

WASTE FORUM



PRVNÍ ČASOPIS PRO VÝSLEDKY VÝZKUMU A VÝVOJE
PRO ODPADOVÉ HOSPODÁŘSTVÍ

ROČNÍK 2009

číslo 2

Patron čísla (*zde příště může být vaše firma!*)

5. česko-slovenské symposium
Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství
ODPADOVÉ FÓRUM 2010
21. – 23. 4. 2010, Kouty nad Desnou, hotel Dlouhé stráně
(Pozor změna místa konání!)
Další informace na www.odpadoveforum.cz

© České ekologické manažerské centrum 2009

OBSAH:

Úvodní slovo šéfredaktora	44
Pro autory	44
Analýza složení hřbitovního odpadu <i>Bohdan Stejskal</i>	45
Sledovanie adsorpčných vlastností alginát-zeolitových peliet k niektorým polutantom vôd <i>Lenka Sabová, Eva Chmielewská</i>	50
Štúdium kinetiky adsorpcie Cr^{VI} červeným kalom a lúžencom <i>Zuzana Soldánová, Maroš Soldán, Ľubomír Čaplovič</i>	58
Historické souvislosti – použití popelů z biomasy <i>Tomáš Hanzlíček, Ivana Perná</i>	65
Zhodnocení aktuální kvality třídění biologicky rozložitelného komunálního odpadu občanů města Kroměříž <i>Bohdan Stejskal</i>	70
Hodnocení energetické účinnosti spaloven odpadu <i>Jozef Vlček, Karel Obroučka, Tereza Moravcová</i>	74
Regenerace olova z nebezpečného odpadu vznikajícího při zneškodňování vyřazené munice <i>Vratislav Bednařík, Milan Vondruška, Roman Slavík</i>	80
Životní cyklus podlah pro zemědělské objekty <i>Jana Kotovicová, Karel Malý</i>	87
Stav prvků zpětného odběru jako nástroje ke sběru vysloužilých elektrozařízení <i>Luboš Nobilis, Marek Záveský a Miloš Polák</i>	94
Vyhodnocení hmotnostního zastoupení elektronických součástek v deskách plošných spojů <i>Hana Charvátová, Dagmar Janáčková, Karel Kolomazník, Miloslav Fialka, Pavel Mokrejš</i>	109
Destrukce halogenovaných aromatických sloučenin redukcí Raneyovou slitinou hliníku s niklem <i>Tomáš Weidlich, Anna Krejčová, Michaela Maturová</i>	117
Výskum možnosti zhodnocovania trosiek z kuplových pecí <i>Juraj Ladomerský, Emil Nosál, Emília Hroncová</i>	125
Tepelně tlaková hydrolýza lignocelulozových odpadů <i>Jaroslav Váňa, Sergej Ust'ak</i>	133
Stanovení parametrů štěpkování odpadního dřeva z údržby krajiny <i>Jiří Souček</i>	140



Úvodní slovo šéfredaktora

Vážený čtenáři,
dostává se k vám druhé letošní číslo nového elektronického časopisu WASTE FORUM a zdá se, že se tento časopis již zapsal do povědomí zainteresované veřejnosti.

Ještě krátce před redakční uzávěrkou koncem srpna to ale vypadalo, že číslo bude mít tři, maximálně pět příspěvků a uvažovali jsme, zda jsme to nepřehnali s ohlášenými čtyřmi čísly do roka od příštího roku.

Nakonec má číslo 13 příspěvků a to jsme další tři příspěvky, protože nesplňovaly redakční požadavky nebo nebyly recenzenty k publikování doporučeny.

Obsažené příspěvky jsou tématicky velice pestré a my jsme stáli před otázkou, jak je v čísle uspořádat. Myšlenku seřadit je podle tématických okruhů jsme odmítli, připadalo nám to v tomto případě poněkud násilné, i když v budoucnu tuto možnost nevylučujeme. Druhou možností bylo seřadit je v abecedním pořadí autorů jako v minulém čísle. Nakonec jsme je seřadili v pořadí, jak přicházely do redakce. I když na pořadí článků tak moc nezáleží, ale přeci jen ať jsou trochu zvýhodněni ti, kteří nenechali zaslání článku na poslední chvíli či dokonce až po oficiální uzávěrce.

Příští číslo časopisu WASTE FORUM vyjde až v roce 2010, termín pro zaslání příspěvků je 8. ledna. Další čísla pak budou mít uzávěrky 8. května, 8. července a 8. října. Pokud nebude závažný důvod ke změně, tak bychom tato data uzávěrek ponechali i na další roky.

Ondřej Procházka

Pro autory

Vydavatel časopisu České ekologické manažerské centrum (CEMC) na jeho vydávání nedostává (doufáme, že jen zatím) žádnou podporu z veřejných zdrojů. Proto se snažíme minimalizovat náklady spojené s vydáváním tohoto časopisu. Proto je časopis vydáván pouze v elektronické podobě a čísla jsou zveřejňována na volně přístupných internetových stránkách **www.WasteForum.cz**.

Pro snížení pracnosti přípravy jednotlivých čísel požadujeme, aby autoři příspěvků je posílali do redakce v kompletně zalomené podobě i se zabudovanými obrázky a tabulkami, tak zvané „**printer-ready**“. Pokyny k obsahovému členění a grafické úpravě příspěvků spolu s přímo použitelnou **šablonou grafické úpravy** uvedeny na **www-stránkách** časopisu v sekci **Pro autory**.

Uveřejnění příspěvků v časopisu WASTE FORUM je v zásadě bezplatné. Nicméně abychom příjmově pokryli alespoň nezbytné externí náklady spojené s vydáváním časopisu (odměny recenzentům, poplatky za webhosting, softwarová podpora), budeme vybírat symbolický poplatek za uveřejnění poděkování grantové agentuře či konstatování, že článek vznikl v rámci řešení projektu č. XYZ. Více na **www-stránkách** v sekci **Inzerce**.

WASTE FORUM – první časopis pro výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství

ISSN: 1804-0195; www.WasteForum.cz

Ročník 2009, číslo 2

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

Adresa redakce: CEMC, Jevanská 12, 100 31 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: Prof. Ing. Dagmar Juchelková, Ph.D., prof. Ing. František Božek, CSc., prof. Ing. František Kaštánek, CSc., prof. Ing. Mečislav Kuraš, CSc., prof. Ing. Karel Obroučka, CSc., doc. RNDr. Jana Kotovicová, Ph.D., doc. Ing. Lubomír Růžek, CSc., doc. Ing. Miroslav Škopán, CSc., Ing. Vratislav Bednařík, CSc.

Web-master: Ing. Vladimír Študent

Patronem tohoto čísla je 5. česko-slovenské symposium Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství ODPADOVÉ FÓRUM 2010, 21. – 23. 4. 2010, Kouty nad Desnou, hotel Dlouhé stráně, Jeseníky. Více na www.odpadoveforum.cz.

(Příště zde může být vaše firma!)

WASTE FORUM 2009, číslo 2, strana 44

Stanovení podílu biologicky rozložitelné frakce a biologicky nerozložitelné frakce hřbitovního odpadu

Bohdan Stejskal

*Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, Zemědělská 1,
613 00 Brno, e-mail: bohdan.stejskal@mendelu.cz*

Souhrn

Byla provedena analýza podílu biologicky rozložitelné frakce a biologicky nerozložitelné frakce hřbitovního odpadu. Při opakovaných měřeních vzorků o velikosti více než 500 kg (celkové množství analyzovaného odpadu bylo 3107 kg) bylo zjištěno, že hřbitovní odpad obsahuje téměř 77 % biologicky rozložitelných látek, které je však provozně nemožné oddělit od biologicky nerozložitelných příměsí. Je žádoucí odděleně shromažďovat kompostovatelný odpad z údržby zeleně hřbitova a odpad z výzdoby hrobů, který je možné využít energeticky.

Klíčová slova: hřbitovní odpad, biologicky rozložitelný odpad

Úvod

Skládkování je v České republice nejrozšířenějším způsobem zneškodnění komunálního odpadu. Množství biologicky rozložitelného odpadu (BRO) v komunálním odpadu se uvádí v rozmezí 40 – 47 %.^{1, 2, 3} Do skupiny komunálních odpadů patří i odpady ze zahrad a parků, včetně hřbitovního odpadu.⁴

Účelné nakládání s biologicky rozložitelným komunálním odpadem je stále předmětem mnoha diskuzí. Největší problémy způsobují heterogenní komunální odpady, které obsahují příliš velký podíl biologicky rozložitelné složky na to, aby bylo vhodné je skládkovat, ale rovněž příliš velký podíl příměsí a biologicky nerozložitelných látek na to, aby bylo vhodné je kompostovat. Typickým příkladem takovýchto odpadů je právě odpad ze hřbitovů.

Česká republika musí dodržovat legislativní požadavky, které jsou stanoveny pro nakládání s odpady, v tomto případě se jedná o směrnici Rady EU 1999/31/ES „o skládkách odpadů“. Směrnice ukládá členským státům omezit množství BRO na skládkách. Hlavním smyslem tohoto omezení je snížení objemu emitovaných plynů, zejména metanu jako skleníkového plynu, do atmosféry. Proto Plán odpadového hospodářství ČR, který v zájmu strategických cílů, jakými jsou snižování měrné produkce odpadů nezávisle na úrovni ekonomického růstu, maximální využívání odpadů jako náhrady primárních přírodních zdrojů a minimalizace negativních vlivů na zdraví lidí a životní prostředí při nakládání s odpady, ve své závazné části stanovuje dosažení cíle snížení maximálního množství biologicky rozložitelných komunálních odpadů ukládaných na skládky tak, aby podíl této složky činil v roce 2010 nejvíce 75 % hmotnostních, v roce 2013 nejvíce 50 % hmotnostních a výhledově v roce 2020 nejvíce 35 % hmotnostních z celkového množství vzniklého v roce 1995.⁵ Uvedené cíle se zatím nedaří zcela plnit a je zřejmé, že i nadále bude deponováno velké množství BRO.

Vzhledem k předepsaným cílům jsou navrhovány různé metody jejich dosažení. Před zpracováním odpadů je však nezbytné znát jejich materiálové složení, a teprve poté vybrat nejvhodnější metodu a postup pro využití či zneškodnění.

Cílem práce proto bylo stanovit poměr biologicky rozložitelné frakce a biologicky nerozložitelné frakce hřbitovního odpadu a na základě této analýzy navrhnout optimální metodu pro využití těchto odpadů.

V dostupné české i zahraniční literatuře dosud nebyla podobná data publikována, proto není možná konfrontace získaných výsledků s pracemi jiných autorů.

Materiál a metody

Analýzovaný hřbitovní odpad byl shromážděn z Ústředního hřbitova v Brně, analýza samotná probíhala na mezideponii v těsné blízkosti Ústředního hřbitova. Na této mezideponii je uloženo velké množství hřbitovního odpadu, který zde leží po dlouhou dobu. Vzorky byly vybírány vždy z čerstvě uloženého odpadu. Z praktických důvodů nebyl podroben analýze odpad z jiných (i mimobrněnských) hřbitovů, ale nelze očekávat příliš velký rozdíl (tedy rozdíl v řádu desítek procent) v míře složení odpadů mezi jednotlivými hřbitovy.

Vybraný vzorek byl nejdříve roztríděn na složky dle Katalogu odpadů, tj. na 20 02 01 Biologicky rozložitelný odpad a 20 02 03 Jiný biologicky nerozložitelný odpad. Odpad 20 02 02 Zemina a kameny se ve vzorku vyskytoval v minimální míře (< 2 %) a proto nebyl uvažován. Vytríděné složky byly následně volně vkládány do tašek o objemu 0,16 m³ a v nich váženy na závěsné mechanické váze (mincíř). Tak byl současně při vážení zaznamenán přibližný objemový poměr jednotlivých složek hřbitovního odpadu.

Měření bylo šestkrát zopakováno. Velikost každého vzorku pro analýzu byla minimálně 500 kg.

Vzhledem ke klimatickým podmínkám těsně předcházejícím vlastnímu měření byla v některých případech hmotnost jednotlivých složek mírně ovlivněna přítomností srážkové vody. Naměřené hodnoty ukázaly, že pro naplnění cíle práce je toto ovlivnění nepodstatné.

Výsledky a komentář měření

Cílem práce bylo stanovit podíl biologicky rozložitelné frakce (BRO) a biologicky nerozložitelné frakce (N-BRO) hřbitovního odpadu s ohledem na jeho další využití. Vzhledem k metodice výzkumu má vyšší vypovídací hodnotu hmotnostní analýza; pro přehlednost jsou naměřené i vypočtené hodnoty hmotnostní analýzy znázorněny tabelárně i graficky. Objemová analýza může být zatížena chybou, neboť byl měřen přibližný objem volně loženého odpadu. Proto jsou výsledky objemové analýzy vyjádřeny pouze tabelárně. Pro přesnější posouzení a eliminaci rozdílné velikosti vzorku při jednotlivých měřeních byly hodnoty hmotnostní a objemové analýzy přepočítány na procentuální hmotnostní a objemové zastoupení jednotlivých složek.

Je patrné, že jednotlivá měření vykazují jen malé rozdíly ve složení, nesrovnatelné s variabilitou obsahu BRO ve směsném komunálním odpadu. Při měření č. II., tj. 3. 4. 2009, byl ve vzorku větší podíl odpadů z údržby zeleně hřbitova, ostatní vzorky však byly velmi vyrovnané. Ukázalo se, že poměrové zastoupení BRO a N-BRO nezávisí na klimatických podmínkách ani na ročním období (zima – jaro).

Biologicky rozložitelné odpady (kat. č. 20 02 01) jsou do značné míry tvořeny větvemi jehličnatých dřevin i se šíškami, jejichž kompostování je možné, nicméně náročné a zdlouhavé. Další podíl tvoří květiny, jejichž kompostování je bezproblémové.

Celá biologicky nerozložitelná frakce pochází z odpadu od občanů – z výzdoby a údržby hrobů a v minimální míře je tvořena směsným komunálním odpadem, tj. odpadem nehřbitovního charakteru. V největší míře je tvořena plasty a zbytky parafínu; v menší míře sklem a kovy. Ostatní složky biologicky nerozložitelné frakce (např. keramické květináče) jsou zcela zanedbatelné. Pro biologicky nerozložitelné odpady ze hřbitovů neexistuje možnost účelného materiálového využití, ale je účelné využívat je energeticky.

V některých případech jsou biologicky rozložitelné a biologicky nerozložitelné odpady spojeny do jednoho celku, který se jen obtížně rozpojuje (např. smuteční věnce). Rovněž tyto odpady je účelné využívat energeticky.

Naměřené hodnoty jednotlivých měření a přepočty na hmotnostní, resp. objemová % jsou uvedeny v tab. č. 1. a v tab. č. 2. Hodnotám hmotnostní analýzy odpovídají příslušné grafy.

Tabulka 1: Hmotnost složek hřbitovního odpadu

Měření/ datum	N-BRO [kg]	BRO [kg]	CELKEM [kg]	N-BRO [% hm.]	BRO [% hm.]
I./11. 3.	138	379,5	517,5	27	73
II./3. 4.	68,5	454,5	523	13	87
III./21. 4.	122,5	390	512,5	24	76
IV./30. 4.	135	405	540	25	75
V./4. 5.	136	297	500	27	73
VI./7. 5.	123	391	514	24	76

BRO – biologicky rozložitelný odpad

N-BRO – biologicky nerozložitelný odpad

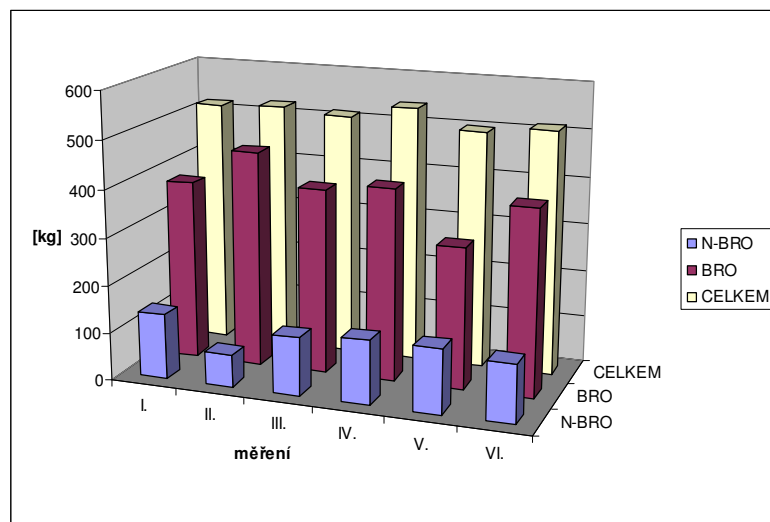
Tabulka 2: Objem složek hřbitovního odpadu

Měření/ datum	N-BRO [m ³]	BRO [m ³]	CELKEM [m ³]	N-BRO [% obj.]	BRO [% obj.]
I./11. 3.	1,01	2,67	3,68	28	72
II./3. 4.	0,64	4,27	4,91	13	87
III./21. 4.	1,2	3,36	4,56	26	74
IV./30. 4.	1,28	4,12	5,4	24	76
V./4. 5.	1,12	3,2	4,32	26	74
VI./7. 5.	1,04	3,52	4,56	23	77

BRO – biologicky rozložitelný odpad

N-BRO – biologicky nerozložitelný odpad

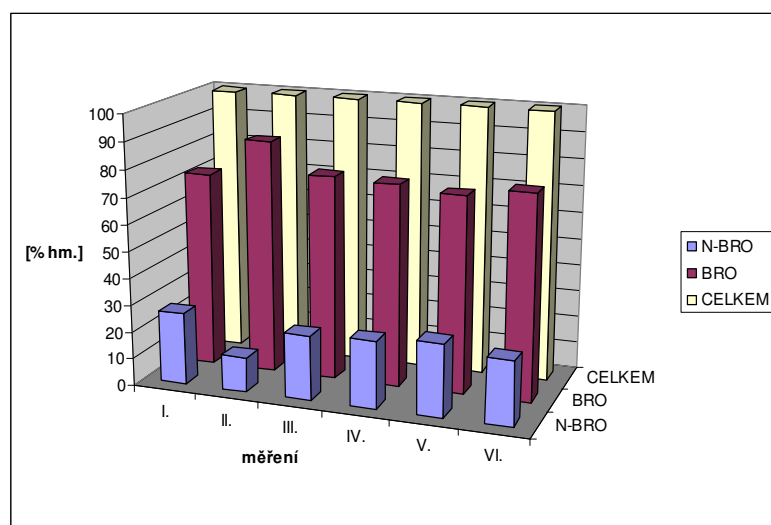
Graf 1: Hmotnost složek hřbitovního odpadu



BRO – biologicky rozložitelný odpad

N-BRO – biologicky nerozložitelný odpad

Graf 2: Procentuální hmotnostní zastoupení složek hřbitovního odpadu



BRO – biologicky rozložitelný odpad

N-BRO – biologicky nerozložitelný odpad

Závěr

V rámci výzkumu byl provedena analýza poměrového zastoupení složek hřbitovního odpadu s ohledem na jeho další zpracování a využití, zejména kompostování.

Hřbitovní odpad (smíšený) je tvořen zhruba z 26 % biologicky nerozložitelnou složkou, což vylučuje použití tohoto odpadu v kompostárně pro výrobu kompostu nebo v bioplynové stanici pro výrobu bioplynu a digestátu určeného ke hnojení.

Pro využití hřbitovních odpadů je nejvýš účelné zavedení třídění odpadů od občanů a odpadů z údržby zeleně hřbitova (tento odpad je méně zatížený volně pohozeným odpadem – litteringem, než odpad z údržby obecní zeleně). Oddělený odpad z údržby hřbitovní zeleně lze kompostovat, odpad od občanů v neupravené podobě lze využít pouze energeticky, případně jej zpracovat procesem kompostování, a následně jej sládkovat jako stabilizovaný odpad.

Vzhledem k obtížnosti roztřídění hřbitovního odpadu a ekonomické náročnosti jeho spalování lze očekávat, že hřbitovní odpad bude i nadále ponejvíce ukládán na skládku.

Literatura

1. Slejška A.: Možnosti snižování množství skládkovaných BRKO. *Biom.cz* [online]. ISSN: 1801-2655 [cit. 2009-03-12].
2. Slejška A., Váňa J.: Možnosti využití BRKO prostřednictvím kompostování a anaerobní digesce. *Biom.cz* [online]. ISSN: 1801-2655 [cit. 2009-03-12].
3. Mužík O., Hutla P.: Biomasa - bilance a podmínky využití v ČR. *Biom.cz* [online]. ISSN: 1801-2655 [cit. 2009-03-12].
4. Vyhláška č. 381/2001 Sb. v úplném znění, kterou se stanoví Katalog odpadů, Seznam nebezpečných odpadů a seznamy odpadů a států pro účely vývozu, dovozu a tranzitu odpadů a postup při udělování souhlasu k vývozu, dovozu a tranzitu odpadů (Katalog odpadů).
5. Nařízení vlády č. 197/2003 Sb., o Plánu odpadového hospodářství České republiky.

Analysis of graveyard waste

Ing. Bohdan Stejskal, Ph.D.

Mendel University of Agriculture and Forestry Brno, Zemědělská 1, 613 00 Brno, Czech Republic, e-mail: bohdan.stejskal@mendelu.cz

Summary

An analysis of graveyard waste composition was carried out. By repeated measurements of samples weighing more than 500 kg (the total amount of analyzed waste was 3107 kg) it was found that the graveyard waste consists of almost 77 % of bio-degradable matter. It is operationally impossible to separate bio-degradable matter from non-bio-degradable materials. It is desirable to collect compostable waste separately from graveyard green and the waste produced during the decoration of gravestones that may be energetically utilized.

Key words: biodegradable waste, graveyard waste

Sledovanie adsorpčných vlastností alginát-zeolitových peliet k niektorým polutantom vôd

Lenka Sabová, Eva Chmielewska

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra ekosoziológie a fyziotaktiky, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, e-mail: saboval@fns.uniba.sk, chmielewska@fns.uniba.sk

Súhrn

V práci sme sa zamerali na prípravu kombinovaného adsorbenta na báze prírodného zeolitu typu klinoptilolit a polysacharidu alginátu pre úpravu špecificky znečistených vôd. Cieľom bolo obohatiť pôvodnú zeolitovú maticu, ktorá vykazuje vlastnosti katexu, o nové adsorpčné centrá schopné viazať aj aniónové polutanty z vôd. Na základe vlastností alginátov vytvárať hydrogélové štruktúry v prítomnosti Ca^{2+} kationov, sme pripravili nový adsorpčný produkt vo forme peliet, ktorého účinnosť adsorbovať anorganické aniónové polutanty – dusičnany a sírany sme sledovali v modelových adsorpčných systémoch. Modelové anorganické polutanty sme zvolili na základe súčasných problémov znečisťovania, ktoré súvisia s eutrofizáciou a acidifikáciou vôd.

Sledovanie adsorpčnej účinnosti kombinovaných zeolitových adsorbentov sme uskutočnili v stacionárnom režime a výsledky sme vyhodnotili pomocou adsorpčných izoteriem, ktoré boli spracované modelom podľa Langmuira a Freundlicha. Zistili sme, že obohatením prírodného klinoptilolitu o polysacharidovú zložku (alginát) dochádza k adsorpcii aniónových polutantov, pričom aj primárna funkcia zeolitov ako katexov sa zachováva.

Kľúčové slová: aniónové polutanty, adsorbenty, klinoptilolit, alginát

Úvod

V súčasnosti sa v oblasti rozvoja nových adsorpčných produktov uprednostňujú lokálne dostupné a lacné prírodné materiály, ktoré sa navzájom kombinujú za účelom získania požadovaných adsorpčných vlastností. Jeden zo spôsobov prípravy kombinovaných produktov, resp. kompozitov sa realizuje prostredníctvom kontaktných membrán, ktoré sa na externý povrch adsorbentov nanášajú aj kvôli zlepšeniu mechanických vlastností, zvýšeniu chemickej stability ale aj získaniu amfotérnych vlastností, tzv. hybridných adsorbentov. Pomerne veľké množstvo nových hybridných (kompozitných) materiálov pre odstraňovanie polutantov z vodných roztokov sa pripravilo či už z minerálnych alebo organických matric, ako sú silikagély, polyamíny, piesok, aktívne uhlie, algináty a polysiloxány¹⁻⁴.

Najčastejší spôsob výroby kombinovaných adsorpčných produktov sa uskutočňuje prevažne „mokrymi“ chemickými postupmi, napr. sól-gél metódami. Tie zahŕňajú široké spektrum metodík, ktoré sa používajú pre fyzikálnu alebo chemickú úpravu vlastností vysušených gélových produktov. Ide o termické úpravy, ktorých cieľom je zmena pórovitej štruktúry, alebo o metódy upravujúce zrnitosť produktu, prípadne fyzikálno-chemický charakter povrchu. Prírodný zeolit môže v procese prípravy kombinovaných produktov tvoriť jeden z komponentov adsorbentu, a to vo forme nosnej matrice pre imobilizáciu nových vrstiev, alebo vo forme substrátu, ktorý sa imobilizuje na iný nosič v podobe anorganickej zeolitovej membrány⁵.

Anorganické materiály sa v mnohých prípadoch kombinujú s organickými polymérmi, pričom vznikajú vysoko účinné alebo vysoko funkčné organicko-anorganické hybridy. Spôsob prípravy takýchto hybridných materiálov sa zvyčajne rozdeľuje podľa zakotvenia organického substrátu na nosič do dvoch kategórií:

1. metóda „coating“ zahŕňa fyzikálny typ zakotvenia organického substrátu na nosič (takto pripravené hybridné materiály môžu byť popísané ako mikro- a nanokompozity, v ktorých jedna zložka je obvykle dispergovaná v inej, tzv. hostujúcom substráte),
2. metóda „grafting“ je charakterizovaná chemickým typom zakotvenia organického substrátu na nosič (výsledkom sú hybridné materiály s homogénnymi vlastnosťami, ako aj anorganické materiály s transplantovanými organickými molekulami na povrchu).

Takéto syntézy kombinovaných adsorbentov na báze anorganického materiálu (siliky) a organickej zložky (β -cyklodextrínu) pomocou spomínaných metód aplikoval napr. Phan⁶.

Okrem hore uvedených spôsobov sa pri príprave nových hybridných materiálov, resp. kompozitov väčšinou na báze anorganického nosiča a organického substrátu, využívajú aj iné pokročilé techniky. Jednou z nich je technika tzv. molekulárnych, resp. iónových odtlačkov (imprinting), ktorá je založená na inkorporovaní špecifických funkčných skupín do anorganického alebo organického substrátu. Princíp metódy spočíva v interakcii monoméru a templátu⁷ (organické makromolekuly alebo anorganické ióny), pričom vo finálnej fáze je templát odstránený z kompozitného materiálu pomocou vhodného extrakčného činidla a tým vznikajú aktívne centrá pre špecifickú sorpciu.

Pozmeniť, alebo modifikovať materiály za účelom získania špecifických vlastností je možné aj implantovaním funkčných skupín do štruktúry látky. V súčasnosti sa intenzívne študujú syntetické mezopórovité materiály na báze silikátov (napr. MCM-41 – mezopórovité keramické materiály s veľkosťou pórov 41 Å) ako nosiče katalyzátorov, resp. adsorbentov vďaka ich pórovitej štruktúre a veľkému adsorpčnému povrchu. Sfunkčňovanie vnútorných stien takýchto materiálov implantovaním organických alebo organokovových ligandov je sľubná stratégia pre modelovanie pórov na molekulárnej úrovni⁸. Takouto modifikáciou s využitím funkčných skupín (napr. alkylových reťazcov) je možné pozmeniť chemické vlastnosti adsorbenta, t.j. jeho hydrofóbnosť, resp. hydrofilnosť.

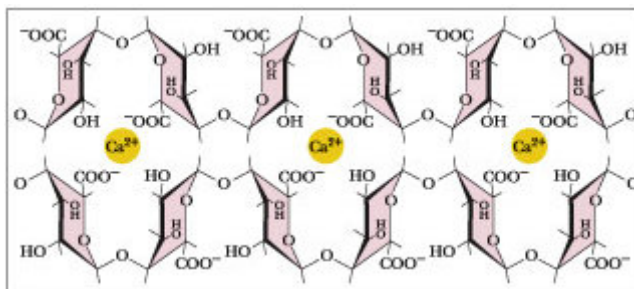
Ďalší zo spôsobov funkcionalizácie prírodných zeolitov spočíva v zabudovaní biopolymérnych látok (napr. polysacharidov) do matrice zeolitu prostredníctvom chemickej väzby alebo vzájomných acido-bazických a elektrostatických interakcií. Na týchto interakciách sa zúčastňujú väčšinou hydrofilné alebo iónové skupiny. V kombinácii s nosičmi vytvárajú kompozitné materiály s výbornými adsorpčnými vlastnosťami, ktoré vychádzajú z

- vysokej hydrofilnosti polymérov vďaka hydroxylovým skupinám,
- prítomnosti veľkého počtu funkčných skupín (hydroxylové, acetoamidové a amínové),
- vysokej chemickej reaktivity týchto skupín,
- flexibilnej štruktúry polymérnych reťazcov polysacharidov⁹.

Okrem spomínaných vlastností majú produkty na biopolymérnej báze oproti aktívnemu uhlíu a syntetickým iónexom podstatnú výhodu v nízkej cene, pretože sa získavajú z prírodných zdrojov. Väčšina komerčných polymérov a iónovýmienných živíc sa vyrába z ropných produktov a preto je ich výroba environmentálne nepriaznivá. Z tohto dôvodu rastie záujem o rozvoj nových inovatívnych adsorbentov na prírodnej báze. Náklady na výrobu spomínaných kombinovaných materiálov sú relatívne nízke a univerzálnosť pripravených materiálov zase poskytuje možnosti použiť sorbent v rozličných formách, ako sú nerozpustné granuly, gély, kapsule, membrány alebo vlákna.

Výnimočné postavenie medzi biopolymérmi z hľadiska adsorpcie majú algináty, ktoré sa komerčne získavajú extrakciou z hnedých rias (Phaeophyta). Sú to vo vode rozpustné lineárne polysacharidy zložené zo striedajúcich sa blokov β -D-manurónových (M) a α -L-glukurónových zvyškov kyselín (G), spojených $\alpha(1-4)$ väzbami.

Všestrannosť využitia tohto polysacharidu pri úprave vôd vychádza pravdepodobne z jeho chemickej štruktúry a schopnosti formovať vo vode nerozpustné gély v prítomnosti dvojmocných kationtov, napr. Ca^{2+} (**obrázok 1**)¹⁰. Tieto interakcie s dvojmocnými kationtmi vo vodných roztokoch sa využívajú pri tvorbe kombinovaných adsorbentov najčastejšie vo forme alginátových granúl (peliet).



Obrázok 1: Štruktúra alginátového gélu formovaná v prítomnosti Ca^{2+} -katiónov

Adsorpčné vlastnosti alginátových peliet z aspektu možnej remediácie oxyaniónov študovali vo svojej práci Min a Hering¹¹. Sféricke gélové granuly formovali dávkovaním biopolymérneho roztoku alginátu sodného do 0,1M roztoku CaCl_2 . Časť vápenatých katiónov bola dodatočne substituovaná katiónmi Fe(III) , čo malo pozitívny vplyv na sorpčnú kapacitu arzeničnanov a fyzikálne vlastnosti hydrogélových granúl.

Iný typ kombinovaného adsorbentu na báze alginátu a aktívneho uhlia pripravil Park a kol.¹². Kombináciou týchto materiálov bol pripravený kompozit, ktorý preukázal v jednom kroku vyššiu sorpčnú účinnosť voči katiónom ťažkých kovov a toxickým organickým látkam, než jednotlivé komponenty samostatne.

Predložená práca sa zaoberá prípravou kombinovaného alginát-zeolitového adsorbentu, ktorý by bol účinný pri odstraňovaní oxyaniónových polutantov (NO_3^- a SO_4^{2-}) z vôd, pričom by súčasne nestratil vlastnosti katexu.

Experimentálna časť

V práci sme použili prírodný zeolit (typu klinoptilolit) v práškovej forme (zrnitostnej frakcie pod 0,2 mm) od jeho spracovateľa a. s. ZEOCEM Bystré. Polysacharid alginát sodný (komerčne dostupný produkt *Protanal XLRB*) sme získali z FMC BioPolymer (Belgicko).

Spôsob prípravy kombinovaného adsorbentu¹³ na báze alginátu a zeolitu bol založený na tvorbe hydrogélových alginát-zeolitových granúl (globulárnych sférických častíc), ktoré sa formovali v prítomnosti vápenatých katiónov (CaCl_2). Časť alginát-zeolitových peliet sa dodatočne dopovala so železitými katiónmi ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) za účelom dosiahnutia vyššej adsorpčnej účinnosti. Okrem vplyvu Fe^{3+} katiónov na adsorpciu oxyaniónov sme sledovali aj vplyv hmotnostného pomeru alginát : zeolit v kombinovanom adsorbente.

Pre porovnania účinnosti kombinovaných alginát-zeolitových vzoriek sa pripravili pelety rovnakým spôsobom, ale bez obsahu zeolitu. Všetky pripravené pelety sa niekoľkokrát dekantovali v destilovanej vode, aby sa odstránili prebytočné vápenaté, železité a chloridové ióny. Ďalej sa uchovávali v destilovanej vode, aby si zachovali pôvodné vlastnosti.

Pri experimentálnom stanovení adsorpčnej kapacity sme do sklenených nádobiek navážili 0,5 g vzorky kombinovaného adsorbentu a pridali 50 ml vodného roztoku solí dusičnanov, resp. síranov. Po vzájomnom kontaktovaní sme odfiltrovali supernatant. Koncentrácie anorganických oxyaniónov dusičnanov a síranov sme stanovili na izotachoforetickom analyzátore ZKI 02 (Villa Labeco) a namerané údaje sme spracovali programom ITPPro 32 (KasComp). Základnú charakterizáciu povrchu z pripravených alginát-zeolitových peliet sme získali z rastrovacieho elektrónového mikroskopu JEOL-JXA 840A v laboratóriu CLEOM PRIF UK.

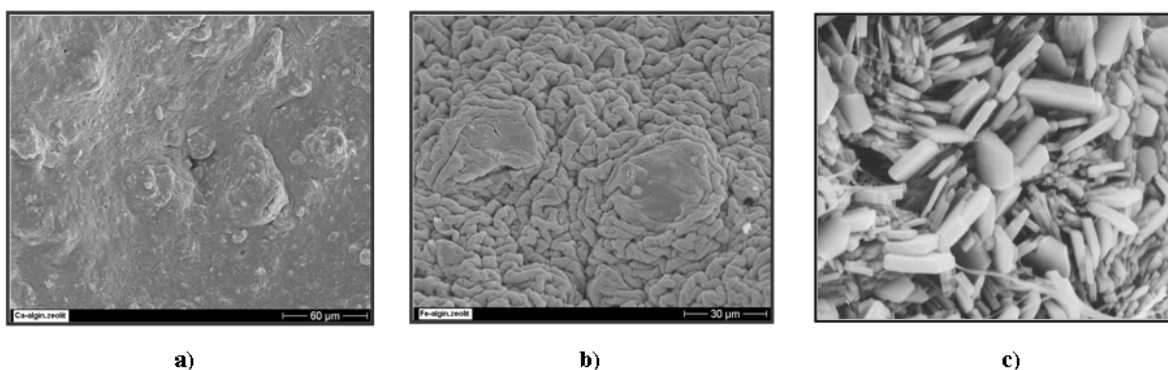
Výsledky a diskusia

V našej práci sme pripravili nový typ adsorpčného materiálu, ktorý kombinuje vlastnosti prírodného zeolitu a alginátu. Adsorpčné vlastnosti tohto kombinovaného adsorbentu sme overovali pomocou kinetických závislostí v modelových podmienkach s použitím simulovaných odpadových vôd dusičnanov a síranov. Tieto aniónové polutanty nie je schopný prírodný zeolit v nemodifikovanej forme adsorbovať.

Keďže alginátový hydrogél tvorí asi 99 % voda¹⁴, hydrogélové pelety s vysokým obsahom vody sme prepočítali na bezvodý adsorbent. Iný prepočet adsorpčnej kapacity použili Min a Hering¹¹, ktorí sledovali adsorpčné vlastnosti hydrogélových alginátových peliet voči arzeničnanom a kapacitu prepočítavali na obsah Fe vo vzorke adsorbentu.

Viacere štúdie poukázali na pozitívny vplyv prítomnosti Fe^{3+} katiónov v alginátových sorbentoch, preto sme sledovali tento parameter aj pri našich adsorpčných produktoch. Pomocou kinetických závislostí sme potvrdili, že Fe^{3+} má pozitívny vplyv na adsorpciu dusičnanov, keďže adsorpčná kapacita adsorbentu bez Fe^{3+} bola asi o 50 % nižšia.

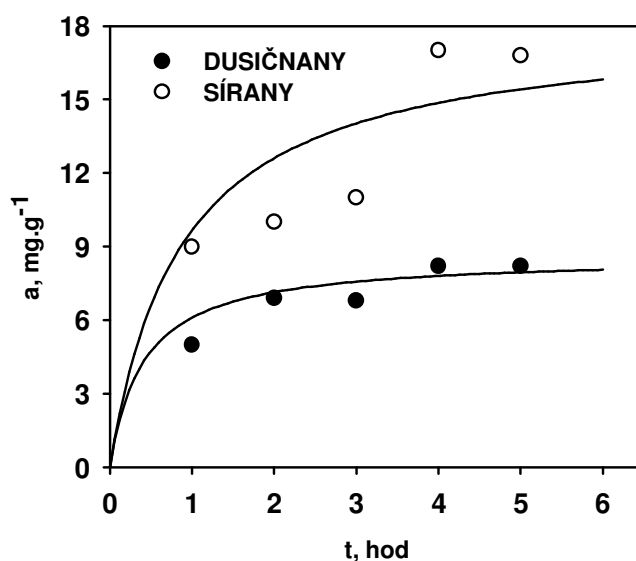
Morfológia povrchu taktiež naznačuje rozdielny charakter alginát-zeolitových peliet bez dodatočnej úpravy železitými katiónmi (**obrázok 2a**) a peliet dopovaných s Fe^{3+} (**obrázok 2b**). Intenzívne zvrásnenie alginátových reťazcov u Fe(III) -alginát-zeolitových peliet charakterizuje prepojenie reťazcov polysacharidu so zeolitovou štruktúrou a zároveň indikuje významný vplyv Fe^{3+} na štruktúru adsorbentu a jeho adsorpčné vlastnosti. U obidvoch vzoriek je možné pozorovať, že pôvodná tabličkovitá štruktúra klinoptilolitu (**obrázok 2c**) bola pokrytá polysacharidom. Zároveň zeolit ako nosič dodal adsorbentu vyššiu mechanickú stabilitu.



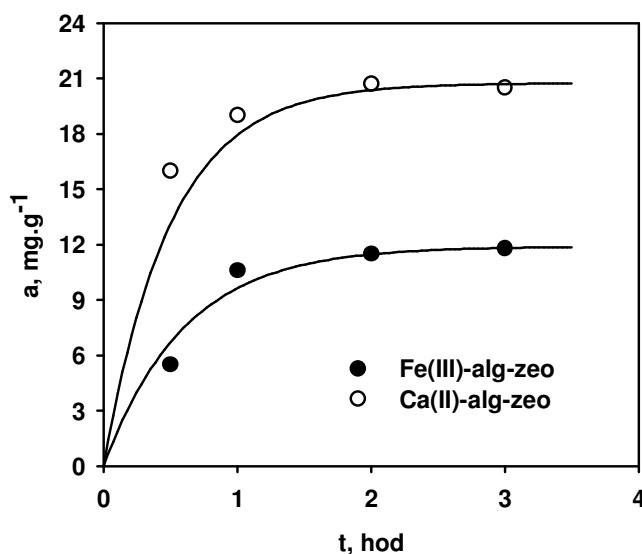
Obrázok 2: SEM snímky a) Ca(II) -alginát-zeolitových peliet; b) Fe(III) -alginát-zeolitových peliet; c) prírodného zeolitu typu klinoptilolít.

V rámci kinetických závislostí sme overovali účinnosť pripravených peliet voči dusičnanom a síranom. Ich porovnanie je znázornené na **obrázku 3**. Ako je možné pozorovať, vyššia adsorpčná kapacita bola dosiahnutá pri adsorpcii síranov ako dusičnanov, pričom v obidvoch systémoch sme dosiahli rovnováhu po 4 hodinách.

Na potvrdenie amfotérnych vlastností kombinovaného alginát-zeolitového adsorbentu sme okrem aniónových polutantov odskúšali aj adsorpciu Zn^{2+} . Adsorpčnú účinnosť sme na hydrogélových peletách potvrdili, avšak pri adsorbente s obsahom Fe^{3+} v alginátovom hydrogéli sme pozorovali zníženie adsorpčnej kapacity adsorbentu približne na polovicu (**obrázok 4**). Rovnaký efekt sa dá pozorovať aj pri peletách bez obsahu prírodného zeolitu, na základe čoho sa dá usúdiť, že dopovanie alginátového adsorbentu s Fe^{3+} má pri sorpcii katiónov nežiadúci účinok.



Obrázok 3: Kinetické závislosti adsorpcie dusičnanov a síranov na hydrogélových Fe(III)-alginát-zeolitových peletách



Obrázok 4: Kinetické závislosti adsorpcie Zn²⁺ na hydrogélových Fe(III)-alginát-zeolitových peletách a Ca(II)-alginát-zeolitových peletách

Z porovnania viacerých typov alginát-zeolitových peliet (**tabuľka 1**), ktoré sa líšili hmotnostným obsahom zeolitu vo vzorke sme prišli k záveru, že najvýhodnejší hmotnostný pomer *alginát:zeolit* pre adsorpciu aniónových polutantov je 1 : 2.

Tabuľka 1: Porovnanie adsorpcie dusičnanov na alginát-zeolitových peletách s rôznym obsahom zeolitu

Hmotnostný pomer ALGINÁT:ZEOLIT	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 5
a (mg.g ⁻¹)	8,2	12	7,9	7,6	7,4

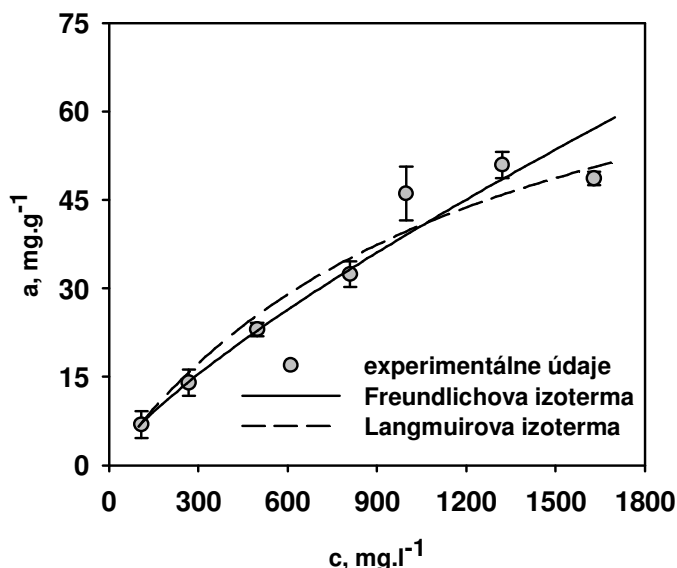
Pre posúdenie adsorpčnej účinnosti sme výsledky z adsorpcie aniónových polutantov na kombinovaných alginát-zeolitových peletách kvantitatívne vyhodnotili v koncentračnom rozsahu 100 – 1700 mg.l⁻¹ pomocou rovnovážnych adsorpčných izoteriem. Zároveň sme výsledky spracovali matematicky a vyhodnotili využitím modelu Langmuirovej a Freundlichovej adsorpčnej izotermy. Na **obrázku 5** je znázornená adsorpčná izoterma dusičnanov na Fe(III)-alginát-zeolitových peletách (1:2), ktoré preukázali najvyššiu účinnosť odstránenia týchto polutantov. Vyhodnotenie z adsorpcie dusičnanov ako aj síranov uvádza **tabuľka 2**.

