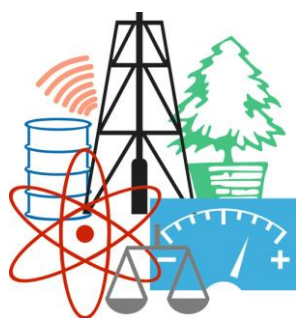


WASTE FORUM



RECENZOVANÝ ČASOPIS PRO VÝSLEDKY VÝZKUMU A VÝVOJE
PRO ODPADOVÉ HOSPODÁŘSTVÍ

ROČNÍK 2014

číslo 2
strana 45 – 110

Patron čísla

České ekologické manažerské centrum
pořadatel TVIP 2015 18. – 20. 3. 2015, Hustopeče

© České ekologické manažerské centrum 2014

OBSAH

Úvodní slovo šéfredaktora	47
Pro autory	47
Registration of waste produced during realization of construction works Evidencia odpadov vznikajúcich počas realizácie stavebných prác <i>Mária KOZLOVSKÁ, Marcela SPIŠÁKOVÁ, Zuzana STRUKOVÁ, Peter LESŇÁK</i>	48
Using of Photochemical H₂O₂/UVC Decontamination Cell for Heavily Polluted Waters Použití dekontaminační jednotky oxidačního systému H ₂ O ₂ /UVC pro čištění silně znečištěných podzemních vod <i>Radim ŽEBRÁK, Pavel MAŠÍN, Petr KLUSOŇ, Pavel KRYSTYNÍK</i>	55
Získavanie kovov z použitých batérií pomocou acidofilných baktérií Metal recovery from spent batteries using acidophilic bacteria <i>Renáta MARCINČÁKOVÁ, Oksana VELGOSOVÁ, Anna MRAŽÍKOVÁ, Jana KADUKOVÁ</i>	63
Solidifikace kalů s vysokým obsahem organických látek Solidification of sludge with high content of organic substances <i>Jiří HENDRYCH, Jiří KROUŽEK, Daniel RANDULA, Pavel ŠPAČEK</i>	70
Vliv vstupních surovin na výsledné vlastnosti umělého kameniva ze spékanych popílků Influence of input materials to the final properties of artificial aggregates of sintered fly ash <i>Ing. Michal BATELKA</i>	78
Príprava alkalicky aktivovaných spojív z popolčeka zo spaľovania čierneho uhlia v granuláčnych kotloch Preparation of alkali-activated binders based on fly ash from combustion of black coal in granulation boiler <i>Miroslava DRABOVÁ, Juraj MOSEJ, Martin SISOL</i>	82
Testování světlostálosti vlněné tkaniny barvené antokyany z výlisků z modré révy Testing of light fastness of wool fabric dyed by anthocyanins from blue grapes pomace. <i>Hana KŘÍŽOVÁ</i>	88
Potenciál výroby energie z odpadů v případě zákazu skládkování Potential for energy production from waste under landfill ban condition <i>Radovan ŠOMPLÁK, Martin PAVLAS</i>	95
Meranie emisií z malokapacitnej výroby dreveného uhlia Emissions measurement from small-scale charcoal production plant <i>Emília HRONCOVÁ, Juraj LADOMERSKÝ</i>	105
Ekoinovace pomohou růstu vaší firmy	110

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

ISSN: 1804-0195; www.WasteForum.cz. Vychází čtvrtletně.

Časopis je na Seznamu neimpaktovaných recenzovaných periodik vydávaných v ČR.

Ročník 2014, číslo 2

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

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

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

Redakční rada: Prof. Ing. Dagmar Juchelková, Ph.D., prof. Ing. František Kaštánek, CSc., prof. Ing. Mečislav Kuraš, CSc., doc. RNDr. Jana Kotovicová, Ph.D., doc. Ing. Vladimír Čablík, CSc., doc. Dr. Ing. Martin Kubal, doc. Ing. Lubomír Růžek, CSc., doc. Ing. Miroslav Škopán, CSc., Ing. Vratislav Bednařík, CSc.

Web-master: Ing. Vladimír Študent

Redakční uzávěrka: 8. 4. 2013. Vychází: 9. 6. 2014



Úvodní slovo šéfredaktora

K datu redakční uzávěrky jsem do redakce obdržel celkem pět příspěvků. Čtyři z nich prošly redakčním řízením „bez ztráty kytíčky“.

Vedle toho jsem se inspiroval pozitivními zkušenostmi s příspěvky z jiných na výsledky výzkumu zaměřených konferencí a společně s redakční radou jsme z přednášek na letošním symposiu Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství ODPADOVÉ FÓRUM 2014 vybrali ty, u kterých se nejméně tři členové redakční rady shodli, že mohou být bez dalšího recenzního řízení uveřejněny ve WASTE FORUM. Autoři

těchto příspěvků jsou osvobozeni od placení publikačního poplatku, neb si jej zaplatili ve vložném na symposium.

Těch doporučených příspěvků bylo více, ale pouze autoři pěti z nich projevíli zájem, respektive stihli své příspěvky upravit do požadovaného formátu v poměrně krátké době, kterou jsem jim na to dal. Ostatní budou mít možnost tuto šanci využít ještě v příštím čísle.

V praxi uveřejňování nejlepších příspěvků ze symposia chceme pokračovat i v budoucnu a tímto na něj přilákat další a hlavně kvalitní přednášející. Příští ročník symposia ODPADOVÉ FÓRUM 2015 se bude konat 18. – 20. 3. 2015 opět v Hustopečích a opět v rámci Týdne výzkumu a inovací (TVIP).

Ondřej Procházka

Pro autory

České ekologické manažerské centrum (CEMC) na vydávání časopisu WASTE FORUM nedostává žádnou podporu z veřejných zdrojů. Proto je časopis vydáván pouze v elektronické podobě a čísla jsou zveřejňována na volně přístupných internetových stránkách www.WasteForum.cz.

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

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

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

Uzávěrka dalšího čísla časopisu WASTE FORUM je 8. července 2014, další pak 8. října 2014.

Registration of waste produced during realization of construction works

Mária KOZLOVSKÁ, Marcela SPIŠÁKOVÁ, Zuzana STRUKOVÁ, Peter LESŇÁK

Technical university of Košice, Civil engineering faculty, Vysokoškolská 4,
042 00 Košice, Slovakia,

e-mail: maria.kozlovska@tuke.sk, marcela.spisakova@tuke.sk,

zuzana.strukova@tuke.sk, peter.lesnak@tuke.sk,

Summary

The construction industry presents the third largest polluter of the environment. One of the significant aspects of environmental pollution is an origin of construction and demolition waste (C&DW) which present even $\frac{1}{3}$ of total waste generation in the European Union. Given that, the European Union legislation and its subsequent implementation into the national laws is detailed focused on waste management. The relevant laws and regulations exactly define the obligations of construction waste producers (i.e. constructors or construction companies) in the field of C&DW disposal. One of the integral parts of this procedure is a detailed registration registry of wastes type and amount. The system of C&DW registry is weakly controllable, thus are creating the area for the reporting of inaccurate (often skewed) data concerning the waste origin. Currently in Slovakia is not any methodology that allows accurately and easily determine of generated C&DW quantity and its identification according the European waste list already during the realization or reconstruction of constructions.

The submitted paper is focused on the mapping of the state in the field of C&DW registration in the conditions of Slovak construction industry. Based on the obtained knowledge and the analysis of legislative requirements in field of waste management is proposal the system for determining of type and amount C&DW from particular construction processes. The key element of presented methodology is the processing of C&DW matrix, which is aimed at identifying the construction processes and type and amount of C&DW during its realization. The proposed registration matrix of C&DW can present the simple tool for the classification and quantification of C&DW on building site, which clarifies the data in field of C&DW registration.