Tabuľka 2: Vyhodnotenie adsorpcie dusičnanov a síranov na Fe(III)-alginát-zeolitových peletách (1:2) podľa modelu Freundlichovej a Langmuirovej izotermy

ADSORBENT	POLUTANT	FREUNDLICOVA IZOTERMA	R ²	LANGMUIROVA IZOTERMA	R ²
Fe-alg-zeo	dusičnany	$a = 0,188C_{rov}^{1/1,3}$	0,9832	$a = \frac{0,071C_{rov}}{1 + 0,0008C_{rov}}$	0,9947
Fe-alg-zeo	sírany	$a = 0,474C_{rov}^{1/1,5}$	0,9687	$a = \frac{0,103C_{rov}}{1 + 0,0013C_{rov}}$	0,9868

Poznámka: Fe-alg-zeo – Fe(III)-alginát-zeolitové pelety (1:2)

Popri alginát-zeolitových peletách sme stanovili adsorpčné izotermy aj pre vzorky bez obsahu zeolitu. Z parametra maximálnej adsorpčnej kapacity, ktorý sme získali z modelu Langmuirovej izotermy u dusičnanov je možné pozorovať pokles z 89,3 mg.g⁻¹ u Fe(III)-alginát-zeolitových peliet (1:2) na 62,5 mg.g⁻¹ u Fe(III)-alginátových peliet a 49 mg.g⁻¹ u Ca-alginátových peliet. Tieto výsledky potvrdili, že zeolit sa v kombinovanom adsorbente nepodieľa len na zvýšení mechanickej stability, ale aj na zvýšení adsorpčnej kapacity.



Obrázok 5: Adsorpčná izoterma dusičnanov na Fe(III)-alginát-zeolitových peletách (1:2), T = 23 ± 0,2 °C

Záver

Naše experimentálne výsledky potvrdili, že kombináciou prírodného zeolitu s alginátovým substrátom je možné pripraviť adsorbent so schopnosťou odstraňovať oxyaniónové polutanty z vôd. Samotný zeolit v natívnej forme nepreukázal žiadnu adsorpčnú kapacitu voči zvoleným dusičnanom a síranom, pričom v kombinovanom adsorbente sme potvrdili závislosť adsorpčnej kapacity od obsahu zeolitu vo vzorke.

Adsorpcia dusičnanov a síranov sa uskutočnila pravdepodobne na základe elektrostatickej interakcie, pričom sme dokázali, že dopovanie kombinovaného adsorbentu s Fe^{3+} kationmi malo pozitívny vplyv na adsorpčnú účinnosť. Iný trend sa pozoroval pri sorpcii Zn^{2+} kationov, kde experimentálne výsledky potvrdili, že prítomnosť Fe(III) je v danom kombinovanom adsorbente nežiadúca.

Literatúra

1. Crini, G., Morcellet, M.: *J. Sep. Sci.* 25, 789 (2002).
2. Wan, M.W., Petrisor, I.G., Lai, H.T., Yen, T.F.: *Carbohydr. Polym.* 55, 249 (2004).
3. Gotoh, T., Matsushima, K., Kikuchi, K.I.: *Chemosphere* 55, 135 (2004).
4. Kalfat, R., Ben Ali, M., Mlika, R., Fekih-Romdhane, F., Jaffrezic- Renault, N.: *Internat. J. Inorg. Mater.* 2, 225 (2000).
5. Dong, Y., Chen, S., Zhang, X., Yang, J., Liu, X., Meng, G.: *J. Membr. Sci.* 281, 592 (2006).
6. Phan, T.N.T., Bacqueut, M., Morcellet, M.: *React. Funct. Polym.* 52, 117 (2002).
7. Alexander, C., Andersson, H.S., Andersson, L.I., Ansell, R.J., Kirsch, N., Nicholls, I.A., O'Mahony, J., Whitcombe, M.J.: *J. Mol. Recognit.* 19, 106 (2006).
8. Igarashi, N., Koyano, K.A., Tanaka, Y., Nakata, S., Hashimoto, K., Tatsumi, T.: *Micropor. Mesopor. Mater.* 59, 43 (2003).
9. Crini, G.: *Prog. Polym. Sci.* 30, 38 (2005).
10. Rees, D. A., Welsh, E. J.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 214 (1977).
11. Min, J.H., Hering, J.G.: *Water Res.* 32, 1544 (1998).
12. Park, H.G., Kim, T.W., Chae, M.Y., Yoo, I.K.: *Process Bioch.* 42, 1371 (2007).
13. Sabová, L., Chmielewská, E., Peterlik, H.: Sekvestrácia iónov na multifunkčných biopolymérnych alginát-zeolitových peletách, *Geochémia 2008* (Jurkovič, L., Ďurža, O., Slaninka, I., eds), Bratislava : Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, str. 123 (2008).
14. George, M., Abraham, T.E.: *J. Control. Release* 114, 1 (2006).

Adsorption properties monitoring of alginate-zeolite beads to some water pollutants

Lenka Sabová, Eva Chmielewská

Department of Ecosozology and Physiotactics, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava, e-mail: saboval@fns.uniba.sk, chmielewska@fns.uniba.sk

Summary

The paper deals with the preparation of the combined adsorbent on the natural zeolite basis (clinoptilolite type) and polysaccharide (alginate) for the water treatment. The aim of study was to improve the native zeolite framework with cation-exchange properties in order to adsorb anion pollutants from water. The combined adsorption product was prepared by using alginate salts. The significant characteristic of alginates is ability to form a hydrogel in the presence of Ca^{2+} cations. The removal capacity of alginate-zeolite beads for anionic contaminants – nitrates and sulphates in model system were studied. The model inorganic contaminants have been chosen because of the current problems of natural waters related to eutrophication and acidification.

Adsorption capacity of the combined zeolite adsorbents was studied in batch experiment conditions. The experimental data were evaluated by adsorption isotherm and mathematically processed by Langmuir and Freundlich model. We found out that enrichment of natural clinoptilolite by polysaccharide compounds (alginates) causes adsorption of anionic pollutants (nitrates, sulphates) and the primary cation exchange function of the zeolites is retained.

Keywords: *anionic pollutants, adsorbents, clinoptilolite, alginate.*

Štúdium kinetiky adsorpcie Cr^{VI} červeným kalom a lúžencom

Zuzana Soldánová, Maroš Soldán, Ľubomír Čaplovič^a

^a Materiálovotechnologická fakulta STU, Paulínska 16, 917 24 Trnava, SR
e-mail: maros.soldan@stuba.sk

Súhrn

Veľmi významnú skupinu nebezpečných odpadov predstavujú odpady pochádzajúce z výroby a spracovania kovov. Jedným zo spôsobov zužitkovania tohto ekologicky nebezpečného odpadu zaťažujúceho životné prostredie by mohlo byť jeho využitie v úlohe lacného a účinného adsorbentu. Cieľom bolo preskúmať adsorpčné vlastnosti kalov z výroby kovov pri odstraňovaní chrómu z roztoku, posúdiť vplyv aktivácie povrchu adsorbentu na jeho adsorpčnú účinnosť a vplyv teploty na priebeh adsorpcie. Predmetom štúdií bol lúženec z výroby niklu a červený kal z výroby hliníka.

Kľúčové slová: adsorpcie, chróm, červený kal, lúženec.

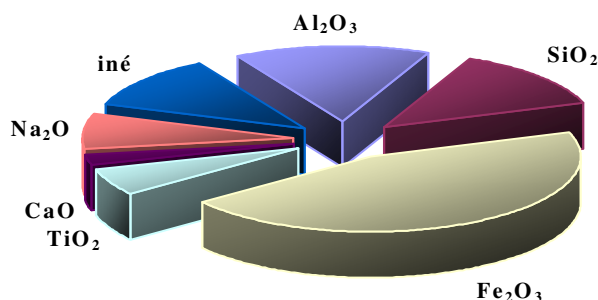
Úvod

Technologické odpadové vody z priemyslu sú často veľmi kyslé a znečistené ťažkými kovmi. Najčastejšie sa v odpadových vodách vyskytujú zmesi viacerých ťažkých kovov v rôznych pomeroch, čo sťažuje ich kvantitatívne zachytenie a zneškodnenie, prípadne opätovné využitie.

Podobne ako mnohé iné ťažké kovy aj chróm je v stopových množstvách nevyhnutný pre niektoré biologické procesy prebiehajúce v živých organizmoch. So zvyšujúcim sa množstvom tohto prvku v životnom prostredí a zodpovedajúcim nárastom jeho množstva v dennom príjme človeka koncentrácie chrómu dosiahli toxickú úroveň. Chróm v oxidačnom stupni šesť je toxiknejší ako Cr^{III}. Nepriaznivo pôsobí na pečeň, obličky a dýchacie cesty, pri styku s pokožkou môže prísť k rôznym formám dermatitídy. Je považovaný za karcinogén¹.

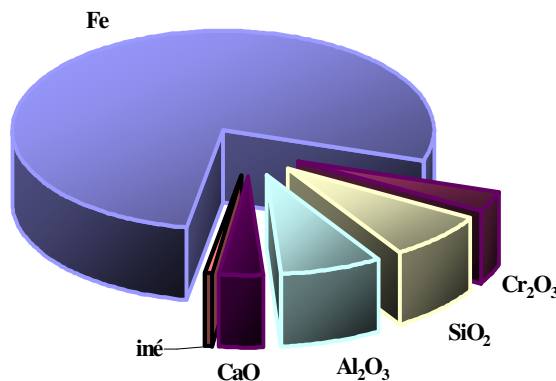
Na odstraňovanie chrómu boli vyvinuté viaceré fyzikálno-chemické a chemické metódy, napr. reverzná osmóza, iónová výmena, penová flotácia, chemické zrážanie, elektrolýza a adsorpcia. Medzi spomenutými metódami je ekonomicky najvýhodnejšou alternatívou adsorpcia. Ako adsorbenty boli študované viaceré materiály, napr. aktívne uhlie, mangánová ruda, drevené uhlie, lignit². V tomto článku bude popísaná adsorpcia Cr^{VI} s využitím odpadov vznikajúcich pri výrobe neželezných kovov, konkrétne hliníka (červený kal) a niklu (lúženec)

Vznik červeného kalu je spojený s výrobou oxidu hlinitého Bayerovým spôsobom z bauxitu dovážaného zväčša z Maďarska, pričom v podmienkach ZSNP Žiar nad Hronom vznikalo od začiatku výroby v roku 1957 ročne asi 70 000 t červeného kalu chemického zloženia 15 % Al₂O₃, 13 % SiO₂, 45 % Fe₂O₃, 6 % TiO₂, 2 % CaO, 7,5 % Na₂O, zvyšok strata žíhaním (**obrázok 1**). Tento kal je v prachovej forme, čím je jeho negatívne pôsobenie na životné prostredie ešte výraznejšie³.



Obrázok 1: Zloženie červeného kalu

Lúženec vzniká po vylúhovaní niklu a kobaltu z lateritickej železníkovvej rudy. Tento lúženec s obsahom chrómu a zvyšku niklu je v podstate železný koncentrát nasledovného chemického zloženia 50 – 80 % Fe, 3,2 – 3,5 % Cr_2O_3 , 6 – 8 % SiO_2 , 6 – 8 % Al_2O_3 , 2,5 – 3,5 % CaO, 0,06 – 0,18 % P_2O_5 , 0,28 – 0,3 % Ni (**obrázok 2**). Ročný výskyt lúženca bol okolo 300 kt a jeho zásoby sa odhadujú na 5,6 milióna ton⁴.



Obrázok 2: Zloženie lúženca

Spomedzi všetkých technických postupov odstraňovania polutantov z povrchových a odpadových vôd je najpriateľnejšou technikou z ekologického a ekonomického hľadiska adsorpcia. Komerčne najpoužívanejším adsorbentom je aktívne uhlie. Jeho výroba a regenerácia sú však dosť nákladné. V období posledných rokov bolo vyvinutých niekoľko alternatívnych adsorbentov najmä z priemyselných a poľnohospodárskych odpadov. Jedným z nich aj červený kal, ktorý je lacný, dostupný s pomerne dobrou adsorpčnou schopnosťou. Vzhľadom na zásaditý charakter červeného kalu môže byť pri vyššom pH využitý pri odstraňovaní ťažkých kovov adsorpciou alebo zrážaním. Najčastejšie sa využíva pri odstraňovaní nízkych koncentrácií ťažkých kovov napr. Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} , As^{3+} , As^{5+} . Červený kal upravený H_2O_2 vykazuje prakticky 100%-nú účinnosť pri adsorpcii zinočnatých a kadmenných kationov najmä pri nízkych koncentráciách týchto polutantov. Účinnosť odstraňovania Zn^{2+} je o niečo vyššia ako u Cd^{2+} pri pH 4 – 5⁵.

Jedným z najtoxickejších polutantov spomedzi ťažkých kovov je Cr^{6+} . Viaceré štúdie ukázali schopnosť červeného kalu adsorbovať tento kation z vodných roztokov. Účinnosť tohto procesu je možné pozitívne ovplyvniť znížením pH⁶, znížením teploty⁷, alebo použitím kolónových adsorpčných systémov⁸.

Experimentálna časť

Postup prípravy aktivovaného kalu

K 10 g kalu sme pridali 190 ml destilovanej vody a 18 ml 31% HCl. Vzniknutú suspenziu sme zahrievali 20 minút pri 100 °C a následne doplnili destilovanou vodou na objem 800 ml. Roztokom 22% NH_3 sme upravili prostredie na pH = 8. Takto upravenú suspenziu sme zahrievali 10 minút pri 50 °C, trikrát dekantovali 40°C destilovanou vodou a potom prefiltrovali. Upravený kal sme sušili pri 110 °C v sušiarňi Hekaust-Instrument HS 62A a následne žihali pri 550 °C v muflovej peci typu LM 312-11/2 po dobu 2 hodín⁹. Z dôvodu získať adsorbent s rovnakou veľkosťou zŕn, sme ho následne preosiali cez sito s veľkosťou ôk 50 μm .

Postup prípravy neaktivovaného kalu

Návažok 10 g kalu sme doplnili na objem 100 ml destilovanou vodou. Suspenziu sme premiešali, trikrát dekantovali 40°C destilovanou vodou a potom prefiltrovali. Vzniknutý filtračný koláč sme vysušili v sušiarňi Hekast-Instrument HS 62A pri 110 °C a následne 2 hodiny žihali v muflovej peci typu LM 312-11/2 pri 550 °C. Takto získaný adsorbent sme následne preosiali cez sito s veľkosťou ôk 50 µm⁹.

Do Erlenmayerových baniek bolo navážené 0,2 g alternatívnych adsorbentov (lúženca a červeného kalu) a doplnené do 50 ml zriedeným roztokom K₂Cr₂O₇ (M = 294,19 g.mol⁻¹) s koncentráciou 10 mg/l šesťmocného chrómu. Experiment bol realizovaný v rôznych časoch (0, 1, 2, 3, 24 hodín) a teplotách (25, 30, 40, 50 °C) za občasného premiešavania na trepačke. Teplota bola udržiavaná v biologickom termostate BT-120 od firmy Laboratorní přístroje Praha. Následne bola vzorka prefiltrovaná, pričom prvý podiel filtrátu sme na stanovenie nepoužili z dôvodu znižovania koncentrácie nasycovaním filtračného papiera. K takto získanej vzorke v objeme 30 ml bolo pridané 13,9 ml 0,5 mol.dm⁻³ kyseliny sírovej a 1 ml 0,25% acetónového roztoku 1,5-difenyلكاربازidu a doplnené destilovanou vodou do 50 ml. Roztok bol premiešaný a po ustálení farby bola spektrofotometricky stanovená absorbanca pri vlnovej dĺžke 540 nm použitím 1cm kremennej kvety oproti referenčnej vzorke (destilovaná voda).

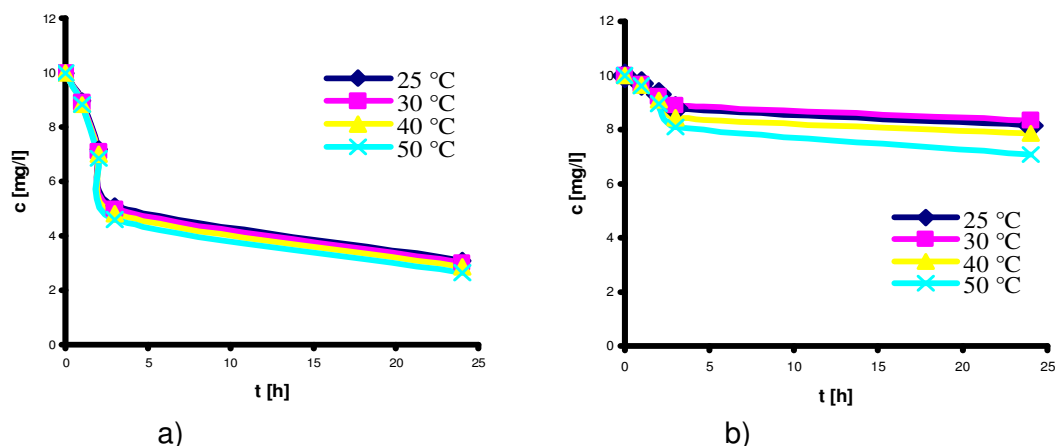
Na určenie koncentrácie Cr^{VI} vo vzorke bola zostrojená kalibračná krivka so známymi koncentraciami Cr^{VI} v rozsahu 0 – 10 mg/l. Do 50ml baniek bol odpipetovaný roztok s rôznou koncentráciou Cr^{VI}, ktoré boli pripravené riedením zásobného roztoku K₂Cr₂O₇ s koncentráciou Cr^{VI} 200 mg/l (0,2829 g/0,5 l). Do roztoku bolo pridaných 13,9 ml 0,5mol.dm⁻³ kyseliny sírovej a 1 ml 0,25% acetónového roztoku 1,5-difenyلكاربازidu a doplnené destilovanou vodou. Roztok bol premiešaný a po ustálení farby bola spektrofotometricky stanovená absorbanca pri vlnovej dĺžke 540 nm. Týmto spôsobom bola zostrojená kalibračná krivka potrebná na stanovenie koncentrácie Cr^{VI} v roztoku po adsorpčnom experimente. Z nameraných hodnôt absorbičností boli pomocou rovnice priamky ($y = 0,3486x + 0,0085$) vypočítané príslušné koncentrácie Cr^{VI} po adsorpcii. Z hodnôt absorbného maxima pri 540 nm bola vypočítaná účinnosť adsorpcie Cr^{VI} v príslušnom čase použitím nasledujúceho vzťahu:

$$\eta_t = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \cdot 100 [\%]$$

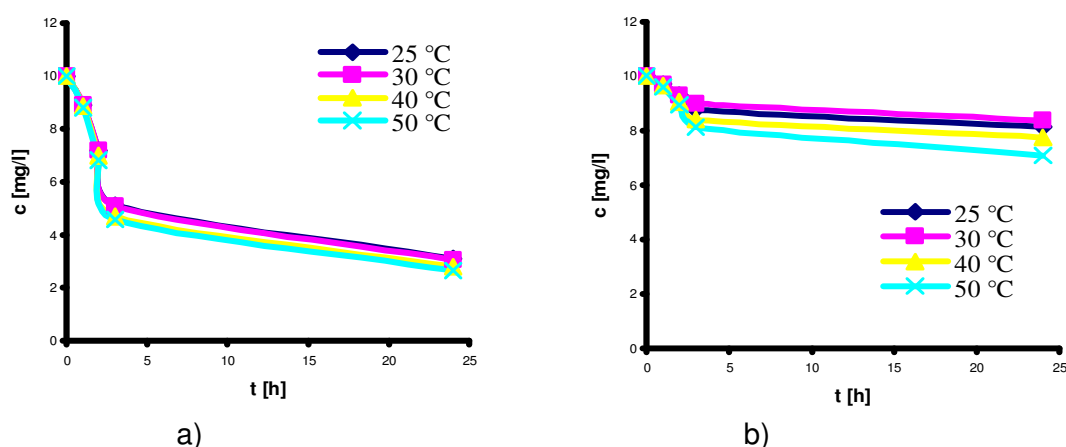
kde η_t – účinnosť adsorpcie za určitý čas,
 A_0 – absorbanca vzorky pred adsorpciou,
 A_t – absorbanca vzorky po adsorpcii.

Výsledky a diskusia

Z grafického znázornenia priebehu adsorpcie Cr^{VI} (**obrázok 3 a 4**) vidno výrazný rozdiel medzi aktivovaným a neaktivovaným červeným kalom, resp. lúžencom. Z toho vyplýva, že úprava adsorbentu (aktivácia) má na adsorpciu pozitívny vplyv. Touto úpravou sa dosiahne zvýšenie počtu aktívnych centier na povrchu adsorbenta, čo má za následok výrazné zníženie koncentrácie Cr^{VI} v roztoku.



Obrázok 3: Grafické znázornenie kinetiky adsorpcie Cr^{VI} a) aktivovaným a b) neaktivovaným červeným kalom pri rôznych teplotách



Obrázok 4: Grafické znázornenie kinetiky adsorpcie Cr^{VI} a) aktivovaným a b) neaktivovaným lúžencom pri rôznych teplotách

Možno teda povedať, že adsorpcia chrómu aktivovaným adsorbentom je účinnejšia, lebo aktiváciou povrchu sa zabezpečí dostatok aktívnych centier na priebeh adsorpcie. Porovnaním kinetiky adsorpčnej účinnosti chemicky upraveného a chemicky neupraveného lúženca, resp. červeného kalu sa zistilo, že priebeh adsorpcie je vo všetkých prípadoch podobný. Na základe uvedeného predpokladáme, že adsorpcia Cr^{VI} prebieha intramolekulárnym difúznym mechanizmom. Aktívne centrá na povrchu adsorbentu sú distribuované homogénne a adsorpcia prebieha až do nasýtenia jeho povrchu v monomolekulovej vrstve.

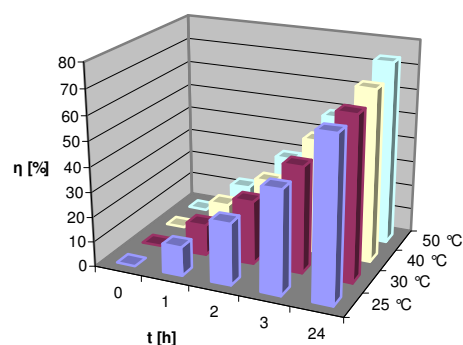
Účinnosť adsorpcie aktivovaným lúžencom pri 25 °C po 24 hodinách bola 64,95 %, kým účinnosť adsorpcie neaktivovaným lúžencom pri tej istej teplote a po tom istom čase bola 8,12 %. Účinnosť adsorpcie červeným kalom pri teplote 25 °C po 24 hodinách bola 64,52 %, pričom účinnosť použitím neaktivovaného červeného kalu bola 7,73 % pri rovnakých podmienkach. Možno konštatovať, že použitím chemicky upraveného – aktivovaného adsorbentu (červený kal / lúženec) sa dosiahne približne osem až desaťnásobne vyššia efektivita adsorpcie. Aktiváciou povrchu adsorbentov sa zvyšuje počet pórov čo vedie aj k nárastu jeho špecifického povrchu.

Na **obrázkoch 5 a 6** sú uvedené grafické znázornenia vplyvu rôznej teploty na účinnosť adsorpcie jednotlivých skúmaných adsorbentov pri sledovaných časových úsekoch.

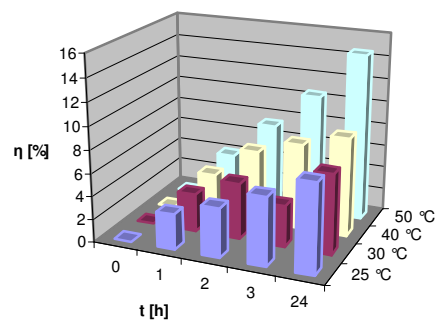
Teplota má na adsorpčný proces dva hlavné vplyvy:

- zvyšovaním teploty sa zvyšuje rýchlosť difúzie molekúl adsorbátu do fázového rozhrania a do vnútorných pórov častíc adsorbentu, čo je zapríčinené znížením viskozity roztoku,
- zmena teploty ovplyvňuje rovnovážnu kapacitu adsorbátu.

Pri zvýšenej teplote sa pravdepodobne zvyšuje homogenita povrchu adsorbentu, čo spôsobuje zvýšenú príťažlivosť aktívnych centier a adsorbovaných iónov. Väčšia adsorpcia v dôsledku vyšších teplôt môže byť zapríčinená zvýšenou rýchlosťou vnútro časticovej difúzie adsorbátu, čo podporuje tvrdenie, že adsorpčný proces má endotermický charakter.

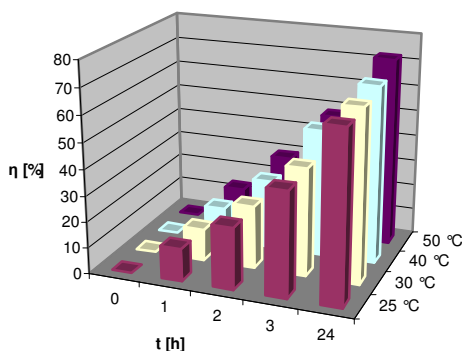


a)

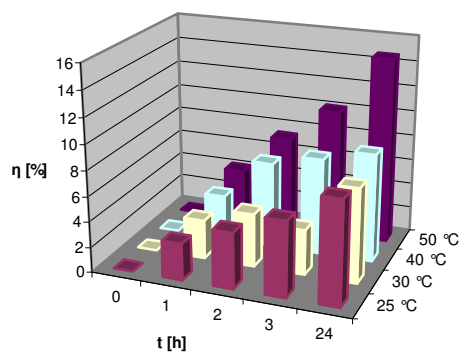


b)

Obrázok 5: Grafické znázornenie vplyvu teploty na účinnosť adsorpcie Cr^{VI} a) aktivovaným a b) neaktivovaným červeným kalom



a)



b)

Obrázok 6: Grafické znázornenie vplyvu teploty na účinnosť adsorpcie Cr^{VI} a) aktivovaným a b) neaktivovaným lúžencom

Pre lepšiu názornosť sú účinnosti odstraňovania chrómu pri jednotlivých teplotách uvedené v **tabuľke**. Možno vidieť ako sa menila účinnosť adsorpcie jednotlivých skúmaných adsorbentov po 24 hodinách pri uvedených teplotách. Možno povedať, že so zvýšením teploty bol pozorovaný aj mierny nárast účinnosť adsorpcie.

Tabuľka: Porovnanie účinnosti jednotlivých adsorbentov po 24 hodinovej adsorpcii

Použitý adsorbent	η [%] pri 25 °C	η [%] pri 30 °C	η [%] pri 40 °C	η [%] pri 50 °C
Aktivovaný červený kal	64,52	65,23	68,77	73,59
Neaktivovaný červený kal	7,73	6,96	8,61	14,57
Aktivovaný lúženec	64,95	65,79	67,86	72,56
Neaktivovaný lúženec	8,12	7,41	8,52	14,69

Záver

Použitelnosť daných priemyselných odpadov ako alternatívneho adsorbentu bola skúmaná v ich upravenej i neupravenej forme. Cieľom aktivácie červeného kalu a lúženca bolo zväčšiť veľkosť ich špecifického povrchu, čo by mohlo viesť k pozitívnemu ovplyvneniu adsorpcie. Úpravou kalu sa menia povrchové vlastnosti adsorbentu, najmä elektrostatické, hydrofóbne a hydrofilné. Podľa získaných výsledkov aktivácia má pozitívny vplyv na zvýšenie účinnosti adsorpcie. Zvýšená teplota má podobne ako aktivácia povrchu adsorbentov na účinnosť adsorpcie kladný vplyv.

Podakovanie

Ďakujeme grantovej agentúre VEGA za finančnú podporu výskumu (projekt VEGA 1/0352/09)

Literatúra

1. Shaobin Wang, Ang H. M., Tade M. O.: Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes, *Chemosphere* 72, 11, 2008, str. 1621 – 1635
2. Brunori C., Cremesini C., Massanisso P., Pinto V., Torricelli L.: Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility, *Journal of Hazardous Materials* 117, 1, 2005, str. 55 – 63
3. Havlík T.: *Spracovanie a detoxikácia odpadov*. Košice: ELFA, 1997, str. 61 – 77
4. Kunhalmi G.: *Od bauxitu po červený kal*. [cit. 15. 6. 2009]. Dostupné z <http://web.tuke.sk/hf-knkaso/slovak/konferencie/stofko%20jubileum/pdf/kunhalmi2.pdf>
5. Gupta V. K., Sharma S.: Removal of cadmium and zinc from aqueous solutions using red mud. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2002, p. 3612 – 3617.
6. Erdem M., Altundogan H. S., Tümen F.: Removal of hexavalent chromium by using heat-activated bauxite. *Miner. Eng.* 17, 2004, p. 1045 – 1052.
7. Pradhan, J., Das, S. N., Thakur, R. S. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by using activated red mud. *J. Colloids Interf. Sci.* 217, 1999, p. 137 – 141.
8. Gupta V. K., Gupta M., Sharma S.: Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud – an aluminum industry waste. *Water Res.* 35, 2001, p. 1125 – 1134.
9. Pratt K. C., Christoverson, V.: Hydrogenation of a model hydrogen-donor system using activated red mud catalyst. In: *Fuel* 61, 1982.

The study of kinetics of Cr^{VI} adsorption by red and black mud

Zuzana Soldánová, Maroš Soldán, Ľubomír Čaplovič^a

^a *Materiálovotechnologická fakulta STU, Paulínska 16, 917 24 Trnava, SR*
e-mail: maros.soldan@stuba.sk

Summary

Rapid industrialization and usage of heavy metals in industrial processes have resulted in unprecedented increase in the heavy metal flux into groundwater. Hexavalent chromium is one of elements with high health risks such as mutagenity and carcinogenity. Adsorption is economically feasible alternative of chromium removal. We have used spectrophotometric method for monitoring of hexavalent chromium adsorption from aqueous solution with the use of black and red mud as adsorbents. We have monitored the influence of temperature and surface treatment on the adsorption process.

Keywords: *adsorption, chromium, red mud, black mud.*

Historické souvislosti – použití popelů z biomasy

Tomáš Hanzlíček, Ivana Perná

Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, v. v. i.,

V Holešovičkách 41, 182 09 Praha 8, e-mail: hanzlicek@irms.cas.cz

Souhrn

tlak na snižování spotřeby pevných i kapalných fosilních paliv vyžaduje zajistit náhradu. Touto alternativou jsou bio-paliva jako jeden z příkladů obnovitelných zdrojů energie. Rozšiřováním spotřeby bio-paliv se však objevuje otázka ukládání a skládkování bio-popelů. Tyto jsou zásadně odlišné od popelů z uhlí, vynikají především vysokou alkalitou a tím jsou často zařazovány mezi nebezpečné odpady. Studium historických památek a kombinace starých a velmi starých praktik s novými analytickými metodami ukazují možnosti využití bio-popelů ve stavebnictví. Předpokládáme, že bio-popely byly velmi podstatnou složkou ve starých a později i středověkých vápenných maltách. Dlouhodobá stabilita a odolnost malt je vysvětlena a potvrzena analýzou ^{27}Al MAS-NMR, která byla aplikována na středověké malty. Důležitost bio-popelů pak tkví v obsahu rozpustných alkalických kovů dokázaných chemickou analýzou.

Klíčová slova: bio-popely, MAS-NMR, omítky a malty, historické stavby.

Úvod

V rámci studia využití stále rostoucího množství popelů z biomasy jsme byli překvapeni, že vlastně nic neobjevujeme, ale jen se jakýmsi velkým obloukem vracíme ke zkušenostem a poznáním dávno, dávno objeveným.

Především bylo známo, že popel ze dřeva, nebo prostě jen sežehnutý biologický materiál je dobré ponechat na místě spaleniště, protože obsahy vápníku a draslíku zvýší budoucí úrodu. To, že to je draslík a vápník víme my, ale efekt znali lidé dávno před tím, než někdo pojmenoval prvky a určil jejich význam pro růst rostlin – tedy vlastně nic nového.

Ještě zajímavější je poznání¹, že dřevní popely byly s největší pravděpodobností využívány ve stavebnictví, a to již od dob římských nebo dokonce ještě dříve na Středním Východě. Existuje i domněnka, že poznání účinků páleného vápna pro konstrukční a omítkové směsi je starší než výroba keramiky – lze ale předpokládat, že oba tyto významné objevy spolu úzce souvisí.

Jakou roli v tom hraje popel z biomasy – převážně ze dřeva nebo ze slámy?

Především je třeba vzít do úvahy možnosti pálení vápna v dobách před více než 2000 lety nebo v dobách ještě podstatně starších. Můžeme vycházet z toho, že v pecích nebyl konstrukčně oddělen prostor pálení od prostoru topeniště a že nebylo možné postavit pevnou pecní konstrukci. Buď se využil jen jakýsi dolík nebo prohlubeň v zemi, nebo nadzemní hromada vápencových kamenů byla proložená dřevem a zakrytá hlínou – jednalo se vlastně o milíř, ve kterém pomalu a částečně prohořovalo dřevo. Žárem ohně se vápenec pomalu rozkládal, uvolňoval se z něho oxid uhličitý a měnil se na pálené vápno.

Jaké to ale bylo vápno?

Po dohoření milíře je velmi nepravděpodobné, že by někdo odděloval bílý prášek páleného vápna od šedavých a černých podílů zbývajících po spáleném dřevu a nebo, že by odstraňoval všechny podíly jílové, částečně vypálené hmoty, která kryla celý milíř. Lze usuzovat, že se jednalo o směs hydraulicky aktivních produktů reakce vápna s oxidy hliníku a křemíku z popela z povrchových vrstev, tedy nikoliv čistého oxidu vápenatého, popelů z biomasy a podílu jílu. Velmi často se v historických omítkách nacházejí zbytky nespálených, nebo částečně spálených kousků dřeva, ale nenajde se žádný popel – proč?

Patronem tohoto čísla je 5. česko-slovenské symposium Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství ODPADOVÉ FÓRUM 2010, 21. – 23. 4. 2010, Kouty nad Desnou, hotel Dlouhé stráně, Jeseníky. Více na www.odpadoveforum.cz.

(Příště zde může být vaše firma!)

Máme za to, že zkušenosti starých stavitelů byly postaveny na dlouhodobém pozorování – směs shora uvedených ingrediencí byla daleko pevnější než malta nebo omítka vyrobená ze směsi, kde jedna ze složek chybí. Často se hovoří o přidavku drcených střepů z keramických výrob^{2,3} – ke směsi se dodá složka, která není jen plnivem, ale má významnou pojivovou roli. Stejně tak důležitý je druh a typ popela ze dřeva nebo i obilní slámy. Popel byl používán již od dob prvního osídlení Moravy (25 000 let) na činění kůží – znalosti tehdejších lidí můžeme dnes identifikovat: Popely obsahovaly a obsahují výrazné množství alkálií, které ve vodě ihned vytvářejí hydroxidy a ty rozpouštějí zbytky tuků.

Experimentální část

Chemické analýzy dřevních popelů z více než 40 vzorků, odebraných ze spaloven biomasy v rámci projektu MPO č. FI-1M5/146, prokázaly následující obsahy oxidů. (Jsou uvedeny jen oxidy rozhodujících prvků, viz Tabulka 1.)

Tabulka 1: Přehled vybraných oxidů popelů ze dřeva a dřevní hmoty

Oxidy	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	MgO
hm. %	36 – 46	14 – 17	11 – 12	10 – 13	5 – 6

Ve směsi s vápnem, jílovým podílem a pískem se popel významnou měrou podílí na alkalitě směsi. Můžeme si u již zmíněného milířového způsobu pálení představit nedokonalost rozložení teplot v takovém primitivním zařízení. Část vápencových kamenů není teplem dokonale rozložena – značný podíl vápence zůstává v původním stavu. Uvnitř větších kusů vápna tak zůstávají vápencové pecky.

Mnozí restaurátoři a obdivovatelé starých a velmi trvanlivých omítek nebo malt se neustále zamýšlejí nad způsobem výroby vápenných omítek a způsobem vzniku trvanlivých směsí. Jestliže se vrátíme v čase k II. knize Vitruvia Polia, která je součástí stavitelského veledíla „Deset knih o architektuře“ z roku 56 př.n.l., pak se dozvíme, že omítky měly několik vrstev a každá vrstva byla specifická ve svém složení. V této knize se hovoří i o pálení vápna, dokonce jsou zmiňovány pece na pálení vápna. Jaké pece měl však autor na mysli?

Ještě v roce 1985 jsem hluboko v pralese ve Střední Americe viděl „pec“ na pálení vápna – dvě samostatně stojící zdi, které jen jakoby vydělovaly prostor v lese. Mezi zdmi byly volně umístěny kusy vápence a prokládány dřevem. Je to už pec, nebo je to jakýsi přechod od předpokládaného milíře k budoucí technické revoluci ve spalování, k řízení náběhu i průběhu zvyšování teplot i všech dalších fází pálení?

Každopádně však platí, že teprve oddělením prostoru výpalu od prostoru topeniště se postupně, ale definitivně, ztrácí podíl alkálií dodávaných popelem a lepší a lepší pálení při dokonalém rozdělení teplot dává čistý bílý produkt – čím bělejší tím „lepší“. Na popel z biomasy se zapomnělo. Ztratil se začátek využívání uhlí a dřevem se topí pouze na venkově. Popel ze dřeva se nemusí ani zmiňovat, protože je to málo významný odpad. Všechny hospodyně ale věděly, že když vyberou kamna, kde se topí dřevem, tak popel přijde na kompost nebo na záhonek mrkve.

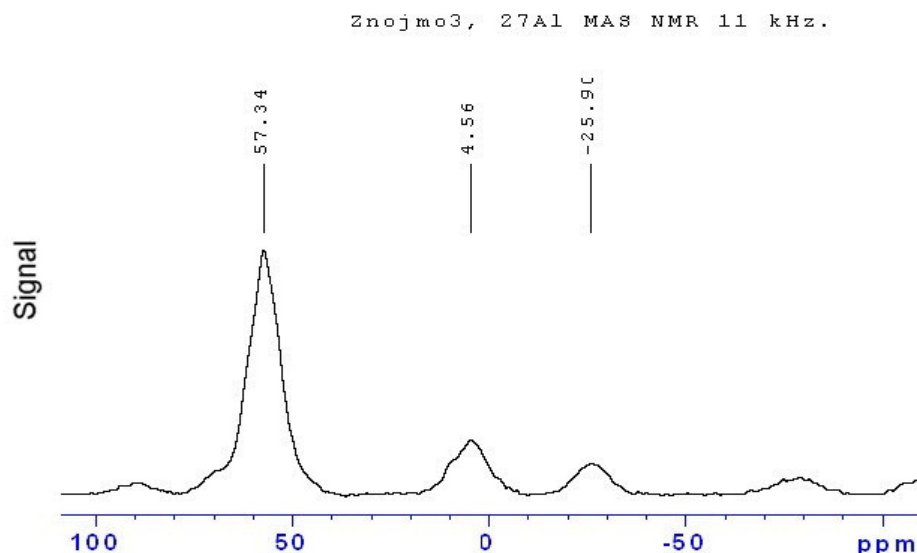
Pomalu se s věky vytrácí zkušenost a mnozí se mohou ptát – jak je možné, že omítky z 11. století jsou daleko odolnější než ty, které jsme připravili z dokonale pálených surovin po dokonale pochopeném procesu tuhnutí a s vypočítaným křemičitým plnivem?

Proč se ale nenajde v omítkách žádný popel?

Pokusíme se najít odpověď na historických omítkách ze známé rotundy ve Znojmě (rok 1037). Zkoumání omítek přináší vedle chemické analýzy i analýzu rentgenovou a tyto základní metody byly doplněny ještě o zkoumání hliníku analýzou MAS-NMR. Tato specifická analytická metoda může velmi přesvědčivě dokázat, jaké je kyslíkové okolí vybraného prvku a tedy v jaké koordinaci se takový prvek nachází jak v přírodním stavu, nebo zda-li se jeho okolí mění, pokud byl tepelně zpracován⁴. Metoda byla celosvětově uznána a posuny hlavního vrcholu iontu ²⁷Al zaznamenané na grafickém vyjádření byly

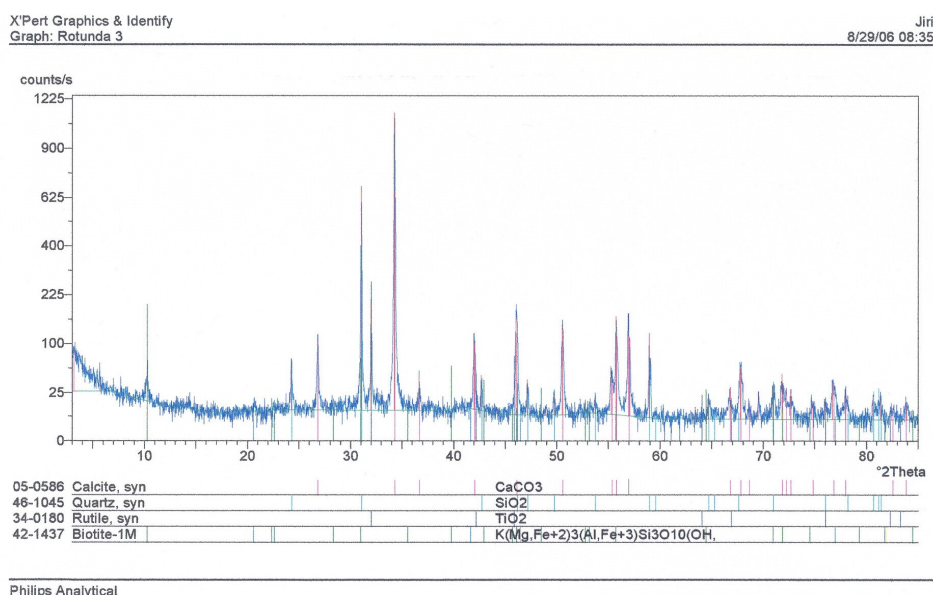
kodifikovány. Bude-li dosaženo shody, pak je jasně prokázána čtyř-koordinace hlinitého iontu (57,34 ppm). Z té pak vyplývá možnost hydratace hlinitého iontu a následná polykondenzace se stejně koordinovaným křemíkovým iontem. K tomu dochází ve vodném alkalickém prostředí. V případě vzorku omítek z rotundy – Znojmo3, pak ^{27}Al MAS-NMR analýza ukazuje typickou křivku tepelně aktivovaného materiálu na **obrázku 1**.

Obrázek 1: ^{27}Al MAS-NMR vzorku omítky Znojmo3



Tento záznam je potvrzením, že hlinitý iont prošel tepelnou úpravou, kdy se původní jílová koordinace [6] Al^{3+} , tj. pravidelné jílové uspořádání oktaedrické (4.56 ppm), mění na tetraedrické [4] Al^{3+} posunem na zmíněných 57.34 ppm. Bez zajímavosti pak není, že přes jasné potvrzení obsahu Al_2O_3 chemickou analýzou uvedenou v Tabulce 2, rentgenová analýza (**obrázek 2**) obsah hlinitých složek ve vzorku Znojmo3 nepotvrzuje. Výjimku tvoří pouze malý podíl slídového minerálu biotitu, kde je ovšem přítomen hliník v koordinaci [6] Al^{3+} . Vedle dominantního podílu kalcitu (CaCO_3) lze stejně výrazně zaznamenat křemičitý písek (SiO_2) a tyto dvě složky doplňuje rutil (TiO_2) a biotit. Jak rutil tak slída jsou běžnými materiály znečišťujícími jílové minerály.

Obrázek 2: Rentgenová difrakce vzorku omítky Znojmo3



Tabulka 2: Chemické složení omítky Znojmo3 (hlavní oxidy)

Složka	ztr. žíh.	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O
hm. %	16,2	6,08	34,63	35,83	2,92	1,28	1,72

^{*} / LOI – ztráta žíháním na 1000 °C s výdrží 10 minut na maximální teplotě.

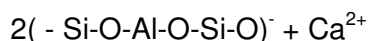
Další důležité zjištění je, že rentgenová analýza ukazuje jako majoritní podíl kalcit, tj. CaCO₃, tedy se zdá, jakoby veškerá omítka byla zpevněna právě kalcitem. Tomu ale odporuje zjištěná ztráta žíháním. Pokud by bylo celé identifikované množství CaO ve formě kalcitu, musela by ztráta žíháním odpovídat hodnotě 28,15 hm.%.

Diskuse

Je tedy třeba hledat souvislost dále – můžeme označit nalezená množství draslíku a hořčíku jako množství, která budou víceméně odpovídat zjištěnému biotitu – slíďě. Slída, stejně jako rutil, je však pouze doprovodným materiálem podstatně významnější složky, kterou byl jíl. Můžeme podle důkazů koordinace ²⁷Al předpokládat, že se jednalo o tepelně upravený jíl, tedy podle dnešního názvosloví tepelně aktivovaný jíl. Množství jílu může být identifikováno, s určitou nepřesností vzhledem k obsahu hliníku v biotitu, na méně než 13,0 hm. % (vychází se z teoretického poměru 1:2 – Al₂O₃:2 SiO₂ v kaolinitu).

Vzhledem ke stáří stavby (Znojmo) můžeme předpokládat, že ke směsi jílu, vápna a písku zcela jistě patřil i popel ze dřeva, kterým bylo vápno páleno. Zbytky zuhelnatělých částic jsou ve vzorku patrné a pod mikroskopem zjištělné, ale jeho další stopy chybí. Můžeme předpokládat, že tepelně zpracovaný jílový materiál v alkalickém vodném prostředí vytvořil určitý podíl rentgen-amorfní fáze, kde je čtyř-koordinovaný hliník [4] Al³⁺ přes kyslíkové můstky propojen s křemíkem a elektronegativní náboj hliníku je vyrovnáván vápenatým iontem.

Lze tedy uvažovat o tom, že vedle pojivových schopností dokázaného kalcitu, jako hlavního podílu omítky, je její odolnost a dlouhodobá trvanlivost podpořena určitým podílem specifických vazeb, kterými jsou polykondenzační řetězce schematicky naznačené jako:



Je možné uzavřít, že popel z biomasy (především však v našich podmínkách ze dřeva) může být jednak zdrojem alkálií, což je jednoznačně potvrzeno chemickými analýzami, tak i zdrojem křemíku (**tabulka 1**). Volný oxid křemičitý i vázaný v jílových minerálech je výpalem aktivován a je schopen v alkalickém prostředí reagovat s vápenatými ionty a tím, jak bylo dokázáno⁵, zvýšit pevnost a odolnost celé soustavy, kdy se obvyklý poměr (Al₂O₃ : SiO₂) 1 : 2 mění až na poměr 1 : 3 – 4.

Tím by popel úplně zmizel z jakékoliv dostupné analýzy a jeho přítomnost by byla dokázána jen nepřímo – zbytky zuhelnatělých dřev.

Závěr

Využití popelů ze spalování biomasy je tedy nasnadě – nemusíme ho ukládat na speciální skládky vzhledem k jeho pH. Naopak bychom měli vyššího pH využít, protože tak získáme nejen laciný, ale i významný zdroj alkálií. Historické omítky dokazují, že přes stáří 1000 let bylo dosaženo obdivuhodné trvanlivosti a pevnosti a zcela jistě to není věc magickou, ale kombinací věcí obyčejných, jednoduchých a prostých, jako je popel, jíl, písek a vápenec.

Literatura

1. Hohfelder R.L., Brandon Ch., Oleson J.: *International Journal of Nautical Archeology* 36.2, 409 (2007).
2. Gibbons P.: <http://www.buildingconservation.com>, staženo 13.června 2009.
3. Abdullahi M.: *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies* 8, 9 (2006). <http://www.lejpt.academicdirect.org>, staženo 13.června 2009.
4. Sanz J., Madani A., Serratoza J.M.: *J Am Ceram Soc* 71, C418, (1988).
5. Davidovits J.: *J. Therm. Anal.* 37, 1633 (1991).

Historical context – bio-cinders use

Tomáš Hanzlíček , Ivana Perná

*Institute of Rock Structure and Mechanics of the Czech Academy of Sciences, v. v. i.,
e-mail: hanzlicek@irms.cas.cz*

Summary

Lowering the consumption of coal and crude oil by renewable sources of energy in the past years opens consequently the problem of bio-cinders disposals. These products are different from coal ashes, especially the bio-cinders are abundant in alkalis and due to this quality they are often considered as dangerous waste. The study of the historical monuments and combination of old practices and new analytical methods shows possibility to reuse the bio-cinders in construction. We suppose that bio-cinders were an important part in ancient and medieval lime containing mortars. The resistance and long term stability is explained and confirmed by ^{27}Al MAS-NMR studies of medieval mortars. The importance of bio-cinders is based on chemical analyses and content of soluble alkali salts.

Keywords: *bio-cinders, MAS-NMR, mortars.*

Zhodnocení aktuální kvality třídění biologicky rozložitelného komunálního odpadu občany města Kroměříž

Bohdan Stejskal

*Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, Zemědělská 1,
613 00 Brno, e-mail: bohdan.stejskal@mendelu.cz*

Souhrn

Byl proveden rozbor tříděného biologicky rozložitelného komunálního odpadu. Při opakovaných měřeních vzorků o hmotnosti vyšší než 200 kg (celková hmotnost vzorku odpadů byla 2098 kg) bylo zjištěno, že míra nežádoucích příměsí ve tříděném odpadu se pohybuje v rozmezí od 1 do 9 % hm. (1 – 11,5 % obj.). Je provozně obtížné oddělit biologicky rozložitelné odpady od nežádoucích příměsí. Pokud se kvalita třídění odpadu nezvýší, bude vytríděný odpad ukládán na skládku.

Klíčová slova: biologicky rozložitelný odpad, čistota třídění, nežádoucí příměsi, BRKO

Úvod

Ve snaze vyhovět požadavku o maximální materiálové využití odpadů, jež je dané zákonem č. 185/2001 Sb., o odpadech a o změně některých dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů¹, a dále pro dosažení cíle Plánu odpadového hospodářství České republiky na snížení biologicky rozložitelných odpadů ukládaných na skládku², je součástí návrhu nového zákona o odpadech připraveného Ministerstvem životního prostředí i návrh na plošné zavedení povinnosti odděleného sběru a zpracování biologicky rozložitelných komunálních odpadů (BRKO) v obcích. Na mnoha místech republiky již dříve byly spuštěny pilotní projekty pro ověření a odzkoušení technologie a logistiky třídění, sběru, svozu, zpracování a využití vytríděného BRKO od občanů.

Separovaný sběr komunálního biologicky rozložitelného odpadu v Kroměříži byl zahájen v rámci pilotního projektu v roce 1992. Praktickou stránku provedla společnost Biopas, která zajišťuje pro město Kroměříž nakládání s komunálním odpadem. Iniciátorem projektu byla rakouská společnost Saubermacher, která z 50 % společnost vlastní³. Biologicky rozložitelný odpad byl a dosud je sbírán ve vybraných lokalitách v zástavbě rodinných a bytových domů.

Přes veškerou osvětu není vedení společnosti Biopas s kvalitou třídění biologicky rozložitelných odpadů spokojeno; problémy nastávají zejména v lokalitě zástavby bytových domů. Proto je odpad z údržby městské zeleně svážen na kompostárnu do 15 km vzdálených Morkovic, zatímco odpad, který vytrídí občané, je vzhledem k míře znečištění odvážen do areálu skládky Kuchyňky u obce Zdounky vzdálené 10 km, kde je dále zpracováván. Konkrétní data o míře znečištění tříděného BRKO však chybí.

Cílem rozboru vytríděných BRKO bylo zhodnotit aktuální stav kvality třídění biologicky rozložitelných odpadů v Kroměříži, stanovit poměr biologicky rozložitelné frakce a biologicky nerozložitelné frakce a na základě tohoto rozboru doporučit optimální metodu pro využití těchto odpadů.

Konkrétní data stanovující míru nežádoucích příměsí ve tříděných složkách komunálního odpadu, zejména s ohledem na třídění biologicky rozložitelných odpadů, nebyla v dostupné zahraniční literatuře dosud publikována (dle databází ISI, SCOPUS a SCIENCEDIRECT), a proto není možná konfrontace získaných výsledků s pracemi zahraničních autorů. V České republice publikoval relevantní data Mgr. Chudárek ze společnosti SITA CZ a dále Ing. Pavel

Novák s odborníky České zemědělské univerzity a Českého sdružení pro biomasu v rámci řešení výzkumného projektu SP/II/2f1/21/07 „Výzkum vlastností produktů biologické úpravy odděleně shromážděných komunálních bioodpadů z domácností v sídlištní zástavbě a zástavbě rodinných domů“.

Materiál a metody

Z provozních důvodů byl vytríděný odpad analyzován až po jeho shromáždění v pokusném bioreaktoru v areálu skládky Kuchyňky firmy Depoz, spol. s r. o.

Měření bylo prováděno od začátku návozu vytríděného odpadu do pokusného bioreaktoru, tj. od 28. 4. 2009 do 4. 8. 2009; celkem bylo odebráno 10 vzorků. Jednotlivé vzorky byly odebrány nejpozději do dvou dnů po návozu vytríděných odpadů, bez jakékoli úpravy (rozhrnutí, zhutnění). Velikost vzorku byla minimálně 200 kg, vzorek byl manuálně roztríděn dle Katalogu odpadů na Biologicky rozložitelný odpad (20 02 01) a na Jiný biologicky nerozložitelný odpad (20 02 03)⁴, případně biologicky rozložitelný odpad nevhodný ke kompostování (např. vedlejší produkty živočišné výroby). Jednotlivé frakce byly vloženy do nádob o objemu 16 dm³ a v nich zváženy na závěsné mechanické váze (mincíř) s přesností 0,5 kg.

Zaznamenané hodnoty byly použity pro stanovení hmotnostní i objemové míry znečištění vytríděného biologicky rozložitelného odpadu.

Výsledky a komentář měření

V rámci práce byl stanoven podíl nežádoucích příměsí ve vytríděném biologicky rozložitelném odpadu sebraného ve vybraných lokalitách v Kroměříži. Naměřené hmotnostní a objemové hodnoty byly z důvodů eliminace mírně rozdílných velikostí vzorků přepočítány na procentuální hmotnostní a objemové zastoupení jednotlivých složek. Nežádoucí příměsí byly zčásti tvořeny drobnými předměty, zčásti celými taškami se směsným komunálním odpadem.

Tabulka 1: Naměřené a vypočtené hmotnostní hodnoty znečištění vytríděného BRKO z lokality Kroměříž

Datum návozu	Hmotnost vzorku [kg]	Hmotnost BRKO [kg]	Hmotnost příměsí [kg]	Hmotnost BRKO [% hm.]	Hmotnost příměsí [% hm.]
28. 4. 2009	206	190,5	15,5	92,5	7,5
12. 5. 2009	205	191	14	93,2	6,8
26. 5. 2009	212	196	16	92,5	7,5
9. 6. 2009	201	183	18	91,0	9,0
23. 6. 2009	211	204	7	96,7	3,3
7. 7. 2009	208	200	8	96,2	3,8
15. 7. 2009	212	204	8	96,2	3,8
21. 7. 2009	213,5	206,5	7	96,7	3,3
29. 7. 2009	205	203	2	99,0	1,0
4. 8. 2009	224,5	206	18,5	91,8	8,2

BRKO – biologicky rozložitelný komunální odpad

Tabulka 2: Naměřené a vypočtené objemové hodnoty znečištění vytříděného BRKO z lokality Kroměříž

Datum návozu	Objem vzorku [dm ³]	Objem BRKO [dm ³]	Objem příměsí [dm ³]	Objem BRKO [% obj.]	Objem příměsí [% obj.]
28. 4. 2009	524	480	44	91,6	8,4
12. 5. 2009	480	448	32	93,3	6,7
26. 5. 2009	432	400	32	92,6	7,4
9. 6. 2009	416	368	48	88,5	11,5
23. 6. 2009	368	352	16	95,7	4,3
7. 7. 2009	400	384	16	96,0	4,0
15. 7. 2009	336	320	16	95,2	4,8
21. 7. 2009	464	448	16	96,6	3,4
29. 7. 2009	404	400	4	99,0	1,0
4. 8. 2009	456	416	40	91,2	8,8

BRKO – biologicky rozložitelný komunální odpad

Jak je z naměřených hodnot patrné, míra nežádoucích příměsí ve vytříděném biologicky rozložitelném odpadu značně kolísá. Přesto lze konstatovat, že znečištění bioodpadu je příliš velké, než aby bylo možné jej zpracovávat procesem kompostování za účelem výroby kompostu. Povolená míra příměsí pro kompostování se liší v závislosti na technologickém vybavení kompostárny, zpravidla je však požadováno maximálně 1 – 2 % nežádoucích příměsí^{5,6}. Takováto čistota vzorku byla zjištěna pouze jednou. Průměrné znečištění vytříděného bioodpadu je výrazně vyšší (oproti situaci v Tišnově, kde je dosaženo míry znečištění cca 2 %⁷).

Vytříděný biologicky rozložitelný odpad z lokality Kroměříž lze za současné situace jen obtížně zpracovat na použitelný produkt. Po prosté biologické stabilizaci je možné výstup zařadit do 3. skupiny výstupů ze zařízení k využívání bioodpadů dle Přílohy č. 6 k vyhlášce č. 341/2008 Sb.⁸, tj. stabilizovaný bioodpad určený k uložení na skládku. Jakákoliv další úprava odpadu (např. prosévání k odloučení nežádoucích příměsí ze stabilizovaného bioodpadu) k dosažení kvality 2. skupiny Třídy III., tj. substrát určený pro využití na povrchu terénu vytvářeného rekultivačními vrstvami zabezpečených skládek odpadů, by celý proces materiálového využití vytříděných bioodpadů dále prodražila. Nelze předpokládat takovou úpravu bioodpadu a/nebo výstupního produktu, která by umožnila jeho uplatnění na trhu.

Závěr

V rámci výzkumu bylo provedeno zhodnocení aktuálního stavu kvality třídění biologicky rozložitelných komunálních odpadů občany vybraných lokalit města Kroměříž s ohledem na technologii jeho zpracování a možnost materiálového využití.

Vytříděný biologicky rozložitelný komunální odpad je znečištěn nežádoucími přísadami v množství 1 až 9 % hm. (1 – 11,5 % obj.). Z daného vytříděného odpadu nelze vyrobit kompost uplatnitelný na trhu; procesem kompostování lze dosáhnout pouze biologické stabilizace odpadu.

Podle vyjádření Ing. Mudrocha, ředitele společnosti Biopas, bylo osvětě občanů Kroměříže věnováno velké úsilí i nemalé finanční prostředky. Pro motivaci občanů k dosažení vyšší kvality a čistoty vytříděných bioodpadů je tedy žádoucí nalézt nejen výchovný, ale zejména ekonomický nástroj.

Vzhledem k nekázní části občanů při třídění biologicky rozložitelných odpadů je tak snaha ostatních znehodnocena. Vytříděný odpad je zatím svážen do pokusného bioreaktoru a po naplnění jeho kapacity bude bioodpad (pokud nedojde k pronikavému zlepšení jeho čistoty) ukládán na skládku. Pokud se nepodaří přimět občany k větší preciznosti při třídění BRKO, je na zvážení provozovatelů firmy Biopas, zda není možné a vhodné daný odpad využívat energeticky.

Literatura

1. Zákon č. 185/2001 Sb. o odpadech a o změně některých dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů.
2. Nařízení vlády č. 197/2003 Sb., o Plánu odpadového hospodářství České republiky.
3. Miarková L.: Pilotní projekt z Kroměříže má následovníky. *Moderní obec 2006*, č. 6, příloha *Obce a odpady*, s. IV – V.
4. Vyhláška č. 381/2001 Sb. v úplném znění, kterou se stanoví Katalog odpadů, Seznam nebezpečných odpadů a seznamy odpadů a států pro účely vývozu, dovozu a tranzitu odpadů a postup při udělování souhlasu k vývozu, dovozu a tranzitu odpadů (Katalog odpadů).
5. Plíva P.: *III. Mezinárodní konference BIOLOGICKY ROZLOŽITELNÉ ODPADY jejich zpracování a využití v zemědělské a komunální praxi: Současný trend v mechanizaci kompostáren, Náměšť nad Oslavou, 9. – 11. 10. 2007*, Sborník z konference (bez editora). ISBN: 80-903548-3-1
6. Roy A., Kocán P., Plíva P.: *III. Mezinárodní konference BIOLOGICKY ROZLOŽITELNÉ ODPADY jejich zpracování a využití v zemědělské a komunální praxi: Ověřování výsledků výzkumu na experimentální kompostárně VÚZT, v. v. i., Náměšť nad Oslavou, 9. – 11. 10. 2007*, Sborník z konference (bez editora). ISBN: 80-903548-3-1
7. Chudárek T., Friedmann B., Horsák Z., Hejč M., Piliar F., Hřebíček J.: *ODPADY biodegradabilní – energetické a materiálové využití: Systémy sběru komunálního BRO, předběžné vyhodnocení výsledků separovaného sběru komunálního BRO v lokalitě Tišnov, Brno, 6. 11. 2008*, Sborník z konference (Kotovicová Jana). ISBN: 978-80-7375-229-3
8. Vyhláška č. 341/2008 Sb. o podrobnostech nakládání s biologicky rozložitelnými odpady.

Assessment of current quality of biodegradable municipal waste sorted by citizens of Kroměříž

Ing. Bohdan Stejskal, Ph.D.

Mendel University of Agriculture and Forestry Brno, Zemědělská 1, 613 00 Brno, Czech Republic, e-mail: bohdan.stejskal@mendelu.cz

Summary

An analysis of sorted biodegradable municipal waste composition was carried out. By repeated measurements of samples weighing more than 200 kg (the total amount of analyzed waste was 2098 kg) it was found that the undesirable impurities rate of sorted waste varies from 1 to 9 % of weight (from 1 to 11.5 % of volume). It is operationally difficult to separate biodegradable matter from non-biodegradable materials. If the quality of waste sorting does not increase, there will be possible just landfilling of sorted waste. It is consider on Biopas company workers whether it is possible and appropriate the energy utilization of sorted waste.

Key words: *biodegradable waste, purity of sorted waste, sorting by citizens, undesirable impurities*

Hodnocení energetické účinnosti spaloven odpadu

Jozef Vlček, Karel Obroučka, Tereza Moravcová

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Centrum environmentálních technologií,

e-mail: jozef.vlcek@vsb.cz, karel.obroucka@vsb.cz,

tereza.moravcova@vsb.cz

Souhrn

Připravovaná legislativa v oblasti odpadového hospodářství přináší citelné změny s ohledem na metody spalování odpadů. Výrazně se mění podmínky pro spalování komunálního a nekomunálního odpadu. Zásadní je změna definice pojmů energetického využití odpadů a odstranění odpadů způsobem spalování. Za energetické využití odpadů bude považováno pouze spalování pevných (tuhých) komunálních odpadů, a to za splnění dalších podmínek. Je zaveden pojem energetické účinnosti spalovacích zařízení na odpad. V případě nízkého stupně účinnosti bude dle připravované legislativy spalování komunálního odpadu zpoplatněno. Zpoplatnění jiného než komunálního odpadu bude povinné bez zřetele na technickou úroveň zařízení. Článek analyzuje způsob výpočtu energetické účinnosti spalovacího zařízení na odpad podle předlohy nového zákona o odpadech a konfrontuje ho s jinými postupy.

Klíčová slova: Spalování odpadů, energetické využití odpadů, energetická účinnost.

Hodnocení spalovacích pecí na odpad podle připravovaného zákona o odpadech

V současné době se připravuje novelizace zákona o odpadech¹. Zákon přináší změny v mnoha ohledech. Jednou z četných změn je pohled na spalování odpadů. Zákon opětovně rozlišuje využití odpadů a jeho odstranění. Materiálové využití ve své podstatě zůstává nezměněno. Definice a tedy i chápání energetického využití se změnilo. Podle § 3 energetické využití odpadu je využití odpadu pro výrobu energie jeho přímým spalováním nebo spoluspalováním s jiným odpadem nebo palivem, pokud je tato energie využita v souladu s podmínkami dále stanovenými navrhovaným zákonem. Podle § 25 za využívání odpadů se považuje pouze spalování pevných (tuhých) komunálních odpadů v zařízeních k tomu určených, pokud jejich energetické využití dosahuje vysokého stupně energetické účinnosti. Podle přílohy číslo 2 zákona je zmíněné využití odpadů označeno kódem R1 „Využití odpadu způsobem obdobným jako paliva nebo jiným způsobem k výrobě energie“. Stupeň energetické účinnosti je specifikován v příloze 4 k chystanému zákonu o odpadech. Energetická účinnost musí dosahovat v případě využití odpadu hodnoty minimálně 0,60, pokud zařízení získalo souhlas k provozu před 1. lednem 2009, resp. 0,65 - pokud zařízení získalo souhlas k provozu po 31. prosinci 2009. Zvolené kritérium energetické účinnosti nehodnotí pouze samotné spalovací zařízení, ale spolurozhodujícím se stává zařízení následného využití entalpie vznikajících spalin.

Zatímco § 3 zákona energetické využití odpadu neomezuje na konkrétní druh odpadu, tak § 25 již tak činí a za využití odpadů považuje pouze spalování komunálních odpadů. Pokud není splněna některá podmínka plynoucí z § 25 a příloh 2 a 4, je spalování odpadů považováno za jeho odstranění. Spalovny jiných než komunálních odpadů nemohou dle nového zákona splnit podmínku energetického využití odpadů. Tímto opatřením se provoz mnoha spaloven, které se orientují na spalování průmyslových odpadů (v ČR většina spaloven) dostane do konkurenční nevýhody, byť jejich stupeň využití vznikající energie může být v naprostém pořádku.

Další významnou změnou připravovaného zákona oproti stávajícímu stavu je zpoplatnění spalování odpadů, pokud je prováděno v režimu jeho odstranění. Poplatky definuje § 102 a 103. Pro provozovatele spaloven je významné zavedení poplatku za metodu jeho odstranění způsobem podle přílohy 6 „D10 Spalování na pevnině“. Poplatek bude příjmem z 50 % Státního fondu životního prostředí ČR a z 50 % příjmem kraje podle sídla provozovny. Poplatek za spalování odpadů bude vyměřen příslušným krajským úřadem na základě poplatkového hlášení a poplatkového přiznání provozovatele zařízení. Výběr poplatku bude zajišťovat celní úřad. Do 15. října bude provozovatel povinen nahlásit podklady pro vyměření záloh na poplatek pro následující kalendářní rok a do 30. března bude muset provozovatel dorovnat zálohy na poplatky z předešlého kalendářního roku. Zpoplatnění metody spalování odpadů je nástrojem státní moci, která tuto technologii učiní více nedostupnou pro producenty odpadů. Podle nově připravovaného zákona o odpadech nejsou zpoplatněny všechny metody jeho odstranění. Poplatky se budou dále odvádět za skládkování odpadů a další metody ukládání odpadů pod zem a některé další metody. Přehled navrhovaných poplatků uvádí **tabulka 1**. Je zřejmá dynamika nárůstu výše poplatků v období let 2011 až 2015. Zatímco za uvedené období poplatek za spalování všech druhů odpadů vzroste o 100 %, tak poplatek za jeho uložení na skládku se zvýší o 300 % pro ostatní a komunální odpad a v případě nebezpečného odpadu pouze o 33 %. Relativně nízký nárůst poplatku podle nového zákona za skládkování nebezpečného odpadu za sledované období je z pohledu provozovatelů spaloven nevýhodný, zvláště s přihlédnutím ke skutečnosti, že spalování jiného než komunálního odpadu bude vždy považováno za jeho odstranění, bez ohledu na energetickou účinnost, kterou zařízení dosahuje.

Tabulka 1: Poplatky za odstranění odpadů (Kč/t)

Období	Odstraňování odpadů způsoby D1, D3, D4, D5, D12 (např. skládkování)		Spalování odpadů v režimu odstranění	
	Komunální a ostatní odpad	Nebezpečný odpad	Komunální a ostatní odpad	Nebezpečný odpad
2011 – 2012	200	6000	100	1000
2013 – 2014	400	7000	150	1500
od 2015	800	8000	200	2000

Energetická účinnost spaloven odpadů

Energetická účinnost spalovacích zařízení je připravovaným zákonem definována vztahem ¹:

$$\eta_I = \frac{E_p - (E_f + E_i)}{0,97(E_w + E_f)} \quad (1)$$

kde E_p je množství vyrobené energie ve formě tepla nebo elektřiny (GJ/rok)
 E_f - energetický vstup z paliv přispívající k výrobě páry (GJ/rok)
 E_w - energie obsažená ve zpracovaném odpadu (GJ/rok)
 E_i - dodaná energie bez E_f a E_w
 0,97 - činitel energetických ztrát v důsledku vzniklého popela a vyzarování

Pozornost, která je v připravovaném zákonu (příloha 4) věnována stěžejnímu kritériu posouzení energetického využití odpadu je zcela nedostačující. Je možno tvrdit, že v této části zákon představuje technicky nesrozumitelný text. Pokud doposud byla spalovna odpadů provozována v režimu využití odpadů v rozporu se stávajícím zákonem, pak vzniklá situace nepředstavovala závažný problém. Jelikož podle nově navrženého zákona kritérium energetické účinnosti zařízení spolurozhoduje o zpoplatnění metody spalování odpadů, pak neoprávněné zařazení spalovny do režimu energetického využití odpadů může přinést značné problémy. V minulých letech v Evropské unii proběhlo několik soudních sporů ve věci

posouzení energetického využití odpadů. Z důvodů nejednoznačnosti formulace definování metody energetického využití odpadů problém v minulosti posuzoval také Evropský soudní dvůr.

V případě nového zákona se očekává jednoznačnost posouzení energetického využití odpadů. Je nedostatečně zpracováno vysvětlení jednotlivých symbolů rovnice (1). Například pokud předkladatel zákona uvádí způsob výpočtu tzv. vyrobené energie způsobem „energie ve formě elektřiny se vynásobí hodnotou 2,6“ – pak zákon nemůže garantovat rozměr výsledné hodnoty bez toho, aby se neuváděl požadavek na rozměr hodnoty použité v přepočtu. Dále pojem **nižší čisté výhřevnosti**, která se má použít ve výpočtu E_w je nesrozumitelný. Samotné určení výhřevnosti odpadu je složité. Existuje několik způsobů stanovení výhřevnosti. Výhřevnost je možno určit na základě elementární analýzy nebo kalorimetricky. Při aplikaci různých postupů stanovení výhřevnosti odpadů se dosahují poměrně značně rozdílné hodnoty. Pracoviště Centra environmentálních technologií Vysoké školy báňské – Technické univerzity v Ostravě se věnuje výzkumu stanovení termofyzikálních vlastností odpadů již delší dobu ^{2, 3}. Kromě jiného byla stanovena výhřevnost cca 300 druhů odpadů ⁴ a jako nejlepší způsob její určení je pomocí vztahu č. (2) v souladu s normou ČSN ISO 1928 ⁵. Ke stanovení výhřevnosti je potřeba znát hodnotu spalného tepla a elementární analýzu odpadu.

$$q_{p, net, m} = \{ q_{v, gr, d} - 212w(H)_d - 0,8[w(O)_d + w(N)_d] \} \cdot (1 - 0,01M_T) - 24,4M_T \quad /kJ.kg^{-1}/ \quad (2)$$

kde $q_{p, net, m}$ je výhřevnost vzorku při konstantním tlaku ($kJ.kg^{-1}$),
 $q_{v, gr, d}$ – spalné teplo vzorku v bezvodém stavu ($kJ.kg^{-1}$),
 $w(H)_d$ – obsah vodíku v bezvodém stavu (% hm.),
 $w(O)_d$ – obsah kyslíku v bezvodém stavu (% hm.),
 $w(N)_d$ – obsah dusíku v bezvodém stavu (% hm.),
 M_T – obsah vody v původním stavu (% hm.).

Stejně není jasné, co zahrnuje v rovnici (1) položka E_i (dodaná energie bez E_f a E_w). Zůstává nezodpovězenou otázkou, jestli se zde uvažuje energie spotřebovaná na případný dohřev spalin v systému jejich čištění, nebo se zde také započítává spotřebovaná elektrická energie na provoz pomocných zařízení (a kterých), atd. Rovnice (1) výpočtu energetické účinnosti spalovacího zařízení nerespektuje pravidla termodynamiky. Účinnost je poměrem užitečného tepelného toku k celkově přivedené energii. V daném případě je užitečným tepelným tokem množství vyprodukovaného tepla nebo elektrické energie, tedy položka E_p . Přivedenou energií je chemické teplo odpadu, případně chemické teplo podpurného nebo dodatečného paliva, dále energie spotřebovaná na udržení provozuschopnosti zařízení. Účinnost by tedy nabyla tvar (3):

$$\eta_2 = \frac{E_p}{(E_w + E_f + E_i)} \quad (3)$$

Je škoda, že předkladatel nevyužil a v konečných důsledcích ani nerespektoval normu bezprostředně se dotýkající problematiky spalování odpadů a zvláště hodnocení tepelné práce spalovací pece na odpad. V ČR existuje od roku 1997 norma ČSN 06 3090 „Zařízení pro termické zneškodňování odpadů“. Tato norma byla v roce 2006 novelizována a vydána pod stejným číslem, ovšem s názvem „Zařízení pro termické odstraňování/zneškodňování a energetické využívání odpadů“ ⁶. Hlavní příčinou revize normy byla legislativní změna v oblasti nakládání s odpady, která proběhla v ČR zejména v souvislosti s jejím vstupem do Evropské unie. Samotná norma kromě našich nových zákonů, nařízení vlády a vyhlášek MŽP dále zohledňuje evropské direktivy 75/442/EEC 1975 a 91/156/EEC o odpadech, 91/869/EEC o nebezpečných odpadech, 87/101/EEC o odstraňování odpadních olejů a 199/31/ES o skládkách odpadů.

Norma ve své úvodní části obsahuje výklad základních termínů a definicí, uvádí rozdělení spalovacích pecí na odpad, rozdělení režimu jejich provozu. Dále norma řeší tepelnou bilanci spalovací pece na odpad. Zmíněná norma navazuje na již dříve platnou normu „Tepelná bilance průmyslových palivových pecí pro ohřev a tepelné zpracování kovů“, která našla široké uplatnění v metalurgickém a strojírenském průmyslu. Norma pro hodnocení tepelné práce spalovacích pecí na odpad ctí v plné míře první termodynamický zákon. Ukazatele charakterizující tepelnou práci spalovací pece na odpad jsou hodnoceny na základě stanovení tepelné bilance zařízení. Pouze znalost jednotlivých příjmových a výdajových tepelných toků může sloužit jako podklad pro hodnocení účinnosti spalovací pece. Navíc provedení tepelné bilance spalovacího zařízení je velmi cenným podkladem pro analýzu dějů probíhajících v průběhu spalování odpadů a pro jejich kvantitativní a kvalitativní posouzení.

Účinnost spalovací pece na odpad je podle normy ČSN 063090 definována vztahem (4):

$$\eta_3 = \frac{(Q_{už,1,o} + Q_{už,1,s} + Q_{už,2}) \cdot 3600}{M_o \cdot Q_{n,o} + B_p \cdot Q_{n,p} + B_d \cdot Q_{n,d}} \quad (4)$$

kde $Q_{už,1,o}$ je užitečný tepelný tok potřebný pro ohřev odpadu na zápalnou teplotu (kW),
 $Q_{už,1,s}$ - užitečný tepelný tok potřebný pro ohřev plyných produktů spalování odpadů na teplotu reakční komory (kW),
 $Q_{už,2}$ - užitečný tepelný tok potřebný pro přehřátí spalin na teplotu v dodatečném spalování (kW),
 M_o - hodinový hmotnostní tok spalovaného odpadu ($\text{kg} \cdot \text{hod}^{-1}$),
 $Q_{n,o}$ - výhřevnost odpadu ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$),
 B_p - objemový průtok podpůrného paliva ($\text{m}^3_{\text{N}} \cdot \text{hod}^{-1}$),
 $Q_{n,p}$ - výhřevnost podpůrného paliva ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{N}}$),
 B_d - objemový průtok dodatečného paliva ($\text{m}^3_{\text{N}} \cdot \text{hod}^{-1}$),
 $Q_{n,d}$ - výhřevnost dodatečného paliva ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{N}}$).

Z rovnice plyne, že účinnost je stanovitelná pro spalovací zařízení sestávající z reakční komory a dodatečného spalování, výpočet lze aplikovat i pro jednokomorové zařízení. Užitečný tepelný tok představuje energii potřebnou k průběhu technologicky nezbytných reakcí souvisejících se zneškodněním odpadu. Norma ČSN 063090 hodnotí procesy práce samotného pecního zařízení bez zohlednění návazných technologií možného využití vzniklé energie.

Nově připravovaný zákon o odpadech z hlediska posouzení režimu spalování odpadů (odstranění nebo využití) hodnotí spalovnu odpadů jako celek, který je složen ze samotné spalovací pece, parního kotle a případně z turbíny pro výrobu elektrické energie. Jestli se má do tohoto integrovaného celku započítat také systém čištění spalin a z něho plynoucí stanovení hodnoty E_i , jak již bylo uvedeno, z návrhu zákona není zřejmé. Každá dílčí složka celku pracuje s jistou účinností, která se podílí na účinnosti celkové. O zařazení spalovny nerozhoduje pouze kvalita procesů probíhajících v samotné peci, ale také kvalitativní průběh procesů následně řazených zařízení. Tímto, podle nově navrhovaného zákona, spalovna kromě svého primárního poslání bezpečného zneškodnění odpadů se posouvá do pozice producenta energie. V této souvislosti je možno připomenout, že hodnota minimální energetické účinnosti není požadována od obvyklých výrobců energie, kteří spalují fosilní paliva, tedy neobnovitelné přírodní zdroje. I v případě uhlí by pro společnost mělo vyšší hodnotu jeho materiálové využití, například pro produkci celé řady výrobků organické chemie.

V **tabulce 2** jsou určeny účinnosti podle vztahů (1), (3) a (4). Výpočet je proveden pro středně velkou spalovnu průmyslových odpadů. Spalovna produkuje páru a elektrickou energii. Podklady byly získány při provozním měření. Jednotlivé vstupní hodnoty jsou vzhledem k rozsahu měření přepočteny na hodinu práce spalovací pece.

Tabulka 2: Hodnocení účinnosti spalovací pece na odpad

Hmotnostní tok odpadu	Objemový tok dod. paliva	Výhřevnost odpadu	Výhřevnost dod. paliva	Spotřeba el. energie	Vyrobená el. energie	Vyrobené teplo	Energie v odpadu	Energie z dod. paliva	Užitečný tepelný tok
M_o	B_d	$Q_{ch,o}$	$Q_{ch,d}$	E_i	E_p		E_w	E_f	$Q_{už}$
kg.hod ⁻¹	m ³ _N .hod ⁻¹	kJ.kg ⁻¹	kJ. m ⁻³ _N	GJ.hod ⁻¹	GJ.hod ⁻¹	GJ.hod ⁻¹	GJ.hod ⁻¹	GJ.hod ⁻¹	kW
1820	34,7	20149	36000	1,27	0,98	21,38	36,67	1,25	7311

Účinnost		
$\eta_1 = \frac{E_p - (E_f + E_i)}{0,97(E_w + E_f)}$	$\eta_2 = \frac{E_p}{(E_w + E_f + E_i)}$	$\eta_3 = \frac{(Q_{už,1,o} + Q_{už,1,s} + Q_{už,2}) \cdot 3600}{M_o \cdot Q_{n,o} + B_p \cdot Q_{n,p} + B_d \cdot Q_{n,d}}$
(1)	(3)	(4)
0,54	0,57	0,69

Nejvyšší hodnota účinnosti je dosažena, pokud se použije postup podle ČSN 063090, rovnice (4). Je nutno připomenout, že v tomto případě se jedná o hodnocení účinnosti samotné spalovací pece na odpad. Nejnižší účinnost vykazuje metodika podle nově navrženého zákona (1). Vyšší hodnoty se dosáhne podle postupu (3), který sice ctí ideu zákona, aby se hodnotil celý technologický řetězec spalování odpadů, včetně návazného využití entalpie spalin, ale zároveň je z termodynamického hlediska správný.

Účinnost ve výši 0,54 z pohledu nového zákona nedosahuje požadované minimální hodnoty 0,60 – metoda je tedy považována za odstranění odpadů. Rozdíl mezi požadovanou a skutečnou energetickou účinností není výrazný. V této fázi je výhodné podrobit spalovací zařízení důkladné analýze energetických toků s využitím normy ČSN 063090. Tepelná bilance může odhalit energetické ztráty, které lze vhodným opatřením minimalizovat a proces zefektivnit. Například provedeným měřením na zmiňované spalovně se zjistilo, že přebytek spalovacího vzduchu v komoře dodatečného spalování dosahoval hodnoty 2,7. Tímto se zvyšuje nárok na spotřebu dodatečného paliva z důvodu dosažení minimálních požadovaných spalovacích teplot a dochází ke zvyšování energetického příkonu zařízení, což se následně negativně projeví na účinnosti procesu.

Je nutno ještě připomenout, že uvedené hodnoty charakterizují spalovnu průmyslových odpadů. Z pohledu nového zákona (§ 25, odst. 2) je však bezpředmětné hodnotit její energetickou účinnost, jelikož se nejedná o komunální odpad a metoda je považována za odstranění odpadů způsobem spalování. Je namístě se domnívat, že tato dílčí dílce zákona je neopodstatněná a vůči provozovatelům spaloven nekomunálního odpadu diskriminační.

Závěr

Stávající zákon o odpadech je v platnosti již od roku 2001. Skutečnost, že každým rokem dochází k jeho novelizaci, je svědectvím o složitosti problematiky, kterou zákon upravuje a také o dynamice ve vývoji v této oblasti. Je namístě přijmout zákon nový, jehož filosofie a struktura bude odpovídat současným požadavkům. Z hlediska spalování odpadů je potřeba přepracovat přílohu č. 4 k zákonu tak, aby zde definovaná energetická účinnost byla jednoznačně srozumitelná. Rovněž by bylo potřebné vytvořit rovné podmínky pro všechny spalovny odpadů a ze systému energetického využití nevylučovat spalovny nekomunálního

odpadu. Je řada průmyslových a jiných odpadů (zvláště nebezpečných), které vzhledem k jejich charakteru je výhodné spalovat. Rovněž se nabízí otázka, jestli zařízení spoluspalující nekomunální odpady budou odvádět poplatky za jeho odstranění. Například v případě cementáren spoluspalování odpadů se již stalo nedílnou součástí technologie výroby portlandského slínku a lze předpokládat, že zásah do zavedených vztahů může způsobit odmítnutí řady těchto odpadů ze strany výrobců cementů, což rozhodně nebude společenským přínosem.

Poděkování

Tato práce vznikla v rámci řešení a s podporou veřejné zakázky zadavatele MPO ČR, „Výzkum technologie procesu a optimalizace konstrukce spalovacích pecí na komunální odpad, zajišťující zvýšení účinnosti transformace energie“, ev. č. 2A-3TP1/087.

Literatura

1. Návrh zákona o odpadech. Dostupné z www.mzp.cz
2. Obroučka K., Fiedor J.: *Thermochemical properties of solid combustible wastes*. Sborník vědeckých prací VŠB-TUO, ročník LI, Řada vědecko-výzkumných ústavů, č. 1, rok 2005.
3. Obroučka K. a kol.: *Výzkum spalování odpadů*. Závěrečná zpráva o řešení úkolu ev. č. VaV/720/16/03, VŠB-TU Ostrava, CET, listopad 2005.
4. Obroučka K., Fiedor J., Dědicová J., Stročková M.: *Thermochemical Characteristics of Combustible Wastes*. *Acta Metallurgica Slovaca*, č. 4/2005, Košice 2005.
5. ČSN ISO 1928 *Tuhá paliva – stanovení spalného tepla kalorimetrickou metodou v tlakové nádobě a výpočet výhřevnosti*. ČNI Praha, 1999.
6. ČSN 063090 *Zařízení pro termické odstraňování/zneškodňování a energetické využívání odpadů*. ČNI Praha, 2006

Waste incinerator energy efficiency evaluation

Jozef Vlček; Karel Obroučka; Tereza Moravcová

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Centrum environmentálních technologií,

e-mail: jozef.vlcek@vsb.cz, karel.obroucka@vsb.cz, tereza.moravcova@vsb.cz

Summary:

The planned legislation in the field of waste management brings significant changes with regard to the method of waste incineration. Significantly amending the conditions for the incineration of municipal waste and non-municipal waste. Crucial change to the definition of energy recovery and disposal of waste incineration way. The energy recovery will be only the combustion of solid (tough) of municipal waste and to meeting other conditions. It introduced the concept of energy efficiency at waste incineration plants. In the case of low degree of effectiveness will be prepared by municipal waste incineration legislation charged. Charging for non-municipal waste will be mandatory irrespective of the level of technical equipment. Article analyzes the method of calculating the energy efficiency of waste incineration plant in accordance with the new Law on waste, and confronts its with the other procedures.

Keywords: *waste combustion, waste energy recovery, energy efficiency*

Regenerace olova z nebezpečného odpadu vznikajícího při zneškodňování vyřazené munice

Vratislav Bednařík, Milan Vondruška, Roman Slavík

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická,

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí, 762 72 Zlín

e-mail: bednarik@ft.utb.cz

Souhrn

Byl navržen a částečně experimentálně ověřen postup regenerace olova z nebezpečného odpadu vznikajícího při zneškodňování vyřazené vojenské munice. Uvedený postup spočívá v extrakci olova, jakožto amfoterního prvku, do vodného roztoku alkalického hydroxidu a jeho následné oxidaci ozonem za vzniku málo rozpustného pevného oxidu olovičitého, který je možno snadno separovat od vodné fáze filtrací nebo sedimentací. Při oxidaci ozonem dochází k regeneraci alkalického hydroxidu ve vyluhovacím médiu a to je pak možno používat opakovaně na vyluhování dalšího odpadu.

Klíčová slova: *Nebezpečný odpad, regenerace kovů, olovo, oxidace ozonem, alkalické vyluhování*

Úvod

Odpady obsahující olovo představují potenciální riziko pro životní prostředí a jejich zneškodňování je poměrně nesnadné a nákladné. Aplikace technologií stabilizace/solidifikace používajících jako pojiva portlandský cement či jiné zásadité materiály je velmi problematická, neboť olovo je amfoterní kov, který tvoří při této stabilizaci rozpustný hydroxokomplex, který se snadno vyluhuje. Schůdnou cestou environmentálně přijatelného zneškodnění takových odpadů je stabilizace/solidifikace asfaltovými emulsemi vyvinutá na řešitelském pracovišti autorů¹, případně stabilizace/solidifikace s využitím speciálních aditiv chemicky vázajících olovo v málo rozpustných sloučeninách, jako např. metoda popsaná v práci výzkumného týmu prof. Matsudy².

Výhodnějším, a to jak z hlediska ochrany životního prostředí, tak i z hlediska ekonomického, je samozřejmě takový technologický postup, při kterém by bylo olovo ze zneškodňovaného odpadu odstraněno a regenerováno pro další technické využití. V odborné literatuře je možno nalézt řadu návrhů, jak získávat olovo z odpadů a odpadních vod, zahrnující postupy metalurgické³, chemické⁴, fyzikálně-chemické⁵, elektrochemické⁶⁻⁹ i biochemické¹⁰. Skutečností však je, že v současné době existuje stále řada odpadů obsahujících značná množství olova, které jsou zneškodňovány/odstraňovány skládkováním.

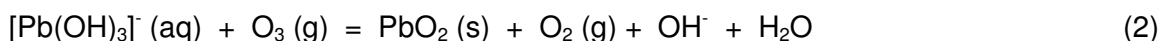
Jedním z odpadů obsahujících relativně velký podíl olova je odpad vznikající při likvidaci vyřazené vojenské munice¹. Vyřazená vojenská munice představuje obzvláště nebezpečný materiál, který je nutno účinně zneškodňovat, aby se zabránilo především jeho možnému zneužití. V současné době již průmyslově využívaný postup, jehož prioritou je vedle bezpečnosti rovněž eliminace poškozování životního prostředí, sestává z demontáže munice, separace a přepracování využitelných komponent (kovových konstrukčních prvků, palivových směsí raket a vlastní trhaviny) a destrukce nevyužitelných výbušnin (především iniciačních mechanismů munice) řízenou explozí v tzv. výbuchové komoře. Při této destrukci vznikají pevné odpady, které z větší části zůstávají ve výbuchové komoře, odkud jsou po dokončení každého pracovního cyklu odebírány. Menší část pevných produktů exploze, tvořená jemnými prachovými částicemi, je zachytávána filtračním systémem, kterým jsou z výbuchové komory odváděny plynné zplodiny. Složení těchto odpadů je ovšem velmi

proměnlivé a odvíjí se od složení aktuálně zneškodňované munice, což do značné míry komplikuje provedení účinného zneškodnění odpadu.