Key words: construction and demolition waste (C&DW), identification, quantification, matrix

Introduction

A construction industry as important part of national economy creates not only indispensable value for our society, but has a negative impact on the environment. One of the negative environmental impact of the construction is the production of construction and demolition waste (C&DW) what presents 33% of the waste stream in the European Union¹. The waste prevention presents the significant priority within the waste management in the European Union. Therefore, the subsequent steps of EU legislative deal mainly with the recycling, reusing and combustion of the existed waste. The waste landfilling is the last step of waste management hierarchy and it is done only if necessary. The aim of waste management in the field of construction and demolition waste to 2020 is to increase the level of reusing, recycling and recovery of C&DW (including the earthworks) at least 70% by weight of waste generated². There is a huge space for identifying the crucial points in solving of this issue. One of them is a collection of inadequate and skewed information about the quantity of generated waste in the construction works.

1. Survey in the field of waste registry on building site

The waste Act³ determines that the producer of the wastes which are generated during the realization construction and demolition works, maintenance, demolition and reconstruction of the roads is the one, who carries out this works. The producer, as well as the waste holder is legally obligated to keep the construction and demolition waste registry. According the §19 of this Act is given that information about the sort, amount and disposal way has to be reported to the authority of waste management. The C&DW registry shall be processed by the type of waste in the waste register card. The sort, quantity and C&DW disposal way should be registry continuously as construction waste originates. The initial step of the registry presents an identification of the generated waste type according European waste list⁴. The C&DW is classified in the group 17 where is divided into two categories considering the waste characteristics. Based on the number of hazardous properties the waste category determines the construction waste disposal way. The next step is the quantification of waste originated during the construction works. This step can be considered as the most critical point of the whole waste registry process since there is not uniform and simple method for the registry of C&DW volume. The final step is the determination of C&DW disposal waste considering the waste characteristics, economic and transport possibilities of waste producers and the principles of waste management hierarchy.

During the analysis of current conditions in the field of C&DW registry on building site, we addressed more than 30 construction companies in order to comparison the legislative requirements and their practical experience in this issue. We had assumed that based on the interview to responsible persons in this field, we will be able to map their practical knowledge, strengths and weaknesses of the system construction and demolition waste registry based on the legislative requirements. Only three firms of all addressed companies provided us the relevant information.

One of them was a large construction company which is holder of the certificates including certificate of environmental management system according STN EN ISO 14001 standards. The employees of this company confirmed our assumption. It is not always easy to comply the requirements of legislation in the waste management field, because the legislative requirements are often unclear, leading with many misinterpretations. Within the C&DW registration are processed on building site "report of waste generation and disposal" and "waste register card". These documents contain information identifying the construction company and information about the construction and demolition waste which are classified according the European waste list (code, name and sort of waste), C&DW volume and the waste disposal way. It confirmed that the exact determination of particular type of C&DW volume is a problem. The amount of waste is often on building site determined by the volume of vehicle which transports the waste to the recycling centre or landfill. These data are retrospectively completed in the waste register card, where is not accurate specify the monthly waste production. The emphasis is on the identifying of waste volume which is transported from building site and waste volume listed in the waste register card for particular period. It follows that the control authorities are focused mostly on the movement of all produced waste on place intended for the waste processing. Also another addressed firm presents large and important construction company. They do not provide clear information about the determination of waste volume on building site. However, they agreed with the opinions that obtain of these data for purpose of waste registry is a difficult process. The last cooperating construction company focuses on the realization of wooden houses. Representatives of the company said that the generated waste volume is not exactly determined. The total waste volume is estimated according own experience. The wood waste presents 3-5% of total volume of processing timber. On the other hand, they did not provide information about the way of waste registration on building site.

The survey of current state in the field of C&DW registration on the building site confirmed that this system has significant support in the legislative, but the application in practice is still quite complicated.

2. Proposal for methodology of construction and demolition waste registry on building site

Generally, the volume of waste generated on site is estimated at 1-10%⁶ or 5-10%⁷ of total amount of supplied building materials. According to this claims during the realization of family house for 150 000 EUR which is realized by the traditional masonry technology and the costs for building materials present 60% of total costs, the waste material is 9 000 EUR what is not negligible amount of costs. The lack or absence of methods for determination of quantification and classification of construction waste can avoid the development of another sustainable waste disposal ways or development of modern methods of construction which has significant potential for reducing waste in realization. During the modern methods of construction is the significant volume of construction works moved off site, in the factories. Production of prefabricated components (based on different materials) creates the conditions for the waste minimizing.

The estimate of construction and demolition waste volume on building site is essential to minimize of its production. The registration matrix of wastes was developed as a simple tool for classification and quantification which are generated during construction processes as a source of construction waste.

By the proposed registration matrix (fig. 1) is possible to waste identification and quantification for particular processes of building construction. For this type of buildings the construction processes are systematically arranged in 9 construction phases (construction groups):

- CP 0 – earthworks
- CP 1 – foundation
- CP 2 – underground framework
- CP 3 – aboveground framework
- CP 4 – roofing
- CP 5 – partition and distributions systems
- CP 6 – indoor surfacing
- CP 7 – completions
- CP 8 – facade

The head of matrix includes the particular types of construction waste, sorted by the European waste list. Each type of construction is identified considering its possibility of construction waste generation during the realization of particular construction process (● – generated during the construction process, ○ – do not generated during the construction process) and the waste volume. The summarization of generated construction waste can be counted at the bottom of the matrix. There is given the total individual type of construction waste which is generated during the realization of various buildings by the various construction technologies.

By this way, it is possible to the clearly registry the construction waste directly on building site through the simple structure of submitted matrix. The waste registration matrix presents a simply tool for systematic identification of construction waste including its quantification. It is designed to serve as a general basis for the determination for source of essential construction wastes. There is possible to adding another construction processes.

Name of construction:

Construction phase		Generated waste					
		17 01					
		Concrete		Bricks		Ceramics	
Label	Construction process	Y/N	Volume (t)	Y/N	Volume (t)	Y/N	Volume (t)
TE 0 Earthworks	Removal of tillage	o		o	t	o	t
	Removal of soil	o		o	t	o	t
	Excavated trenches	o		o	t	o	t
	Sheeting of trenches	o		o	t	o	t
TE 1 Foundation	Concreting of strip foundation	•		o	t	o	t
	Horizontal drains	•		o	t	o	t
	Gravel subbase	o		o	t	o	t
	Concrete slab	•		o	t	o	t

Σ generated wastes
t
t
t

Legend:
 Y/N - construction process is/is not of the source for particular waste
 o - is not of source
 • - is of source

CONSTRUCTION and DEMOLITION WASTE

CONSTRUCTION PROCESSES

Fig. 1: Matrix for registry of construction waste generated during construction works

As a secondary benefit of the submitted registration matrix of C&DW is considered the analysis of the construction waste multiplicity during the realization of particular processes. This multiplicity is based on the determination of construction processes as the sources of the waste. The construction processes present the main sources of C&DW, but what kind of waste are produces is depends on the type of technologies and used materials. Given that, some process in the matrix can be the source of several types of wastes.

Figure 2 describes the multiplicity of construction and demolition waste types in particular construction phase. The construction phase CP 0 – earthworks presents source of the least number of waste types (3 - wood debris, excavated earth and gravel). On the other hand, CP 0 is not a producer of the least volume of construction waste in absolute number. Construction phase CP 2 – underground framework is a producer of the largest number types of C&DW (10 – residual concrete, bricks debris, ceramics, timber debris, plastics, tar and bitumen, metals, excavated soil and residues of the insulating materials). Their actual volume is depended on the particular technology and technological discipline. Construction phase CP 3 – aboveground framework presents around half of waste types relative to the CP 2 which is more difficult because there is necessary to realize the waterproofing. During the realization of construction phase CP 4 – roofing is possible to use wide range of technological solution, but all of them are based on similar methods, resulting into the similar material and construction waste. The construction phase CP 8 – facade is also the producer of many sort of construction waste depending of selected technology (concrete, bricks debris, ceramics, glass, metals, soil, insulation material, gypsum). In the construction phases CP 5 – 7 is a number of construction waste type approximately the same.