Předkládaná práce popisuje návrh technologického postupu regenerace olova z uvedeného nebezpečného odpadu. Podstatou navrhovaného postupu je extrakce olova z odpadu do vodného roztoku alkalického hydroxidu:



a následné vysrážení oxidu olovičitého z extraktu pomocí oxidace ozonem:



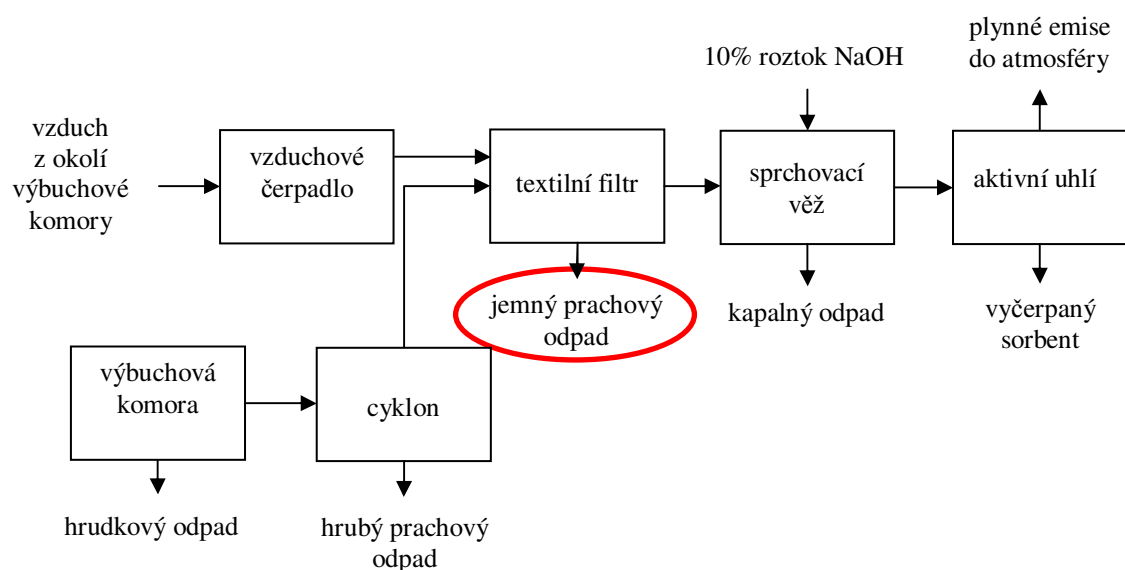
Jak je vidět z rovnice (2), při oxidaci ozonem se do reakčního roztoku nezanáší žádná další chemická individua. Navíc se při této reakci uvolňují do roztoku OH^- ionty, které se při první reakci spotřebovaly na rozpuštění olova. V ideálním případě by se tedy používaný roztok alkalického hydroxidu regeneroval a bylo by možno jej používat opakovaně. Popsaný princip by měl být poměrně selektivní pro regeneraci olova, neboť v prvním kroku by se z odpadu do roztoku alkalického hydroxidu vyluhovaly pouze amfoterní prvky, a v druhém kroku by se při oxidaci ozonem vysrážel pouze PbO_2 , a získalo by se tak olovo z odpadu v relativně čisté formě. Zbytkový odpad po odstranění olova, stejně jako znehodnocený roztok alkalického hydroxidu, by pak bylo možno stabilizovat/solidifikovat pomocí geopolymerizace^{11–13}.

Popsaný návrh regenerace olova z odpadu byl částečně experimentálně testován, což je uvedeno v experimentální části.

Experimentální část

Odpad

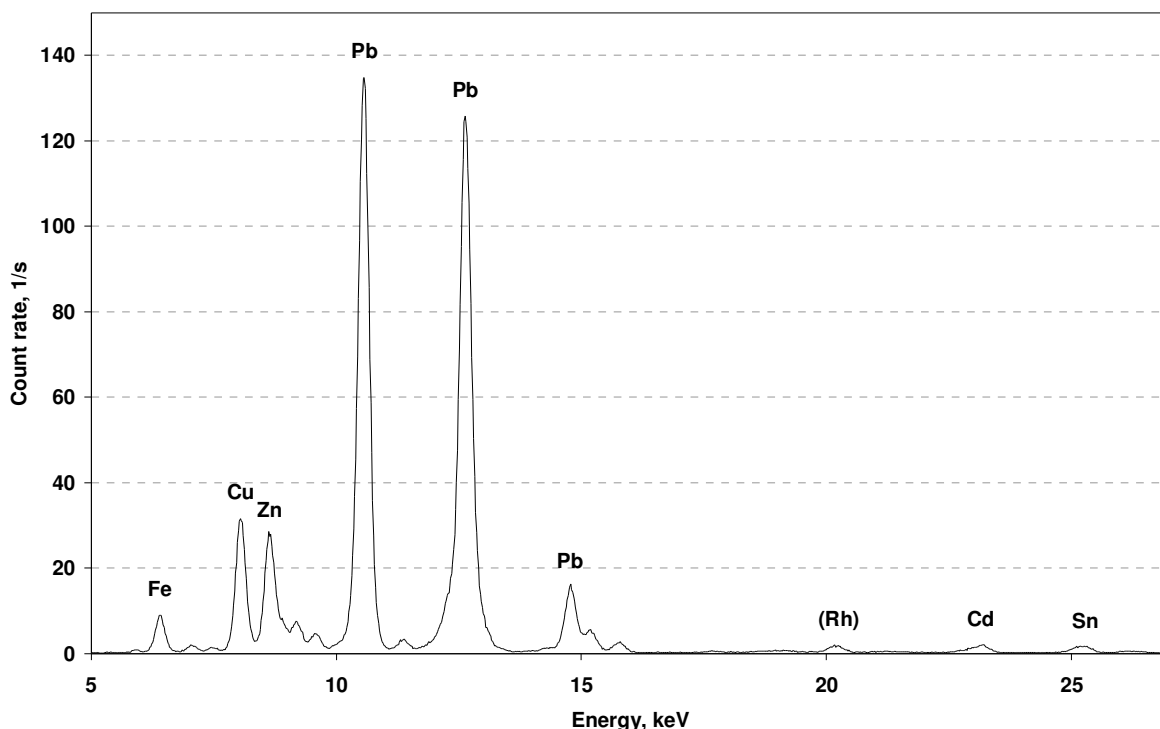
Schéma technologického zařízení pro likvidaci vyřazené vojenské munice je spolu s přehledem vznikajících odpadů znázorněno na **obrázku 1**.



Obrázek 1: Schéma zařízení pro likvidaci vyřazené vojenské munice

V této práci byl použit vzorek odpadu zachyceného na textilním filtru (na obrázku 1 je zakroužkován). Jedná se o velmi jemný prášek šedé barvy se sypnou hmotností $0,85 \text{ g/cm}^3$

a hustotou $3,96 \text{ g/cm}^3$. Dle provedené XRF (rentgenové fluorescenční) analýzy (viz **obrázek 2**) daný vzorek odpadu obsahuje Pb, Cu, Zn, Fe, Cd a Sn. Obsah olova v odpadu stanovený analýzou mineralizovaného vzorku odpadu metodou AAS (atomová absorpční spektrometrie) činí přibližně 27 %.



Obrázek 2: XRF spektrum vzorku odpadu z likvidace vyřazené vojenské munice

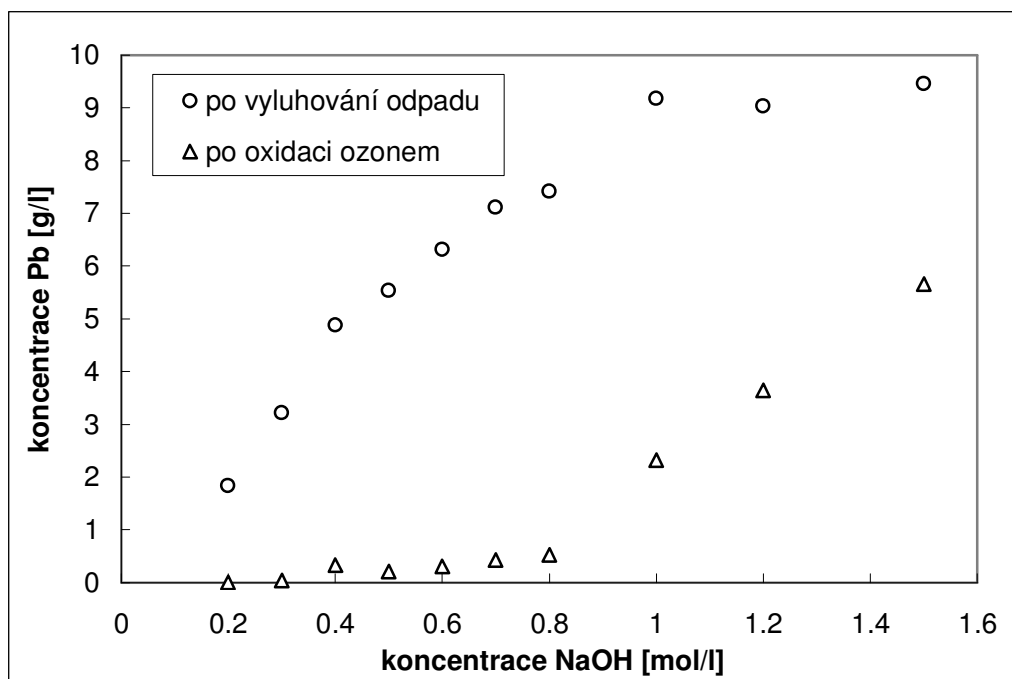
Použité přístroje

- atomový absorpční spektrofotometr GBC 933 AA, výrobce Scientific Equipment Pty Ltd., Austrálie
- rentgenový fluorescenční spektrometr, výrobce Elvatech Ltd., Ukrajina
- analyzátor rtuti AMA 254 (Advanced Mercury Analyser), výrobce Altec, s. r. o., Česká republika
- ultrazvukový homogenizátor Sonopuls HD 2070, výrobce Progen Scientific Ltd., Velká Británie
- generátor ozonu Ozone 300, výrobce Ab Aqua Medic GmbH, Německo

Stanovení optimální koncentrace hydroxidu sodného pro vyluhování olova

Byl navážen 1 gram odpadu do plastové kyvety o objemu 50 ml. Bylo přidáno 20 ml hydroxidu sodného o zvolené koncentraci. Vzniklá směs byla homogenizována ultrazvukovým homogenizátorem po dobu 5 minut. Poté byla směs odstředěna, přefiltrována přes filtr ze skelných vláken a ve filtrátu byla stanovena koncentrace olova metodou AAS. Do vysoké úzké zkumavky bylo odměřeno 10 ml filtrátu výluhu odpadu a tento filtrát byl probubláván vzduchem obohaceným o ozon po dobu 20 minut. Poté byla vyloučená sraženina odfiltrována přes filtr ze skelných vláken a ve filtrátu byla opět stanovena koncentrace olova metodou AAS. K vyluhování byly použity roztoky NaOH o koncentracích 0,2 – 1,5 mol/l. Výsledky tohoto pokusu jsou znázorněny na **obrázku 3**. Z obrázku je zřejmé, že koncentrace olova ve výluhu odpadu roste s rostoucí koncentrací NaOH, a tedy, že pro odstranění co největšího množství olova z odpadu by bylo vhodné použít co nejvyšší koncentrace NaOH.

Naproti tomu koncentrace olova v roztoku po jeho vysrážení oxidací ozonem zůstává až do koncentrace NaOH 0,8 mol/l relativně nízká a poté začíná prudce růst a množství získaného olova z odpadu tím pádem začíná klesat. Při orientačním pokusu s roztokem NaOH o koncentraci 4 mol/l se dokonce již nevytvořila žádná sraženina PbO_2 ani po několika hodinách probublávání ozonem. To může být způsobeno buďto snížením účinnosti oxidace ozonem v silně zásaditém prostředí (jak je vidět z rovnice (2) v úvodu, uvolňují se při reakci OH^- ionty, a tedy vysoká koncentrace hydroxidu by měla posouvat chemickou rovnováhu směrem doleva) nebo rozpouštěním vznikajícího oxidu olovičitého v silně zásaditém prostředí za vzniku hydroxooxolovičitanu.



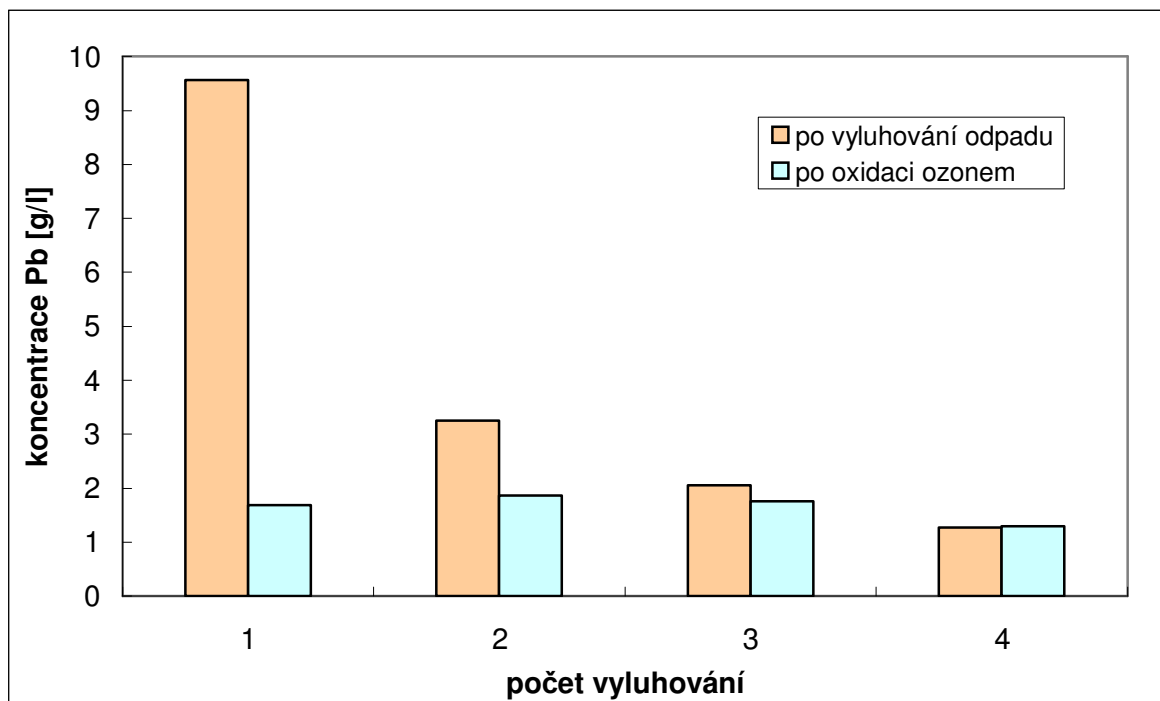
Obrázek 3: Závislost koncentrace olova ve výluhu odpadu a ve filtrátu výluhu odpadu po oxidaci ozonem na koncentraci NaOH použitého pro vyluhování

Z uvedeného pokusu plyne, že optimální koncentrace NaOH pro získávání olova z odpadu je přibližně 0,8 mol/l. Obdobných výsledků bylo dosaženo i při obdobném pokusu používajícím namísto hydroxidu sodného hydroxid draselný. Vzhledem ke skutečnosti, že mezi NaOH a KOH nebyly z tohoto hlediska zjištěny významné rozdíly, a NaOH je levnější než KOH, byl by při praktickém provádění presentovaného postupu pravděpodobně preferován NaOH. Nicméně je třeba poznamenat, že pro geopolymerizaci, která byla uvažována jako závěrečný krok stabilizace/solidifikace zbytkového odpadu po odstranění olova, je jednoznačně vhodnější KOH.

Opakované vyluhování odpadu

Jak je možno též z **obrázku 3** usuzovat, při použití NaOH o koncentraci 0,8 mol/l nedojde k vyloužení veškerého olova obsaženého v odpadu, neboť při použití vyšší koncentrace NaOH je i koncentrace olova ve výluhu vyšší. Tento nedostatek by mohl být odstraněn opakovaným loužením již vylouženého odpadu. K opakovanému vyluhování odpadu může být s výhodou použit roztok NaOH z prvního vyluhování, neboť při oxidaci ozonem se NaOH spotřebovaný na rozpouštění olova regeneruje (viz rovnice (1) a (2) v úvodu). V ideálním případě by se NaOH vůbec nespotebovával, což pochopitelně při reálném provádění postupu neplatí: NaOH se může spotřebovávat na rozpouštění dalších amfoterních kovů z odpadu, reakcí se vzdušným CO_2 a podobně.

Proto byl učiněn pokus, při kterém se v prvním kroku odpad vyluhoval v roztoku NaOH stejným postupem jako v předchozí kapitole. Roztok získaný po oxidaci ozonem a odfiltrování vzniklého PbO_2 byl doplněn na původní objem 20 ml pomocí roztoku NaOH o koncentraci 1 mol/l, čímž se přibližně kompenzovaly ztráty NaOH jinými chemickými reakcemi, a tento roztok byl použit pro druhé vyluhování již jednou vylouženého odpadu. Takto byly provedeny celkem 4 cykly vyluhování a oxidace ozonem, a při každém kroku byla stanovena koncentrace olova ve výluhu a ve filtrátu po oxidaci ozonem. Výsledky tohoto pokusu jsou znázorněny v grafu na **obrázku 4**. Jak je z obrázku zřejmé, při čtvrtém cyklu se již koncentrace olova před a po oxidaci ozonem prakticky neliší a tedy více než 3 vyluhovací cykly by nemělo smysl provádět.



Obrázek 4: Koncentrace olova ve výluhu odpadu a ve filtrátu výluhu odpadu po oxidaci ozonem při vícenásobném vyluhování odpadu

Vyluhování dalších kovů z odpadu

Jak už bylo uvedeno, roztokem NaOH se z odpadu mohou vedle olova vyluhovat i další amfoterní kovy. V případě testovaného odpadu z likvidace vyřazené vojenské munice to byly zejména zinek a měď. Vyluhování těchto dalších kovů zvyšuje spotřebu NaOH a komplikuje jeho regeneraci, neboť Zn a Cu se oxidací ozonem z vyluhovacího roztoku neodstraní a tedy by se v něm neustále akumulovaly.

Jednou z možností, jak tomuto jevu předejít, je odstranění těchto kovů z odpadu ještě před vlastním vyluhováním v roztoku NaOH. Toho je možno dosáhnout například vyluhováním daného odpadu v roztoku amoniaku a uhličitanu amonného¹⁴. V této práci byl použit roztok obsahující 5 mol/l NH_3 a 0,3 mol/l $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. K vyluhování bylo použito 100 ml uvedeného vyluhovacího roztoku na 10 g odpadu; vyluhování probíhalo po dobu 4 hodin za neustálého míchání pomocí magnetického míchadla. Poté byla směs odpadu a vyluhovacího roztoku přefiltrována, ve filtrátu byly stanoveny koncentrace jednotlivých kovů a vyloužený odpad byl dále vyluhován roztokem NaOH za účelem odstranění olova. Výsledky tohoto pokusu jsou uvedeny v **tabulce 1**.

Tabulka 1: Koncentrace dalších kovů ve výluzích při vyluhování v roztoku NaOH a v roztoku $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

	Zn (g/l)	Cu (g/l)
výluh odpadu pouze v roztoku NaOH	0,3	0,02
výluh odpadu v roztoku $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	1,3	3,7
výluh odpadu v roztoku NaOH po vyluhování v roztoku $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	0,03	0,006

Jak je z uvedených výsledků zřejmé, vyluhováním odpadu v roztoku $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ před vlastním vyluhováním v roztoku NaOH se výrazně sníží kontaminace vyluhovacího roztoku NaOH dalšími kovy, přičemž do vyluhovacího roztoku $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ se vylouží výrazně víc Zn a Cu než do vyluhovacího roztoku NaOH. Vyluhovací roztok $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ je možno používat opakovaně na vyluhování dalšího odpadu; experimentálně bylo ověřeno, že koncentrace jak Cu, tak Zn v tomto vyluhovacím roztoku stoupala naprosto lineárně v průběhu 5 vyluhování. Takto je tedy možno z daného odpadu regenerovat navíc i Zn a Cu, které lze z vyluhovacího roztoku $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ snadno získat například elektrolýzou¹⁴.

Závěr

Pro regeneraci olova z daného odpadu se jeví jako nejvhodnější vodný roztok hydroxidu sodného o koncentraci přibližně 0.8 mol/l. Při nižší koncentraci NaOH se snižuje množství olova odstraněného z odpadu. Naopak při vyšší koncentraci NaOH se zhoršuje účinnost oxidace vylouženého olova ozonem na oxid olovičitý.

Při jednom vyluhovacím cyklu nedojde k odstranění veškerého olova z odpadu, avšak vyššího množství odstraněného olova je možno dosáhnout opakovaným vyluhováním odpadu. Experiment ukázal, že v případě daného odpadu z likvidace vyřazené vojenské munice je postačující provedení tří vyluhovacích cyklů.

Vyluhování dalších amfoterních kovů z odpadu (v uvedeném případě konkrétně Zn a Cu), a tedy nežádoucí kontaminaci vyluhovacího roztoku NaOH, je možné omezit předchozím vyloužením odpadu v roztoku $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Vyloužené amfoterní prvky by se z tohoto roztoku následně mohly izolovat např. elektrolýzou.

Poděkování

Finanční podpora výzkumu byla poskytnuta MŠMT ČR, projekt č. MSM 7088352101.

Literatura

1. Cervinkova M, Vondruska M, Bednarik V, Pazdera A: "Stabilizaton/Solidification of Munition Destruction Waste by Asphalt Emulsion", *Journal of Hazardous Materials*, 142 (2007), 222–226
2. Sawada K, Matsuda H, Mizutani M: "Immobilizatoion of lead compounds in fly ash by mixing with asphalt, sulfur and sodium hydroxide", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 34 (2001), 878 – 883
3. Kruger J: "Lead recovery from waste", *Neue Hutte*, 28(1983), 125 – 131
4. Okada T, Tojo Y, Tanaka N, et al.: "Recovery of zinc and lead from fly ash from ash-melting and gasification-melting processes of MSW – Comparison and applicability of chemical leaching methods", *Waste Management*, 27 (2007), 69 – 80
5. Saeed A, Iqbal M, Akhtar MW: "Removal and recovery of lead(II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk)", *Journal of Hazardous Materials*, 117 (2005), 65 – 73
6. Pruksathorn K, Damronglerd S: "Lead recovery from waste frit glass residue of electronic plant by chemical-electrochemical methods", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 22 (2005), 873 – 876

7. Beauchesne I, Meunier N, Drogui P, et al.: "Electrolytic recovery of lead in used lime leachate from municipal waste incinerator", *Journal of Hazardous Materials*, 120 (2005), 201 – 211
8. Gopal V, April GC, Schrodtt VN: "Selective lead ion recovery from multiple cation waste streams using the membrane-electrode process", *Separation and Purification Technology*, 14 (1998), 85 – 93
9. Zador L, Muresan L, Oniciu L: "Electrolytical lead recovery from industrial waste", *Revista de Chimie*, 47 (1996), 1141 – 1146
10. Lin CC, Lai YT: "Adsorption and recovery of lead(II) from aqueous solutions by immobilized *Pseudomonas aeruginosa* PU21 beads", *Journal of Hazardous Materials*, 137 (2006), 99 – 105
11. Davidovits J: "Geopolymers. Inorganic polymeric new materials", *Journal of Thermal Analysis*, 37 (1991), 1633 – 1656
12. Van Jaarsveld JGS, Van Deventer JSJ, Schwartzman A: "The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part II. Material and leaching characteristics", *Minerals Engineering*, 12 (1999), 75 – 91
13. Fernandez Jiminez AM, Lachowski EE., Palomo A, Macphee DE: "Microstructural characterisation of alkali-activated PFA matrices for waste immobilisation", *Cement and Concrete Composites*, 26 (2004), 1001 – 1006
14. Bingöl D., et al. Dissolution kinetics of malachite in ammonia/ammonium carbonate leaching. *Hydrometallurgy*. 76 (2005), 55 – 62.

Recovery of lead from hazardous waste generated by destruction of discarded munitions

Vratislav Bednarik, Milan Vondruska, Roman Slavik

Tomas Bata University, Faculty of Technology,

Dept. of Environment Protection Engineering, 762 72 Zlin, Czech Republic

e-mail: bednarik@ft.utb.cz

Summary

A procedure for recovery of lead from hazardous waste generated by destruction of discarded military munitions has been suggested and partially verified by experiments. The presented procedure consists in extraction of lead as an amphoteric element into aqueous solution of alkali hydroxide, and subsequent oxidation of lead by ozone producing low soluble lead dioxide, which can be easily separated by filtration or sedimentation. In the process of lead precipitation by ozone oxidation, the alkali hydroxide is regenerated and the leaching medium can be reused for leaching of another waste.

Keywords: *Hazardous waste, metal recovery, lead, ozone oxidation, alkaline leaching*

Životní cyklus podlah pro zemědělské objekty

Jana Kotovicová^a, Karel Malý^a

^a Ústav aplikované a krajinné ekologie, Agronomická fakulta, Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, Zemědělská 1, 613 00 Brno, Česká republika, e-mail: kotovicj@mendelu.cz, kmaly@centrum.cz

Souhrn

Článek se zabývá problematikou aplikace metody životního cyklu při výrobě podlahových systémů pro zemědělské a průmyslové objekty. Postup vycházel z mezinárodních norem, přičemž v rámci interpretace výsledků byla využita metoda vícekritériálního hodnocení s cílem dosažení vyšší objektivity.

Pro tento výzkum byla z celé řady možností vybrána podlaha na bázi betonu, betonu se vsypem a asfaltu, protože jsou obecně považovány za nejpoužívanější a nejprodávanější. Výsledky prokázaly, že výhradně z environmentálního aspektu nejnižší zátěž životního prostředí způsobuje výroba klasických betonových podlah, s mírně vyšší zátěží životního prostředí skončila betonová podlaha se vsypem a jako nejméně vhodná se jeví podlaha asfaltová.

Získané výsledky spolu s navrženým postupem mohou být užitečnými vstupy pro rozhodovací procesy při inkorporaci environmentální bezpečnosti obdobných stavebních technologií.

Klíčová slova: asfalt, beton, beton se vsypem, průmyslové podlahy, zemědělské objekty, životní cyklus.

Úvod

Díky rostoucímu povědomí veřejnosti o stavu životního prostředí a postupné aplikaci nástrojů environmentální politiky, lze pozorovat zvyšující se zájem průmyslových podniků, ale i laické veřejnosti o sledování environmentálních dopadů výroby a služeb na životní prostředí, a také snahu o jejich minimalizaci. Reakcí na vzniklou situaci byl vývoj různých metod a přístupů k hodnocení dopadů výroby a služeb na životní prostředí, který lze datovat do počátku 60. let. Cílem těchto snah je zvolit, propagovat a realizovat ekologicky nejprůmyslnější výrobek nebo pracovní postup¹. Vyvinuté metody však vyžadovaly značné množství informací a často také poskytovaly odlišné a nesrovnatelné výsledky. K provedení kompletní charakteristiky environmentálních dopadů chování lidské společnosti bylo nutné sjednotit dosud používané metodiky a vytvořit víceméně jednotný aparát, který je dnes znám pod názvem posuzování životního cyklu – LCA (Life Cycle Assessment)². Tato metoda studuje environmentální aspekty výroby a její možné dopady na životní prostředí v průběhu celého života výrobku, od získání surovin, přes výrobu, užívání až po zneškodnění a nakládání s odpadem, tzv. „od kolébky do hrobu“. Postup při provádění LCA je rozdělován do čtyř etap:

- definice cílů a rozsahu,
- inventarizační analýza,
- hodnocení dopadů,
- vyhodnocení.

Aplikace životního cyklu vyžaduje respektovat konkrétní používané technologie. V našem případě byla zvolena technologie firmy PANBEX, s. r. o.³.

Betonová podlaha se pokládá klasickým způsobem na zhuťný podklad, načež následují nezbytné finální úpravy monolitické desky.

Betonová podlaha se vsypem je obdobná výrobě klasické betonové podlahy, doplněná vytvořením finální nášlapné vrstvy odolné v obru s minimální nasákavostí. Recyklace obou typů výše uvedených podlah je analogická. Obvykle spočívá v překrytí (sanaci) stávající betonové vrstvy, kdy je starý povrch použit jako podkladní deska pro pokládku nové vrchní vrstvy. Další možností je beton odstranit, získaný materiál podrtit na požadovanou frakci a použít jako přísadu do živičných směsí betonu nižší kvality nebo pro zemní úpravy⁴.

Asfaltová podlaha se pokládá také na upravený podklad a strojně se váluje. Recyklace samotného asfaltu není v relaci k jeho výskytu jako odpadu v čisté formě v praxi běžnou záležitostí, nicméně se zpracovává technologií podobnou živičným směsím⁴.

Experimentální část

Využití metody LCA předpokládá s pomocí input-output analýzy zhodnotit surovinové a energetické vstupy, včetně zatížení životního prostředí v průběhu jejich získávání, vlastní výroby a odstranění produktu. Tak lze kvantifikovat surovinové a energetické toky vztažené na jednotku výrobku, spolu s množstvím emitovaných látek a energií do jednotlivých složek životního prostředí, počínaje získáváním surovin a konče odstraněním výrobku.

V předkládané práci jsou hranice systému v souladu s příslušnou normou² omezeny výhradně na environmentální posouzení technologie výroby a odstranění odpadu, zatímco environmentální aspekty spojené s těžbou surovin byly zanedbány. Důvodem byla neznalost energetických a materiálových toků v průběhu získávání surovin.

Pokud se týká narušení krajiny těžbou surovin, lze konstatovat, že v mnoha případech je lokalita po těžbě z hlediska životního prostředí dokonce cennější, než před počátkem těžby. Důvodem je fakt, že v rámci technické rekultivace jsou zde budovány vodní plochy, zakládány lesní porosty, zpevňovány břehy apod., které jsou začleňovány do okolní krajiny v návaznosti na regionální biokoridory v daném území. Proto ani narušení krajiny těžbou surovin nebylo v rámci životního cyklu zvažováno.

Do hranic posuzovaného systému byla naopak zahrnuta spotřeba elektrické energie a pohonných hmot. Vzhledem k tomu, že smyslem článku nebylo detailně analyzovat posuzovaný systém, nýbrž předložit čtenáři obecný postup aplikace LCA na konkrétní výrobní proces, jako vzor využití v rozhodovacím procesu, byla v rámci hodnocení provedena určitá zjednodušení:

- a) Předpokládalo se, že veškerá spotřebovaná energie je vyrobena v tepelných elektrárnách;
- b) Ze škodlivin emitovaných při výrobě elektrické energie byly hodnoceny pouze emise CO₂, zatímco od emisí dalších polutantů (CO, NO_x, SO₂, tuhé znečišťující částice aj.), které při výrobě elektrické energie termickým způsobem vznikají, bylo absentováno.
- c) Analogické zjednodušení bylo provedeno i při hodnocení zátěže životního prostředí v důsledku emisí vzniklých při spalování pohonných hmot. Opět byly pro přehlednost zvažovány výhradně emise CO₂, přestože spaliny obsahují jiné polutanty (SO₂, CO, NO_x, C_xH_y, PM_{2,5}, PM₁₀), které zatěžují životní prostředí často relevantně vyšším dopadem, jako jsou například ozon nebo polycyklické aromatické uhlovodíky.

Použitý beton ztrácí po určité době vlastnosti, které měl při své pokládce, protože dochází k jeho korozi. Jde o degradaci spojenou se ztrátou pevností, delaminace výztuže, vzniku trhlin apod. Vlivem provozu dochází rovněž k opotřebení v podobě výtlučků, trhlin aj. Je tudíž nebytné podlahy časem recyklovat nebo reparovat, a to buď formou odstranění a následné recyklace nebo sanace (pomocí stěrky nebo nové vrstvy betonu). Proto i tato fáze životního cyklu byla akceptována s obdobnými zjednodušeními, jako tomu bylo v případě vlastní výroby.

Výsledky a diskuze

Potřebná data o jednotlivých tocích v hodnocených systémech byla získána z podnikových evidencí, technologických popisů, výpočty s využitím emisních faktorů,

z evidence vedené firemním ekologem a metodou on-site interview. Pro potřeby inventarizační analýzy byla hodnota spotřebované energie, pohonných hmot a vzniklých odpadů pro jednotlivé fáze výroby a odstranění kalkulována z reprezentativní plochy 1000 m² podlahy a pro další zpracování přepočtena na jeden m². Hodnoty emisí CO₂ byly vypočteny na základě odpovídajících emisních faktorů^{5, 6, 7} a hluková zátěž odečtena z katalogů výrobců stavebních strojů a zařízení.

Příslušné hodnoty včetně sumace jsou přehledně prezentovány v **tabulce 1** pro výrobu betonové podlahy, v **tabulce 2** betonové podlahy se vsypem a v **tabulce 3** pro výrobu asfaltové podlahy. Hodnoty uvedené v kolonce odpadů se při výrobě betonových směsí týkají odpadní hlušiny, pro kterou se nepředpokládá další využití, analogicky jako pro odpad asfaltu při odstraňování staré podlahy.

Technologické operace	VSTUPY			VÝSTUPY		
	Benzín [dm ³ .m ⁻²]	Nafta [dm ³ .m ⁻²]	Elektrická energie [kWh.m ⁻²]	Emise CO ₂ [g.m ⁻²]	Hluk [dB]	Odpad [kg.m ⁻²]
Sběr zeminy	-	0,03200	-	84,34944	0,10700	-
Odvoz zeminy	-	0,19425	-	512,02746	0,08500	4,00000
Dovoz kameniva	-	0,16650	-	438,88068	0,08500	-
Rozvoz kameniva	-	0,01300	-	34,26696	0,10700	-
Hutnění kameniva	-	0,00500	-	13,17960	0,06300	-
Míchání betonu	-	-	0,13135	0,15368	-	0,07600
Dovoz betonu	-	0,17760	-	468,13939	0,08500	0,12000
Pokládka betonu	-	-	0,08750	0,10238	0,07300	0,15000
Vibrování betonu	-	-	0,00150	0,00176	0,03000	0,00200
Hlazení	0,06000	-	-	138,46050	-	0,00200
Řezání dilatačních spár	0,02420	-	-	55,84574	0,10800	-
Odstranění	-	0,05200	-	137,06784	0,11000	375,00000
Vážený průměr	-	-	-	-	0,09343	-
Celkem	0,08420	0,64035	0,22035	1 882,47542		379,35000

Tabulka 1: Inventarizační matice pro výrobu betonu

Technologické operace	VSTUPY			VÝSTUPY		
	Benzín [dm ³ .m ⁻²]	Nafta [dm ³ .m ⁻²]	Elektrická energie [kWh.m ⁻²]	Emise CO ₂ [g.m ⁻²]	Hluk [dB]	Odpad [kg.m ⁻²]
Sběr zeminy	-	0,03200	-	84,34944	0,10700	-
Odvoz zeminy	-	0,19425	-	512,02746	0,08500	4,00000
Dovoz kameniva	-	0,16650	-	438,88068	0,08500	-
Rozvoz kameniva	-	0,01300	-	34,26696	0,10700	-
Hutnění kameniva	-	0,00500	-	13,17960	0,06300	-
Míchání betonu	-	-	0,13135	0,15368	-	0,07600
Dovoz betonu	-	0,17760	-	468,13939	0,08500	0,12000
Pokládka betonu	-	-	0,08750	0,10238	0,07300	0,15000
Vibrování betonu	-	-	0,00150	0,00176	0,03000	0,00200
Aplikace vsypu	-	-	-	-	-	-
Rozprašování emulzí	0,00500	-	-	11,53838	-	-
Hlazení	0,06000	-	-	138,46050	-	0,00200
Řezání dilatačních spár	0,02420	-	-	55,84574	0,10800	-
Odstranění	-	0,05200	-	137,06784	0,11000	375,00000
Vážený průměr	-	-	-	-	0,09343	-
Celkem	0,08920	0,64035	0,22035	1 894,01380		379,35000

Tabulka 2: Inventarizační matice pro výrobu betonu se vsypem

Technologické operace	VSTUPY			VÝSTUPY		
	Zemní plyn [m ³ .m ⁻²]	Nafta [dm ³ .m ⁻²]	Elektrická energie [kWh.m ⁻²]	Emise CO ₂ [g.m ⁻²]	Hluk [dB]	Odpad [kg.m ⁻²]
Sběr zeminy	-	0,032	-	84,34944	0,10700	-
Odvoz zeminy	-	0,19425	-	512,02746	0,08500	4,00000
Dovoz kameniva	-	0,1665	-	438,88068	0,08500	-
Rozvoz kameniva	-	0,013	-	34,26696	0,10700	-
Hutnění kameniva	-	0,005	-	13,17960	0,06300	-
Míchání asfaltu	1,25000	-	0,12600	69,52242	-	-
Dovoz asfaltu	-	0,1776	-	468,13939	0,08500	-
Pokládka asfaltu	-	0,054	-	142,33968	0,08600	-
Válcování asfaltu	-	0,026	-	68,53392	0,07400	-
Odstranění	-	0,068	-	179,24256	0,10200	250,00000
Vážený průměr	-	-	-	-	0,08659	-
Celkem	1,25000	0,73635	0,12600	2010,482112		254,00000

Tabulka 3: Inventarizační matice pro výrobu asfaltu

Pro komplexní posouzení environmentálních dopadů hodnocených variant, označených jako X_1 - betonová podlaha, X_2 – betonová podlaha se vsypem a X_3 – asfaltová podlaha byla zvolena metoda vícekritériálního hodnocení. Jako kritéria byla zvolena, kritérium A_1 reprezentující sumární hodnotu spotřebovaných pohonných hmot, zatěžujících životní prostředí těžbou fosilní suroviny, ropy, kritérium A_2 představující sumární hodnotu příspěvku ke skleníkovému efektu CO₂ vzniklého spalováním pohonných hmot a výrobou elektrické energie, kritérium A_3 značící sumární hodnotu vyprodukovaného odpadu a konečně kritérium A_4 , které reprezentuje vážený průměr hlukové zátěže, ve kterém váhy tvořily průměrnou dobu provozu jednotlivých strojů pro jednotlivé hodnocené fáze.

Váhy jednotlivých kritérií byly získány jako vážený průměr bodových hodnot získaných pomocí brainstormingu v pracovním kolektivu tří osob. Zainteresované osoby stanovily pro každé kritérium bodové ohodnocení z intervalu $\langle 1; 5 \rangle$ přirozených čísel, přičemž vyšší hodnota bodového ohodnocení reprezentuje, že kritérium je pro danou osobu významnější. Přehled bodového ohodnocení je evidentní z **tabulky 4** a výpočet jednotlivých vah pro uvažovaná kritéria je patrný z **tabulky 5**.

Označení kritéria ⁺	Osoba 1	Osoba 2	Osoba 3
A_1	5	4	5
A_2	4	3	3
A_3	3	3	3
A_4	1	1	1
CELKEM:	13	11	12

Tabulka 4: Přehled bodového ohodnocení kritérií

A_1 – sumární hodnota spotřeby pohonných hmot; A_2 – sumární hodnota příspěvku ke skleníkovému efektu CO₂; A_3 – sumární hodnota produkce odpadu; A_4 – vážený průměr hlukové zátěže;

Kritérium (v_{ij})	Osoba 1	Osoba 2	Osoba 3		Celková váha (v_i)
A_1	0,385	0,364	0,417	1,166	0,390
A_2	0,308	0,273	0,250	0,831	0,277
A_3	0,231	0,273	0,250	0,754	0,250
A_4	0,077	0,091	0,083	0,251	0,083

Tabulka 5: Výpočet vah stanovených kritérií

Patronem tohoto čísla je 5. česko-slovenské symposium Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství ODPADOVÉ FÓRUM 2010, 21. – 23. 4. 2010, Kouty nad Desnou, hotel Dlouhé stráně, Jeseníky. Více na www.odpadoveforum.cz.
(Příště zde může být vaše firma!)

Každá úloha vícekriteriálního hodnocení je charakterizována tzv. kritériální maticí, kde v našem případě sloupce odpovídají kritériím $A_1 - A_4$ a řádky hodnoceným variantám X_1, X_2 a X_3 . Prvky matice vyjadřují ohodnocení i -té varianty podle j -tého kritéria a ve všech případech jsou minimalizační. Kritériální matice má následující tvar:

$$Y = \begin{matrix} & \begin{matrix} A_1 & A_2 & A_3 & A_4 \end{matrix} \\ \begin{bmatrix} 0,724 & 1\,882 & 379,350 & 93,43 \\ 0,729 & 1\,894 & 379,350 & 93,43 \\ 1,986 & 2\,010 & 254,000 & 86,59 \end{bmatrix} & \begin{matrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{matrix} \end{matrix}$$

Dále je nutno stanovit ideální a bazální variantu. Ideální variantou se rozumí hypotetická nebo reálná varianta, která dosahuje ve všech kritériích nejlepší možné hodnoty. V zadané úloze je ideální variantou vektor $H = (0,724; 1\,882; 254,0; 86,59)$ a bazální variantou vektor $D = (1,986; 2\,010; 379,35; 93,43)$.

Dále je nezbytné z jednotlivých prvků y_{ij} matice Y kalkulovat odpovídající prvky z_{ij} normalizované matice Z s využitím bazální d_j a ideální h_j varianty dle vztahu (1)

$$z_{ij} = (y_{ij} - h_{ij}) \cdot (d_j - h_j)^{-1} \quad (1)$$

$$Z = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0,003961965 & 0,09375 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

S využitím znalosti vah jednotlivých kritérií w_j (viz **tabulka 5**) a prvků z_{ij} normalizované matice Z se vypočte hodnota váženého součtu $u(X_i)$ pro jednotlivé varianty X_i , kde $i \in \langle 1; 3 \rangle$ přirozených čísel dle rovnice (2):

$$u(X_i) = \sum_{j=1}^n z_{ij} \cdot w_j \quad (2)$$

Varianta podlahových systémů s minimálním environmentálním dopadem bude varianta s minimální hodnotou váženého součtu, protože byla aplikována minimalizační kritéria. Pro jednotlivé hodnoty $u(X_i)$ vážených součtů platí:

$$u(X_1) = 0,333$$

$$u(X_2) = 0,361$$

$$u(X_3) = 0,667$$

Závěr

Cílem této studie bylo na konkrétním a jednoduchém příkladu z technologické praxe demonstrovat možnosti aplikace metodiky životního cyklu za účelem využití v rozhodovacích procesech ekologizace výroby. Předložená metodika má obecné uplatnění při posuzování environmentálních dopadů konkrétních technologií ve stavebnictví.

Výsledky prokázaly, že z environmentálního pohledu je optimální variantou výroba betonové podlahy. Jako druhá varianta v pořadí je technologie výroby betonové podlahy se vsypem a až jako třetí technologie asfaltových podlah.

Při konkrétních aplikacích ve stavebnictví nerozhodují pouze environmentální aspekty. Pro komplexní vyhodnocení je nezbytné posoudit zejména ekonomické informace týkající se hlavně provozních a investičních nákladů, pro které lze opět použít metody vícekriteriálního hodnocení v souladu s uvedeným postupem.