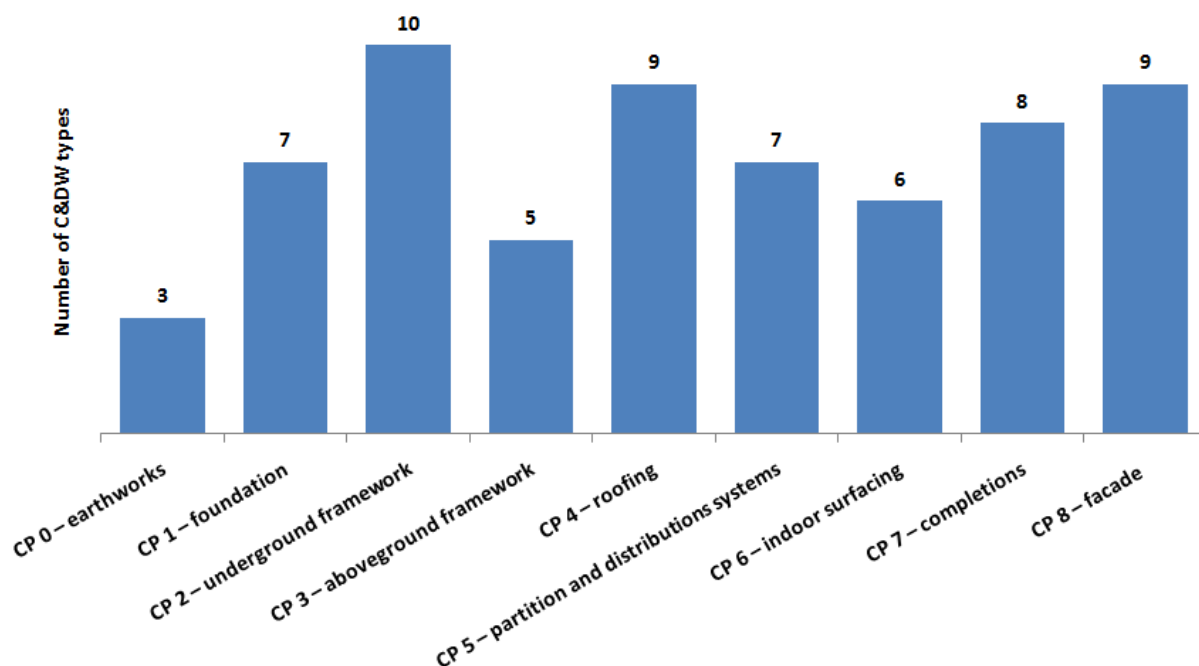


Fig. 2: Multiplicity of construction and demolition waste types in particular construction phase

The analogous analysis was performed for the determination of multiplicity of construction phases which are producers of particular type of construction waste. The graph on figure 3 informs that the wooden waste is created in the eight construction phases. The insulating materials, metal and concrete are generated in seven construction phases; mainly during the realization the reinforced concrete constructions. In five construction phases occur bricks debris, ceramics and plastics. The asbestos and gravel are occurred only in one construction phase. The using of asbestos as a building material is currently banned because of a negative impact on human health. The gravel can be produced as the C&DW only during the foundation.

The knowledge from the proposal of submitted waste registration matrix and its analysis allow taking more appropriate measures for the construction waste registry and disposal. The information about the sort of waste should simplify the decision-making process about the way and frequency of construction waste disposal which is depended mainly on the used construction technology and sort of the supplied building materials.

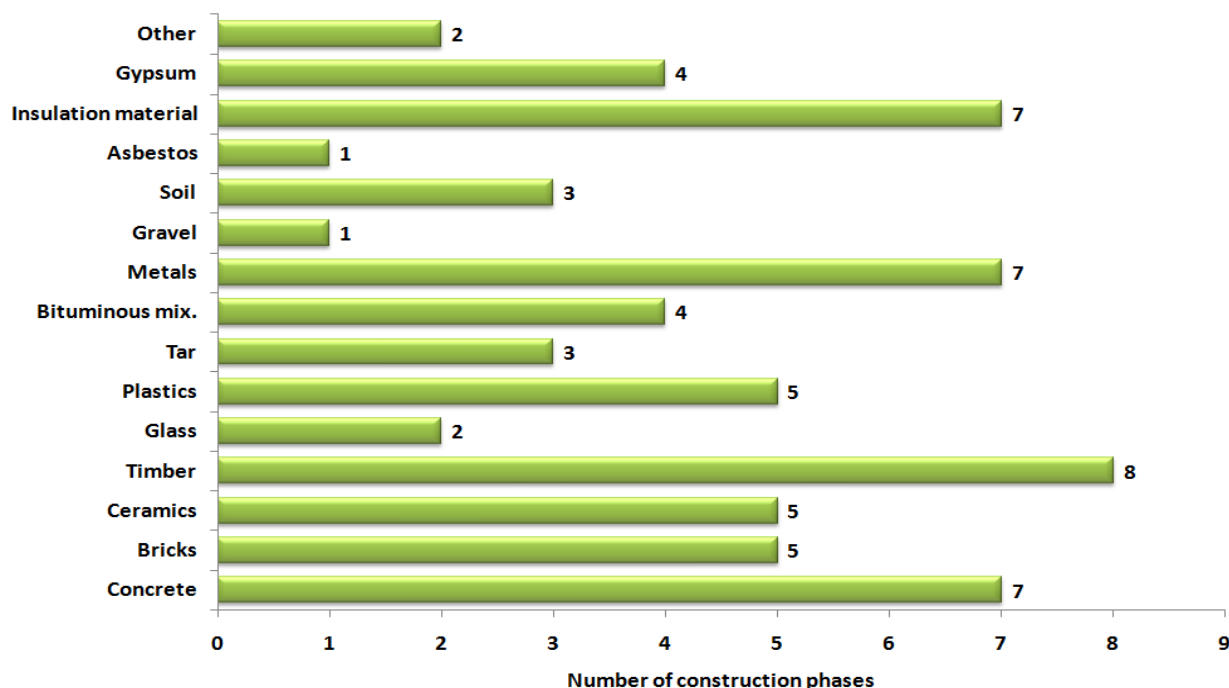


Fig. 3: Multiplicity of individual construction and demolition waste type generation in construction phases

Conclusion

Based on the detailed analysis of the legislative and current state in the field of construction and demolition waste registration in Slovakia, we can conclude that although the system of waste registry and disposal has the significant legislative support, is pretty weak applied in practice. This system is poorly controllable, the financial penalties are rather symbolic and do not create the resulting effect. Lack of registry control also does not create the pressure on compliance of the legislative requirements for the producers and holders of construction and demolition waste. The result of this state is the absence of C&DW registry and the provided data are skewed or incomplete.

The necessary requirement for the improving of the C&DW registry on building site is the change of legislative, namely the definition of uniform procedures for determination, identification and quantification of waste without the possibility of various interpretations. The clear interpretation of laws allows the better and easier understanding of the legislative obligations. There is also necessary to prepare the adequate system of the suitable control of collected data, where will be specified the construction process as a source of construction waste, the cause and period of waste generation. Given that the main reason for the C&DW data collection is a legislative obligation, these data are often unrepresentative, usually subjective.

The crucial point of the compliance of legislative requirements in practise is the determination of C&DW volume on the building site. Therefore was create registration matrix of construction waste, which allows the identification and evaluation of generated construction and demolition waste from particular construction processes on building site. Based on the determination of used construction processes and technologies, the submitted matrix allows easily and quickly identify and define the sources of construction waste and more effectively organize (to determine the number of employees for waste management on the site; find the company which provides the disposal of particular sort of C&DW) and manage (together with the control authorities) the system of waste management on the building site. Considering the knowledge about the C&DW amount the site manager is able to determine the type (location and size of area for waste collection on site; size and number of bins or containers; frequency of waste disposal) and the way of waste disposal (recycling, reusing, landfilling) even before the waste is produced.

References

1. <http://epp.eurostat.ec.europa.eu> – Eurostat - website of European commission
2. National Council of Slovak Republic, Law No. 343/2012 Coll. on Waste act, as amended.
3. National Council of Slovak Republic, Law No. 223/2001 Coll. on Waste act, as amended.
4. Notice of the Ministry of the Environment No. 284/2001 – European waste list
5. Directive No. 75/422/EHS about the waste, as amended.
6. Bossink, B. A. G., Brouwers, H. J. H.: Construction waste: Quantification and source evaluation, 1996
7. Jalali, S.: Quantification of Construction Waste Amount, 2006
8. Kozlovská, M., Spišáková, M.: New construction technology from the perspective of the waste reducing. In: Waste forum, 2013, vol. 2, pp 50 – 59
9. Kozlovská, M., Spišáková, M.: Construction waste generation across construction project life-cycle. In: Organization, Technology and Management in Construction, 2013, vol. 5, pp. 687 – 695
10. Župová, L., Kozlovská, M.: The legislative framework for construction waste management in Slovakia. In: SGEM 2012, 2012, vol. 5, pp. 1151 – 1158
11. Spišáková, M., Kozlovská, M.: Possibilities and opportunities of construction waste disposal with project life-cycle. In: People, Buildings and Environment 2012, 2012, pp. 381 – 390
12. Hyben, I.: Optimizing of the location of units for construction and demolition waste recycling. In: Recycling 2010, 2010, pp. 64 – 69

Evidencia odpadov vznikajúcich počas realizácie stavebných prác

Mária Kozlovská, Marcela Spišáková, Zuzana Struková, Peter Lesňák

Technická univerzita v Košiciach, Stavebná fakulta, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice, Slovensko

Súhrn:

Stavebníctvo je tretí najväčší znečisťovateľ životného prostredia. Jedným z významných aspektov znečistenia životného prostredia je vznik stavebných odpadov, ktoré predstavujú až tretinu všetkých odpadov vzniknutých v krajinách Európskej únie. Vzhľadom na to sa legislatíva EÚ a jej následná integrácia do národných zákonov podrobne venuje oblasti odpadového hospodárstva. Príslušné zákony a smernice presne stanovujú povinnosti pôvodcov stavebných odpadov (t.j. zhotoviteľov a stavebné firmy) v oblasti nakladania s nimi.

Jednou z neoddeliteľných súčastí danej procedúry je podrobná evidencia druhu a množstva stavebných odpadov. Systém evidencie SDO je nedostatočne kontrolovateľný a tým sa vytvára priestor pre vykazovanie nepresných (často skreslených) údajov týkajúcich sa vzniku SDO. V súčasnosti na Slovensku neexistuje žiadna metodika, ktorá umožňuje presne a jednoducho stanoviť množstvo vzniknutých odpadov a ich identifikáciu už počas realizácie alebo rekonštrukcie stavieb.

Predkladaný príspevok je zameraný na zmapovanie skutkového stavu v oblasti evidencie vzniku SDO v podmienkach slovenského stavebníctva. Na základe získaných poznatkov a podrobnej analýzy legislatívnych požiadaviek v oblasti odpadového hospodárstva, bol navrhnutý systém stanovenia druhu a množstva SDO z konkrétnych stavebných procesov.

Základným prvkom predkladanej metodiky je spracovanie matice evidencie SDO, ktorá je zameraná na identifikáciu druhu a množstva SDO vzniknutých počas realizácie jednotlivých stavebných procesov. Matica evidencie odpadov môže slúžiť ako jednoduchá pomôcka pri kvantifikácii a klasifikácii vzniknutých SDO na stavenisku, čím sa spresnia údaje v oblasti evidencie vzniku SDO.

Kľúčové slová: stavebný a demolačný odpad (SDO), identifikácia, kvantifikácia, matica

Using of Photochemical H_2O_2 /UVC Decontamination Cell for Heavily Polluted Waters

Radim ŽEBRÁK¹, Pavel MAŠÍN¹, Petr KLUSOŇ², Pavel KRYSTNÍK²

1. DEKONTA, a. s., Dretovice 109, 273 42 Stehelceves, Czech Republic, zebra@dekonta.cz

2. Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Rozvojova 135, 166 28 Prague 6, Czech Republic.

Abstract

The presented contribution focuses on the complex study of the pilot-scale photochemical H_2O_2 /UVC system arranged as the ex-situ decontamination cell for heavily polluted waters (contamination with organic substances). The method principle comprises the rational decomposition of hydrogen peroxide induced by UV-C (254 nm). The produced OH radicals are very efficient oxidation species enabling the direct destruction of wide spectrum of organic compounds (polyaromatic hydrocarbons, chlorinated hydrocarbons, aniline, nitrobenzene etc.). Concentrations mentioned compounds in groundwater were very effectively reduced by photochemical oxidation H_2O_2 /UVC (efficiency up 95%). This contribution also brings details on the feasibility of the designed processes in comparison with traditional approaches.

Keywords: Photochemical oxidation, H_2O_2 , UVC radiation, remediation, contaminated water, decontamination cell, pilot scale

1. Introduction

Enormous effort is devoted to the development and optimization methods using in-situ chemical oxidation (ISCO), in which different oxidizing agents, e.g. $KMnO_4$, H_2O_2 , H_2O_2/Fe^{2+} (Fenton's reagent), $Na_2S_2O_8$, etc. are injected into the rock environment for decomposition of pollutants [1, 2]. The biggest advantage of this technology is the decomposition of pollutants within the contamination cloud without requirements for further handling of contaminated media (groundwater, soil, etc.) [1]. On the contrary, extraneous oxidizers are introduced into the rock environment and the process monitoring of oxidation efficiency is very difficult. A series of competing reactions with focal matrix (e.g. decomposition of humic substances or oxidation of inorganic nitrogen) often occur and that significantly increase the consumption of oxidizing agents. The largest problem represents oxidation of chromium ions towards toxic chromate or dichromate (VI) [3].

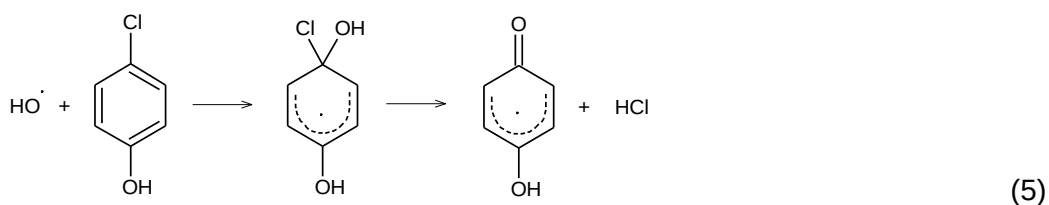
This work introduces a new on-site technology based on photochemical oxidation of organic pollutants by hydroxyl radicals which is one of the most effective oxidation agents. Hydroxyl radicals are generated by UV decomposition of H_2O_2 at 254 nm. That allows oxidation of persistent organic pollutants in waters including polyaromatic hydrocarbons. The technology represents, in connection with hydraulic barrier, a specific set up of reactive chemical barrier. In this study, remediation set-up uses a pulsing pumping with decontamination outside saturated zone. That enables an easy monitoring of oxidation process in which H_2O_2 is carefully dosed in order to eliminate the remaining unreacted H_2O_2 .

2. Principle of photochemical oxidation and pilot scale unit description

The principle of photochemical oxidation is a decomposition of H_2O_2 by ultraviolet irradiation towards hydroxyl radicals that react with organic pollutants. The simplified mechanism is given by following equations [4]:



The equation 1 shows the direct decomposition of H₂O₂ molecule, equations 2 and 3 display additional reactions yielding superoxide and hydroxide radicals. The equation 4 illustrates the radical recombination yielding H₂O₂ which can occur at specific conditions and also has to be taken into account [5]. Hydroxyl radicals then react with dissolved organic compounds in a series of chain reactions towards harmless inorganic products, e.g. CO₂ and H₂O. In case of substituted hydrocarbons also relevant mineral acids. The reaction mechanism of H₂O₂ and organic compound is dependent on the type of organic compound [2]. The example of common model pollutant attack, such as 4-CP, is given by equation 5 [6]:



Equation 5 represents only the first step of reaction and is usually followed by a series of chain reactions towards CO₂ a H₂O. Reaction tests were carried out in a photoreactor, which consists of a cylindrical quartz tube (1200 x 153 mm, glass thickness 5 mm). The quartz tube is surrounded by 20 low-pressure germicidal UV lamps (Narva, LT 36W/UV-C). Manufacturer declares that UV lamps don't contribute to ozone formation due to the glass filter. The inlet part of photoreactor consists of redistributor and series of plastic sieves that ensure the uniform flow through irradiated zone in reactor. Outer jacket of the reactor is made of highly polished aluminum sheet that ensures minimal losses of irradiation and also consists of lengthwise sheets to conduct the heat away.