Literatura:

1. Obršálová, I., Machač, O.: *Ekonomika a řízení tvorby a ochrany životního prostředí*, Vysoká škola chemicko-technologická v Pardubicích, Pardubice 1993
2. ČSN EN ISO 14040: *Environmentální management – Posuzování životního cyklu – Zásady a osnova*, Český normalizační institut 1998.
3. http://www.panbex.cz/data/tech_data/IU_Cds_cz_12.pdf, staženo 2. března 2009
4. Božek, F., Urban, R., Zemánek, Z.: *Recyklace*, Moraviatisk Vyškov, s. r. o., Pustiměř 2003
5. <http://www.cpu.cz/webmagazine/kategorie.asp?idk=179>, staženo 27. srpna 2009
6. <http://www.mpo.cz/dokument6794.html>, staženo 27. srpna 2009
7. <http://www.cdv.cz/podil-dopravy-na-produkci-sklenikovych-plynu/>
8. Bičík, J., Dohnal, J.: *Sanace betonových konstrukcí*, Jaga group, Bratislava 2003, ISBN 80-88905-24-9
9. Aitcin, P. C. : *Vysokohodnotný beton*, Edice betonové stavitelství, Praha 2005, ISBN 80-86769-39-9
10. Bodnárová L.: *Kompozitní materiály ve stavebnictví*, VUT v Brně FAST 2002, ISBN 80-214-2266-1
11. ČSN EN ISO 14042 *Environmentální management – Posuzování životního cyklu – Hodnocení dopadů životního cyklu*. Český normalizační institut. 2001.
12. Drochytka, R.: *Atmosférická koroze betonů*, IKAS Praha 1998 ISBN 80-902558-0-9
13. Kotovicová, J. a kol.: *Odpady biodegradabilní - energetické a materiálové využití - III.* ročník konference. 1. vyd. Brno: Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, 2008. 109 s. ISBN 978-80-7375-229-3
14. Malý, K.: *Životní cyklus průmyslových podlah pro zemědělství a potravinářství*, Sborník Manažérstvo životného prostredia, Materiálovotechnologická fakulta Slovenskej technickej univerzity v Trnave, 2008 ISBN 80-89281-02-08
15. Rusko, M., Kuracina, R., Kotovicová, J., Krečmerová, T. : *Kapitoly z bezpečnostného a environmentálneho manažérstva*. Žilina, ISBN 978-80-89281-17-6. 2007
16. *Státní politika životního prostředí*. Praha. MŽP ČR. 1999.
17. Svoboda, L. a kol.: *Stavební hmoty*, Bratislava 2007, Jaga group, ISBN 978-80-8076-057-1
18. Válek J.: *Vliv rozptýlené výztuže na vybrané vlastnosti betonu*, Brno 2007

Life Cycle of Floors for Agricultural Premises

Jana Kotovicová^a, Karel Malý^a

^aÚstav aplikované a krajinné ekologie, Agronomická fakulta, Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, zemědělská 1, 613 00 Brno, Česká republika,

E-mail: kotovicj@mendelu.cz, kmaly@centrum.cz

Summary

The article is concerned with problems in the application of the life cycle analysis (LCA) method in the course of production of floor systems for agricultural and industrial premises. The process was based on international norms, and within the interpretation of results the method of multi-criterion evaluation was used to achieve higher objectivity.

For the purpose of this research, floors on the base of concrete, dry-shake and asphalt have been selected from a wide range of different floors as they are commonly considered the most often used and sold ones. Taking solely the environmental aspect into consideration, the production of classical concrete floors has proved to cause the least environment damage, the dry-shake floors cause slightly higher environment damage and the asphalt floors, as regards this aspect, seem to be the least suitable.

The obtained results along with the proposed method can be useful criteria for decision-making processes within the incorporation of environmental safety of similar construction methods.

Keywords: asphalt, concrete, dry-shakes, industrial floors, agricultural premises, LCA.

Stav prvků zpětného odběru jako nástroje ke sběru vysloužilých elektrozařízení

Luboš Nobilis¹, Marek Záveský¹ a Miloš Polák²

¹ECO trend, s. r. o., Na Dolinách 128/36, 147 00 Praha 4,
e-mail: prague@ecotrend.cz

²REMA Systém, a. s., Velké Kunratické 1570/3a, 148 00 Praha 4,
e-mail: mpolak@remasystem.cz

Souhrn

Cílem práce je návrh opatření ke zvýšení efektivity systému zpětného odběru vysloužilých elektrozařízení pocházejících z domácností. Základním krokem k vytvoření návrhu opatření je diagnostika prvků systému zpětného odběru a jejich vzájemných vazeb a identifikace problémových míst. Za tímto účelem bylo provedeno vyhodnocení účinnosti systému zpětného odběru a jeho vývoje od zavedení v polovině roku 2005 na základě evidovaných dat a jednotlivých podpůrných mechanismů z oblastí ekonomické, legislativní a osvětové. K zjištění informovanosti a postojů základních, na sebe navazujících prvků systému – jednotlivých občanů a zástupců obcí – byl proveden dotazníkový průzkum, do kterého se aktivně zapojilo 2 652 obcí a 940 občanů ČR.

Klíčová slova: elektrická a elektronická zařízení, elektroodpad, zpětný odběr, kolektivní systém.

Úvod

Potřeba efektivního řízení toku vysloužilých elektrických a elektronických zařízení (dále jen EEZ) vyplývá z objemu a charakteristik materiálových a energetických vstupů a výstupů, které jejich životní cyklus generuje. Obecně jsou hlavní části EEZ tvořeny zejména neželeznými a železnými kovy, jejichž získávání a úpravy jsou energeticky vysoce náročné. Zároveň při nich vznikají pevné odpady a odpadní vody, jejichž objemy mnohonásobně převyšují množství získaných surovin. Mezi prvky, které se samostatně nebo ve sloučeninách vyskytují v EEZ, patří např. astat, baryum, berylium, kadmium, měď, rtuť, molybden, olovo, antimon, selen, telur, vanad nebo zinek¹. Mezi problémové sloučeniny obsažené v některých EEZ patří dále např. polybromované bifenylly a polybromované difenyletery používané jako zpomalovače hoření a další stabilizátory.

K dokreslení závažnosti výše uvedených skutečností uvádíme přehled podílu spotřeby vybraných surovin elektrotechnickým průmyslem na jejich celosvětové roční těžbě: Stříbro (6 000 t) – 30 %, zlato (250 t) – 10 %, měď (4 500 000 t) – 28 %, cín (160 000 t) – 58 %, antimon (65 000 t) – 50 %, paladium (32 t) – 15 %, indium (380 t) – 79 % atd.²

Regulace toku vysloužilých EEZ je tak důležitá vzhledem k potřebě zamezení úniku škodlivých látek do životního prostředí a zároveň umožňuje získání využitelných složek. Na tuto skutečnost zareagovala prostřednictvím legislativních nástrojů EU (především Směrnicí Evropského parlamentu a Rady 2002/96/ES z 27. ledna 2003 o odpadních elektrických a elektronických zařízeních (OEEZ) (2002/96/ES) *DIRECTIVE 2002/96/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE)*³) a následně i ČR (zákonem č. 7/2005 Sb., který novelizoval zákon č. 185/2001. Sb., o odpadech⁴), zavedením systému zpětného odběru vybraných výrobků (dále jen ZO) na tuto komoditu. Monitorovacím ukazatelem stanovených opatření, neboli kvantifikovaným cílem sběru, je hmotnost zpětně odebraných vysloužilých EEZ v přepočtu na 1 obyvatele za kalendářní rok. Dalším ukazatelem je kvalita využití zpětně odebraných EEZ.

Zákonným zavedením systému ZO byla stanovena povinnost jeho finančního i praktického zajištění povinným osobám – výrobcům, posledním prodejcům nebo distributorům EEZ náležejících do skupin uvedených v příloze č. 7 k zákonu o odpadech (tzv. povinným osobám). Vzhledem k náročnosti provozování systému a velkému množství povinných osob vzniklo v souladu se zákonem 6 kolektivních systémů (dále jen KS) – neziskových subjektů, které kolektivně plní povinnosti svých smluvních klientů (povinných osob). Hlavním systémovým cílem ZO je rozšíření odpovědnosti výrobců EEZ za co nejdelší dobu životního cyklu jejich výrobků v souladu s obecným principem „znečišťovatel platí“.

Systém ZO byl v ČR zaveden v polovině roku 2005. V jeho důsledku rychle stoupá objem zpětně odebraných vysloužilých EEZ z domácností. V roce 2008 se v ČR podařilo nasbírat 4,3 kg EEZ na osobu za kalendářní rok a tudíž ČR splnila stanovený cíl sběru EEZ, který činil 4 kg na osobu za kalendářní rok. Toto uspokojivé konstatování však rozhodně nesmí být důvodem ke stagnaci systému ZO. Dalším úkolem jeho vývoje je především hledání optimální konfigurace vzhledem k ekoeфекtivitě. Obecně se jedná o zvyšování výtěžnosti systému při současném snižování prostředků vynaložených na hmotnostní jednotku zpětně odebraných EEZ.

Předpokladem efektivního řízení dalšího vývoje systému ZO je nejen přehled množství zpětně odebraných a na trh uvedených EEZ, ale i údaje o informovanosti a postojích základních prvků systému – občanů a zástupců měst a obcí, nebo vybavenosti domácností EEZ a jejich průměrném stáří. Úspěšnost systému ZO je určována hlavně přístupem občanů a obcí k celé problematice nakládání s vysloužilými EEZ.

Metodika sběru a zpracování dat

Obecné parametry

Dotazníkový průzkum měl za cíl zjištění postojů a informovanosti dvou základních prvků systému sběru vysloužilých EEZ, a to občanů a zástupců obcí. Za tímto účelem byly na základních principech relevantního dotazníkového průzkumu sestaveny dva typy dotazníků pro obce a pro občany, a to na základních principech správného dotazníkového průzkumu:

- Jednoduché a jednoznačné otázky a odpovědi,
- směřování otázek i odpovědí vzhledem k cílům výzkumu,
- jednoznačné hodnocení vyplněných dotazníků.

Zástupci obecních úřadů byli žádáni zejména o informace, vztažené ke skutečnému stavu ZO v jednotlivých obcích. Předmětem dotazníků byly bilance stávajících zkušeností, hlavní problémy ZO EEZ, opatření realizovaná na podporu ZO, spolupráce s KS a povinnými osobami a další relevantní informace.

Dotazníkový průzkum zaměřený na občany byl sestaven zejména za účelem získání informací o povědomí občana o systému ZO EEZ. Občané byli dotazováni, zda vědí, co vše je EEZ, jak s nimi nakládat po skončení jejich životnosti, kde je možné je odevzdat, za jakých podmínek apod. Zvláštní pozornost byla věnována dotazům využitelným pro následující práci s občanem. Jedná se například o informace:

- Jak jsou občané informováni o problematice ZO elektrozařízení,
- jaké zdroje informací preferují,
- jak využívají systém ZO EEZ a pro jaké druhy EEZ nejčastěji,
- jaké zásadní nedostatky vidí v současném nastavení systému,
- a další.

Skupina respondentů byla vybrána z různých částí ČR s cílem získat informace z lokalit s různými parametry fungování systému zpětného odběru elektrozařízení (dle počtu obyvatel, způsobu sběru EEZ apod.). Byly využity elektronické adresáře členů projektového týmu, s vyloučením osob zainteresovaných v problematice EEZ a v dalších oblastech ochrany životního prostředí. Dále byla anketa realizovaná v ulicích měst Praha, České Budějovice, Brno, Semily a několika menších obcích.

Dotazníky byly sestaveny a distribuovány především v elektronické formě. Pro zjednodušení bylo využito zaškrtačích polí a předepsaných možností odpovědí pro nenáročné elektronické vyplnění a odeslání zpět. Tato možnost byla ze strany respondentů přijata příznivě a 90 % dotazníků (především v případě zástupců obcí) bylo vyhodnoceno v této formě.

Průzkum na úrovni obcí

Respondenční skupinou byli zástupci obcí, kteří jsou zodpovědní za nakládání s vysloužilými EEZ i odpady v obcích. Bylo osloveno téměř 90 % (přibližně 5 500) obcí v ČR. Jako základ datové skupiny obcí byl využit informační portál www.mesta.obce.cz⁵. Z množiny oslovených obcí bylo vráceno a vyhodnoceno 2 652 dotazníků s relevantními údaji od jednotlivých obcí ve 14 krajích ČR. Méně jak 1 % dotazníků nebylo vyplněno správně a nebylo do hodnocení zahrnuto. V každém z krajů se do průzkumu zapojilo v průměru 200 obcí. Z celkového počtu 2 652 zapojených obcí tvořily obce s počtem obyvatel nižším než 2 000 tvořily 64 % (1 750), obce s počtem obyvatel 2 001 – 10 000 tvořily 26 % (637) a obce s počtem obyvatel vyšším než 10 000 tvořily 10 % (265).

Průzkum na úrovni občanů

Respondenty dotazníkového šetření, jehož cílem bylo zjistit názory, zkušenosti a povědomí občanů o problematice nakládání s vysloužilými EEZ, byli občané ČR nezainteresovaní přímo v řešené problematice. Výsledky vycházejí z 940 vyplněných dotazníků. Méně jak 1 % dotazníků nebylo vyplněno správně a nebylo do hodnocení zahrnuto.

Rozdělení občanů do skupin bylo zvoleno na základě věku, dosaženého vzdělání a velikosti obce (místa bydliště) z hlediska počtu obyvatel. Z hlediska zastoupení respondentů ve věkových skupinách bylo 33 % dotázaných mladších 18 let, 28 % v rozmezí 18 – 35 let, 23 % v rozmezí 35 – 50 let a 16 % starších 50 let. Z hlediska velikosti bydliště dotázaných bydlí 21 % v obcích s počtem obyvatel nižším než 2 000, 21 % v rozmezí 2 001 – 10 001 obyvatel a 58 % v obcích s počtem obyvatel vyšším než 10 000.

Veřejné semináře pro zástupce obcí a další zainteresované

Cílem veřejně přístupných seminářů, které byly v průběhu května a června uskutečněny ve všech krajských městech, bylo nejen informovat zástupce obcí o jejich možnostech v rámci systému ZO EEZ, ale i přímý zisk zkušeností a názorů všech zúčastněných – zástupců obecních a městských úřadů, magistrátů, krajských úřadů, ale i správců sběrných dvorů nebo zpracovatelů EEZ. Právě přímá konfrontace s cílovými skupinami měla pro vytvoření představy o problémech, s nimiž se setkávají, zásadní význam a přinesla i mnoho zajímavých podnětů, které se staly základem některých opatření navržených v závěru.

Výsledky a diskuse

Výsledky systému ZO vysloužilých EEZ

V **tabulce 1** je uveden vývoj zpětně odebraných vysloužilých EEZ prostřednictvím KS, dle jednotlivých skupin uvedených v příl. č. 7 zákona o odpadech, v letech 2006 – 2008.

Tabulka 1: Vývoj zpětně odebraných vysloužilých EEZ v období 2006 – 2008

Skupina dle příl. č. 7 zák. o odpadech	Celkem sebráno						Rozdíl 2006/2007 [%]	Rozdíl 2007/2008 [%]
	2006		2007		2008			
	[t]	[kg] / obyv.	[t]	[kg] / obyv.	[t]	[kg] / obyv.		
1 – Velké domácí spotřebiče	11346,48	1,10	15400,09	1,49	20678,03	1,99	+ 35,73	+ 34,27
2 – Malé domácí spotřebiče	264,99	0,03	339,70	0,03	672,72	0,06	+ 28,19	+ 98,03

3 – Zařízení informačních technologií a telekomunikační zařízení	5229,47	0,51	7382,11	0,72	10124,50	0,98	+ 41,16	+37,15
4 – Spotřebitelská zařízení	4483,56	0,44	7650,24	0,74	10160,41	0,98	+ 70,63	+ 32,81
5 – Osvětlovací zařízení – svítidla	122,11	0,01	123,08	0,01	167,98	0,02	+ 0,79	+36,48
5a – Světelné zdroje	561,83	0,05	530,28	0,05	743,00	0,07	– 5,62	+ 40,11
6 – Elektrické a elektronické nástroje	97,55	0,01	443,07	0,04	396,01	0,04	+ 354,20	– 10,62
7 – Hračky, vybavení pro volný čas a sporty	30,09	0,00	45,23	0,00	7,14	0,00	+ 50,32	– 84,21
8 – Lékařské přístroje	19,45	0,00	36,53	0,00	18,64	0,00	+ 87,81	– 48,97
9 – Přístroje pro monitorování a kontrolu	9,60	0,00	20,84	0,00	14,07	0,00	+ 117,08	–32,49
10 – Výdejní automaty	3,47	0,00	5,83	0,00	1,25	0,00	+ 68,01	– 78,56
Celkem	22168,60	2,15	31977,00	3,10	42983,75	4,14	+ 44,24	+ 34,42

Zdroj: Roční zprávy kolektivních systémů za rok 2006 a 2007⁸. Poznámka: Počet obyvatel ČR k 31. březnu 2007 byl 10 306 700 (rozdíl v počtu obyvatel mezi roky 2006 a 2007 nebyl uvažován)

Mezi roky 2006 a 2007 vzrostl celkový objem zpětně odebraných EEZ o 44,24 % a mezi roky 2007 a 2008 potom o 34,42 %. Nejvýznamnějšími skupinami EEZ jsou z hlediska zpětně odebraného množství velké domácí spotřebiče (skupina 1), spotřebitelská zařízení (skupina 4) a zařízení informačních technologií a telekomunikační zařízení (skupina 3). V některých ostatních skupinách nastal především mezi roky 2007 a 2008 pokles ZO (např. u skupiny 6 – Elektrické a elektronické nástroje o více než 84 %), který ovšem z celkového hlediska, vzhledem k jejich zastoupení, není třeba považovat za významný.

V **tabulce 2** je vyjádřen vývoj odpadových toků příslušných druhů OEEZ v období 2002 – 2007, dle údajů Centra pro hospodaření s odpady, VÚV TGM, databáze ISOH⁷.

Tabulka 2: Vývoj produkce odpadních EEZ z domácností v období 2002 – 2007

Kód odpadu	Název odpadu	Produkce 2002 [t]	Produkce 2003 [t]	Produkce 2004 [t]	Produkce 2005 [t]	Produkce 2006 [t]	Produkce 2007 [t]
200121*	Zářivky a jiný odpad obsahující rtuť	1344,26	1664,74	1889,18	1 037,70	666,99	837,96
200123*	Vyřaz. zař. obsahující chlorofluoruhlodíky	6012,03	9639,94	8499,9	8 512,44	4 699,73	3 149,46
200135*	Vyřaz. el. a elektron. zař. obsah. nebez. látky neuved. pod 200121 a 200123	4954,51	6696,38	6688,09	6 690,10	5 774,39	5 386,49
200136	Vyřaz. el. a elektron. zař. neuved. pod 200121, 200123 a 200135	2364,41	2616,26	5572,95	5 577,10	3 923,46	4 745,37
Celkem		14675,21	20617,32	22650,12	21 817,34	15 064,57	14 119,28
Změna oproti předchozímu roku [%]		–	+ 40,49	+ 9,86	– 3,68	– 30,95	– 6,27

Zdroj: Centrum pro hospodaření s odpady, VÚV TGM, databáze ISOH⁷

Z výše uvedené tabulky je vidět zřejmý vliv zavedení systému ZO EEZ v polovině roku 2005, kdy došlo k přerušení trendu zvyšování produkce OEEZ. I v takto krátkém sledovaném období je zřejmý významný nárůst objemu zpětně odebraných EEZ oproti poklesu produkce OEEZ.

Výsledky průzkumu na úrovni obcí

Otázka: Je ve vaší obci řešena problematika EEZ samostatně?

Cílem první otázky bylo zjištění, jakou přikládají zástupci obcí problematice vysloužilých EEZ důležitost. Z odpovědí na otázku přímo nevyplývá, zda jsou nebo nejsou obce zapojeny do KS ZO EEZ. Obce, které neřeší problematiku samostatně, mohou využívat systému ZO prostřednictvím osob oprávněných k nakládání s odpady, které mají smlouvy s KS. Jedná se o řešení, kdy obce často musí částečně financovat sběr EEZ a přicházejí o výhody, které KS nabízejí.

Tabulka 3: Samostatné řešení problematiky EEZ na úrovni obcí

Samostatné řešení elektroodpadu	Kategorie obce [počet obyvatel]			Celkem
	< 2 000	> 2 001 < 10 000	> 10 001	
Ano	63 %	76 %	86 %	70 %
Ne	27 %	24 %	14 %	30 %

Zdroj: ECO trend, s .r .o.

Poměr obcí, které řeší problematiku samostatně, se zvyšuje s velikostí obcí. To je logickým vyústěním personálního zabezpečení problematiky na jednotlivých úrovních obcí i zájmu KS o svozy co největších objemů vysloužilých EEZ. Takové řešení je však pro obce nevýhodné a i na úrovni nejmenších obcí je možné jej zabezpečit např. smluvním zajištěním bezplatného mobilního svozu prováděného některým z KS.

Otázka: Která z následujících činností je financována vaší obcí?

Cílem otázky bylo zjištění, za které činnosti v nakládání s vysloužilými EEZ nebo OEEZ obce vynakládají finanční prostředky a jak se tato situace liší v obcích se sběrným dvorem od obcí bez sběrného dvora.

Tabulka 4: Rozsah financování řešení problematiky elektroodpadu

Sběrný dvůr	Financovaná složka	Kategorie obce [počet obyvatel]			Celkem
		< 2 000	> 2 001 < 10 000	> 10 001	
Ano	Sběr, svoz, zpracování	3,0 %	9,0 %	16,0 %	6,0 %
	Pouze sběr a svoz	10,0 %	47,0 %	68,0 %	26,0 %
Ne	Sběr, svoz, zpracování	13,0 %	8,0 %	3,5 %	10,0 %
	Pouze sběr a svoz	58,0 %	24,0 %	3,5 %	43,5 %
–	Bezplatně	16,0 %	12,0 %	9,0 %	14,5 %

Zdroj: ECO trend, s .r .o.

Pouze necelých 15 % zúčastněných obcí zajišťuje systém nakládání s vysloužilými EEZ zcela bezplatně. Zde také paradoxně roste počet takto zastoupených obcí se snižujícím se počtem jejich obyvatel. Jedná se pravděpodobně o obce, které mají smluvně zajištěný mobilní sběr prováděný některým z KS nebo malé obce, kde obyvatelé zajišťují sběr individuálně sami. Velmi zarážející je potom údaj o financování sběru, svozu i zpracování EEZ v obcích se sběrným dvorem a počtem obyvatel vyšším než 10 000, které tvoří celých 16 %.

Otázka: Je vaše obec zapojena do některého KS ZO EEZ?

Z hlediska zaměření studie jde o stěžejní otázku na zapojení obcí do KS.

Tabulka 5: Zapojení obcí do KS nakládání s vysloužilými elektrospotřebiči

Zapojení do KS	Kategorie obce [počet obyvatel]			Celkem
	< 2 000	2 001 – 10 000	> 10 001	
Ano	57 %	76 %	86 %	66 %
Ne	43 %	24 %	14 %	34 %

Zdroj: ECO trend, s. r. o.

Z výsledků výzkumu vyplývá, že celých 34 % ze zúčastněných obcí – především dle očekávání obcí s počtem obyvatel nižším než 2 000 (celých 43 %) – není zapojeno do žádného z KS ZO EEZ. V zajišťování smluv mezi obcemi a KS je ještě značná rezerva, která umožňuje další zvyšování intenzity a výsledků ZO EEZ.

Otázka: Zapojení obcí do KS dle příslušnosti obcí ke krajům ČR

Součástí průzkumu bylo i rozdělení obcí dle smluvního zajištění KS a příslušnosti do krajů ČR.

Tabulka 6: Zapojení obcí do KS nakládání s vysloužilými elektrospotřebiči v rámci krajů ČR

Kraj	Zapojení do KS [%]		ZO na osobu a rok [kg] *		Pořadí kraje z hlediska výtěžnosti ZO		Rozdíl 2007/2008 [%]	Pořadí kraje z hlediska zapojených obcí
			2007	2008	2007	2008		
Jihočeský	Ano	85,0	2,79	2,92	12	11 – 12	4,66	1
	Ne	15,0						
Královehradecký	Ano	83,0	3,39	3,57	5	5	5,31	2
	Ne	17,0						
Olomoucký	Ano	82,0	3,00	2,78	8 – 9	14	-7,33	3
	Ne	28,0						
Praha	Ano	80,0	4,00	3,73	3	4	-6,75	4
	Ne	20,0						
Pardubický	Ano	78,0	3,13	3,21	7	7	2,56	5
	Ne	22,0						
Středočeský	Ano	76,5	4,07	4,18	2	2	2,70	6
	Ne	23,5						
Vysočina	Ano	69,0	3,93	3,90	4	3	-0,76	7
	Ne	21,0						
Zlínský	Ano	67,5	4,76	4,82	1	1	1,26	8
	Ne	22,5						
Plzeňský	Ano	62,0	3,00	3,03	8 – 9	8	1,00	9
	Ne	38,0						
Moravskoslezský	Ano	58,0	2,44	2,97	14	9	21,72	10
	Ne	42,0						
Jihomoravský	Ano	54,0	2,86	2,79	11	13	-2,44	11
	Ne	46,0						
Karlovarský	Ano	53,0	2,68	2,92	13	11 – 12	8,96	12
	Ne	47,0						
Liberecký	Ano	50,0	3,28	3,30	6	6	0,61	13
	Ne	50,0						
Ústecký	Ano	43,0	2,87	2,94	10	10	2,43	14
	Ne	57,0						

Zdroj: ECO trend, s. r. o., Závěrečné zprávy KS ASEKOL a ELEKTROWIN⁸

* údaje pouze za KS ASEKOL a ELEKTROWIN

Z výsledků je zřejmý značný rozdíl v poměrech obcí, které zajišťují ZO vysloužilých EEZ prostřednictvím KS v rámci jednotlivých krajů. Rozdíl mezi Jihočeským a Ústeckým krajem činí celých 42 %. Pro zhodnocení výtěžnosti systému ZO byly použity údaje pouze dvou KS – ASEKOL a ELEKTROWIN. Důvodem k takovému postupu je skutečnost, že v letech 2007 a 2008 tyto KS zajistily více než 70 % z celkové hmotnosti ZO EEZ.

Rozdílné jsou rovněž výsledky jednotlivých krajů ve ZO EEZ přepočteném na jednoho obyvatele za rok. Pořadí krajů z hlediska výtěžnosti zcela nekoresponduje s pořadím dle zapojení obcí do KS. Kraj s nejnižším zapojením obcí do KS (Ústecký) mírně převyšuje kraj se zapojením nejvyšším (Jihočeský). Nejvyšší výtěžnost vykazují kraje Zlínský, Středočeský, Praha a Vysočina, které z hlediska zapojení obcí do KS dosahují nadprůměrných výsledků.

V porovnání výtěžnosti ZO EEZ na obyvatele mezi roky 2007 a 2008 došlo k nejvyššímu nárůstu v Moravskoslezském kraji (o téměř 22 %) a Karlovarském kraji (téměř 9 %). Tímto zvýšením se oba kraje posunuly v celkovém hodnocení výše, ale jejich hodnoty ZO EEZ na obyvatele jsou nadále pod celorepublikovým průměrem. K poklesu výtěžnosti naopak došlo v Olomouckém kraji a v Praze (shodně o zhruba 7 %).

Otázka: Spokojenost s KS

Cílem otázky bylo zjištění spokojenosti se smluvními vztahy s KS. Úkolem zúčastněných obcí bylo oznámkování činnosti KS známkou od 1 do 5.

Tabulka 7: Spokojenost obcí s KS

Známka	% obcí	Známka	% obcí
1	46	4	1
2	37	5	1
3	15	Průměrná známka	1,74

Zdroj: ECO trend, s. r. o.

Naprostá většina zúčastněných obcí je s činností KS spokojená, což vyjádřila jejich ohodnocením známkami 1 nebo 2, a to v celých 83 %. Pouze 2 % obcí ohodnotily činnost KS známkami 4 nebo 5.

Otázka: Nejčastější nedostatky v systému nakládání s vysloužilými elektrospotřebiči z pohledu obcí

Výsledkem průzkumu je i soubor odpovědí na požadavek uvedení nedostatků systému ZO EEZ, se kterými se zástupci obcí setkávají. Zařazeny jsou odpovědi, které se vyskytovaly nejčastěji (obsahově), ačkoliv v různém konkrétním znění. Ke každé z odpovědí je připojen krátký komentář.

- **Systém je složitý (hlavně administrativa) – dodávání dokladů o odebraném množství.**
 - Jedná se o činnost, která je k monitoringu výsledků ZO nezbytná. Ze zkušeností a informací od KS vyplývá, že je možné tuto činnost bezplatně smluvně převést na KS.
- **Obce se nevrátí peníze ani z poloviny za svoz a likvidaci, vysoké financování obce za sběr a svoz elektroodpadu, obce nesou větší náklady na zpětný odběr, než se jim pak v příspěvku za odebraná EEZ vrátí**
 - Znění tohoto souboru odpovědí není zcela jasné. Zde si zástupci obcí pravděpodobně spojili nakládání s OEEZ a ZO EEZ. I v případě, kdy obec na své náklady zajišťuje sběr vysloužilých EEZ a předává je následně KS, je takové řešení výhodnější než řešení problematiky OEEZ prostřednictvím odpadových toků. Vhodné je rovněž opět zmínit možnost smluvního zajištění bezplatného mobilního svozu prostřednictvím KS.
- **Vyplňování složitých dotazníků na konci roku**
 - V případě této otázky si zástupci obcí pravděpodobně spojili s činností KS přehledy, které každoročně vyplňují pro obalový KS Eko-kom. Jak bylo výše uvedeno administrativní činnosti spojené se zapojením obcí do KS lze smluvně přenést na KS.

- **Málo časté termíny svozu, velice špatná organizace svozu a odvoz pouze většího množství elektrozařízení, odvoz zcela špatně zajištěn (technicky i personálně), velmi špatná komunikace se zástupci kolektivních systémů, auta nemají sklopná čela pro náklad velkých EZ, jsou i bez zvedacích plošin**
 - Zde se jedná o vyjádření nespokojenosti s činností KS. Tyto problémy musí obce řešit striktním vyžadováním smluvně nastavených pravidel prostřednictvím zodpovědných orgánů (MŽP, ČIŽP apod.).
- **Posuzování úplnosti či kompletnosti elektrozařízení**
 - Kompletnost vysloužilých EEZ je poměrně důležitým aspektem ZO. Provozovatelé ZO nemají povinnost nekompletní EEZ převzít a z toho se následně stává OEEZ, za jehož odstranění musí obec zaplatit. Ze zkušenosti a informací KS vyplývá, že určitá nekompletnost je tolerována KS i zpracovateli EEZ. Nejčastěji uváděným parametrem tolerance je 10 % nekompletních vysloužilých EEZ z celkového předávaného množství. Důležitá je ovšem i snaha ze strany obcí o zabezpečení shromažďovaných EEZ, tak aby nedocházelo k jejich demontáži nebo zcizování.
- **Problém s dodáváním sběrných prostředků**
 - Zde se patrně odráží zkušenosti zástupců obcí s dlouhým čekáním na objednané nádoby na odkládání vysloužilých EEZ. To je důsledkem vysokého zájmu obcí o zapojování do KS a využívání poskytovaných výhod. Tento problém je postupně řešen a v dohledné době lze očekávat jeho zánik.
- **Odměny za zpětný odběr EEZ nedosahují cen, které by obec získala za výkup kovů**
 - Znění této odpovědi je možná pravdivé, ale předávání vysloužilých EEZ v rámci výkupu druhotných surovin není v souladu se zákonem o odpadech, který jsou obce povinné dodržovat. Financování ZO EEZ je závislé právě na využití cenných surovin, které pokryje i nakládání s ostatními méně cennými materiály a jejich přesun do jiných nástrojů odpadového hospodářství není žádoucí. Provozovny výkupu druhotných surovin nejsou navíc vybaveny k nakládání s vysloužilými EEZ a mohly by tak vznikat environmentální újmy.

Další výsledky průzkumu na úrovni obcí jsou uvedeny v porovnání s vybranými výsledky průzkumu na úrovni občanů v následující kapitole.

Dotazníkový průzkum na úrovni občanů, porovnání s výsledky obcí

Informovanost obyvatel obcí

Následující otázky měly za cíl zjistit mínění občanů o vlastním povědomí o nakládání s vysloužilými EEZ.

Tabulka 8: Povědomí obyvatel o nakládání s vysloužilými EEZ (Zdroj: ECO trend, s. r. o.)

Občané – Jste informováni o problematice nakládání s elektroodpadem ve vaší obci?			
Odpověď	Kategorie obce [počet obyvatel]	Počet	% z celku
Ano	< 2 000	41	20
	2 001 – 10 000	43	21
	> 10 001	104	19
	celkem	188	20
Částečně	< 2 000	67	35
	2 001 – 10 000	70	38
	> 10 001	230	44
	celkem	367	39
Ne	< 2 000	92	45
	2 001 – 10 000	85	41
	> 10 001	208	37
	celkem	385	41

Občané – Víte co je elektroodpad a co vše do něj patří?			
Odpověď	Kategorie obce [počet obyvatel]	Počet	% z celku
Ano	< 2 000	102	52
	2 001 – 10 000	114	59
	> 10 001	292	54
	celkem	507	54
Částečně	< 2 000	80	40
	2 001 – 10 000	59	29
	> 10 001	227	41
	celkem	367	39
Ne	< 2 000	16	8
	2 001 – 10 000	24	12
	> 10 001	26	5
	celkem	66	7
Občané – Víte, jak správně s elektroodpadem naložit, když se jej chcete zbavit?			
Odpověď	Kategorie obce [počet obyvatel]	Počet	% z celku
Ano	< 2 000	107	54
	2 001 – 10 000	121	61
	> 10 001	336	61
	celkem	564	60
Částečně	< 2 000	61	31
	2 001 – 10 000	41	21
	> 10 001	180	33
	celkem	282	30
Ne	< 2 000	29	15
	2 001 – 10 000	34	18
	> 10 001	31	6
	celkem	94	10
Obce – Informujete pravidelně občany o zpětném odběru elektrozařízení?			
Odpověď	Kategorie obce [počet obyvatel]	Počet	% z celku
Ano	< 2 000	1 675	96
	2 001 – 10 000	590	93
	> 10 001	254	96
	celkem	2 519	95
Ne	< 2 000	70	4
	2 001 – 10 000	45	7
	> 10 001	18	4
	celkem	133	5

Většina dotázaných se domnívá, že alespoň částečně ví, co patří mezi vysloužilá EEZ a jak s nimi naložit. Povědomí v těchto otázkách se u respondentů mírně zvyšuje s velikostí obce dle počtu obyvatel.

S údajem obcí, z nichž 95 % uvedlo, že pravidelně informuje občany o možnostech nakládání s vysloužilými EEZ, nekorresponduje nespokojenost 41 % obyvatel s informovaností v obci. Tento rozdíl může být způsoben nedůsledným postupem obou stran – neefektivním postupem obcí i nezájmem občanů. Spokojenost respondentů s poskytováním informací ze strany obcí se opět mírně zvyšuje s velikostí obce dle počtu obyvatel.

Tabulka 9: Zdroje povědomí obyvatel o nakládání s vysloužilými EEZ

Forma informací	Obce – Způsob Pravidelného informování občanů	Občané – z jakého zdroje jsou informováni	Občané – jakou formu informací preferují
Místní tisk, tisk	44	31	35
Internet	35	27	32
Úřední deska	34	–	–
Rozhlas	–	31	35
Letáky	22	21	24
Besedy	5	–	–
Kabelová TV	7	–	–
Veřejná TV	–	31	35
Žádný způsob	5	11	–

Zdroj: ECO trend, s. r. o.

Z výsledků vyplývá, že nejúčinnějším nástrojem pro informování občanů ze strany obcí je místní tisk (v případě větších obcí), internet (webové stránky obcí) a letáky (ty mohou být bezplatně poskytnuty KS). Občané preferují zejména masmédia (nezajišťovaná obcemi) – rozhlas, tisk, TV a internet. Tam je prostor pro aktivity KS, které je také v poslední době využívají.

Otázka: Považujete vysloužilá malá elektrická a elektronická zařízení (odpad malých domácích spotřebičů) za ekologický problém?

Otázka měla za cíl zjistit, zda si občané uvědomují problém vysoké produkce vysloužilých EEZ a jejích důsledků.

Tabulka 10: Kolik dotázaných považuje vysloužilá malá EEZ za ekologický problém

Odpověď	Kategorie obce [počet obyvatel]	Počet odpovědí	% z celku
Ano	< 2 000	105	53
	> 2 001 < 10 000	141	71
	> 10 001	384	70
	celkem	630	67
Ne	< 2 000	92	47
	> 2 001 < 10 000	56	29
	> 10 001	162	30
	celkem	310	33

Zdroj: ECO trend, s. r. o.

Téměř 70 % dotázaných považuje vysloužilá EEZ za ekologický problém. Jde nejspíše o výsledek aktivit KS v informování občanů. Mezi obcemi s počtem obyvatel do 2000 a většími je poměrně významný rozdíl. Za ekologický problém považuje vysloužilá malá EEZ především skupina respondentů z obcí s počtem obyvatel vyšším než 2000.

Otázka: Jakým způsobem se občané zbavují vysloužilých malých EEZ a jaké způsoby preferují

Cílem následujících otázek bylo zjištění, jakým způsobem se občané zbavují vysloužilých malých EEZ a jaký způsob by preferovali, kdyby měli na výběr.

Tabulka 11: Jakým způsobem se občané zbavují vysloužilých malých EEZ a jaký způsob preferují

Způsob zbavení se EEZ	Kategorie obce [počet obyvatel]	Skutečný způsob		Preferovaný způsob	
		Počet odpovědí	% z celku kategorie obce	Počet odpovědí	% z celku kategorie obce
Skládování doma	< 2 000	117	59	5	3
	2 001 – 10 000	85	43	1	1
	> 10 001	61	11	3	1
	celkem	263	28	9	1
Směsný komunální odpad	< 2 000	35	18	6	3
	2 001 – 10 000	40	20	1	1
	> 10 001	132	24	21	4
	celkem	207	22	28	3
Sběrný dvůr, speciální kontejner	< 2 000	12	6	155	78
	2 001 – 10 000	22	11	147	75
	> 10 001	163	30	403	74
	celkem	197	21	705	75
Prodej	< 2 000	18	9	15	8
	2 001 – 10 000	20	10	6	3
	> 10 001	84	15	7	1
	celkem	122	13	28	3
Zpět do obchodu či servisu	< 2 000	10	5	8	4
	2 001 – 10 000	27	14	26	13
	> 10 001	66	12	69	13
	celkem	103	11	103	11
Charita	< 2 000	6	3	9	5
	2 001 – 10 000	3	2	15	8
	> 10 001	38	7	42	8
	celkem	47	5	66	7

Zdroj: ECO trend, s. r. o.

Z tabulky je zřejmý velký nepoměr mezi skutečným „zbavováním se“ vysloužilých EEZ a tím co občané preferují. Tento rozdíl je patrný zejména v případě „skládování“ malých EEZ v domácnostech (využívá 28 %, preferuje 1 %) a jejich odkládáním do směsného komunálního odpadu (využívá 22 %, preferují 3 %).

Z hlediska nežádoucích způsobů zbavování se vysloužilých malých EEZ je „skládování“ v domácnostech využíváno zejména v obcích s počtem obyvatel do 2000 (celých 59 % respondentů této kategorie) a v obcích s počtem obyvatel v rozmezí 2001 – 10000 obyvatel (43 %). V obcích s počtem obyvatel vyšším než 10 001 je nejvíce zastoupen způsob zbavování se malých EEZ odkládáním do směsného komunálního odpadu.

Nejpreferovanějším způsobem zbavování se malých EEZ je sběrný dvůr nebo speciální kontejner, kde je tak zjištěna největší rezerva.

Poměrně malý je poměr dotázaných, kteří využívají a chtějí využívat ZO zajišťovaný koncovými prodejci. Jedná se přitom o nejhustší síť dostupných sběrných míst.

Návrhy opatření k zefektivnění systému ZO

Dosavadní výsledky výzkumu ukázaly, že systém ZO EEZ ještě není efektivně využit a mezi jednotlivými prvky systému jsou rezervy. Následující návrhy opatření, vyplývající z poznatků získaných nejen z dotazníkových akcí, ale v rámci celého projektu, mají za cíl tyto nalezené rezervy vyplnit. K posouzení jejich celkového efektu na systém ZO EEZ je ovšem třeba provést podrobnější šetření.

Tabulka 12: Návrhy opatření k zefektivnění systému ZO EEZ

Návrh opatření: Posouzení možnosti efektivního využití kontejnerového sběru malých EEZ z domácností.
Dotčené subjekty: Obce.
Zdroj návrhu opatření: Vysoký podíl respondentů výzkumu, kteří chtějí využívat kontejnerový systém ZO EEZ.
Odůvodnění: Z výsledků průzkumu vyplývá, že nejvíce preferovanou formou zbavování se malých vysloužilých EEZ z domácností je kontejnerový sběr nebo využití sběrného dvoru. Kontejnerový sběr se zatím poměrně intenzivně rozšiřuje na dobrovolné bázi, ale jeho zajištění závisí na ochotě a aktivitě představitelů obcí a podle zpráv od provozovatelů KS je jeho zajištění ekonomicky neefektivní. Vzhledem k potenciálu tohoto nástroje se ovšem naskytá otázka řešení jeho efektivního využití. K tomu by mohlo dojít ve spolupráci s obcemi, které by zajišťovaly provoz takových kontejnerů. Shromažďování vysloužilých malých EEZ z kontejnerů by bylo zajišťováno prostřednictvím zástupce obce nebo společnosti zajišťující pro obec služby v odpadovém hospodářství a KS by byly předávány společně s jiným způsobem odebranými EEZ (např. přímým odevzdáním do sběrného dvoru nebo mobilním svozem). Zajištění kontejnerového sběru malých EEZ na vhodných místech na poměrný počet obyvatel by nejspíše přispělo k úspěšnému řešení jednoho z hlavních problémů systému ZO EEZ – zamezení toku těchto EEZ do komunálního odpadu.
Rizika: Nepřesné zjištění ekoefektivity nástroje vyjádřené v Kč/kg. Další rizika spočívají stejně jako v současnosti v nekázní občanů, kdy do sběrných nádob odkládají nepatřičné předměty a zároveň jsou nádoby předmětem zájmu osob, které odložená EEZ zcizují a způsobují tak škody ekonomické i environmentální.
Řešení rizik: Provedení kvalifikovaného výzkumu možností efektivního využití nástroje. Dostatečné zabezpečení sběrných nádob proti nežádoucímu otevření. Umístění nádob na vhodná místa, která jsou např. v nočních hodinách nepřístupná, nebo jsou naopak pod stálým dozorem (např. obchodní řetězce).
Návrh opatření: Zvýšení odpovědnosti obcí na zajištění ZO EEZ a informovanosti.
Dotčené subjekty: Obce, KS.
Zdroj návrhu opatření: Výsledky dotazníkového průzkumu (zapojení obcí do KS) a hodnocení objemu OEEZ.
Odůvodnění: Zajištění ZO vysloužilých EEZ pro občany je předpokladem splnění ustanovení zákona o odpadech (mj. předcházení vzniku nebo přednostní využití odpadů). Zapojení do KS je pro většinu obcí nejefektivnějším způsobem zajištění ZO EEZ pro občany a EEZ, který vzniká na jejich území. Zvýšení odpovědnosti obcí na zajištění ZO EEZ, např. jejich povinným zapojením do KS, by pravděpodobně přispělo k ukončení nevhodného nakládání s vysloužilými EEZ ze strany obcí, které je stále předávají oprávněným osobám jako odpad.
Rizika: Nedůsledné plnění smluvních povinností KS v prostředí, kdy jsou obce na uzavření smluv s KS závislé.
Řešení rizik: Zajištění ZO všech skupin vysloužilých EEZ prostřednictvím smluv s KS by muselo být řešeno při současném stanovení minimálních požadavků na služby KS poskytovaných obcím – např. minimální počet mobilních svozů v roce apod. a subjektem, který by dodržování takových ustanovení kontroloval.

Návrh opatření: Zvýšení transparentnosti a zjednodušení systému ZO EEZ.
Dotčené subjekty: MŽP, KS.
Zdroj návrhu opatření: Jednání se zástupci KS, zjištění nemožnosti rozdělování EEZ na nová a historická v praxi, kritika složitosti a nepřehlednosti systému ZO ze strany zástupců obcí a státní správy (výsledky seminářů v rámci projektu).
Odůvodnění: Současný systém nakládání s historickými EEZ se nejvíce jako dostatečně transparentní. Jednotlivé KS často zajišťují nakládání s historickými EEZ, především v hlavních skupinách (1, 2, 3, 4), za které ovšem obdrží finanční prostředky jiné KS. V praxi je rozdělování vysloužilých EEZ na nová a historická nereálné. Tento nedostatek systému fungování KS je také příčinou sporů mezi KS a jejich rozdělení na dvě „nepřátelské“ skupiny. Řešením, které by bylo v souladu s předpoklady pro využití možností volného trhu, je umožnit všem KS zajišťování a financování systému ZO nových i historických vysloužilých EEZ. Jako problematické se v praxi jeví i rozdělení EEZ na pocházející z domácností nebo elektroodpad od právnických osob a osob oprávněných k podnikání, svým charakterem a množstvím jim podobný a elektroodpad. Je účelné tyto pojmy vymezit a konkrétně definovat elektroodpad od právnických osob a osob oprávněných k podnikání.
Rizika: Další zvýšení nepřehlednosti systému financování nakládání s vysloužilými EEZ.
Řešení rizik: Stanovení transparentních, jednoduchých a všeobecně platných pravidel pro financování činností KS v závislosti na jejich konkrétních výsledcích.
Návrh opatření: Vyčlenění problematiky ZO z legislativy odpadového hospodářství.
Dotčené subjekty: ČR, MŽP
Zdroj návrhu opatření: Návrhy ze strany zástupců státní správy (semináře v rámci projektu).
Odůvodnění: S požadavky na vyčlenění problematiky ZO z legislativy odpadového hospodářství se řešitelé projektu setkali v jeho průběhu několikrát, a to především ze strany zástupců krajských úřadů. Oddělení vybraných výrobků od odpadů v rámci legislativy by přispělo k výraznějšímu povědomí o rozdílu mezi těmito komoditami ze strany spotřebitelů i obcí a ke zvýšení přehlednosti legislativy odpadového hospodářství i ZO. Realizace opatření je vhodná v období přípravy nového zákona o odpadech a s vysokou pravděpodobností by přispěla i ke zpřehlednění dotčených právních předpisů.
Rizika: Problémy související s výraznými změnami legislativy.
Řešení rizik: Minimalizace systémových změn, maximální přehlednost předpisů. Dostatečná osvěta vůči prvkům systému.
Návrh opatření: Zálohování EEZ.
Dotčené subjekty: MŽP, KS, obce.
Zdroj návrhu opatření: Návrh ze strany účastníků semináře v rámci projektu.
Odůvodnění: V případě vyplácení motivujících finančních odměn osobám odevzdávajícím vysloužilá malá EEZ by byl vyřešen problém s jejich odkládáním na černé skládky nebo do směsného komunálního odpadu. Příjemce by zároveň kontroloval a posuzoval kompletnost a stav takového EEZ, na kterém by záležela výše odměny. To by motivovalo odevzdávající osoby k zajištění šetrného nakládání s malými EEZ. V zálohování by mohl plynule přejít poplatek za historická EEZ, který bude zrušen po vytvoření potřebné finanční rezervy.
Rizika: Rizikem by byly především změny v systému a výši financování ZO. Zároveň by bylo třeba určit subjekty, které by takový ZO s vyplácením odměny prováděly. Lze zároveň předpokládat, že ostatní místa ZO by pozbyla na významu a tím by došlo k znehodnocení již vybudované sítě sběrných míst a zmaření nemalých investic Další rizika lze očekávat v možnostech vstupu malých EEZ z oblastí bez zavedeného systému zálohování.
Řešení rizik: Financování takového způsobu ZO by bylo řešitelné zvýšením spotřebitelských poplatků, které by teoreticky fungovaly jako zálohy. V případě řádného odevzdání vysloužilého EEZ by spotřebitel dostal část vynaložených prostředků (sníženou o prostředky nutné k dalšímu nakládání s vysloužilým EEZ) zpět. Systém zálohování zajistit proti vstupu malých EEZ z oblastí, bez zavedeného systému zálohování – např. vydáváním záloh na základě dokladů s vyplněným ev. č. (zaručních listů apod.).

Závěry

Systém ZO vysloužilých EEZ je účinným nástrojem pro řízení nakládání s touto komoditou a od svého zavedení se jeho účinnost zvyšuje. Rezervy systému lze nacházet především u menších obcích, jejichž poměrně významná část dosud nedostatečně využívá možnosti bezplatného zajištění sběru a svozu vysloužilých EEZ, v horším případě nakládá s vysloužilými EEZ jako s odpadem. Jako ne zcela dostatečná se jeví i aktivita obcí v informování občanů. Naprostá většina obcí zapojená do ZO EEZ prostřednictvím KS je s jejich činnostmi spokojená.

Většina občanů považuje vysloužilá EEZ za ekologický problém a má zájem na jeho řešení. V povědomí občanů o nástroji ZO EEZ jsou rezervy, které je vhodné nadále doplňovat. K odkládání malých vysloužilých EEZ z domácností preferují občané systém specializovaných kontejnerů, jehož provozování prostřednictvím KS je však neefektivní. Mezi občany nadále převládá způsob „zbavování se“ malých vysloužilých EEZ nevhodnou formou – vhazováním do SKO nebo skladování v domácnosti.

Z dosavadních výsledků projektu vyplývá, že je účelné další zvyšování povědomí obcí i občanů o možnostech a pravidlech systému ZO EEZ.

Seznam zkratk

EEZ	Elektrická a elektronická zařízení
EU	Evropská unie
KS	Kolektivní systém
MŽP	Ministerstvo životního prostředí
OEEZ	Odpadní elektrická a elektronická zařízení
SKO	Směsný komunální odpad
VÚV TGM (CeHO)	Výzkumný ústav vodohospodářský T.G.Masaryka, v. v. i. – Centrum pro hospodaření s odpady
WEEE	Waste from Electrical and Electronic Equipment
ZO	Zpětný odběr

Poděkování

Tento článek je výstupem projektu vědy a výzkumu (VaV) SPII 2f1/42/07 „Občan jako základní prvek systému zpětného odběru EEZ“, podpořeného Ministerstvem životního prostředí.

Literatura

1. Widmer R., Oswald-Krapf H., Sinha-Khetriwal D., Schnellmann M., Böni H.: *Environmental Impact Assessment Review* 25. 2005. 436.
2. Hagelüken CH. – van Kerckhoven T.: *Proceeding of the 2nd International Conference ECO – X: Improving resource recovery from electronic scrap recycling – a holistic approach*. Str. 95 – 104. Vienna 2007.
3. Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2002/96/ES z 27. ledna 2003 o odpadních elektrických a elektronických zařízeních (OEEZ) (2002/96/ES) DIRECTIVE 2002/96/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE)
4. Zákon č. 185/2001. Sb., o odpadech a o změně některých zákonů, v platném znění Sbírka zákonů ČR 2001, částka 71.
5. www.mesta.obce.cz, staženo 12. 6. 2008
6. *databáze ISOH*, Centrum pro hospodaření s odpady, VÚV TGM, staženo 17. 3. 2009
7. Roční zprávy kolektivních systémů za rok 2006, 2007 a 2008:

- ASEKOL, s. r. o.: *Výroční zpráva 2006*. ASEKOL, Praha 2007.; *Výroční zpráva 2007*, ASEKOL, Praha 2008. ; *Výroční zpráva 2008*, ASEKOL, Praha 2009.
- EKOLAMP, s. r. o.: *Výroční zpráva 2006*. EKOLAMP, Praha 2007.; *Výroční zpráva 2007*, EKOLAMP, Praha 2008. ; *Výroční zpráva 2008*, EKOLAMP, Praha 2009.
- ELEKTROWIN, a. s.: *Výroční zpráva 2006*. ELEKTROWIN, Praha 2007.; *Výroční zpráva 2007*, ELEKTROWIN, Praha 2008.; *Výroční zpráva 2008*, ELEKTROWIN, Praha 2009.
- OFO – recycling, s. r. o.: *Výroční zpráva 2006*. OFO – recycling, Ostrava 2007.; *Výroční zpráva 2007*, OFO – recycling, Ostrava 2008.
- REMA Systém, a. s.: *Výroční zpráva 2006*, REMA Systém, Praha 2007.; *Výroční zpráva 2007*, REMA Systém, Praha 2008.; *Výroční zpráva 2008*, REMA Systém, Praha 2009.
- RETELA, s. r. o.: *Výroční zpráva 2006*, RETELA, Praha 2007.; *Výroční zpráva 2007*, RETELA, Praha 2008.; *Výroční zpráva 2008*, RETELA, Praha 2009.

The actual state of take-back system elements for *Waste Electrical and Electronic Equipment* collecting

Luboš Nobilis¹, Marek Záveský¹ and Miloš Polák²

ECO trend, s. r. o.¹, e-mail: prague@ecotrend.cz,

REMA Systém, a. s.², e-mail: mpolak@remasystem.cz

Summary

The goal of this study is to concept proceedings for domestic WEEE take-back system effectiveness increasing. The basic step to this objective accomplishment is the identification of system elements and their interactions analysis and problem points finding. The study evaluates the take-back system effectiveness and its development since its implementation in 2005. The registered data and separate economic, legislative and educational supporting utilities were used for this analysing. The questionnaires recognition was used for municipality representative and citizens opinions and experiences ascertaining. The total 2 652 municipalities and 940 citizens of the Czech Republic were the participants of this questionnaires recognition.

Keywords: *electrical and electronic equipment; waste electrical and electronic equipment; take-back system; take-back collective system*

Vyhodnocení hmotnostního zastoupení elektronických součástek v deskách plošných spojů

Hana Charvátová^a, Dagmar Janáčková^a, Karel Kolomazník^a, Miloslav Fialka^b, Pavel Mokrejš^c

^aUniverzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta aplikované informatiky, Ústav automatizace a řídicí techniky, Nad Stráněmi 4511, 760 05 Zlín, e-mail: charvatova@fai.utb.cz

^bUniverzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta aplikované informatiky, Ústav matematiky, Nad Stráněmi 4511, 760 05 Zlín, e-mail: fialka@fai.utb.cz

^cUniverzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů, Mostní 5139, 760 01 Zlín, e-mail: mokrejs@ft.utb.cz

Souhrn

Příspěvek je zaměřen na problematiku recyklace desek plošných spojů. Materiálové složení desek plošných spojů je velmi různorodé. Mohou obsahovat nejen řadu drahých a užitečných materiálů ale také materiály, které mohou být potencionálním rizikem pro lidské zdraví, jestliže jsou ukládány na skládkách komunálního odpadu. Proto se v současné době zabýváme nalezením vhodné metody recyklace desek plošných spojů s ohledem na ochranu životního prostředí a ekonomické zhodnocení. Optimální postup recyklace závisí především na materiálovém složení příslušné desky plošných spojů. V tomto příspěvku jsme se zaměřili na stanovení hmotnostních podílů elektronických součástek osazených na vybraných typech desek plošných spojů demontovaných z elektronických zařízení používaných v 80. letech 20. století. U testovaných typů desek plošných spojů byla prokázána vysoká heterogenita materiálového složení a byly určeny součástky s největším hmotnostním zastoupením. Dále byla potvrzena nejen nutnost, ale i ekonomická výhodnost recyklace kovů a dalších materiálů z recyklovaných desek plošných spojů v porovnání s jejich získáváním z nových zdrojů. Výsledky testů navíc bezprostředně přispějí k nalezení vhodného technologického postupu recyklace desek plošných spojů.

Klíčová slova: elektroodpad, desky plošných spojů, hmotnostní analýza, elektronické součástky

Úvod

V důsledku neustále se zvyšující výroby a spotřeby elektrických a elektronických zařízení dochází v současnosti k prudkému celosvětovému nárůstu odpadů z těchto zařízení¹⁻². Elektronický odpad představuje nejrychleji rostoucí druh odpadu. Jen v domácnostech zemí Evropské unie je ročně vyprodukováno asi 8 miliónů tun elektronického odpadu. Navíc jeho množství zaznamenává roční nárůst 3 – 5 %. Předpokládá se, že v průběhu následujících deseti let vzroste roční produkce elektronického odpadu na 14 miliónů tun. Podstatnou část odpadu z elektrických a elektronických zařízení tvoří desky plošných spojů (dále DPS), které jsou základní složkou montážní technologie všech elektronických celků. Složení DPS je nehomogenní. DPS jsou tvořeny plastovými dílci pokrytými jednou či více vrstvami kovu s připájenými součástkami. Materiálové složení DPS tvoří především kovy, plasty, keramika. Všechny tyto materiály se vyskytují jak v samotné DPS, tak také v součástkách, kterými jsou osazeny. Hmotnostní podíly jednotlivých materiálů závisí

především na typu DPS. Podle studie ³ je typické zastoupení chemických prvků v DPS následující:

Tabulka 1: Typické složení DPS³

Prvek	Ag	Al	As	Au	S	Ba	Be	Bi	Br	C	Cd
Obsah (g/t)	3300	47	>0,10	80	1	200	1,1	1,7	5,4	96	0,15
Prvek	Cl	Cr	Cu	F	Fe	Ga	Mn	Mo	Ni	Zn	Sb
Obsah (g/t)	17,4	0,5	268	0,94	53	35	4,7	0,03	4,7	15	0,6
Prvek	Se	Sn	Te	Ti	Sc	I	Hg	Zr	Sr		
Obsah (g/t)	41	10	1	34	55	200	1	30	10		

Nebezpečnost odpadů z DPS spočívá především v možnosti přeměny některých kovů na karcinogenní sloučeniny, jestliže jsou DPS uloženy ve skládkách komunálního odpadu⁴⁻⁶. Proto se v současné době hledají vhodné metody recyklace a možnosti opětovného využití materiálu z DPS⁸⁻¹².

Součástí výzkumného záměru našeho pracoviště je řešení problematiky termické separace kovu a plastu v průběhu recyklace dvou a vícevrstevných DPS¹³ s cílem nalezení ekologicky i ekonomicky výhodného technologického postupu. Separovanou směs plastů chceme následně použít pro výrobu tepelně-izolačních a antihlukových panelů s použitím speciálního adheziva. Pro navržení vhodného postupu recyklace je nezbytné znát složení DPS.

Proto jsme se v tomto příspěvku se zaměřili na analýzu zastoupení separovaných součástek v DPS. Za tímto účelem jsme provedli rozbor hmotnostních podílů jednotlivých součástek vybraných typů DPS. Výsledky rozboru uvádíme v následující části tohoto příspěvku.

Experimentální část

Testované vzorky

Testovanými vzorky byly součástky vybraných DPS elektronických zařízení vyrobených v 80. letech 20. století, které ukončily svou životnost a jejichž zpracování je v současné době aktuální. Testované vzorky se navzájem lišily svými rozměry, hmotností a dalšími vlastnostmi v závislosti na druhu zařízení, z něhož byly odstraněny. Proto byly rozděleny podle jejich použití do čtyř následujících souborů:

- CRT monitory a televizní přijímače,
- PC komponenty,
- analogové obvody,
- napájecí obvody.

V souboru CRT monitorů a televizních přijímačů byly testovány základní desky, rozkladové, synchronizační, vysokonapěťové a pomocné obvody televizorů a monitorů. V souboru PC komponent byly testovány základní desky, karty a řadiče. V souboru analogových obvodů karty a obvody laboratorních přístrojů. V souboru napájecích obvodů byly zkoumány pulzní zdroje počítačů, zdroje referenčního napětí, desky stabilizátorů napětí, stejnosměrné napájecí obvody, vstupní části síťového zdroje monitoru a část napájecích obvodů.

Pracovní postup

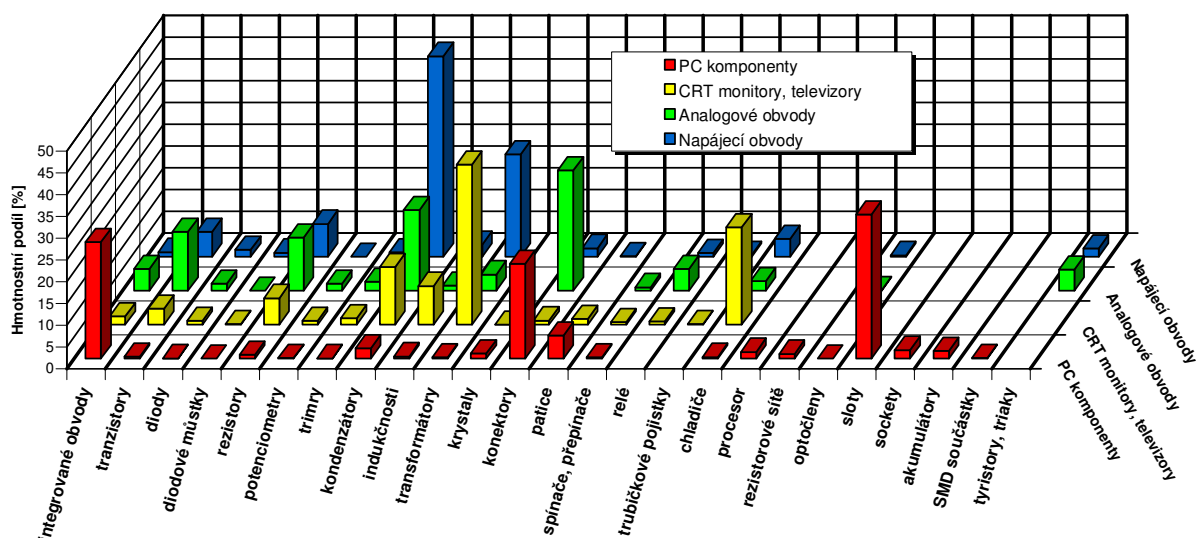
DPS demontované z vybraných elektronických zařízení byly nejprve roztrženy podle jejich použití do výše uvedených souborů. Poté byly postupně ze všech DPS daného souboru mechanicky odstraněny elektronické součástky, jimiž byly osazeny. Odstraněné součástky byly roztrženy podle funkce na integrované obvody, diody, tranzistory atd. a za laboratorních podmínek byla na laboratorních vahách stanovena celková hmotnost součástek stejného typu ve všech DPS testovaného souboru. Některé součástky stejného

typu se lišily hmotností v závislosti na druhu DPS, ze které byly demontovány. Pro další vyhodnocení byla proto vypočtena průměrná hmotnost jednoho kusu každého typu součástek.

Ze známého celkového počtu a typu součástek osazených na každém z testovaných souboru DPS bylo provedeno statistické vyhodnocení hmotnostního zastoupení dané součástky v příslušném souboru DPS.

Výsledky a diskuse

Testováním bylo zjištěno, že osazení testovaných souborů DPS je různorodé a že hmotnostní podíly jednotlivých typů součástek jsou u daných souborů DPS rovněž rozdílné. Hmotnostní zastoupení separovaných součástek ve všech testovaných souborech je uvedeno na **obrázku 1**.



Obrázek 1: Zastoupení jednotlivých typů separovaných součástek ve všech testovaných souborech

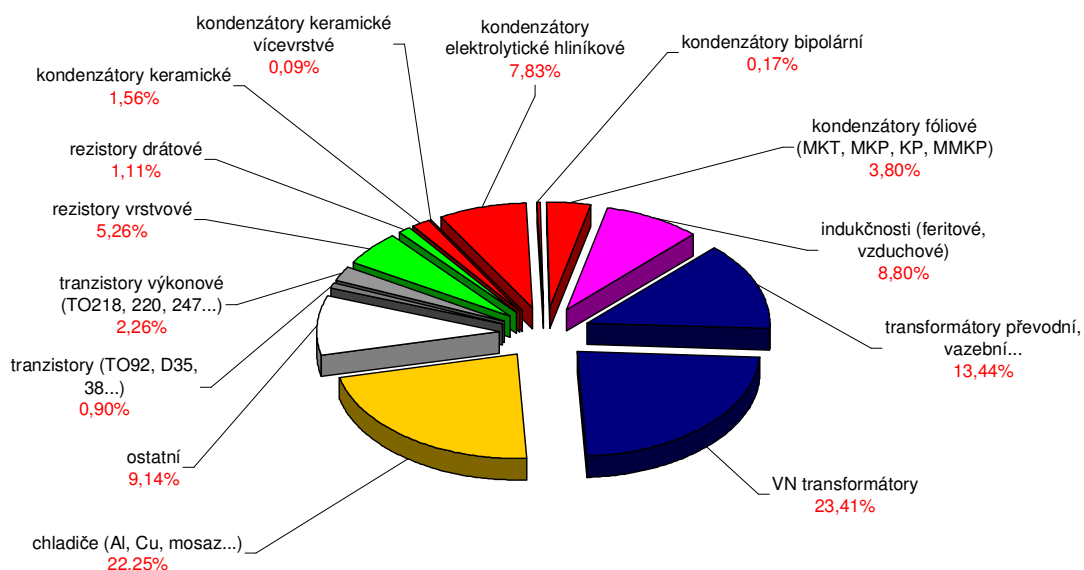
Některé typy součástek, jako jsou kondenzátory, transformátory, konektory, integrované obvody apod., se vyskytovaly ve všech testovaných souborech, zatímco výskyt jiných součástek, jako jsou např. sloty, akumulátory, optočleny atd., byl vázán pouze na vybraný testovaný soubor. Z **obrázku 1** navíc vyplývá, že složení součástek DPS souboru PC komponent se nejvíce odlišuje od ostatních souborů. Podrobnou analýzou jednotlivých souborů DPS jsme dospěli k následujícím výsledkům.

CRT monitory a televizní přijímače

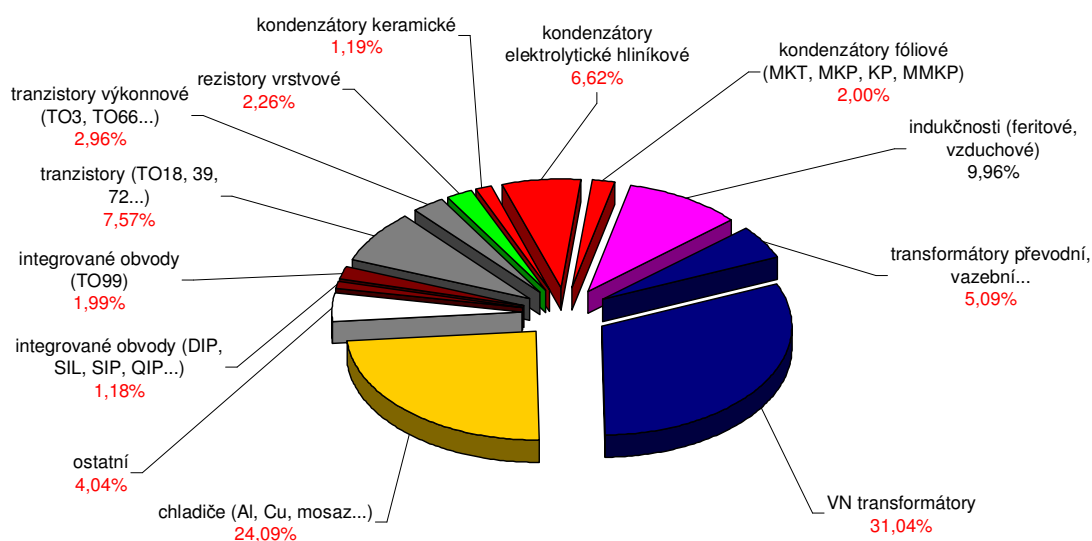
Funkce CRT (Catode ray tube) monitoru a klasického televizního přijímače je založena na stejném principu, a proto jsme při vyhodnocení zastoupení součástek DPS tohoto souboru předpokládali, že hmotnostní zastoupení součástek v DPS CRT monitorů bude obdobné jako zastoupení v DPS televizních přijímačů. Z následujících **obrázků 2 a 3**, které zachycují zastoupení separovaných součástek jak v DPS CRT monitorů (**obrázek 2**), tak v DPS televizních přijímačů (**obrázek 3**), je zřejmé, že se náš předpoklad potvrdil.

Z výsledků rozboru vyplynulo, že největší hmotnostní zastoupení u obou typů DPS představovaly transformátory, mezi nimiž převládaly transformátory vysokého napětí (VN transformátory) představující u DPS CRT monitorů 23,4 % osazení a u DPS televizních přijímačů 31 % hmotnosti osazení. Více než 20 hm. % osazení DPS daného souboru představovaly chladiče obsahující mosaz, hliník, měď a další kovy. Třetí významnou složkou DPS CRT monitorů a televizních přijímačů byly kondenzátory představující 13,5 hm. % osazení u CRT monitorů a 9,8 hm. % osazení u DPS televizních přijímačů. Kolem 9 % hmotnosti tvořily v testovaných DPS CRT monitorů a televizních přijímačů feritové

a vzduchové indukčnosti. Více než 10 hm. % představovaly u testovaných DPS televizních přijímačů tranzistory, které byly zastoupeny u DPS CRT monitorů v menší míře (cca 3,2 hm. %). Zastoupení ostatních součástek, jako jsou rezistory, diody, trimry apod., bylo v daném souboru nízké.



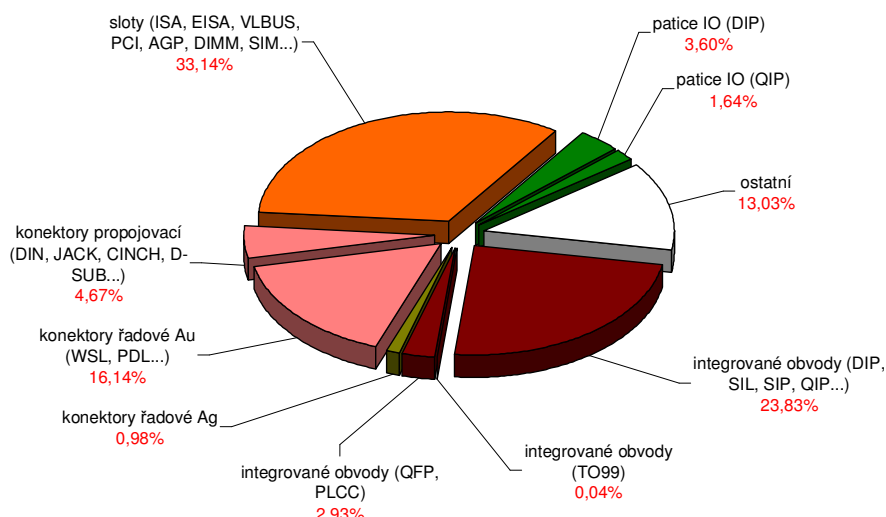
Obrázek 2: Hmotnostní podíly jednotlivých typů součástek v DPS CRT monitorů



Obrázek 3: Hmotnostní podíly jednotlivých typů součástek v DPS televizních přijímačů

PC komponenty

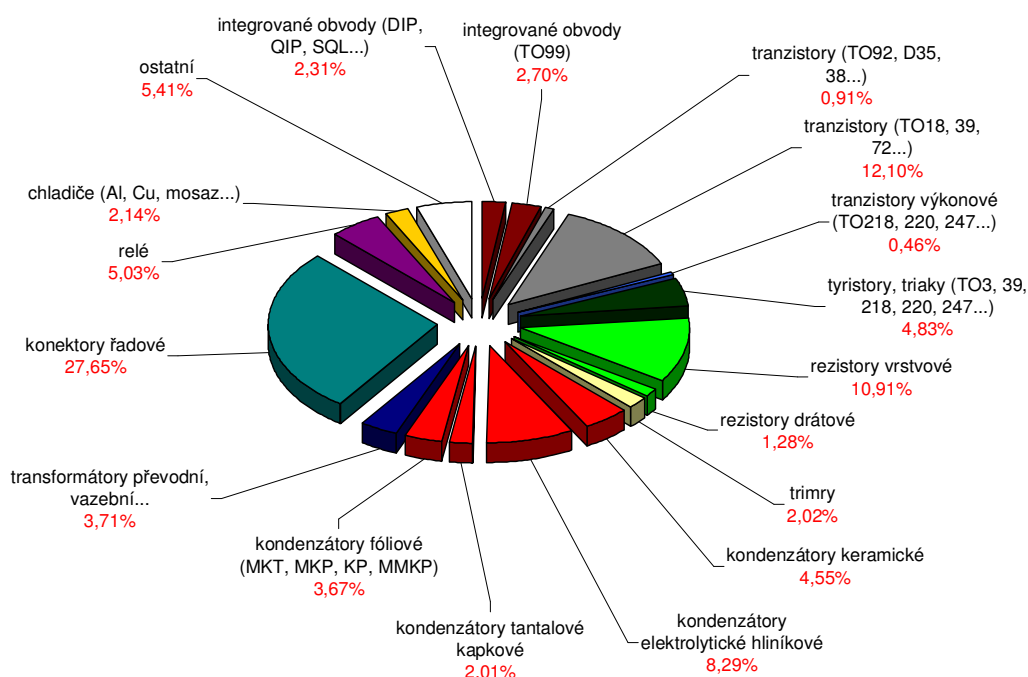
Výsledky analýzy jsou graficky zpracovány na **obrázku 4**. Bylo zjištěno, že v testovaných DPS počítačových komponent tvoří největší hmotnostní zastoupení osazených součástek různé typy slotů (33 %). Téměř 27 hm. % osazení představovaly integrované obvody. Více než 25 hm. % osazení DPS PC komponent připadalo na konektory, mezi nimiž převažovaly řadové zclacené konektory. Zastoupení zbylých součástek, jako jsou patice IO, chladiče, tranzistory, rezistory apod., bylo v daném souboru nízké.



Obrázek 4: Hmotnostní podíly jednotlivých typů součástek v DPS PC komponent

Analogové obvody

V souboru analogových obvodů (**obrázek 5**) představují největší hmotnostní zastoupení řadové konektory (27,7 %). Nezanedbatelnou část součástek DPS analogových obvodů tvořily také kondenzátory (18,5 %), z nichž největší hmotnostní zastoupení představovaly elektrolytické hliníkové kondenzátory. 13,5 hm. % osazení DPS analogových obvodů tvořily tranzistory. 12,2 hm. % osazení DPS analogových obvodů představovaly rezistory. Největší hmotnostní zastoupení představovaly rezistory vrstvé. Ostatní součástky představovaly v daném souboru nízký hmotnostní podíl.

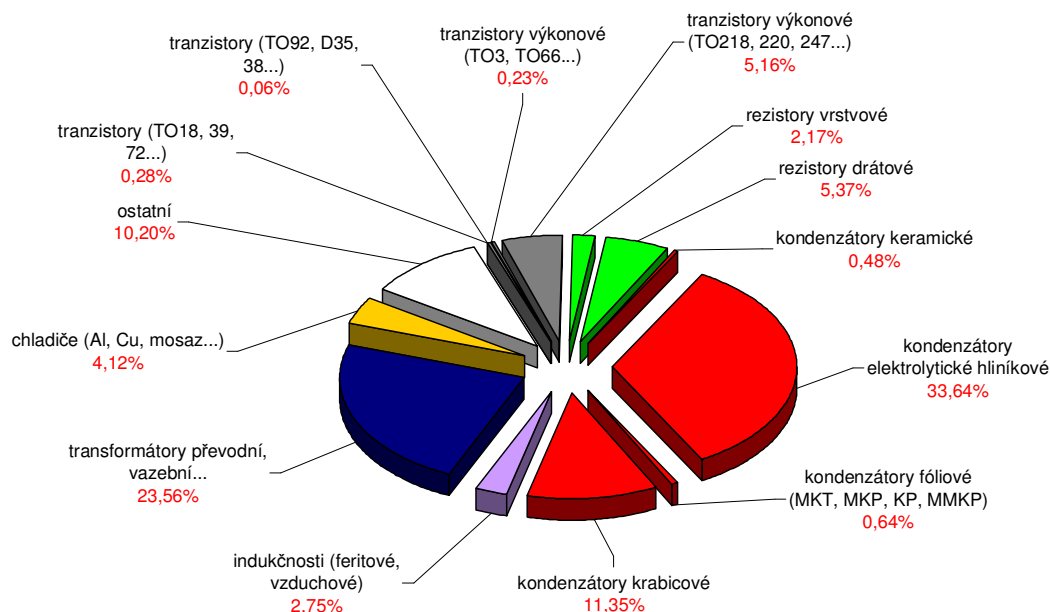


Obrázek 5: Hmotnostní podíly jednotlivých typů součástek v DPS analogových obvodech

Napájecí obvody

Zastoupení jednotlivých typů osazení v DPS napájecích obvodech je uvedeno na **obrázku 6**. Největší hmotnostní podíl osazení toho souboru představovaly kondenzátory (46,1 %), z nichž převládaly elektrolytické hliníkové kondenzátory tvořící 33,6 % součástek DPS

napájecích obvodů. Druhou nejvýznamnější součástkou DPS napájecích obvodů byly vazební a převodní transformátory, které tvořily 23,6 % hmotnosti osazení. Hmotnostní podíly zbylých součástek daného souboru byly nižší než 8 %.



Obrázek 6: Hmotnostní podíly jednotlivých typů součástek v DPS napájecích obvodů

Ačkoliv složení a hmotnostní podíly jednotlivých součástek v souborech DPS závisí na typu (tj. na použití) příslušné DPS, lze konstatovat, že mezi jednotlivými soubory je možné najít několik společných rysů. Kondenzátory a transformátory se vyskytovaly ve všech analyzovaných souborech DPS. V souboru DPS počítačových komponent a analogových obvodů se navíc vyskytovaly ve velké míře konektory. Součástky tvořící významný hmotnostní podíl osazení DPS jsou zdrojem kovů a dalších materiálů jako jsou plasty, keramika apod. Hmotnostní zastoupení uvedených typů elektronických součástek v testovaných DPS je poměrně vysoké, a proto je nejen nutné ale i výhodné zabývat se problematikou recyklace DPS.

Závěr

V práci bylo provedeno analytické vyhodnocení zastoupení separovaných součástek v DPS CRT monitorů a televizních přijímačů, PC komponent, analogových obvodů a integrovaných obvodů. Výsledky stanovení lze použít pro navržení vhodného technologického postupu recyklace DPS s ohledem na ekonomické zhodnocení. Součástky představující vysoký hmotnostní podíl osazení DPS jsou významným zdrojem surovin, především kovů, plastů a keramiky.

Poděkování

Tato práce byla podporována Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky výzkumným záměrem MSM 7088352102 Modelování a řízení zpracovatelských procesů přírodních a syntetických polymerů.

Literatura

1. Evropská Unie. Dostupné z: < <http://www.kurzy.cz/> > , staženo 12. 2. 2009.
2. Widmer, R., Oswald-Krapf, H., Schnellmann, D., Boni, H. Global perspectives on e-waste. *Environ. Impact Assess. Rev.* 25, 436 – 458, (2005).
3. UNU-VIE, 2009. Great Potential to Improve Collection, *Recycling of Europe's Electronic Waste United Nations University Report*. Dostupné z: <http://www.vie.unu.edu>, staženo 11. 4. 2009.
4. He W., et al.: WEEE recovery strategies and the WEEE treatment status in China. *J. Hazard. Mater.* 3, 136, 502 – 512 (2006).
5. Xiang D., et al.: Printed circuit board recycling process and its environmental impact assessment. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 34, 1030 – 1036 (2007).
6. Parsons D.: Printed circuit board recycling in Australia. 5th *Australian Conference on Life Cycle Assessment*, Melbourne, Australia, 22. – 24. 12. 2006.
7. <http://www.cir.cz/prirucky-k-oeez>, staženo 12. března 2009.
8. Hall W. J., Williams P. T.: Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards. *Resources, Conservation & Recycling*, 51, 691 – 709 (2007).
9. Tohka A., Lehto H.: Mechanical and Thermal Recycling of Waste from Electric and Electrical Equipment. Dostupné z: <http://eny.hut.fi/library/publications/tkk-eny/TKK-ENY-25.pdf>, staženo 17. 12. 2009.
10. Mou P., Wa L., Xiang D., Gao J., Duan G. *IEEE Conference Record, International Symposium on Electronic and the Environment* (IEEE Computer Society Washington, DC, USA, ed.), 2004, USA, str. 237 – 242.
11. Goosey M., Kellner R.: Recycling technologies for the treatment of end of life printed circuit boards (PCBs). *Circuit World*, 29, 33 – 37 (2003).
12. Wen X., Duan C., Jiao H., Zhao Y., Zhou X., Song S. *Proceedings of IEEE International Symposium on Electronics and the Environment*, 16. – 19. 5. 2005, str. 121 –128.
13. Janáčková D., Charvátová H., Šuba O., Kolomazník K., Vašek V. *Proceedings of 10th International Carpathian control conference* (Kot K., ed.), str. 487 – 490, Zakopané, Polsko, 2009.

Evaluation of electronic components weight ratios in printed circuit boards

Hana Charvátová^a, Dagmar Janáčková^a, Karel Klomazník^a, Miloslav Fialka^b, Pavel Mokrejš^c

^aTomas Bata University in Zlín, Faculty of Applied Informatics, Department of Automation and Control Engineering, Nad Stráněmi 4511, 760 05 Zlín, e-mail: charvatova@fai.utb.cz

^bTomas Bata University in Zlín, Faculty of Applied Informatics, Department of Mathematics, Nad Stráněmi 4511, 760 05 Zlín, e-mail: fialka@fai.utb.cz

^cTomas Bata University in Zlín, Faculty of Technology, Department of Polymer Engineering, Mostní 5139, 760 01 Zlín, e-mail: mokrejs@ft.utb.cz

Summary

The paper is focused on the printed circuit boards recycling problems. Their material composition is highly heterogeneous. They can contain not only many precious and useful materials but also materials which can be potential risk for human health, when the printed circuit boards are disposed on the communal waste dumps. Therefore we deal with finding of an appropriate method of the printed circuit boards recycling with respect to environment protection and economic evaluation at present. The optimal recycling procedure application depends mainly on material composition of the specific printed circuit board. In this paper we focused on determination of weight ratios of the electronic components moulded on selected kinds of printed circuit boards which were demounted from electronic equipments used in eighties years of the twentieth century. The obtained results proved a high heterogeneousness of the printed circuit boards composition. The components with the highest weight ratios were determined. It was also confirmed not only necessity but also economic efficiency of metal and other materials recycling in comparison to their obtaining from the new sources.

Keywords: Printed circuit boards waste, mass analysis, electronic components

Reduktivní degradace halogenovaných aromatických sloučenin redukcí Raneyovou slitinou hliníku s niklem

Tomáš Weidlich, Anna Krejčová, Michaela Maturová

Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice
e-mail: tomas.weidlich@upce.cz

Souhrn

Bylo ověřeno použití práškové Raneyovy slitiny hliníku s niklem pro reductivní odbourávání aromatických halogenderivátů v alkalicím vodném roztoku za laboratorní teploty. Prokázali jsme, že dehalogenace aromatických halogenovaných sloučenin je velmi účinná i u ve vodě málo rozpustných sloučenin jako je o-dichlorbenzen. Nikl vzniklý při redukci lze snadno oddělit sedimentací, ze vznikajících odpadních vod lze hliník i stopy niklu odstranit neutralizací a následnou filtrací.

Klíčová slova: AOX, dehalogenace, chloranilin, dichlorbenzen, tribromfenol, NMR spektroskopie

Úvod

Halogenované aromatické sloučeniny (Ar-X, např. chlorované benzeny, halogenované fenoly, aniliny, organické kyseliny a jejich deriváty) jsou běžně používány v chemickém průmyslu. Pro svou nízkou cenu, zajímavé fyzikální, chemické a biologické vlastnosti jsou využívány jako rozpouštědla (např. o-dichlorbenzen), biocidní přípravky (halogenované fenoly, např. Triclosan) a jako intermediáty pro výrobu pesticidů a léčiv (4-chloranilin). Z hlediska ekologických dopadů použití Ar-X je nežádoucí vlastností jejich vysoká stabilita¹. V životním prostředí navíc vlivem oxidačních, často fotochemicky (slunečním zářením) iniciovaných reakcí, může docházet k přeměně původních Ar-X na složitější (a hůře odbouratelné)² a často i toxičtější sloučeniny, jako jsou halogenované dioxiny a furany (PCDD/F)³.

Nejběžnějšími metodami odstraňování Ar-X jsou oxidační procesy (např. spalování⁴, metody chemické oxidace⁵), substituční reakce (hydrolyzy, solvolýzy) a redukce⁵⁻⁷. Výhodou redukčních postupů⁵ je jejich schopnost za relativně mírných podmínek substituovat halogeny vázané na aromatickém jádře Ar-X za atomy vodíku. Během takové reductivní dehalogenace vznikají obvykle lépe biologicky odbouratelné deriváty⁸. Řada redukčních postupů je založena na hydrogenaci působením vodíku s použitím hydrogenačních katalyzátorů (palladium na aktivním uhlí, nikl)⁹, vyžadují ale obvykle speciální zařízení umožňující práci za zvýšeného tlaku.

Redukční postupy využívající redukci kovy, např. železem (ZVI), byly s úspěchem aplikovány na dehalogenaci alifatických halogenderivátů¹⁰, ale je ověřeno, že dehalogenace Ar-X se ZVI je velmi pomalá¹¹. Jednou z možností, jak lze zvýšit reaktivitu železa jako redukčního činidla, je použít jej ve formě nanočástic¹², druhou možností je použití bimetalických slitin s obsahem niklu nebo platinových kovů¹³⁻¹⁵. Tyto slitiny, pokud jsou komerčně dostupné, jsou však velmi drahé.

Využití Raneyovy slitiny hliník-nikl (Al-Ni) pro redukce organických látek bylo popsáno v časopise Chemical Review¹⁶, ale aplikace Al-Ni pro dehalogenace bylo publikováno pouze v několika pracích¹⁷⁻²⁰. Pro dehalogenaci polychlorovaných bifenyly byl publikován postup založený na dehalogenaci v prostředí terc-butylalkoholu pomocí in-situ připravených nanočástic Al-Ni vznikajících redukcí směsi hliníkových a nikelnatých solí pomocí hydridu

sodného¹⁷. Dehalogenaci některých aromatických halogenderivátů s pomocí Al-Ni slitiny publikovali Lunn a Sansone¹⁸. Její použití bylo laboratorně ověřováno pro dehalogenace tetrabromobisfenolu A (retardantu hoření do plastů) za varu ve vodném roztoku hydroxidu v přítomnosti velkého přebytku Raneyovy Al-Ni slitiny¹⁹. Nedávno byl publikován postup využívající komerční Raneyovy Al-Ni slitiny pro dehalogenaci monochlor- a dichlorbifenylů²⁰.

Experimentální část

Použité chemikálie

Všechny používané halogenované aromatické sloučeniny, deuterovaný chloroform (s 0,1 % tetramethylsilanu jako vnitřního standardu), Raneyova slitina hliníku s niklem (hmotnostní poměr 50 : 50 Al : Ni) i další anorganické sloučeniny byly zakoupeny od komerčních dodavatelů (LachNer, Across, Sigma-Aldrich).

Použitá aparatura

Experimenty byly prováděny v 250 ml kulatých baňkách opatřených teflonovým míchadélkem a uzavřených zábrusovým nástavcem plněným granulovaným aktivním uhlím pro omezení emisí těkavých organických látek. Reakční baňky byly míchány při otáčkách míchadla 500 ot./min. a temperovány na 25°C v hliníkovém bloku Starfish britské firmy Radleys, který umožňuje provádění paralelních reakcí až v pěti 250 ml kulatých baňkách za stejných podmínek. Teplota reakční směsi byla během experimentů regulována kontaktním teploměrem (viz **obrázek 1**).



Obrázek 1: Aparatura použitá pro dehalogenace aromatických halogenderivátů

Analytické vyhodnocení

¹H spektra byla měřena na NMR spektrometru firmy Bruker AMX-360 při 360,13 MHz a ¹³C NMR spektra při 90,56 MHz za laboratorní teploty. Vzájemný poměr výchozího aromatického halogenderivátu a dehalogenované aromatické sloučeniny byl určován integrací signálů v ¹H NMR spektru. Takto byla přímo získána hodnota vzájemných molárních poměrů obou složek (viz **obrázek 2**).

Reakční roztok po oddělení suspenze niklu byl dále analyzován na obsah AOX (adsorbovatelných organicky vázaných halogenů) dle ČSN EN ISO 9562.

Koncentrace Ni ve výluhu byla měřena pomocí ICP OES spektrometru Integra XL (GBC Scientific Equipment Pty Ltd., Austrálie). K přípravě řady kalibračních standardů Ni 0,1 – 0,5 – 1,0 – 5,0 a 10 mg.l⁻¹ byl použit standardní roztok 1,000 ± 0,002 g.l⁻¹ (Analytica Co. Ltd., Praha) a demineralizovaná voda Milli Q+ (Millipore, USA). Podmínky stanovení jsou shrnuty v **tabulce 1**. Detekční limit vypočtený jako trojnásobek směrodatné odchylky šumu v místě korekce pozadí byl 5 µg.l⁻¹.

Tabulka 1: Pracovní podmínky ICP OES analýzy

Parametr	Hodnota	Parametr	Hodnota
Příkon do plazmatu	1100 W	Rychlost pumpy	1.5 ml.min ⁻¹
Výška pozorování	6,5 mm	Napětí na fotonásobiči	600 V
Pracovní plyn	Argon 99.999 %	Vlnová délka	221,647 nm 231,604 nm
Průtok plazmového plynu	0.6 l.min ⁻¹	Korekce pozadí	Fixní
Průtok vnějšího plynu	11 l.min ⁻¹	Počet opakování	5
Průtok injektorového plynu	0.65 l.min ⁻¹	Odečítání signálu	On-peak, 1 s

Příprava pufru Na₂HBO₃/NaH₂BO₃

V kulaté baňce opatřené mícháním a připojené na promývačku naplněnou čerstvě sypaným pecičkovým KOH bylo rozpuštěno 25 g (0,625 mol) NaOH ve 400 ml destilované vody. Následně bylo za míchání přidáno 15,45 g (0,25 mol) kyseliny borité a po rozpuštění byl vzniklý roztok převeden do 0,5litrové odměrné baňky a doplněn po rysku destilovanou vodou. Změřené pH připraveného roztoku bylo pH = 12,5.