All 20 lamps were kept active and the flow rate of 50 l·min⁻¹ was set up for all described experiments within this paper. The residence time in reaction zone was 16.5 s. It is obvious that the unit is constructed as a recirculation unit (**Figure 1 left**). Contaminated water is propelled from the storage tank (1) with centrifugal pump (2) to the low part of photoreactor (6), it is irradiated and then brought back to the storage tank. The whole process is repeated as many times as it is needed [7]. Hydrogen peroxide batcher (8) is used for continuous dosing of H₂O₂ to the contaminated water through the mixing valve (9) before entering the centrifugal pump (2). Both parts together serve as a reaction mixture homogenizer.

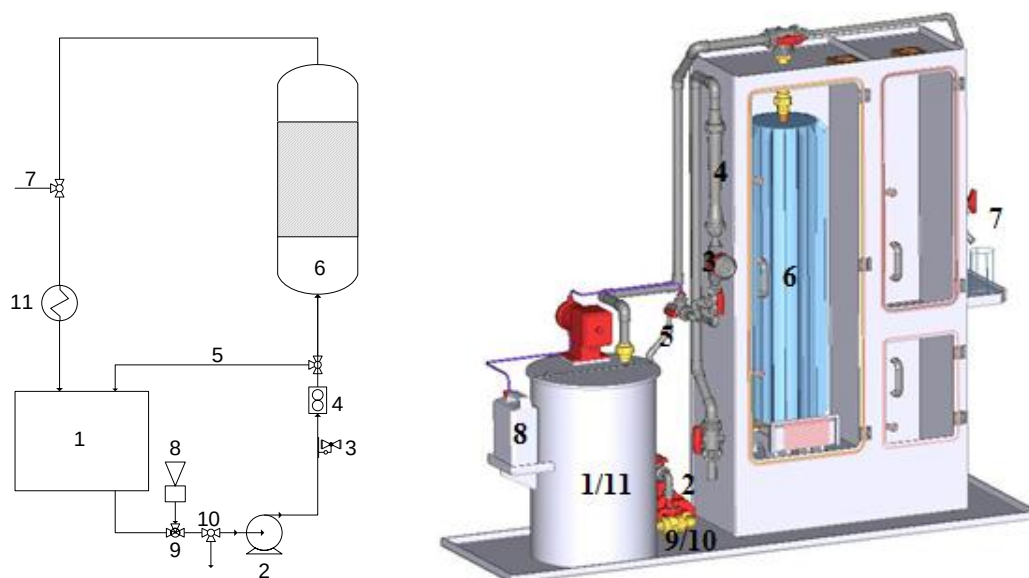


Figure 1: Left – scheme of the photochemical unit, 1) storage tank, 2) centrifugal pump, 3) membrane valve, 4) flowmeter, 5) by-pass, 6) photoreactor, 7) sampling place, 8) hydrogen peroxide batcher, 9) mixing valve, 10) outlet valve, 11) cooler (inside storage tank); Right – the real appearance of the unit

3. Pilot tests of H_2O_2 /UVC decontamination unit

Pilot scale H_2O_2 /UVC unit was placed in laboratories of Biodegradace Ltd. company on industrial site DEZA Ostrava. The company was processing the black coal tar but the production was already moved to another site. As already mentioned in previous chapter, pilot scale unit processes the contaminated water discontinuously. The volume of treated water is usually 100 l.

Three different areas with various types and origins of contamination were chosen for such purposes. The first area was former industrial site where company for black coal tar processing operated (DEZA Ostrava). There is a broad spectrum of organic substances, mainly aromatic hydrocarbons (BTEX fraction, cresols etc.), non-polar crude oil based hydrocarbons and polyaromatic hydrocarbons (naphthalene, anthracene, phenatrene, fluoranthene, chrysene etc.). Concentration of contaminants varies between units and tens of mg/l and often exceeds their solubility in water so they create a separate free phase. The entire area is currently remediated by a series of 14 bore holes that create a system of hydraulic barrier. This barrier prevents spreading of contamination cloud towards the source of drinking water for the city of Ostrava.

The figure 3 shows the rate of removal of chosen contaminants in groundwater from DEZA Ostrava industrial site. The H_2O_2 dosing rate was set to $2 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{hod}^{-1}$.

It is noticeable that the fastest decrease of chosen contaminants can be found within the first 30 min of the experiment. The concentration decrease of PAHs (the main y axis) correlates well with the decrease of TOC (the adjacent y axis) [8].

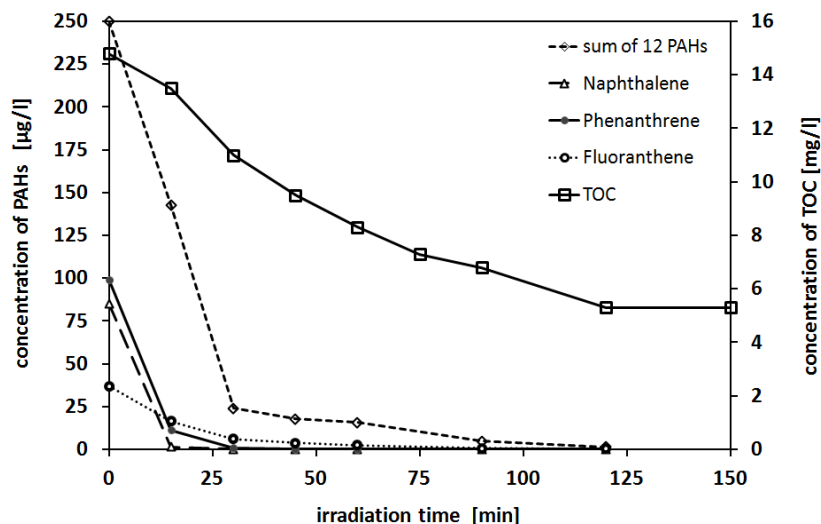


Figure 2: Kinetics of chosen contaminants degradation in DEZA Ostrava groundwater; The rate of H_2O_2 continuous dosing was $2 \text{ ml.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$

It is very interesting that the decrease of TOC stopped on the value of 5 mg/l and didn't decrease with prolonged reaction time. There can be several reasons for such observation. The groundwater can also contain natural background of humic acids that are resistant to oxidation or creation of specific very stable reaction intermediates which could be complicatedly treated should be taken into account as well. Also analyses and sampling of such complex matrix with these types of contaminants are very problematic and can bring uncertainty.

The second locality was area of former chemical cleaning plant and gasworks in the city of Ústí nad Labem. The contamination was caused by using perchloroethylene as a cleaning and degreasing preparation. The main contaminants are then chlorinated aliphatic hydrocarbons, namely perchloroethylene and products of its microbial decomposition, trichloroethylene, dichloroethylenes and vinylchloride. The area is equipped with a network of monitoring boreholes with sufficient capacity.

The **figure 4** shows the rate of removal of chlorinated hydrocarbons in groundwater from Ústí nad Labem industrial site. The H_2O_2 dosing rate was set to $1 \text{ ml.L}^{-1}.\text{hod}^{-1}$. The H_2O_2 dosing rate was lower than in previous case because groundwater from Ústí nad Labem contains less complicated pollutants than groundwater from DEZA Ostrava.

The very fast degradation of chlorinated hydrocarbons is noticeable on the **figure 4**. All the contaminants were removed within 30 min of the experiment (the main y axis). The adjacent y axis shows corresponding increase in chloride anions content. We can observe very good correlation between chloride anions increase and chlorinated hydrocarbons decrease [9]. It is important to note that the concentration of hydrocarbons was also measured in the headspace of storage tank in order to determine the influence of stripping. Hydrocarbons weren't detected in the headspace of storage tank so the influence of their stripping is insignificant.

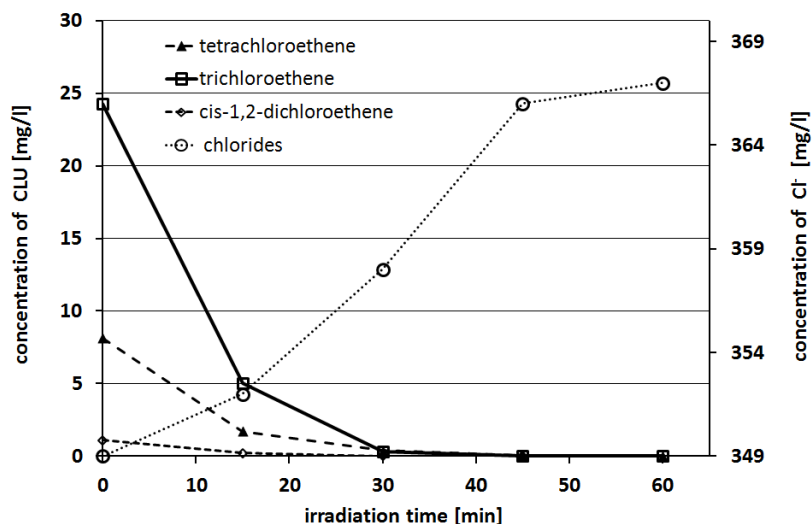


Figure 3: Kinetics of chlorinated hydrocarbons degradation in Ústí nad Labem groundwater; The rate of H_2O_2 continuous dosing was $1 \text{ ml.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$

The third locality was area of chemical plant in Ostrava where the main groundwater contaminants are benzene, nitrobenzene and aniline. The concentration of these pollutants often exceeds 100 mg/l and the origin of this contamination is long-term (over 50 years) manufacturing of aniline. The main advantage of this groundwater is that there are only 3 pollutants and they can be easily analyzed by HPLC.

The **figure 5** shows the rate of removal of nitrobenzene and aniline in groundwater from Ostrava chemical plant site. Benzene wasn't monitored because its content was less than 1 mg/l. The H_2O_2 was dosed continuously at $2 \text{ ml.L}^{-1}.\text{hod}^{-1}$. We can observe that nitrobenzene and aniline are oxidized with significantly slower rate than previous contaminants showed on figures 3 and 4. High initial concentrations of nitrobenzene and aniline are caused by their good solubility in water. We can observe that aniline was completely removed after 3,5 hours and nitrobenzene was removed after 8 hours of oxidation. Difficult removal of nitrobenzene is caused by nitro- group. In references [10, 11] are shown details of photochemical oxidation of aniline and nitrobenzene. Nitrobenzene deactivates aromatic ring in terms of electrophilic addition.

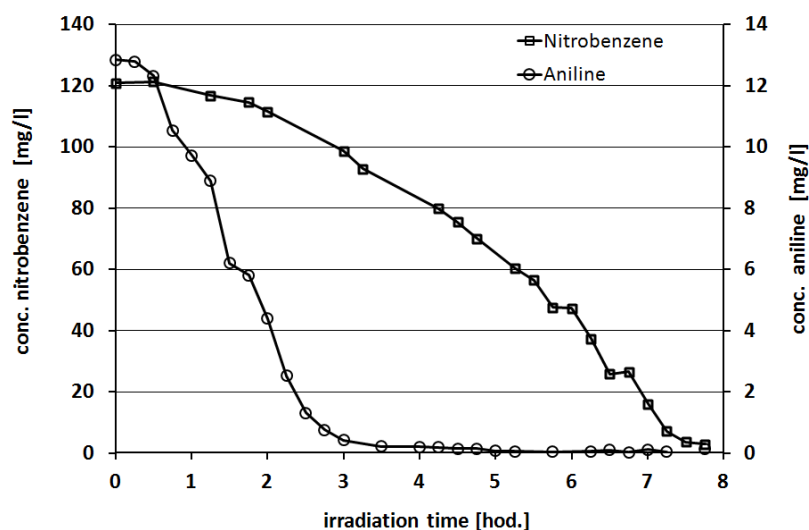


Figure 4: Kinetics of nitrobenzene and aniline in Ostrava chemical plant groundwater; The rate of H_2O_2 continuous dosing was $2 \text{ ml.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$

The effectiveness of the process is further verified by mineralization of organic nitrogen towards inorganic anions NO_2^- a NO_3^- (see **table 1**). We can notice that toxic NO_2^- content reached its maximum after 3 hours and then it is decreasing until complete removal because it is oxidized to NO_3^- . Its concentration progressively increases during the whole experiment and cleaned water without NO_2^- would easily meet limits for release to terminal recipient.

Table 1: Changes in contents of various types of nitrogen during photochemical oxidations of aniline and nitrobenzene (mg/l)

mg/l	0 hr.	1 hr.	3 hr.	5 hr.	6 hr.
aniline	32.3	7.5	0.5	< 0.5	< 0.5
nitrobenzene	36.2	32.7	2.3	< 0.5	< 0.5
NO_3^-	2.2	11.1	17.0	25.7	30.2
NO_2^-	0.02	1.91	10.60	5.33	0.80
$N_{org.}$	10.8	8.3	5.2	3.3	2.4

4 Operational possibilities of H_2O_2 /UVC unit

The results from a series of pilot tests performed show a very good applicability of the technology for degradation of a broad spectrum of organic pollutants from ground- or wastewaters. Experimentally was proved that photochemical H_2O_2 /UVC unit can serve as an active part of reactive chemical barrier. The whole arrangement is described by figure 6. Reactive chemical barrier will be formed by suitable sealing wall that will be anchored to the impermeable bedrock with boreholes for pumping groundwater. It is also possible to consider a series of boreholes creating a hydraulic barrier instead of sealing wall.

Each borehole will be equipped with mobile H_2O_2 /UVC unit (placed in container or skid module) together with a pretreatment step. There will be necessary to introduce also a supplementary tank for equalizing the pulsing flow of water and homogenization of contaminants. Additionally it is necessary to apply a technology for reduction of non-dissolved and dissolved metallic ions (Fe, Mg etc.), whose compounds would pollute the inner surface of a quartz tubes. Sedimentation with aeration, sand filter and electrocoagulation were tested during pilot experiments. Electrocoagulation seems to be the most suitable because it is able to remove up to 90 % of dissolved metallic ions and it is also able to reduce the content of organic pollutants up to 40 %. That would reduce the residence time in the oxidation unit and decrease the operation cost. Cleaned water is then injected back to ground behind the sealing wall or hydraulic barrier.

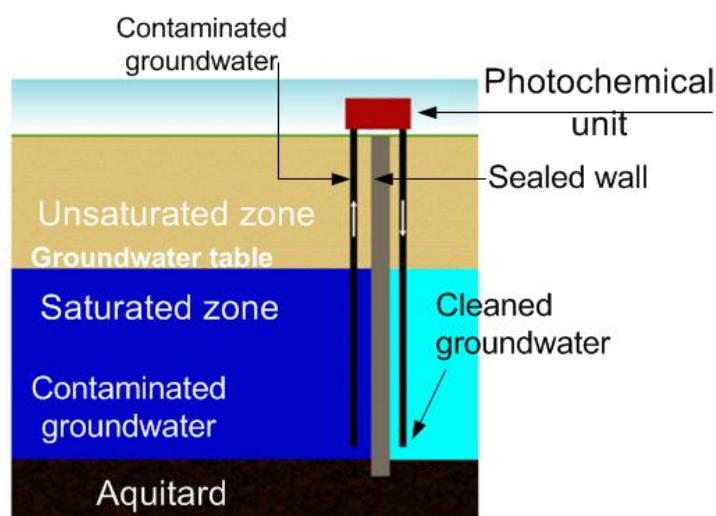


Figure 5: H_2O_2 /UVC on-site arrangement of reactive chemical barrier for remediation of groundwaters.