Příprava pufru NaOH/glycin

Pufr obsahující ekvimolární množství glycinu a glycinátu sodného byl připraven ve stejné aparatuře rozpuštěním 10 g (0,5 mol) pecičkového NaOH v 200 ml destilované vody, k roztoku bylo přidáno 18.75 g (0,5 mol) aminooctové kyseliny (glycinu) a vzniklý roztok byl doplněn na celkový objem 500 ml destilovanou vodou. Změřené pH připraveného roztoku bylo pH = 9,7.

Pracovní postup pro dehalogenaci 4-chloranilinu (4-CAN) v pufrech

Do 250 ml reakční baňky opatřené elektromagnetickým mícháním bylo předloženo 100 ml 0,01 M vodného roztoku (1 mmol) 4-chloranilinu a 100 ml roztoku pufru a po promíchání obou roztoků dále 0,54 g (10 mmol Al) práškové Raneyovy slitiny hliníku s niklem (Al-Ni slitiny). Směs byla při 25 °C míchána 16 hodin, následně bylo míchání zastaveno a po 5 minutách stání byla vodná vrstva dekantována. 50 ml dekantované reakční směsi bylo extrahováno třikrát deuterovaným chloroformem v dávkách 1 ml + 2x 0,5 ml CDCl₃. Extrakt v deuterovaném chloroformu byl následně analyzován s pomocí NMR spektroskopie. Použitá slitina byla také extrahována 2 ml deuterovaného chloroformu a analyzována s ¹H NMR spektroskopií, přičemž ale bylo prokázáno prakticky stejné složení u obou získaných extraktů.

Pracovní postup pro dehalogenaci 4-CAN v roztoku NaOH

Do reakční baňky bylo předloženo 100 ml 0,01 M vodného roztoku (1 mmol) 4-CAN, 10 ml 10% roztoku (25 mmol) NaOH a za míchání dále 0,27 g (5 mmol Al) Raneyovy Al-Ni slitiny. Směs byla při 25 °C míchána 16 hodin, následně bylo míchání zastaveno a po 5 minutách stání byla vodná vrstva dekantována. 50 ml dekantované reakční směsi bylo extrahováno třikrát deuterovaným chloroformem v dávkách 1 ml + 2x 0,5 ml CDCl₃. Extrakt v deuterovaném chloroformu byl následně analyzován s pomocí NMR spektroskopie. Použitá slitina byla také extrahována 2 ml deuterovaného chloroformu a analyzována s ¹H NMR spektroskopií, složení obou extraktů bylo prakticky stejné. Obsah AOX v dekantované vodné vrstvě byl 382 µg Cl/l. Obsah kovů v dekantované vodné vrstvě dosahoval dle ICP-OES hodnot 570 mg/l Al a Ni méně než 0,05 mg/l. Vodná vrstva byla následně neutralizována přídavkem 20% kyseliny chlorovodíkové na pH = 7, vzniklá sraženina byla zfiltrována a filtráty následně analyzovány na ICP-OES, obsah Al i Ni byl menší než 0,05 mg/l.

Pracovní postup pro dehalogenaci 2,4,6-tribromfenolu

Do reakční baňky bylo předloženo 100 ml destilované vody a 2 g (50 mmol) pecičkového NaOH, po rozpuštění bylo k roztoku NaOH předloženo 1,65 g (5 mmol) 2,4,6-tribromfenolu a za míchání dále 2,16 g (40 mmol Al) Al-Ni slitiny. Směs byla při 25 °C míchána 16 – 24 h, následně bylo míchání zastaveno a po 5 minutách stání byla vodná vrstva dekantována. 50 ml dekantované reakční směsi bylo extrahováno třikrát deuterovaným chloroformem v dávkách 1 ml + 2x 0,5 ml CDCl₃. Extrakt v deuterovaném chloroformu byl následně analyzován s pomocí NMR spektroskopie. Oddekantovaná použitá slitina byla extrahována 2 ml deuterovaného chloroformu a analyzována s ¹H a ¹³C NMR spektroskopii, složení obou CDCl₃ extraktů se nelišilo, v extraktu byl jako jediná látka identifikován fenol. Obsah kovů v dekantované vodné vrstvě byl dle ICP-OES: 3200 mg/l Al a 0,53 mg/l Ni. Dle AOX analýzy vodná vrstva obsahovala 701 µg Br/l. Vodná vrstva byla následně neutralizována přídatkem 20% kyseliny chlorovodíkové na pH = 6,8, vzniklá sraženina byla zfiltrována a filtráty následně analyzovány na ICP-OES, obsah Al i Ni byl menší než 0,05 mg/l.

Pracovní postup pro dehalogenaci o-dichlorbenzenu

Do reakční baňky bylo předloženo 100 ml destilované vody a 2 g (50 mmol) pecičkového NaOH, po rozpuštění bylo k roztoku NaOH předloženo 0,78 g (5 mmol) o-dichlorbenzenu a za míchání dále 2,16 g (40 mmol Al) práškové Raneyovy slitiny hliníku s niklem. Směs byla při 25 °C míchána 14 h, následně bylo míchání zastaveno a po 5 minutách stání byla vodná vrstva dekantována. 50 ml dekantované reakční směsi bylo extrahováno třikrát deuterovaným chloroformem v dávkách 1 ml + 2x 0,5 ml CDCl₃. Extrakt v deuterovaném chloroformu byl následně analyzován s pomocí NMR spektroskopie. Oddekantovaná použitá slitina byla extrahována 2 ml deuterovaného chloroformu a analyzována s ¹H a ¹³C NMR spektroskopii, složení obou CDCl₃ extraktů se nelišilo, v extraktu byl jako jediná látka identifikován benzen. Obsah kovů v dekantované vodné vrstvě byl dle ICP-OES: 3087 mg/l Al a Ni 0,941 mg/l Ni. Dle AOX analýzy vodná vrstva obsahovala 186 µg Cl/l. Vodná vrstva byla následně neutralizována přídatkem 20% kyseliny chlorovodíkové na pH = 6,8, vzniklá sraženina byla zfiltrována a filtráty následně analyzovány na ICP-OES, obsah 0,618 mg/l Al a 0,06 mg/l Ni.

Výsledky a diskuse

Tato práce se zabývá využitím komerčně dostupné Raneyovy slitiny hliníku s niklem pro dehalogenaci tří různých aromatických halogenderivátů. Experimenty byly prováděny se 4-chloranilinem (4-CAN), 2,4,6-tribromfenolem a o-dichlorbenzenem (o-DCB). Redukce 4-CAN a 2,4,6-tribromfenolu probíhala v homogenní fázi v alkalickém vodném roztoku, redukce o-DCB probíhala díky jeho omezené rozpustnosti ve vodě ve vícefázovém systému.

Pro kvalitativní i kvantitativní stanovení organických látek v reakčním systému byl s úspěchem vyzkoušen postup extrakce alkalických (pH = 12 – 13) roztoků reakčních směsí do deuterovaného chloroformu a analýza extraktů s použitím ¹H, případně ¹³C NMR spektroskopie. Výhodou NMR spektroskopie je to, že vzájemný poměr ploch signálů v ¹H NMR spektru rovnou odpovídá molárnímu poměru zastoupených složek (viz **obrázek 2**). Nevýhodou této metody je však její menší citlivost (ve srovnání např. s GC-MS). Za podmínek prováděných reakcí ale byla koncentrace halogenderivátů ve vodě dostatečně vysoká na jednoduché a snadné vyhodnocení provedené dehalogenace pomocí ¹H NMR. Poté, kdy bylo dle ¹H NMR spektroskopie indikována 100% konverze aromatického halogenderivátu na produkt dehalogenace, byl u získaného vodného roztoku stanoven obsah AOX (adsorbovatelných organických halogenderivátů), viz Experimentální část.

V úvodních experimentech byly s použitím pufrů ověřovány reakční podmínky (pH, přebytek Al-Ni slitiny) nutné pro provedení dehalogenace 4-CAN se 100% konverzí. Následně byla dehalogenační reakce prováděna ve vodném roztoku NaOH a byl ověřován minimální přebytek redukčního činidla a minimální množství hydroxidu sodného pro úplnou dehalogenaci studovaných aromatických halogenderivátů (Ar-X).

Bylo prokázáno, že pro kvantitativní dehalogenaci 4-CAN na anilin (AN) je nutné alkalické prostředí s $\text{pH} > 10$. Při nižším pH nedocházelo k úplné dehalogenaci 4-CAN ani po více než 60 hodinách míchání reakční směsi. V $\text{Na}_2\text{HBO}_3/\text{NaH}_2\text{BO}_3$ pufru při $\text{pH} = 12,5$ bylo následně ověřováno minimální množství Al-Ni slitiny nutné pro úplnou dehalogenaci 1 molu 4-CAN. K úplné dehalogenaci 4-CAN dochází už po 15 hodinách i za podmínek, kdy je pro dehalogenaci použito jen 2,5 molu hliníku ve formě Raneyovy Al-Ni slitiny na 1 mol dehalogenovaného 4-CAN (viz **tabulka 2**, experimenty 1 – 4).

Při experimentech s dehalogenací 2,4,6-bromfenolu bylo prokázáno, že přebytek hliníku může být dokonce i nižší (viz **tabulka 2**, experimenty 5, 6).

Provedení úplné dehalogenace ve vícefázovém systému *o*-DCB/alkalický vodný roztok/Raneyova slitina naopak vyžaduje větší přebytek Raneyovy Al-Ni slitiny. Současně je nutné zachovat přebytek NaOH, poměr NaOH vůči Al musí být větší než 5 molů NaOH na 1 mol hliníku přidaného ve formě Al-Ni slitiny (viz. **tabulka 1**, srovnání násady Al-Ni a NaOH v experimentech 7-10). Předpokládáme proto, že při dehalogenaci dochází v přítomnosti dostatečného nadbytku báze k tvorbě ve vodě rozpustného tetrahydroxohlinitanu sodného. Pokud je násada báze malá, vzniká málo rozpustný hydroxid hlinitý, který zanáší aktivní povrch Al-Ni slitiny a nepříznivě tak ovlivňuje průběh redukce. Na základě uvedených výsledků byla navržena souhrnná rovnice průběhu dehalogenace (**schéma 1**).

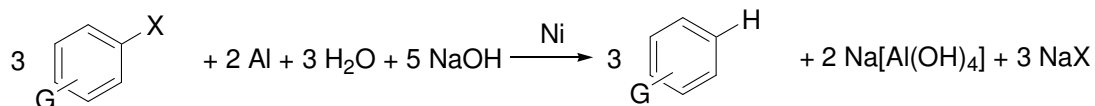


Schéma 1: Předpokládaný průběh dehalogenace studovaných aromatických halogenderivátů

Tabulka 2: Výsledky dehalogenace dle provedených NMR analýz

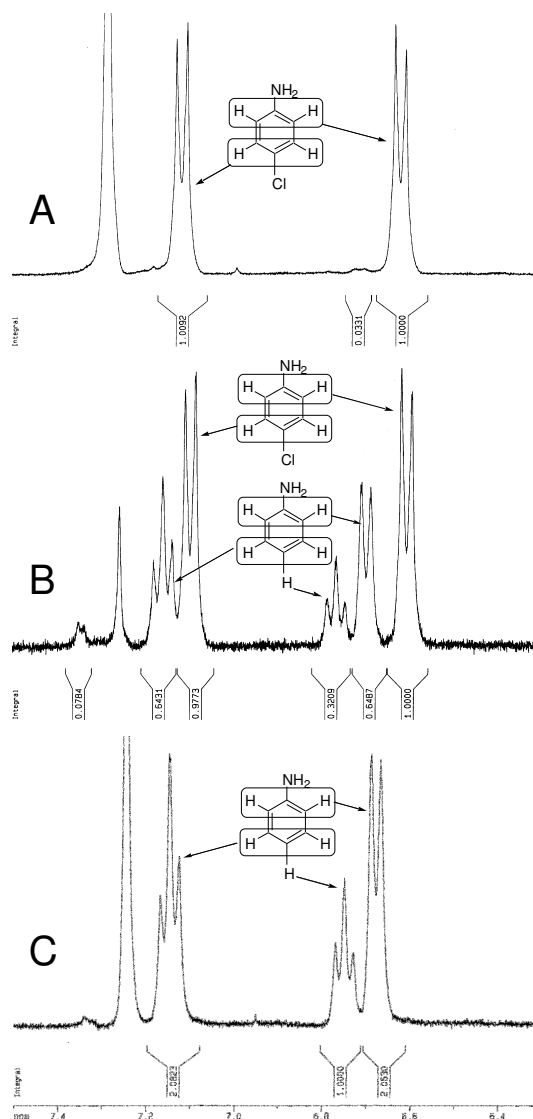
Exp.	Použitý Ar-X	Množství Al-Ni	Použitý vodný roztok báze *	Reakční doba	Dosažená konverze	Produkty dehalogenace
1	4-CAN, 1mmol	0,54 g 10 mmol Al	NaOH/glycin (pH = 9,7)	16 h	64 %	anilin
2	4-CAN, 1mmol	0,27 g 10 mmol Al	Na ₂ HBO ₃ /NaH ₂ BO ₃ (pH = 12,5)	16 h	100 %	anilin
3	4-CAN, 1mmol	0,135 g 5 mmol Al	Na ₂ HBO ₃ /NaH ₂ BO ₃ (pH = 12,5)	16 h	100 %	anilin
4	4-CAN, 1mmol	0,135 g 2,5 mmol Al	22 mmol NaOH ve 100 ml vody	16 h	100 %	anilin
5	2,4,6-tribromfenol, 10 mmol	1,08 g 20 mmol Al	125 mmol NaOH ve 100 ml vody	24 h	neúplná	směs bromfenolů
6	2,4,6-tribromfenol, 10 mmol	2,16 g 40 mmol Al	200 mmol NaOH ve 100 ml vody	16 h	100 %	fenol
7	o-DCB, 5 mmol	1,08 g 20 mmol Al	50 mmol NaOH ve 100 ml vody	18 h	10,5 %	benzen
8	o-DCB, 5 mmol	1,62 g 30 mmol Al	85 mmol NaOH ve 100 ml vody	18 h	40,5 %	benzen
9	o-DCB, 5 mmol	2,16 g 40 mmol Al	100 mmol NaOH ve 150 ml vody	18 h	100 %	benzen
10	o-DCB, 5 mmol	1,62 g 30 mmol Al	128 mmol NaOH ve 200 ml vody	18 h	100 %	benzen

V Exp. 1 – 3 použito vždy 100 ml vodného roztoku uvedeného pufru, podrobnosti viz Experimentální část.

Během redukce vzrůstá koncentrace hlinitých solí v reakčním roztoku, proto byla ověřována možnost snižování jejich koncentrace ve filtrátech reakčních směsí. Obsah Al a Ni byl stanovován s pomocí ICP-OES, výsledky jsou uvedeny v Experimentální části. Experimentálně bylo ověřeno, že obsah hlinitých iontů i niklu ve vodných roztocích po dehalogenaci je možné výrazně snížit neutralizací filtrátů reakčních směsí na hodnotu pH 6,8 až 7 a následnou filtrací vyloučené sraženiny hydroxidů kovů.

Předpokládáme, že organické látky vzniklé při reduktivní dehalogenaci budou biologicky odbouratelné v biologické ČOV.

Dekantovaný nikl je možné působením přebytku zředěné kyseliny sírové rozložit na roztok síranu nikelnatého. Tato sloučenina by mohla být zajímavým produktem, protože se používá např. pro výrobu akumulátorových hmot Ni-Cd a Ni-Fe akumulátorů (v ČR výroba Ni(OH)₂ v podniku Bochemie, a. s., Bohumín)²¹. V současné době jsou prováděny experimenty s cílem ověřit možnost dalšího použití niklového kalu i jako redukčního katalyzátoru pro dehalogenace působením plynného vodíku.



Obrázek 2: Záznamy aromatické oblasti ¹H NMR spekter: A) signály aromatických vodíků 4-CAN před dehalogenací; B) po 30 min. dehalogenace, signály aromatických vodíků 4-CAN a AN v molárním poměru 1 : 0,65; C) 16 h reakce, signály aromatických vodíků anilinu na konci redukce (signály 4-CAN již nejsou detekovatelné), singlet 7,25 ppm je signál CHCl₃.

Závěry

Experimentálně byla ověřena možnost využití komerčně dostupné práškové Raneyovy slitiny hliníku s niklem jako levného a účinného redukčního činidla pro dehalogenaci aromatických halogenderivátů. Bylo prokázáno, že dehalogenaci lze provést za podmínek míchání halogenderivátu v alkalickém vodném roztoku i za laboratorní teploty. Byly provedeny experimenty vedoucí ke snížení obsahu kovových iontů v reakčním roztoku na konci redukce. Předpokládáme, že popsany postup by mohl být metodou použitelnou v sanačních technologiích a také postupem vhodným pro odstraňování aromatických halogenderivátů v rámci decentralizovaného čištění odpadních vod produkovaných v chemickém a farmaceutickém průmyslu.

Poděkování

Tento příspěvek byl realizován za finanční podpory z prostředků GA ČR (203/07/P248) a z výzkumného záměru MŠMT 0021627502. Autoři by rádi poděkovali ing. Františku Kramperovi za provedení AOX analýz.

Literatura

1. Singer H., Muller S., Tixier C., Pillonel L.: Environ Sci Technol. 36, : 4998 (2002).
2. Mailhot G., Hykrdová L., Jirkovský J., Lemr K., Grabner G., Bolte M.: Appl. Catal. B:Environmental 50, 25 (2004).
3. Latch D. E., Packer J. L., Stender B. L., Van Overbeke J., Arnold W. A., McNeill K.: Environ. Toxicol. Chem. 24, 517 (2005).
4. Dokument BREF: Integrovaná prevence a omezování znečištění, Referenční dokument o nejlepších dostupných technologiích spalování odpadů, červenec 2005, www.ippc.cz, staženo 14.srpna 2009.
5. Vlková L., Církva V.: Chem. Listy 99, 125 (2005).
6. Weitzmann L.: Innovative site remediation technologies, 2, 40 (1994); ISBN: 1-883767-02-4, American Academy of Environmental Engineers.
7. Kotyza J., Soudek P., Kafka Z., Vaněk T.: Chem. Listy 103, 540 (2009).
8. Po-Yung L., Metcalf R. L.: Environ. Health Perspectives 10, 269 (1975).
9. Zinovyev S.S., Shinkova N.A., Perosa A., Tundo P.: Appl. Catal. B:Environmental 55, 49 (2005).
10. Ebert M., Kober R., Parbs A., Schafer D., Dahmke A.: Environ. Sci. Technol. 40, 2004 (2006).
11. Sinha A., Bose P.: J. Hazard. Mat. 164, 301 (2009).
12. Nováková T., Šváb M., Švábová M.: Chem. Listy 103, 524 (2009).
13. Hunkim J., Tratnyek P. G., Seokchang A.: Environ. Sci. Technol. 42, 4106 (2008).
14. Meyer D.E., Wood K., Bachas L.G., Bhattacharyya D.: Environ. Progress 23, 232 (2004).
15. Mallat T.; Bodnar Z.; Petro J.: Tetrahedron 47, 441 (1991).
16. Keefer L.K., Lunn G.: Chem. Rev. 89, 459 (1989).
17. Massicot F., Schneider R.; Fort Y., Illy-Cherrey S., Tillement O.: Tetrahedron 56(27), 4765 (2000).
18. Lunn G., Sansone E.B.: AIHA Journal 52, 252 (1991).
19. Liu G.-B., Dai L., Gao X., Li M.K., Thiemann T.: Green Chem. 8, 781 (2006).
20. Liu G.-B., Tashiro M., Thiemann T.: Tetrahedron 65, 2497 (2009).
21. <http://www.bochemie.cz/> staženo 24.srpna 2009.

Reductive degradation of halogenated aromatic compounds using Raney Al-Ni alloy

Tomáš Weidlich^a, Anna Krejčová^a, Michaela Maturová^a

^a*Institute of Environmental and Chemical Engineering,, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentska 95, 532 10 Pardubice, Czech Republic*

e-mail: tomas.weidlich@upce.cz

Summary

Raney Al-Ni alloy in dilute alkaline aqueous solution has shown to be highly effective for the dehalogenation of halogenated aromatic compounds at room temperature. We proved that even C-Cl bonds of 1,2-dichlorobenzene is cleaved easily under the multiphase reaction conditions. The possibility of removal of Al³⁺ and Ni content from the aqueous solution was tested using neutralization and filtration of insoluble metal hydroxides.

Keywords: AOX, dehalogenation, chloroaniline, dichlorobenzene, tribromophenol, NMR spectroscopy

Využitie trosky z výroby liatiny pre výrobu betónu

Juraj Ladomerský, Emil Nosál, Emília Hroncová

Technická univerzita vo Zvolene, Fakulta ekológie a environmentalistiky,
Katedra environmentálneho inžinierstva, T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen,
e-mail: ladomer@vsld.tuzvo.sk

Súhrn

Nakladanie s troskami z metalurgických procesov je rôznorodé v rôznych krajinách a závisí od druhu trosiek. Najviac sa využívajú vysokopecné trosky. Problémové je využívanie trosiek z kuplových pecí. Na Slovensku trosky z kuplových pecí, ktorým sa venuje predložený príspevok, sa nevyužívajú a sú len skládkované. Sú produkované dva druhy trosiek – granulované a chladnúce na vzduchu. V príspevku je na základe laboratórnych experimentov ukázaná možnosť zhodnocovania trosiek z kuplových pecí na výrobu šedej a tvárnej liatiny. Uskutočnila sa porovnávacia laboratórna analýza dvoch druhov trosiek z kuplových pecí (granulovanej a ochladzovanej na vzduchu a následne drvenej) z hľadiska potenciálnej aplikácie vo výrobkoch z betónu. Ďalej bola uskutočnená podrobná laboratórna analýza možnosti využitia granulovanej trosky ako čiastočná alebo úplná náhrada kameniva vo výrobku z betónu. Práca vznikla za finančnej pomoci Agentúry na podporu výskumu a vývoja SR pri riešení projektu APVV-0555-07.

Kľúčová slova: struska, kuplová pec, recyklace, betonové výrobky

Úvod

Zhodnocovanie odpadov vo forme nových užitočných výrobkov alebo energie sa stalo trvalým javom odpadového hospodárstva Európskej únie a iných vyspelých krajín sveta. Existujú však priemyselné oblasti, v ktorých podiel zhodnocovaných odpadov nedosiahol teoretický či praktický limit možnosti zhodnocovania. Veľkým producentom odpadov je metalurgia, kde existujú značné rozdiely napr. v zhodnocovaní rôznych druhov trosiek¹⁻⁴. Kým pre vysokopecné trosky existujú dobré možnosti zhodnocovania pri výrobe cementu a betónu, zatiaľ trosky z kuplových pecí z výroby liatiny sa takmer nevyužívajú. Otázky využitia zlievarenských trosiek sú predmetom súčasného výskumu z pohľadu priemyselnej ekológie – minimalizácie zdrojov surovín, maximálnej energetickej účinnosti, minimalizácie negatívnych dopadov na životné prostredie^{2, 3, 5}.

Cieľom príspevku je na základe laboratórnych experimentov ukázať možnosť zhodnocovania trosiek z kuplových pecí na výrobu šedej a tvárnej liatiny. Bola realizovaná experimentálna porovnávacia analýza dvoch druhov trosiek z kuplových pecí (granulovanej a negranulovanej – ochladzovanej na vzduchu a následne drvenej) z hľadiska potenciálnej aplikácie vo výrobkoch z betónu. Úloha hľadať možnosti zhodnocovania trosiek z kuplových pecí je o to závažnejšia, nakoľko podľa získaných informácií všetci výrobcovia liatin v kuplových peciach na Slovensku vzniknutú trosku vyvážajú na skládku odpadov, ale výrazne lepšia situácia nie je ani v iných krajinách¹.

Experimentálna časť

Materiál

Na laboratórne skúšky boli použité trosky z kuplových pecí dvoch výrobcov sivej liatiny, z ktorých jeden produkuje granulovanú trosku a druhý negranulovanú.

Granulovaná troska z kuplovej pece bola odobraná počas štandardnej výroby sivej liatiny v podniku A. Počas metalurgického procesu výroby sivej liatiny v kuplovej peci v tejto zlievarni roztavená troska je rozstrekovaná vodou, čím je granulovaná na telieska približne

guľovitého tvaru s maximálnym podielom frakcie 0 až 4 mm a následne vyvázaná na skládku odpadov. Z takto vzniknutej trosky sa separovali frakcie 0 až 2 mm a 0 až 4 mm, ktoré sa použili na experimentálnu prípravu betónových kociek a trámcov.

Dve kupľové pece v tejto zlievárni sú teplovzdušné. Ako palivo sa používa koks, vsádzka sa skladá zo surového železa, zlomkovej liatiny a liatinového šrotu, tavidiel (vápenca) a FeSi. Natavená liatina v kupľovej peci sa leje do 6 tonovej panvy, v ktorej sa odsíri (sódou). Potom sa naleje do predpecia, v ktorom sa udržiava na teplote odlievania. Následne sa leje do odlievacích panví. Z predpecia sa liatina odlieva do 1t panvy. Sivá liatina sa priamo leje do odlievacích rámov. V prípade výroby tvárnej liatiny sa v 1t panve liatina očkuje horčíkovou predzliatinou a následne na liacom poli odlieva do odlievacích rámov.

Negranulovaná na vzduchu chladnúca troska z kupľovej pece bola odobraná počas štandardnej výroby sivej liatiny v podniku B. Počas metalurgického procesu výroby sivej liatiny v kupľovej peci v tejto zlievárni je troska odlievaná do panvy, po jej naplnení sa nechá vychladnúť a následne sa vyváža na skládku odpadov.

Dve kupľové pece podniku B sú studenovzdušné. Ako palivo sa používa koks. Vsádzka sa skladá zo surového železa, zlomkovej liatiny, liatinového a oceľového šrotu, tavidiel (vápenca) a FeSi. Kupľová pec pracuje protiprúdovým systémom. Z konštrukčného hľadiska sú kupľové pece bez predpecia. Natavená sivá liatina sa leje priamo do odlievacích panvy a následne na liacom poli do odlievacích rámov.

Stiahnutá troska sa nechala vychladnúť a odložila sa na homogenizáciu trosiek z viacerých prevádzkových skúšok. Po drvení, mletí a následnom sitovaní boli pripravené požadované frakcie (0 – 2 mm, 0 – 4 mm a 8 – 16 mm).

Chemická analýza použitých trosiek z oboch zlievarni je uvedená v **tabuľke 1**.

Tabuľka 1: Chemické zloženie použitých zlievarenských trosiek

Oxidy [%]	Troska A	Troska B
SiO ₂	42,07	49,84
Al ₂ O ₃	13,26	18,51
Fe ₂ O ₃	4,31	5,06
CaO	30,92	17,24
MgO	5,58	3,69
Na ₂ O	0,35	0,63
K ₂ O	0,33	0,52
TiO ₂	0,38	0,71
MnO	0,86	2,12
P ₂ O ₅	0,03	0,05
SO ₃	0,39	0,69
C (total)	0,17	0,59

Pri výrobe skúšobných betónových kociek za vzor sa použila receptúra najviac používaného dvojfrakčného betónu z najbližšej betonárne – C 25/30, andezit – frakcia 8 – 16 mm z najbližšej ťažobnej lokality, riečny kremičitý piesok z najbližšej lokality, ktorý je normovým pieskom pre danú betonáreň. Bol použitý cement CEM II/B-S 32,5R. Z uvedených vstupných surovín sa vyrobili referenčné vzorky – štandardy, s ktorými je možné porovnávať výsledky experimentov prípravy betónových kociek s aplikáciou trosky z kupľových pecí z podnikov A a B.

Na prípravu skúšobných betónových trámcov bol použitý ten istý druh cementu CEM II/B-S 32,5R a plniva – kameniva frakcie 0 – 2 mm. Rôzne varianty plnív – kamenív tvorili normový kremičitý piesok, granulovaná troska z kupľových pecí, andezit a dolomit.

Postup prípravy skúšobných betónových kociek s aplikáciou trosiek

Bol zvolený štandardný postup prípravy skúšobných vzoriek betónov.

Použité zariadenie:

- formy pre kocky 150x150x150 mm – plastové vyhovujúce EN 12390-1,

- skúšobné telesá zhotovené a ošetrované – podľa STN EN 12390-2,
- stanovená objemová hmotnosť – podľa STN ISO 6275,
- laboratórne váhy elektronické KERN – váživosť do 15 kg,
- ponorný vibrátor – VR 250D,
- ošetrovanie betónových kociek 28 dní (vo vode) v plastových vaniach temperovaných 20 ± 2 °C.

Variety skúšobných telies:

Boli pripravené referenčné vzorky so zložkami cement, andezit a riečny piesok. V referenčnej zmesi bol pomer andezitu a riečneho piesku 51 % : 49 %.

Ďalej boli pripravené 3 varianty betónových kociek s aplikáciou trosiek. Podiel cementu v každej zmesi bol 16,3 % a obsah vody 8,6 %. V prvom a druhom variante bol použitý andezit frakcie 8 – 16 mm a riečny piesok bol nahradený troskou z podniku A frakcie 0 – 4 mm alebo troskou z podniku B taktiež frakcie 0 – 4 mm. V treťom variante bol andezit nahradený troskou z kuplových pecí podniku B o frakcii 8 – 16 mm a riečny piesok troskou z podniku A frakcie 0 – 4 mm.

Premiešané zmesi po pridaní vody boli formované do kociek. Po odformovaní boli telesá uložené do temperovanej vody pri teplote 20 ± 1 °C na 28 dní. Potom boli odskúšané ich pevnosti v tlaku.

Postup prípravy skúšobných betónových trámecov s aplikáciou trosiek

Zloženie zmesí

Pre zhotovenie skúšobných betónových trámecov 40 x 40 x 160 mm každá zmes pre tri skúšobné trámce pozostávala zo:

1. 450 ± 2 g spojiva (cement CEM II/B-S 32,5R),
2. 1350 ± 5 g plniva – kameniva frakcie 0 – 2 mm (normový kremičitý piesok, troska z kuplových pecí, andezit a dolomit v podiele 1:1),
3. 225 ± 1 g priemyselnej vody.

Príprava trámecov

Zmes sa pripravila v miešačke na cementovú maltu TONIMIX 1551. Namiešaná zmes sa zhutnila v ocelej forme pozostávajúcej z troch vodorovných oddielov na zhutňovacom vibračnom stolíku TONI.

Pripravené vzorky boli uložené do skrine na laboratórne vlhké uloženie „Betonsystem“ na 24 hodín. Laboratórna klimatizačná skriňa mala teplotu 20 ± 1 °C a relatívnu vlhkosť vzduchu najmenej 95 %. Po vybratí vzoriek z klimatizačnej skrine boli vzorky uložené na vodorovne rošty do vodného bazénu o teplote 20 ± 1 °C na dobu do vykonania skúšok pevnosti (2 a 28 dní).

Skúšky pevnosti v ohybe a pevnosti v tlaku

Skúšky pevnosti v tlaku betónových kociek sa uskutočnili na certifikovanom skúšobnom stroji – CONTROLS – SERCOMP 7 – 50-C 3600.

Skúšky mechanických vlastností betónových trámecov (podľa normy STN EN 196-1 Metódy skúšania betónov. Stanovenie pevnosti.) sa uskutočnili na certifikovanom silomernom stroji TONITECHNIK.

Výsledky a diskusia

Z mechanických skúšok betónových kociek podľa STN EN 12390-2 a 12390-3:2003 „Skúšanie zatvrdnutého betónu“ rozhodujúcu výpovednú hodnotu mala 28-dňová skúška pevnosti v tlaku. Dosiahnuté výsledky sú uvedené v **tabuľke 2**. Podľa tejto normy pre kocky 150 x 150 x 150 mm a type betónu 25/30 je požadovaná minimálna pevnosť v tlaku po 28 dňoch vytvrdnutia 30 MPa.

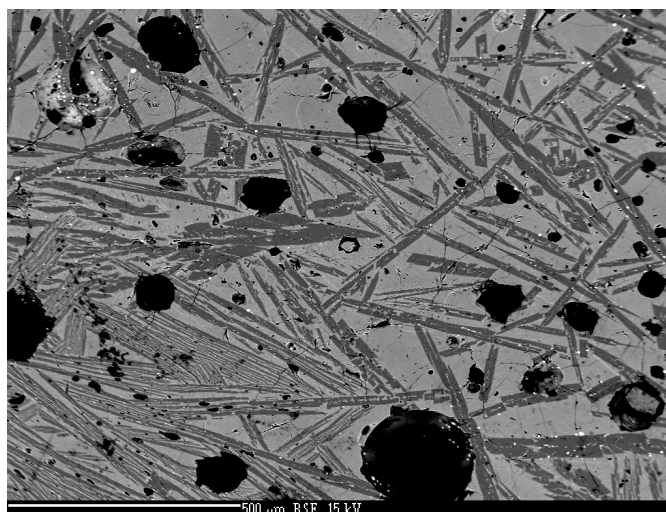
Z výsledkov skúšok vyplýva, že nahradením riečneho piesku drvenou troskou 0 až 4 mm z kuplových pecí podniku B sa dosiahla vyššia pevnosť v tlaku betónových kociek ako pevnosť v tlaku betónových kociek, pri výrobe ktorých sa riečny piesok nahradil granulovanou troskou. Zodpovedá to našej predstave, že zlepenec cementu a teliesok so sklovitým guľovitým alebo sférickým povrchom granulovanej trosky má logicky nižšiu pevnosť ako zlepenec cementu a teliesok s členitým povrchom drvenej trosky. Okrem toho drvená troska vznikala pomalým chladením, takže obsahuje viac kryštalického podielu. Na rozdiel od toho granulovaná troska v dôsledku rýchleho chladenia nestačí vykryštalizovať, ale stuhne v sklovitej forme a má teda väčší amorfný podiel.

Tabuľka 2: Výsledky štandardizovanej skúšky pevnosti v tlaku betónových kociek po 28-dňoch vyzrievania

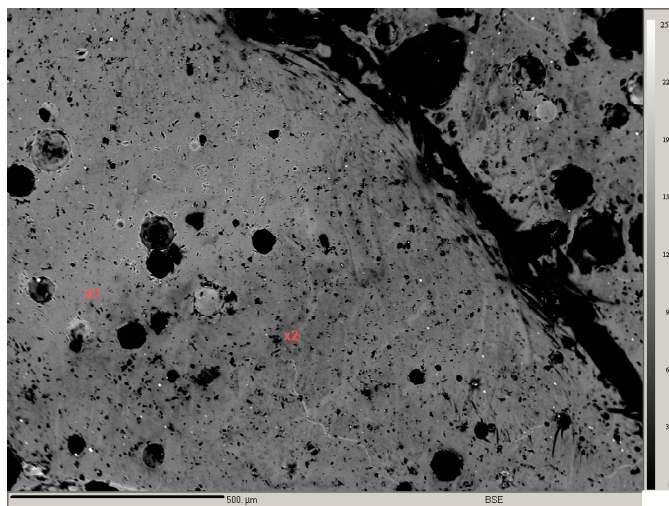
Variant	Zloženie kameniva [%]	Objemová hmotnosť Ø [kg/m³]	T28 Ø [MPa]	T28 Min. [MPa]	T28 Max. [MPa]
Štandard	andezit – 51, riečny piesok – 49	2389	32,5	29,50	34,50
1	andezit – 51, troska A (frakcia 0 – 4 mm) – 49	2381	29,5	28,50	31,00
2	andezit – 51, troska B (frakcia 0 – 4 mm) – 49	2291	35,0	34,50	36,00
3	troska A (frakcia 0 – 4 mm) – 49 troska B (frakcia 8 – 16 mm) – 51	2249	23,0	22,00	23,50

kde: Ø – priemerná hodnota, Min. – minimálna hodnota, Max. – maximálna hodnota

Všeobecne možno uviesť, že podiel sklovitej fázy v troske závisí od rýchlosti chladenia. Na vzduchu pomaly chladnúca troska mala podstatne viac oblasti s kryštalovou štruktúrou (**obrázok 1**), na rozdiel od granulovanej trosky, kde sa len vzácnne objavila kryštalová štruktúra (**obrázok 2**).



Obrázok 1: Rtg. mikroanalýza trosky pomaly chladnúcej na vzduchu (analyzované na elektrónovom mikroanalýzátore CAMECA SX 100)

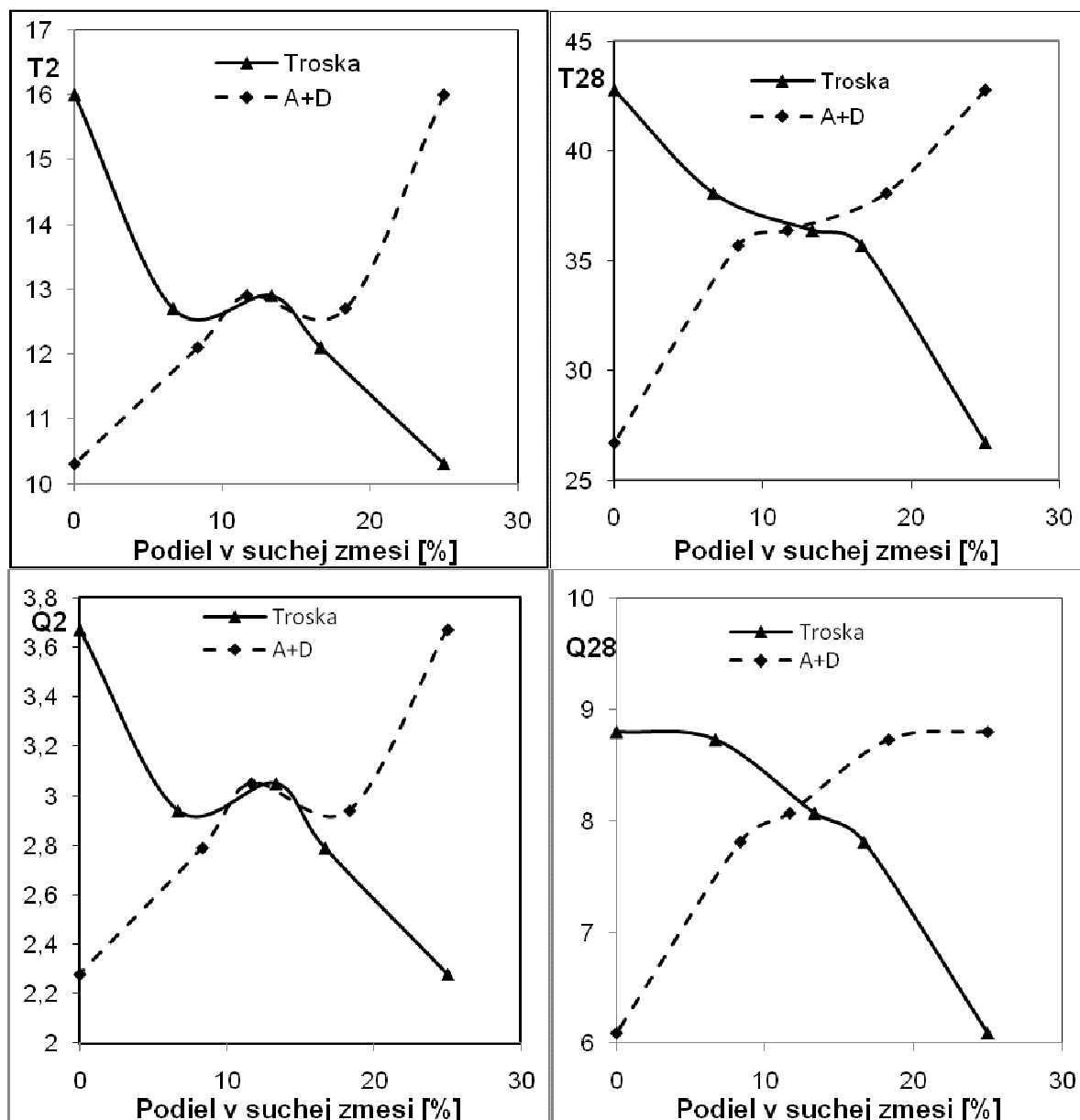


Obrázok 2: Rtg. mikroanalýza trosky pomaly chladnúcej na vzduchu (analyzované na elektrónovom mikroanalýzátore CAMECA SX 100)

Z uvedeného vyplýva, že s troskou z kuplových pecí z výroby liatiny ochladzovanou na vzduchu a následne drvenou by sa dalo uvažovať ako s náhradným plnivom miesto drveného kameniva z prírodného kameňa do obyčajných betónov v analógii s vysokopecnou troskou v zmysle STN EN 12620. Výsledky skúšok ďalej ukázali, že nahradením piesku drvenou troskou frakcie 0 až 4 mm z kuplových pecí podniku B sa dosiahla dokonca vyššia pevnosť v tlaku betónových kociek ako bola priemerná hodnota štandardov. To je pozitívny moment z hľadiska potenciálnej aplikovateľnosti tejto trosky. Na druhej strane možnosť aplikácie tejto trosky je zatiaľ problematická z hľadiska jej problematického dezintegrovania. Do tejto trosky pri odlievaní kovu sa dostáva aj určité množstvo kovu, ktorý vážne poškodzuje drviace zariadenie. Zatiaľ prichádza do úvahy len manuálne rozbitie veľkých kusov trosky, odseparovanie kovu a domletie na požadovanú frakciu. Odstraňovanie kovu či už úpravníckymi, pyrometalurgickými alebo hydrometalurgickými postupmi je pre relatívne malé množstvá týchto trosiek neschodné.

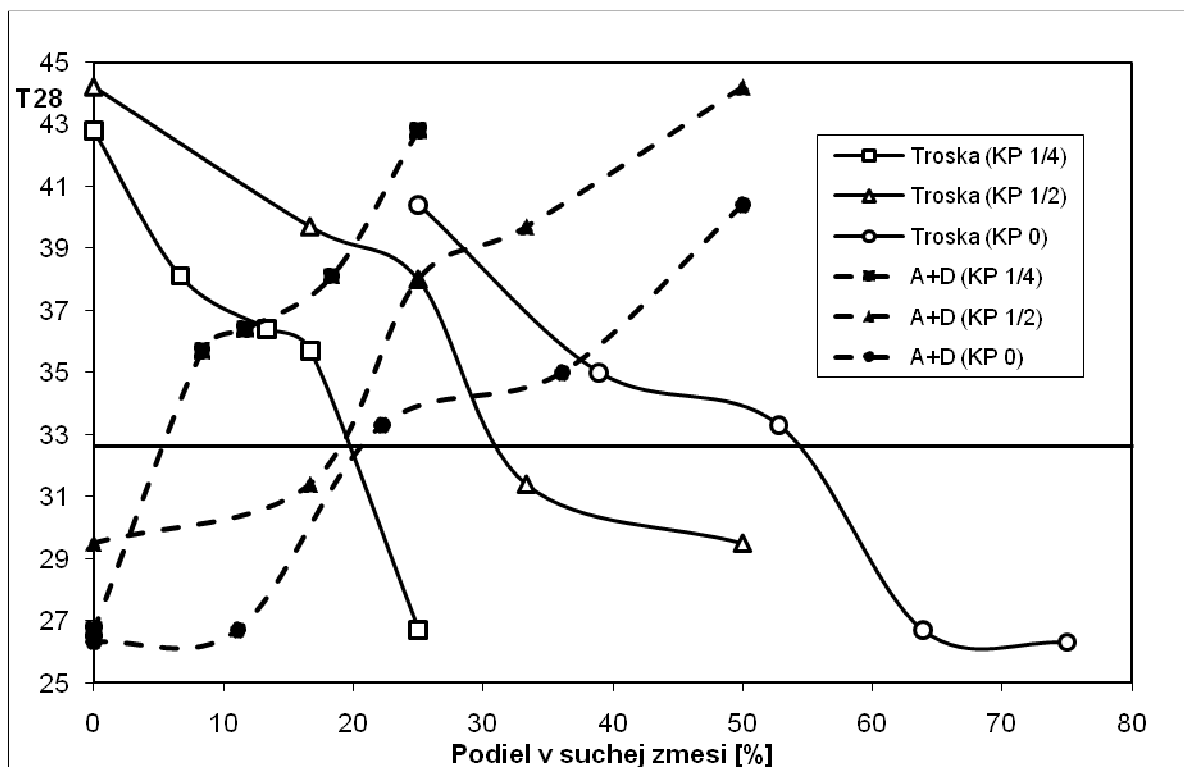
Dodatočné operácie na výrobu drvenej trosky o požadovanej frakcii v porovnaní s priamou aplikáciou granulovanej trosky znevýhodňujú možnosť jej aplikácie. Okrem toho variant 3 ukázal, že v zmesi pre výrobu betónových kociek nie je možné spolu nahradiť riečny piesok a andezit. Táto zmes len cementu so zlievarenskou troskou nie je pre aplikáciu reálna. Z toho dôvodu sme sa v ďalšom výskume podrobnejšie venovali aplikácii granulovanej trosky, kde tento problém odpadá. Výsledky rôznych variantov betónových trámcov s aplikáciou granulovanej zlievarenskej trosky z kuplovej pece podávame grafickou formou.