The operational cost of the technology for groundwater treatment was evaluated. It was found that 75 % of total cost comprises electricity consumption for germicidal lamps and recirculation pump operation. Hydrogen peroxide cost and maintenance expenses are minor. The large excess of hydrogen peroxide didn't lead to reduce the expenses significantly because hydroxide radicals interact by side reactions and residence time wasn't considerably shortened. The price of 1 m³ treatment with hardly decomposable pollutants was evaluated to 2 EUR. The authors also considered broadening of technology by arrangement of battery of photochemical reaction units.

5 Conclusion

The paper was focused on testing of H₂O₂/UVC oxidation for treatment of heavily contaminated groundwaters as an alternative to conventional in-situ treatment techniques of chemical oxidation ISCO. It was determined that hydroxyl radicals formed by UVC decomposition of H₂O₂ are very effective for oxidation of organic compounds. All the tested contaminations were completely removed bellow the detection limit. The advantage of tested technology is the on-site placement and possibility of own regulation (H₂O₂ dosing, flow rate, residence time etc.). The considerable disadvantage is the necessity of contaminated water pumping from/to the soil and careful adjustment of the entire oxidation process. Particular reactors are able to be completed to larger modules or skid units and it is easy to scale up their capacity even for large flow rates. The largest disadvantage is very high energy consumptions and consequently the operational cost that prevent the larger practical expansion of this technology in comparison with other ISCO technologies. This technology can be contributive in combination with other technologies especially in sensitive areas and areas with strict remediation limits.

6 References

1. Siegrist, R. L., Crimi, M., Simpkin, T.J. *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*. New York: Springer, 2011 ISBN: 978-1-4419-7825-7
2. Andreozzi R, Caprio V, Insola A, Marotta R., *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*. Catal Today 53, 1999, pp. 51 – 59.
3. Kaur K., Crimi M., *Release of Chromium from Soils with Persulfate Chemical Oxidation*, Groundwater, 2013, doi: 10.1111/gwat.12116
4. Ogata Y., Tomizawa K., Takagi K., *Photo-oxidation of formic,acetic, and propionic acids with aqueous hydrogen peroxide*. Canadian journal of chemistry 59, 1981, pp. 14-18.
5. Legrini O., Oliveros E., Braun A. M., *Photochemical processes for water treatment*. Chem. Rev. 93, 1993, pp. 671 – 698
6. Benitez F J, Beltran-Heredia J, Acero J L, Rubio F J., *Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes*. Chemosphere 41, 2000, pp 1271 – 1277.
7. Crittenden J C, Hu S, Hand D W, Green S A., *A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor*. Water res 33 (10), 1999, pp. 2326-2328.
8. Ledakowicz S., Miller J., S., Olejnik D., *Oxidation of PAHs in water solutions by ultraviolet radiation combined with hydrogen peroxide*, International journal of photoenergy, 1, (1), 1999, pp 55 – 60.
9. Li K., Stefan M., I., Crittenden J., C., *Trichloroethene degradation by UV/H₂O₂ degradation advanced oxidation process: Product study and kinetic modeling*, Environmental science technology (41), 2007, pp 1606 – 1703
10. Palmisano G., Loddo V., Augugliaro V., Palmisano L., Yurdakal S., *Photocatalytic oxidation of nitrobenzene and phenylamine: Pathways and kinetics*, American institute of chemical engineers, 53 (4), 2007, pp. 961 – 968.
11. Chen B., Yang Ch., Goh N., K., *Photolysis pathway of nitroaromatic compounds in aqueous solutions in the UV/H₂O₂ process*, Journal of environmental sciences, 18, (6), 2006, pp 1061 – 1064.

Acknowledgement

The presented work has been co-financed by the Czech Ministry of Industry and Trade (project no.: FR-TI1/065).

Použití dekontaminační jednotky oxidačního systému H₂O₂/UVC pro čištění silně znečištěných podzemních vod

Radim ŽEBRÁK¹, Pavel MAŠÍN¹, Petr KLUSON², Pavel KRYSTNÍK²

¹. DEKONTA a. s., Dřetovice 109, 273 42 Stehelčevy, e-mail: zebrak@dekonta.cz

². Ústav chemických procesů, Akademie věd České republiky, Rozvojová 135, 166 28 Praha 6

Souhrn

Předkládaný příspěvek popisuje komplexní poloprovozní fotochemický H₂O₂/UVC systém, který je uspořádán jako ex-situ dekontaminační jednotka pro čištění podzemních vod silně kontaminovaných organickými látkami. Principem metody je rozklad peroxidu vodíku indukovaný ultrafialovým zářením v UV-C oblasti (254 nm). Vytvořené OH radikály jsou velmi účinným oxidačním činidlem, které umožňuje přímý, vysoce efektivní rozklad širokého spektra organických látek (polyaromatické uhlovodíky, chlorované uhlovodíky, anilin, nitrobenzen, atd.).

V průběhu pilotních testů fotochemické jednotky systému H₂O₂/UVC byly koncentrace organických kontaminantů v podzemních vodách touto metodou velmi účinně sníženy s účinností až 100 %, s dobou průběhu v řádu několika hodin. Tento příspěvek přináší i podrobnosti o proveditelnosti daného procesu ve srovnání s tradičními přístupy.

Klíčová slova: fotochemická oxidace, H₂O₂, UV-C záření, sanace, znečištěná voda, dekontaminační jednotka, organický kontaminant

Poděkování

Práce byly realizovány za finanční podpory z prostředků státního rozpočtu prostřednictvím Ministerstva průmyslu a obchodu ČR (projekt FR-TI1/065, program TIP).

*Příspěvek byl prezentován na sympoziu ODPADOVÉ FÓRUM 2014 (23. – 25. 4. 2014, Hustopeče)
a byl redakční radou doporučen k uveřejnění v časopisu WASTE FORUM.*

Získavanie kovov z použitých batérií pomocou acidofilných baktérií

Renáta MARCINČÁKOVÁ, Oksana VELGOSOVÁ, Anna MRAŽÍKOVÁ, Jana KADUKOVÁ

Katedra náuky o materiáloch, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Park Komenského 11, 042 00 Košice, Slovenská republika

e-mail: renata.marcincakova@tuke.sk, oksana.velgosova@tuke.sk,
anna.mrazikova@tuke.sk, jana.kadukova@tuke.sk

Zhrnutie

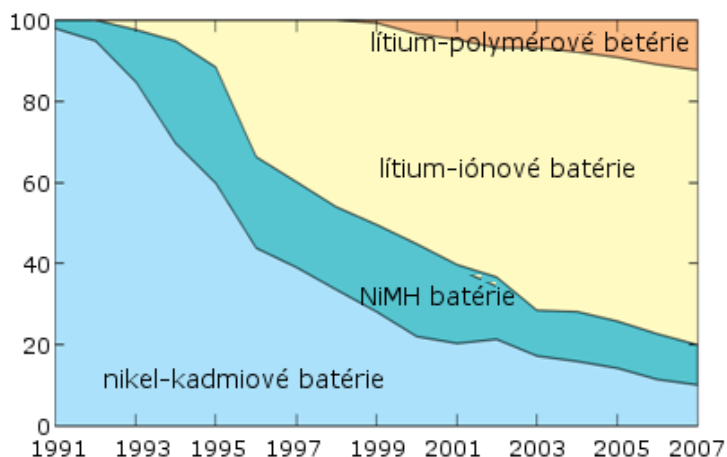
V súčasnosti čoraz väčšia spotreba batérií a akumulátorov vedie k neustálemu nárastu tvorby odpadov s vysokým obsahom ťažkých a toxických kovov. Cieľom tejto práce je študovať možnosti využitia acidofilných baktérií z rodu *Acidithiobacillus* na získavanie kovov z použitých Ni-Cd a Li-iónových batérií. Baktérie, ktoré boli použité pri biolúhovacích experimentoch boli izolované z kyslých banských vôd zo Smolníka (Slovensko). Použitím zmiešanej bakteriálnej kultúry *Acidithiobacillus ferrooxidans* a *Acidithiobacillus thiooxidans* sa rozpustilo väčšie množstvo Mn (77 %) než použitím čistej kultúry *A. ferrooxidans*. V prípade rozpúšťania Zn typ bakteriálnej kultúry neovplyvnil účinnosť rozpúšťania daného kovu. Rozpúšťanie Cd z Ni-Cd batérií pomocou *A. ferrooxidans* bolo najúčinnnejšie, kedy sa vylúhoval do roztoku všetok kov. Použitie konzorcia baktérií bolo účinné pri rozpúšťaní kovov z Li-iónových batérií, kedy sa uvoľnilo 80 % Li a takmer 60 % Co.