Na **obrázku 3** vidieť vplyv zloženia plniva na pevnostné charakteristiky betónových trámcov. Polovicu hmotnosti plniva predstavoval kremičitý piesok a druhú polovicu tvoril rozdielny pomer granulovanej zlievarenskej trosky z kuplovej pece a zmesi andezitu a dolomitu. Z grafov jednoznačne vidieť, že zvýšenie podielu trosky na úkor andezitu a dolomitu sa negatívne prejavilo na všetkých pevnostných vlastnostiach – tlakovej pevnosti po 2 dňoch (T2), tlakovej pevnosti po 28 dňoch (T28), pevnosti v ohybe po 2 dňoch (Q2) a pevnosti v ohybe po 28 dňoch (Q28).



Obrázok 3: Vplyv zloženia plniva na pevnostné charakteristiky betónových trémcov pri konštantnom podiele kremičitého piesku v plnive (50 %) (Ypsilonová os – pevnosť (MPa): T2 – tlaková po 2 dňoch, T28 – tlaková po 28 dňoch, Q2 – v ohybe po 2 dňoch a Q28 v ohybe po 28 dňoch)

Podobný priebeh bol zistený aj pri nižšom podiele kremičitého piesku v zmesi alebo len v zmesi bez kremičitého piesku s rozdielnym pomerom granulovanej zlievarenskej trosky z kuplovej pece a andezitu a dolomitu. Na **obrázku 4** je ukážka vplyvu zloženia plniva pri rôznom podiele kremičitého piesku v ňom na najdôležitejšiu charakteristiku tlakovú pevnosť betónových trémcov po 28 dňoch.



Obrázok 4: Vplyv zloženia plniva na tlakovú pevnosť T28 (MPa) betónových trémcov pri rôznych podieloch kremičitého piesku v plnive (KP 1/2 – polovicu plniva tvoril kremičitý piesok, KP 1/4 – štvrtinu plniva tvoril kremičitý piesok, KP 0 – bez kremičitého piesku v plnive)

V ďalšej etape sme vyhodnotili neúplný experiment vplyvu zloženia plniva na pevnostné charakteristiky betónových trémcov, pričom sa podiely kremičitého piesku pohybovali v rozpätí 0 – 75 %, zmesi andezitu a dolomitu 0 – 50 % a granulovanej zlievarenskej trosky z kuplovej pece 0 – 75 %. Predbežné štatistické modely jednotlivých pevnostných charakteristík sú nasledovné:

$$T28 = 40,48 - 0,41.t + 0,0030.t^2 + 0,0063.t.d \quad R^2 = 90,6 \%$$

$$T2 = 15,73 - 0,24.t + 0,0029.t + 0,0032.t.d \quad R^2 = 76,4 \%$$

Q2 = nebol nájdený vhodný model

$$Q28 = 8,60 - 0,09.t + 0,06.d + 0,0006.t^2 - 0,0011.d^3 \quad R^2 = 96,7 \%$$

kde: t – podiel trosky v suchej zmesi [%], d – podiel andezitu a dolomitu v suchej zmesi [%], R^2 – koeficient determinácie.

Záver

Výskum vhodnosti dvoch druhov trosiek z výroby liatiny – granulovanej trosky a drvenej trosky po chladnutí na vzduchu – z hľadiska potenciálnej aplikácie vo výrobkoch z betónu. Nahradením riečneho piesku negranulovanou na vzduchu chladnúcou a následne drvenou troskou z kuplových pecí sa dosiahla vyššia pevnosť v tlaku betónových kociek (35,0 MPa po 28 dňoch) ako pevnosť v tlaku betónových kociek, pri výrobe ktorých sa riečny piesok nahradil granulovanou troskou (29,5 MPa po 28 dňoch). Normovaná minimálna pevnosť v tlaku po 28 dňoch vytvrdnutia je 32,5 MPa.

Výskum vplyvu zloženia plniva na pevnostné charakteristiky betónových trémcov poukázali na malú alebo takmer žiadnu reaktivitu granulovanej trosky z kuplovej pece na

výrobu sivej a tvárnej liatiny. V niektorých prípadoch už podiel trosky 25 % môže byť kritický z hľadiska poklesu pevnostných vlastností betónových trámcov.

Potenciálnou možnosťou zvýšenia jej reaktivity je alkalická aktivácia, ktorá sa v iných prípadoch ukázala ako veľmi účinná pri aktivácii popolčeka.

Pod'akovanie

Práca vznikla za finančnej pomoci Agentúry na podporu výskumu a vývoja SR pri riešení projektu APVV-0555-07, čím autori ďakujú za finančný príspevok.

Literatúra

1. Integrated Pollution Prevention and Control. *Reference Document on Best Available Techniques in the Smitheries and Foundries Industry*. Executive – Summary Smitheries. EC. European IPPC Bureau 2004.
2. Bourg D., Erkman S.: *Perspectives on Industrial Ecology*. Greenleaf Publishing Limited, Sheffield 2003.
3. Pavlenko S.I., Malyshkin V.I. v knihe: *Exploiting Wastes in Concrete* (Ravindra K. Dhir, Trevor G. Jappy., ed.), kap.1. Thomas Telford Ltd. London, 1999.
4. Siddique R.: *Waste materials and by-products in concrete*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2008.
5. Tarun R. Naik, Yoon-Moon Chun, Rudolph N. Kraus, Bruce W.: Ramme and Rafat Siddique: Precast Concrete Products Using Industrial By-Products. *Materials Journal* 101, 3 (2004).

Foundry slag utilisation for concrete production

Juraj Ladomerský, Emil Nosál, Emília Hroncová

Technical University in Zvolen, Faculty of Ecology and Environmental Sciences

T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, Slovak Republic

E-mail: ladomer@vsld.tuzvo.sk, nosal@vsld.tuzvo.sk, hroncova@vsld.tuzvo.sk

Summary

The treating of slag from metallurgical processes is various in different countries and it depends on the slag type. The blast-furnace slag is the most used type. The use of slag from cupel furnaces is problematic. The slag from cupel furnaces that the paper deals with are not used and are only landfilled in the Slovak Republic. Two slag types are produced – granulated and cooled in the air. The paper concerns with the possibility of slag recycling from cupel furnaces to produce grey and ductile cast iron.

The comparative laboratory analysis of two types of slag from cupel furnaces (granulated and cooled in the air and consequently crushed) was carried out from the point of view of possible application in the concrete products. There was effected the detailed laboratory analysis of the possibility of granulated slag using as a partial or complete substitution of aggregate or partial substitution in the concrete product. The work was carried out thanks to the financial support of the “Agentúra na podporu výskumu a vývoja SR” (the Slovak Agency for the Support of Research and Development) for solving the APVV-0555-07 project.

Keywords: slag, cupel furnaces, recycling, concrete products

Tepelně tlaková hydrolýza lignocelulózových odpadů

Jaroslav Váňa, Sergej Ust'ak

Výzkumný ústav rostlinné výroby, v.v.i., Drnovská 507, 161 06 Praha 6

e-mail: vana@vurv.cz

Souhrn

Na čtvrtprovozním zařízení pro tepelně tlakovou hydrolýzu o vstupním výkonu $30 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ bylo prováděno zpracování lignocelulózových odpadů na zkvasitelné cukry a další produkty, zejména 92% fural, čistý lignin a organické kyseliny. K hydrolýzním experimentům byla použita pšeničná sláma jako modelový substrát, dále dřevní a papírenské odpady a odpady z veřejné zeleně. Hydrolýza byla prováděna s hydromodulem 5 : 1, při teplotě 167 – 198 °C, při tlaku 1,0 – 1,5 MPa a při expozici 10 – 15 minut. Nejvyšší výtěžky hydrolýzních produktů byly získány při teplotách 195 – 198 °C a při nástřiku kyselin do vsázky, a to až na pH 3,5. Mezi chemickým složením hydrolyzátů z testovaných lignocelulózových odpadů jsou zásadní rozdíly v závislosti na obsahu celulózy a hemicelulózy v testovaných odpadech. Alkoholová výtěžnost 1 t sušiny lignocelulózových odpadů představuje v průměru 330 l bezvodého alkoholu.

Klíčová slova: lignocelulózový odpad, tepelně tlaková hydrolýza, bioetanol, fural, lignin, hemicelulóza

Úvod

Program zavádění bioetanolu a dalších motorových biopaliv je v EU realizován z důvodů omezení emisí skleníkových plynů ohrožujících klimatické podmínky, z důvodů snížení emisí škodlivin z dopravy a z důvodu omezení závislosti na dovozu ropy. Nejčastěji se vyrábí bioetanol ze škrobnatých nebo cukernatých zemědělských plodin, ale celosvětové rozšiřování této výroby přináší některé negativní jevy, zejména snížení výroby potravin v chudých agrárních zemích a omezování přírodní biodiverzity¹. Zároveň byly publikovány studie²⁻³, ze kterých vyplývá, že energetická náročnost výroby bioetanolu ze zrnin je vyšší než energie obsažená v bioetanolu, což znamená, že tato výroba není trvale udržitelná a musí být dotovaná energií z neobnovitelných zdrojů. Předpokládá se, že tyto nedostatky mohou být odstraněny výrobou biopaliv II. generace, kde vstupní surovinou budou lignocelulózová odpady nebo vedlejší rostlinné produkty⁴. Při hydrolýze lignocelulózy je možno získat kromě zkvasitelných cukrů i další hodnotné suroviny, zejména fural a lignin⁵. Zpracováním lignocelulózových odpadů na bioetanol a další produkty se může stát významným nástrojem nakládání s těmito odpady. Cílem našeho snažení je biorafinerie, ve které by se kombinací biologických, fyzikálních a fyzikálněchemických postupů bioodpady komplexně využily na obnovitelná motorová paliva, suroviny a na výrobu energie.

Příprava alkoholových paliv II. generace z lignocelulózových odpadů a surovin je možná dvěma způsoby. První postup využívá enzymy schopné celulózu a lignocelulózu rozložit a technologie je založena na dvou následujících po sobě krocích⁶ – hydrolýze a fermentaci, nebo tyto procesy probíhají souběžně v jednom reaktoru⁷, přičemž je možné spojit enzymy potřebné pro konverzi lignocelulózových odpadů na cukry i pro jejich následnou fermentaci⁸. Tento způsob biotechnologického zpracování lignocelulózy je považován za nadějný, zatím není využíván na komerční bázi a jeho intenzivní výzkum probíhá především v USA s cílem zvýšení účinnosti procesu a snížení nákladů.

Patronem tohoto čísla je 5. česko-slovenské symposium Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství ODPADOVÉ FÓRUM 2010, 21. – 23. 4. 2010, Kouty nad Desnou, hotel Dlouhé stráně, Jeseníky. Více na www.odpadoveforum.cz.

(Příště zde může být vaše firma!)

Druhý způsob přípravy alternativních paliv II. generace využívá k rozkladu lignocelulózového komplexu tepelně tlakovou hydrolýzu. Tento způsob byl na našem pracovišti řešen od roku 2001. Naší snahou byla kontinualizace a optimalizace tepelně tlakového hydrolýzního procesu, kterou jsme řešili nejprve na laboratorní úrovni, v současné době již disponujeme výsledky ze „čtvrťprovozního“ hydrolýzéro o vstupním výkonu 30 kg . hod⁻¹ při zpracování lignocelulózových odpadů. V tomto sdělení chceme informovat odbornou veřejnost, že kontinuální hydrolýzní proces zpracování lignocelulózových odpadů je díky konstrukčně technickému vývoji hydrolýzního zařízení dostatečně vyřešen a je známa jeho účinnost a specifika zpracování jednotlivých druhů lignocelulózových odpadů⁹. Za předpokladu doplnění technologie tepelně tlakové hydrolýzy novými poznatky z oblasti fermentace alkoholových biopaliv¹⁰⁻¹¹ je tento způsob možno již v současné době prakticky využívat. První případ praktického využití této technologie bude zřejmě u našich zahraničních sousedů, neboť v České republice je stále hlavní prioritou výroba bioetanolu v agrolihovarech z dotovaných zemědělských surovin.

Experimentální část

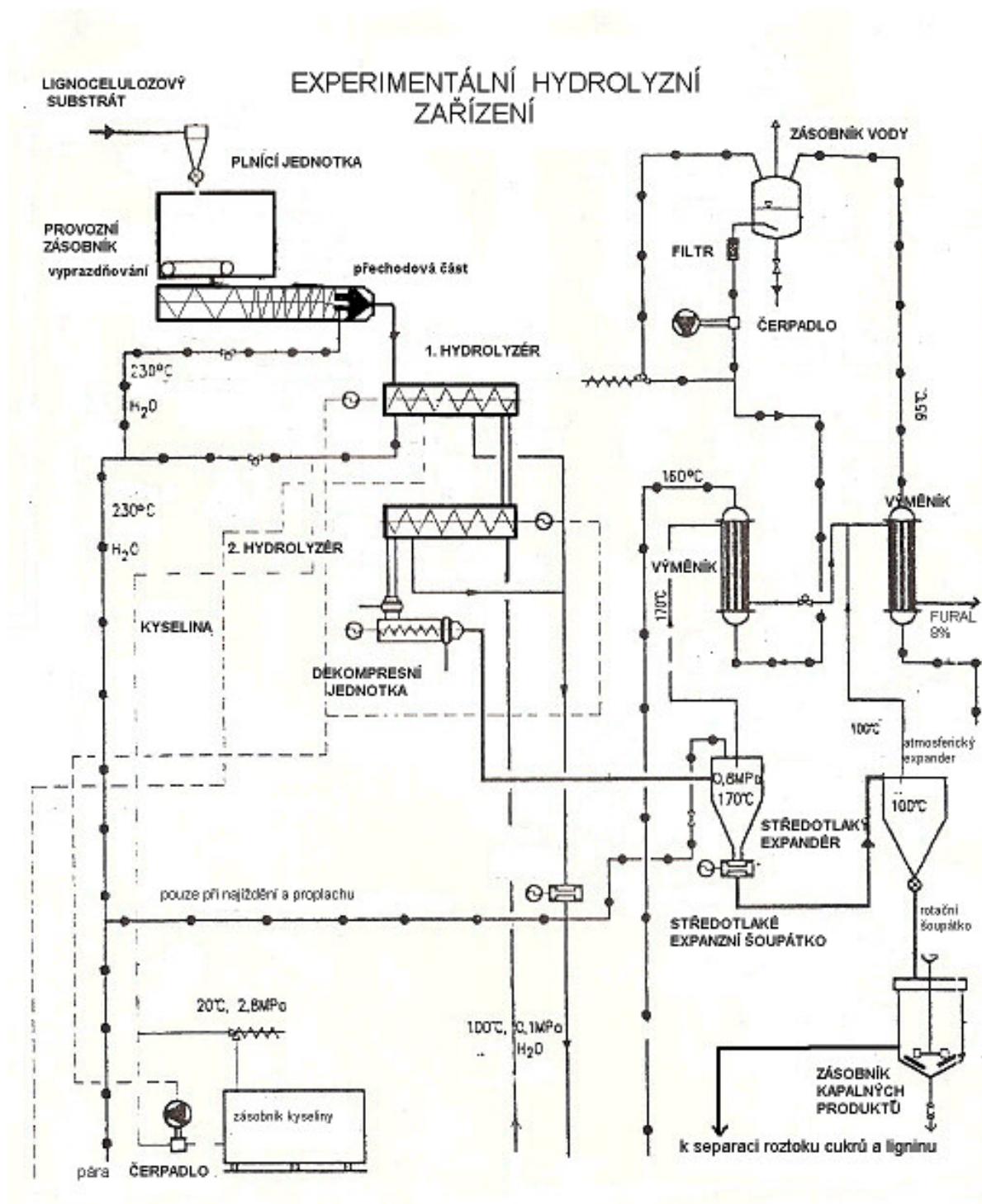
Experimenty s hydrolýzou lignocelulózových odpadů byly provedeny na „čtvrťprovozním“ hydrolýzním zařízení (**obrázek 1**) s kontinuálním provozem o výkonu 28 – 32 kg . hod⁻¹ zpracování vstupních odpadů. Zařízení je sestavou plnicích, převáděcích a výtlačných šnekových lisů umožňujících transport hydrolýzních odpadů v hydromodulu 5 : 1 do protitlaku cca 1,6 MPa v kontinuálních hydrolýzerech, kde je dosahována teplota hydrolýzovaných odpadů v intervalu 170 – 200 °C s expozicí 10 – 20 minut. Zařízení umožňuje nástřik kyseliny (HCl) do vsázky a to až na pH 3,5. Pro úpravu lignocelulózových odpadů je vstupní část hydrolýzního zařízení doplněna drtiči a pro úpravu dřevních odpadů a slámy extruderem¹². Výstup z hydrolýzérů je veden do soustavy expanderů a parní fáze z těchto expanderů je kondenzována v tepelném výměníku a vedena do zásobníku kondenzátu. Tento kondenzát je zdrojem chemických látek, zejména furalu, který se v kondenzační fázi vyskytuje v závislosti na obsahu hemicelulóz ve zpracovávaných odpadech při teplotě hydrolýzy nad 180 °C.

Fural je možné z kondenzátu separovat a rektifikovat a představuje další produkt tepelně tlakové hydrolýzy lignocelulózových odpadů. Toto řešení zároveň minimalizuje v hydrolýzním produktu látky, které brzdí následné fermentační procesy. Hydrolýzát je v odvodňovacím lisovacím zařízení rozdělen na směs cukrů, které jsou zpracovávány lihovým kvašením na bioetanol a na nezhydrolýzovaný tuhý podíl s převanou ligninu, který po rafinaci představuje další produkt tepelně tlakové hydrolýzy lignocelulózových odpadů.

Cílem popisovaných experimentů je potvrzení hypotézy, že tepelně tlakovou hydrolýzou je možné již v současné době na zařízení naší koncepce připravit z lignocelulózových odpadů a dalšího rostlinného materiálu hydrolýzní cukry pro výrobu rostlinných paliv II. generace a že parametry tohoto procesu, zejména teplota, tlak, době expozice, hydromodul, pH a způsob vsázky mají vliv na výtěžnost a chemické složení hydrolýzátu.

Obsah jednotlivých sacharidů byl v hydrolýzátu stanoven chromatograficky (HPLC-ECOM). U každého vzorku byla zkoušena sacharizace též na refraktometru. U vzorků vybraných hydrolýzátů bylo provedeno stanovení cukrů na pracovišti Ústavu chemie a technologie sacharidů VŠCHT (prof. Ing. Bubník Zdeněk, CSc.) aniontovou chromatografií s pulsní amperometrickou detekcí. Orientačně byl z kondenzátů parní fáze stanoven na plynovém chromatografu 2-furaldehyd. Bylo pracováno na kapilární koloně délky 5 m a 0,2 mm průměru za použití zakotvené fáze karbowax s detekcí na plamenoionizačním detektoru.

Obsah hydrolýzních cukrů je ve výsledcích uveden jako celkový a jako obsah cukrů zkvasitelných (glukoza, fruktoza, maltoza) v g . kg⁻¹ sušiny hydrolýzovaného odpadu.



Obrázek 1: Schema hydrolyzního zařízení použitého v experimentech

Experimenty s hydrolyzou lignocelulózových odpadů byly prováděny na hydrolyzním zařízení při teplotě 167 – 198 °C, při tlaku 1,0 – 1,5 MPa a při expozici 10 – 15 minut. Nástřik kyseliny (HCl) byl prováděn v množství 0 – 0,5 % hm. v přepočtu na sušinu hydrolyzovaného produktu.

Jako srovnávací modelový lignocelulózový materiál byla použita drcená pšeničná sláma o průměrné zrnitosti 20 mm a o sušině 87,5 %. Dalším testovaným materiálem byl dřevní odpad z těžby smrkového lesa, upravený po nadrcení extruzí, o sušině 88,2 %. Dále byl testován dřevní odpad z tvrdého dřeva (listnaté dřeviny) z továrny na hračky, který byl nadrcen a extrudován o sušině 86,9 %. Z papírensko-celulózařského kombinátu byl získán rozvlákněný separovaný surovinový papír po flotaci a odstranění tiskařských barev o sušině

Patronem tohoto čísla je 5. česko-slovenské symposium Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství ODPADOVÉ FÓRUM 2010, 21. – 23. 4. 2010, Kouty nad Desnou, hotel Dlouhé stráně, Jeseníky. Více na www.odpadoveforum.cz.

(Příště zde může být vaše firma!)

29,2 %. Další testovaný odpad, primární kal z čistírny odpadních vod o sušině 27,3% byl získán z celulózářského provozu. Tento odpad obsahoval převážně krátká celulózová vlákna. Ze stejné čistírny byl získán přebytečný biologický kal odvodněný na sušinu 29,4 %. Dalším lignocelulózovým odpadem byla tráva z extenzivního porostu veřejné zeleně testovaná ve formě řezanky sena o sušině 85,1 %. Výsledky chemického stanovení těchto odpadů jsou uvedeny v **tabulce 1**.

Tabulka 1: Složení použitých lignocelulózových odpadů v % sušiny

Odpad	Celulóza	Hemicelulóza	Lignin	Popeloviny	Ostatní
sláma pšeničná	49,1	25,3	15,9	6,5	3,2
dřevní odpad z těžby (jehličnany)	49,0	20,1	26,9	1,3	4,7
dřevní odpad z tvrdého dřeva	47,9	25,7	22,3	0,4	3,7
novinový papír	48,8	30,9	13,9	2,3	4,1
primární papírenský kal	73,0	4,9	8,0	9,8	4,3
papírenský biokal	27,8	18,4	33,5	13,9	6,4
odpad tráva extenzivní	38,1	29,3	18,7	18,2	12,9

Výsledky a diskuse

Procesní parametry hydrolýzních experimentů provedených na čtvrtprovozním hydrolýzním zařízení a dosažené výsledky obsahu cukrů v hydrolýzním produktu jsou uvedeny v **tabulce 2**.

Tabulka 2: Parametry hydrolýzních experimentů s lignocelulózovými odpady na čtvrtprovozním hydrolýzním zařízení a obsah cukrů v hydrolýzním produktu

Lignocelulózový odpad	Provozní parametry				Produkce g/kg suš. odpadu	
	teplota °C	tlak MPa	expozice min.	nástřik kyseliny %	hydrolýzní cukry	zkvasitelné cukry
sláma pšeničná	167	1,0	15	0	310	127
sláma pšeničná	167	1,0	15	0,3	322	144
sláma pšeničná	167	1,0	15	0,5	329	162
sláma pšeničná	185	1,1	15	0,5	491	244
sláma pšeničná	198	1,5	15	0,5	527	359
dřevní odpad (jehličnany)	198	1,5	10	0,3	507	297
dřevní odpad (listnáče)	198	1,5	15	0,5	492	160
dřevní odpad	198	1,5	15	0,3	521	366
dřevní odpad	198	1,5	15	0,5	520	366
novinový papír	167	1,0	15	0,5	315	128
novinový papír	198	1,5	15	0,5	499	356
primární kal	167	1,0	15	0,5	249	249
primární kal	198	1,5	15	0,5	362	361
papíren. biokal	167	1,0	15	0,5	334	133
travní odpad	198	1,5	15	0,5	506	139

U hydrolyzátu z experimentu s hydrolyzou pšeničné slámy při teplotě 198 °C a u hydrolyzátu z hydrolyzy dřevního odpadu při teplotě 198 °C a expozici 10 minut byla provedena detailní analýza stanovení jednotlivých hydrolyzních cukrů. V **tabulce 3** je uveden výsledek analýzy hydrolyzátu (pouze piky) vyjadřující jednotlivé sacharidy. Množství odpovídající jednotlivým pikům bylo vypočítáno z kalibrační rovnice nejbližšího standardu.

Tabulka 3: Výsledky aniontové chromatografie zředěných hydrolyzáků a propočet výtěžnosti jednotlivých sacharidů

Sacharid	Hydrolyzát – dřevní odpad		Hydrolyzát – pšeničná sláma	
	koncentrace g/l	výtěžek kg/t sušiny	koncentrace g/l	výtěžek kg/t sušiny
arabiosa	0,884	42,1	0,767	37,0
galaktosa	0,432	20,6	0,387	18,7
glukosa	6,238	297,1	7,446	359,2
xylosa	2,685	127,9	2,048	98,8
fruktosa	0,397	18,9	0,267	12,9
suma	10,636	506,6	10,915	526,6

Produkce 2-furaldehydu (furalu) jako další suroviny získané při hydrolyze byla zjišťována u dvou hydrolyzních experimentů. Při hydrolyze pšeničné slámy při teplotě 198 °C byl zachycován kondenzát z expandérů a v tomto kondenzátu bylo plynovou chromatografií zjišťována koncentrace 2-furaldehydu. Při tomto experimentu bylo využito 10 kg slámy (8,75 kg sušiny) a zachyceno bylo 11 250 ml kondenzátu. Zjištěná koncentrace 5,05 % furalu představuje 568 g na 10 kg slámy. Obsah zbytkového 2-furaldehydu v hydrolyzátu byl pouze 52 mg . l⁻¹, tj. 24,76 g na 10 kg slámy.

V experimentu s hydrolyzou dřevního odpadu bylo získáno při zpracování 10 kg substrátu 11 500 ml kondenzátu a zjištěná koncentrace 2-furaldehydu představovala 5,14 %. Celková produkce využitelného 2-furaldehydu na 10 kg dřevního odpadu představuje 591 g a obsah zbytkového 2-furaldehydu v hydrolyzátu je pouze 11 mg . l⁻¹, tj. 5,31 g na 10 kg slámy.

Dokumentované výsledky potvrzují hypotézu o reálné možnosti výroby zkvasitelných cukrů a furalu na zkonstruovaném hydrolyzním zařízení. Z provedených experimentů vyplývá, že výtěžnost hydrolyzních cukrů u modelového lignocelulózního odpadu pšeničné slámy zjištěná ze vstupu celulózy a hemicelulóz (673 kg . t⁻¹) byla v rozmezí 46,1 – 78,2%. Nejnižší výtěžnost byla při teplotě 167 °C, tlaku 1,0 MPa a bez nástřiku kyseliny. Z výsledků vyplývá, že kyselé prostředí při nástřiku 0,3 – 0,5% HCl na hmotnost suspenze přispívá významně ke zvýšení výtěžku hydrolyzních cukrů a to zejména zkvasitelných cukrů. Proto bylo v dalších hydrolyzních experimentech postupováno vždy s nástřikem HCl do hydrolyzáru. Při hydrolyze extrudovaného dřevního odpadu bylo dosaženo 74,5 – 76,5% výtěžnosti ze vstupu celulózy a hemicelulóz (680 kg . t⁻¹). Zásadní je však rozdíl mezi dřevním odpadem z měkkého dřeva (jehličnany) a tvrdého dřeva (listnáče). Tvrdé dřevo použité v hydrolyzních experimentech obsahovalo podstatně více hemicelulóz než dřevní odpad z jehličnanů, což se projevilo nižším podílem zkvasitelných cukrů v hydrolyzním produktu.

Při hydrolyze upraveného odpadu novinového papíru bylo dosaženo výtěžnosti 36,6 – 58,0% ze vstupu celulózy a hemicelulóz (860 kg . t⁻¹ suš.) přičemž vyšší výtěžnost byla dosažena za vyšší teploty a tlaku v hydrolyzérch. Hydrolyza primárních papírensko-celulózařských kalů ze Štětí, jejichž organická část představují krátká celulózová vlákna, byla provedena s výtěžností 30,3 – 44,1% ze vstupu celulózy a hemicelulóz (820 kg . t⁻¹ suš.). Tento hydrolyzát obsahoval převážně zkvasitelné cukry na rozdíl od hydrolyzátu papírenského biokalu, který představoval převahu pentozových nezkvasitelných cukrů. Ve srovnání s literárními údaji¹³ jsou námi dosahované výtěžnosti hydrolyzních cukrů zpravidla větší. Výsledky zahraničních autorů jsou však dosaženy v laboratorních zařízeních

s diskontinuálním provozem¹⁴, kdežto naše výsledky jsou z technologického zařízení čtvrtprovozního s kontinuálním provozem.

Z provedených experimentů vyplývá efektivní výtěžnost hydrolýzních cukrů a to jak z kvasitelných, tak i fermentovatelných na butanol. Ekonomická výhodnost tohoto způsobu zpracování lignocelulózových odpadů vyplývá i z dalších produktů hydrolýzy, které je možno realizovat na trhu. Jde především o fural (2-furaldehyd) o koncentraci 92 %, čistý lignin a organické kyseliny (octová a mravenčí). Z 1 t sušiny lignocelulózových odpadů je možno získat v průměru 382 kg hydrolýzních cukrů, což může představovat až 330 l bezvodého alkoholu, získaného fermentačním způsobem.

Ve studii proveditelnosti¹⁵ je uvažováno s hydrolýzní jednotkou o vstupním hodinovém výkonu 1000 kg sušiny lignocelulózového odpadu. Celkové investiční náklady tohoto zařízení představují 72,8 mil. Kč a zařízení ročně vyprodukuje 1 346 t bezvodého bioetanolu, 547 t 92% furalu, 743 t čistého ligninu a 216 t organických kyselin

Navrhovaný způsob výroby motorových biopaliv II. generace z lignocelulózových odpadů je možné dále racionalizovat a získat vyšší výtěžnost produktů a energetické úspory využitím enzymů a kombinací hydrolýzního zařízení s bioplynovou stanicí, která bude zpracovávat vznikající výpalky z výroby alkoholu a odpady z rafinace produktů.

Závěry

Experimenty potvrdily hypotézu, že na testovaném kontinuálním hydrolýzním zařízení o zpracovatelském výkonu cca 30 kg . hod⁻¹ sušiny lignocelulózových odpadů je možno efektivně získávat hydrolýzní cukry a další produkty, zejména 92% fural, čistý lignin a organické kyseliny. Nejvyšší výtěžnosti hydrolýzních produktů je dosaženo u většiny testovaných lignocelulózových odpadů při teplotě 198 °C, tlaku 1,5 MPa a při expozici 15 min. a s nástřikem kyseliny 0,5 % obj. do zpracovávané vsázky. Zároveň byly zjištěny kvalitativní rozdíly hydrolyzátu z různých hydrolyzovaných lignocelulózových odpadů. Testovanou kontinuální hydrolýzní technologií je možné prakticky využívat ve zpracovatelských zařízeních o vstupním výkonu 1 t . hod⁻¹.

Poděkování

Příspěvek byl zpracován s podporou projektu NAZV č. QH 81265 „Zpracování biomasy pro energetické a technické využití v biorafinérii“.

Literatura

1. Pimentel D. and Patzek T. W.: Ethanol production using corn, switchgrass and wood. *Natural Resources Research*, vol. 14, No. 1, 2005
2. Patzek, T.W.: Thermodynamics of the corn-ethanol biofuel cycle. *Critical Reviews in Plant Sciences* 23 (6): 519–567, A, 2004
3. Patzek, T.W. and Pimentel D.: Thermodynamics of energy production from biomass. *Critical Reviews in Plant Sciences* 24(5–6): 329–364, 2006
4. Kosaric N.: Ethanol-potential source of energy and chemical products. In: *Biotechnolog*, č. 6, s. 123, publik. Weinheim, New York, 1996
5. Váňa J.: *Využití odpadu papíru, celulózy, dřeva a některých rostlinných tkání k výrobě bioetanolu*. In: Odpadové fórum - Aprochem Milovy, str. 3196 – 3199, 2006
6. Pimentel D.: Ethanol fuels energy security, economics and the environment. In: *Journal Environ. Ethisc*, č. 4, str. 1 – 13, 1991
7. Warabi Y., Kusdiana D., Saka S.: *Biosources Technol.* 91, 283 s., 2004
8. Šebor G., Pospíšil M., Žákovec J.: *Technicko-ekonomická analýza vhodných alternativních paliv v dopravě*. VŠCHT Praha, 2006

9. Váňa J., Ust'ak S.: *Možnosti zajištění trvale udržitelné výroby bioetanolu*. In: Energetické a průmyslové rostliny XI, str. 7 – 16, 2006
10. Sim J., Cheng J. 2002: Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production. *Bioresource Technology* 83, pp. 1 – 11, 2006
11. Wekeko-Brobby C., Hagan E.B.: *Biomass Conversion and Technology*. John Wiley Chicester, 385 p., 1996
12. Váňa J., Ust'ak S., Honzík R.: Zařízení pro zpracování dřevní štěpky na cukry, lignin a furfural. *Č. zápisu vynálezu 16562*. ÚPV Praha 2006
13. Helle S.S., Duff S.J.B., Cooper D.G.: Effect of surfactants on cellulose hydrolysis. *Biotechnol. Bioeng.* 42, pp 611–617, 1993
14. Diviš J.: *Moderní trendy ve výrobě etanolu a ekonomika*. Sborník semináře „Bioetanol v České republice, legislativa, technologie a ekonomika, odbyt. Brno. 2004
15. Váňa J., Kratochvíl Z.: *Výroba etanolu a vedlejších produktů z lignocelulózových materiálů v jednom kompaktním technicko-výrobním procesu (studie proveditelnosti)*. Příloha k Závěrečné zprávě projektu NAZV: QE 1324, VÚRV Praha 2003

Heat pressure hydrolysis of lignocellulosic waste

Jaroslav Váňa, Sergej Ust'ak

Crop Research Institute, Prague, e-mail: vana@vurv.cz

Summary

The lignocellulosic waste processing into fermentable sugars and other products, in particular 92% furfural, pure lignin and organic acids was carried out on a quarter – pilot processing scale with a input power 30 kg . h⁻¹. The wheat straw, the wood, paper waste and waste from the public green areas were used as model substrates for hydrolytic experiments. The hydrolysis was carried out at a hydromodul ratio of 5: 1, at 167 to 198 °C, at a pressure from 1.0 to 1.5 MPa with exposure time from 10 to 15 minutes. The highest yields of hydrolytic products were gained at temperatures from 195 to 198 °C with acid addition into to substrate to pH 3.5. There are major differences in the content of cellulose and hemicellulose among the tested lignocellulosic hydrolytic wastes. The alcohol yield of 1 t of dry matter of lignocellulosic waste is on average 330 l of anhydrous alcohol.

Keywords: lignocellulosic waste, thermal pressure hydrolysis, bioethanol furfural, lignin, hemicellulose

Stanovení parametrů štěpkování odpadního dřeva z údržby krajiny

Jiří Souček

Výzkumný ústav zemědělské techniky, v.v.i., Drnovská 507,
161 01 Praha 6, e-mail: jiri.soucek@vuzt.cz

Souhrn

V příspěvku jsou uvedeny důležité aspekty týkající se štěpkování odpadní dřevní hmoty vznikající při údržbě krajiny. Příspěvek je doplněn konkrétními výsledky měření energetických a exploatačních parametrů štěpkování diskovým štěpkovačem v provozních podmínkách. V příspěvku jsou stanovené parametry doplněny fyzikálními a energetickými vlastnostmi získané štěpky. Průměrná délka výstupních částic byla 9,7 mm, měrná spotřebovaná energie štěpkování 0,269 MJ.kg⁻¹.

Klíčová slova: štěpkování, odpadní dřevo, dezintegrace

Úvod

Odpadní dřevo je biologicky rozložitelný materiál. Vzniká především při údržbě krajiny a městské zeleně a je materiálem, jehož množství se v celorepublikovém měřítku zvyšuje. Důvodem je přísnější legislativa v oblasti odpadového hospodářství a zvětšující se podíl udržovaných porostů veřejné zeleně, parků, zahrad, okolí komunikací atd. Výřezy dřevin bývají materiálem značně nehomogenním. V surovém stavu je jejich manipulace, doprava a zpracování značně neefektivní. Rozmístění zdrojů je zpravidla nerovnoměrné v prostoru i v časové rovině. Suroviny se vyznačují nízkou objemovou hmotností.

Z hlediska složení jsou dřeviny, nekontaminované odpadní dřevo nevyjímaje, lignocelulózové suroviny. Na rozdíl od dřevin cíleně pěstovaných v lesích nebo na plantážích za účelem získání dřeva pro průmyslové nebo energetické účely se výřezy získané při údržbě krajiny vyznačují vyšším podílem tenkých větví.

Nejčastější forma využití získaného materiálu je jeho použití jako součást kompostovací zakládky nebo k energetickým účelům. Pro oba způsoby je žádoucí, aby byl materiál homogenní a aby velikost částic odpovídala požadavkům použité technologie. To jsou hlavní důvody, proč jsou tyto suroviny před jejich využitím rozdržovány. Mezi nejobvyklejší způsoby rozdržování dřevní hmoty patří štěpkování.

Problematické rozdržování se, vzhledem k častému využití této operace v řadě technologií, věnuje mnoho autorů. Autor¹ udává detailní vědecký rozbor různých způsobů rozdržování dřevní hmoty z hlediska tvaru a velikosti výstupních částic. Fyzikálním vlastnostem různých forem rozdržené biomasy se věnují autoři^{2,3} z hlediska dalšího využití. Energetické a exploatační vlastnosti štěpkování dřevin – pětiletých topolů vypěstovaných na pokusné plantáži – byly prezentovány v rámci stati o přípravě rostlinných surovin před dalším zpracováním⁴.

Materiál a metody měření

Štěpkování bylo realizováno mobilním diskovým štěpkovačem Pezzolato PZ 110 M-b. K přepravě štěpkovače byl použit osobní automobil s tažným zařízením. Štěpkovač je poháněn vlastním zážehovým motorem Honda. Štěpkovaným materiálem byla odpadní dřevní biomasa vzniklá jako výřez při údržbě krajiny.

Základní technické parametry štěpkovače jsou v **tabulce 1**.

Tabulka 1: Parametry štěpkovače Pezzolato PZ 110 M-b udávané výrobcem

Způsob pohonu		vlastní motor
výkon pohonu	(kW)	9,75 kW
rozměry vstupního otvoru	(mm)	110 x 110
výkonnost	(t.h ⁻¹)	0,29
druh štěpkovacího ústrojí		diskové
délka štěrky	(mm)	2 až 20
způsob vkládání		ručně
hmotnost	(t)	0,6
orientační cena	(tis. Kč)	360

V průběhu měření byla stanovena hmotnost štěpkovaného materiálu odvážením, délka času potřebného na štěpkování a na nutné pomocné práce, množství paliva spotřebovaného při štěpkování a potřebné množství pracovních sil. Spotřeba paliva byla stanovena metodou plné nádrže. Po štěpkování bylo množství paliva potřebné k doplnění na původní stav před začátkem štěpkování – plnou nádrž – odměřeno laboratorním odměrným válcem. Štěpka byla přepravena traktorovou soupravou do místa skladování. Vyprodukovaná štěrka byla zvážena na mostové váze.



Obrázek 1: Štěpkování výřezu z údržby krajiny štěpkovačem Pezzolato PZ 110 M-b na přistavenou traktorovou soupravu

Výsledky a diskuse

Pomocí diskového štěpkovače Pezzolato PZ 110 Mb bylo v průběhu měření naštěpkováno celkem 1 490 kg štěpky. Čistá doba štěpkování byla 5 hodin a 4 min. Štěpkovač po tuto dobu obsluhovali 2 pracovníci. Výkonnost zařízení při velikosti výstupních částic udané v **tabulce 2** je 0,29 t.h⁻¹. Celková spotřeba paliva činila 12,9 l benzínu NATURAL 95. Celková spotřebovaná energie byla 388,29 MJ. Měrná spotřebovaná energie desintegrace výřezu z údržby krajiny (celkový obsah vody 30,9 %) na štěpku o dané disperzitě byla 0,261 MJ.kg⁻¹ (0,072 kWh.kg⁻¹).

Tabulka 2: Velikost štěpky

Průměr oka síta x_{2i} (mm)	Hmotnostní podíl q_{2i} (%)
Pod 2	6,68
2 – 2,5	4,11
2,5 – 5	148,70
5 – 7	175,07
7 – 9	136,71
9 – 20	501,50

Střední velikost částic (stanovena podle ČSN ISO 9276-1⁵) na výstupu štěpkovače Pezzolato PZ 110 M-b je 9,7 mm.

Tabulka 3: Parametry štěpkování výřezu údržby krajiny štěpkovačem Pezzolato PZ 110 M-b

	Výkonnost q_m	(t.h ⁻¹)	0,29
vlastnosti vstupního materiálu	charakter	výřez z údržby krajiny	
	celkový obsah vody $W_{r\ vst}^f$	(%)	30,9
vlastnosti výstupního materiálu	hmotnost štěpky $m_{výst}$	(kg)	1 490
	celkový obsah vody $W_{r\ výst}^f$	(%)	30,5
	průměrná velikost částic x_2	(mm)	9,7
	výhřevnost Q_i	(MJ.kg ⁻¹)	12,76
	sypná hmotnost ρ_s	(kg.m ⁻³)	256,0
	energetická hustota E_v	(GJ.m ⁻³)	3,251
množství spotřebovaného benzínu v_{pal}		(l)	12,9
celková spotřebovaná energie W_{sp}		(MJ)	388,29
měrná spotřebovaná energie	We	(MJ.kg ⁻¹)	0,261
		(kWh.kg ⁻¹)	0,072
jednotkové náklady	N_j	(Kč.t ⁻¹)	337,0

Závěr

Při porovnání s parametry štěpkování topolů štěpkovačem Tomahavk 380 – 4HM 40 (M-P-390) v soupravě s traktorem Zetor Z-7711³ byly kalkulačním modelem v programu AGROTEKIS stanoveny vyšší jednotkové náklady 337,- oproti 285,20 Kč.t⁻¹. Při přepočtu na sušinu se poměr kalkulovaných nákladů změní (484,90 ku 584,60 Kč.t⁻¹ sušiny). Rozdíl je způsoben různým obsahem vody v surovině a nižší výkonností štěpkovače Pezzolato 110 M-b. Uvedené jednotkové náklady nezahrnují mzdové náklady na obsluhu. Při průměrné délce částic 9,7 mm je měrná spotřebovaná energie 0,269 MJ.kg⁻¹. To odpovídá 2,1 % energetického obsahu naštěpovaného materiálu (12,76 MJ.kg⁻¹).

Poděkování

Údaje prezentované v příspěvku byly získány v rámci řešení projektu NAZV č. QG60083, Konkurenceschopnost bioenergetických produktů.

Použitá literatura

1. Danielsson, B.-O.: Chunkwood as wood fuel, *The IEA Bioenergy Agreement Summary Reports*, Elsevier Applied Science, New York, 1990
2. Mattsson J. E, Kofman, P. D.: Influence of particle size and moisture content on tendency to bridge in biofuels made from willow shoots. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 24, 2003, p. 429 – 435.
3. Alakangas, E., Paju, P.: Wood pellets in Finland – technology, economy and market. *VTT Processes*, Jyväskylä, 2002
4. Souček, J.: Úprava surovin před zpracováním, in: *Biologicky rozložitelné odpady*, Sborník z mezinárodní konference, Náměšť nad Oslavou, 2005, str. 34 – 37, ISBN: 80-903548-0-7
5. ČSN ISO 9276-1:1994 Vyjadřování výsledků analýzy velikosti zrn

Determination of parameters for waste wood chipping from landscape maintenance

Jiří Souček

Research Institute of Agricultural Engineering, Prague, e-mail: jiri.soucek@vuzt.cz

Abstract

In the text was presented important aspects regarding the waste wood matter chipping generating during the landscape maintenance. The contribution is completed by the concrete results of energy and exploitational parameters measurement of chipping provided by the disc chipper under operational conditions. In the contribution are the determined parameters completed by the physical and energy properties of the chipped material acquired. Average length of particles was determined 9.7 mm and specific consumed energy of chipping 0.269 J.kg^{-1} .

Keywords: *chipping, waste wood, disintegration*