Kľúčové slová: biolúhovanie, alkalické batérie, Ni-Cd batérie, Li-iónové batérie, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*

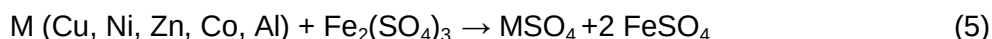
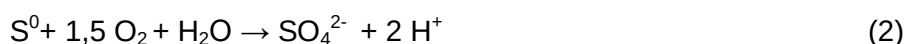
Úvod

Za posledných desať rokov záujem verejnosti o životné prostredie výrazne vzrástol, čo viedlo k prísnejším regulačným opatreniam v celosvetovom meradle. Tieto opatrenia sa týkajú nakladania s nebezpečným odpadom obsahujúcim ťažké kovy, akými sú napríklad použité batérie a akumulátory. Tieto opatrenia nútia ľudstvo hľadať alternatívne technológie na spracovanie týchto odpadov, pretože ich spotreba značne stúpa. V USA a Európe sa ročne spotrebuje približne 8 miliárd kusov batérií a akumulátorov¹. V Japonsku sa v roku 2004 vyprodukovalo okolo 6 miliárd batérií, pričom takmer jedna miliarda batérií ročne je spotrebovaná v Brazílii². Vysoká spotreba batérií a akumulátorov je úzko spätá so zvyšovaním odpadov. V súčasnej dobe narastá produkcia lítium-iónových a lítium-polymérových akumulátorov, ktoré vykazujú oveľa lepšie vlastnosti, akými sú vysoký výkon, extrémne dobré skladovacie vlastnosti (nízka úroveň samovybíjania), relatívne malá strata výkonu pri nízkych teplotách, sú ľahšie, nemajú tzv. pamäťový efekt³⁻⁶ a pod. Práve pre svoje vlastnosti postupne nahrádzajú ostatné elektrické články (**obrázok 1**).

Spracovávanie a recyklácia batérií a akumulátorov konvenčnými technológiami, akými sú hydrometalurgia a pyrometalurgia predstavujú kapitálovo a energeticky veľmi nákladný proces, preto sa hľadajú nové alternatívne technológie, ktoré nielen efektívnejšie, cenovo výhodnejšie, ale tiež prijateľné pre životné prostredie. Jednou z takýchto sľubných technológií je biohydrometalurgia. Je to relatívne nová metóda, ktorá využíva rôzne mikroorganizmy na získavanie kovov z rúd a odpadov⁷. Kľúčovými mikroorganizmami pri biolúhovaní kovov zo sulfidických rúd a odpadov sú mesofilné chemolitotrofné železo a síru oxidujúce baktérie z rodu *Acidithiobacillus*⁸. *A. ferrooxidans* a *A. thiooxidans* využívajú ako zdroj energie železnaté ióny (1) a elementárnu síru (2), pričom produkujú kyselinu sírovú a železité ióny (3, 4, 5), ktoré v procese biolúhovania kovov z primárnych a sekundárnych zdrojov zohrávajú významnú úlohu ako lúhovacie činidlá⁹⁻¹⁰.



Obrázok 1: Predaj nabíjateľných batérií a akumulátorov vo svete v rokoch 1991-2007 v %¹¹



Cieľom tejto práce bolo študovať možnosti využitia acidofilných baktérií z rodu *Acidithiobacillus*, ktoré sa v súčasnosti komerčne využívajú na získavanie kovov zo sulfidických rúd a odpadov na získavanie ťažkých a toxických kovov z použitých batérií a akumulátorov, v ktorých sú kovy prítomné v forme oxidov a hydroxidov.

Experimentálna časť

Použité alkalické batérie boli pred samotným biolúhovacím experimentom pomleté na drobné frakcie. Ni-Cd batérie a lítiové akumulátory boli manuálne rozobraté. Na biolúhovanie niklu a kadmia bol použitý katódový aj anódový prášok a na biolúhovanie lítia a kobaltu bol použitý len samotný katódový prášok, pretože podvojný oxid lítia a kobaltu pokrýva medenú fóliu katódy. Množstvo kovov v počiatočných vzorkách, ktoré je ukázané v **tabuľke 1**, bolo stanovené pomocou atómovej absorpčnej spektrometrie (Perkin Elmer 3100).

Tabuľka 1: Zastúpenie jednotlivých kovov

Typ	Alkalické batérie		Ni-Cd batérie				Li akumulátor	
			Katóda		Anóda		Katóda	
Kov	Mn	Zn	Ni	Cd	Ni	Cd	Li	Co
Množstvo [mg/l]	1963,6	1981	4713	700	2220	4650	123,4	627,2

Acidofilné baktérie rodu *Acidithiobacillus ferrooxidans* a *Acidithiobacillus thiooxidans*, ktoré boli použité v danom experimente, sa nachádzajú v baníckej oblasti Smolník na Slovensku a boli získané z Ústavu geotechniky SAV v Košiciach. Pred samotným experimentom boli baktérie najskôr 4 týždne

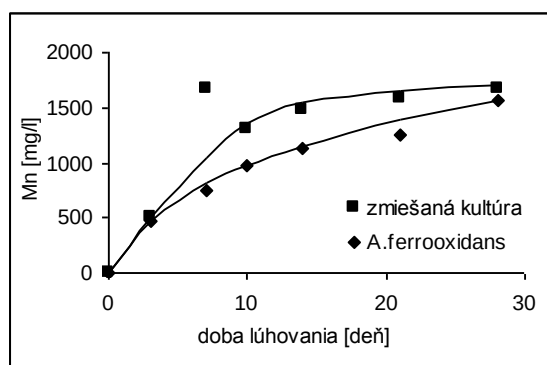
adaptované na každý druh odpadu. Na extrakciu Mn a Zn z alkalických batérií bola použitá čistá bakteriálna kultúra *A. ferrooxidans* a zmiešaná kultúra *A. ferrooxidans* a *A. thiooxidans*. Na extrakciu Ni a Cd z Ni-Cd batérií bola použitá čistá bakteriálna kultúra *A. ferrooxidans* a na biolúhovanie Li a Co bola použitá zmiešaná kultúra *A. ferrooxidans* a *A. thiooxidans*.

Experiment prebiehal pri teplote 30 °C v 250ml Erlenmeyerových bankách. Do 200 ml živného média vhodného pre daný typ baktérií, resp. zmiešanú bakteriálnu kultúru¹² s počiatočným pH = 1,5, sa pridalo 2 g odpadu. V pravidelných intervaloch bola odoberaná vzorka, v ktorej bolo stanovené množstvo vylúčeného kovu pomocou atómovej absorpčnej spektrometrie.

Výsledky a diskusia

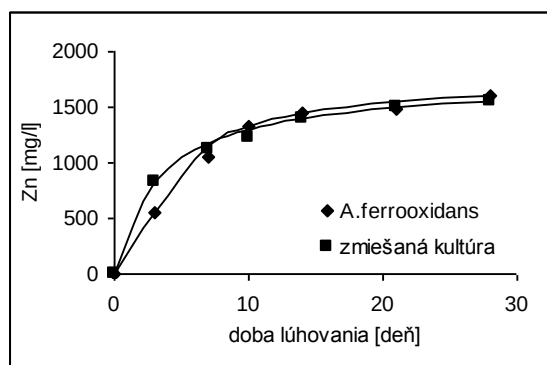
Biolúhovanie Mn a Zn z použitých alkalických batérií

Priebeh biolúhovania Mn zo zomletých alkalických batérií je znázornený na **obrázku 2**. Na základe analýzy výsledkov je zrejmé, že v prípade rozpúšťania Mn bola najúčinnnejšia zmiešaná bakteriálna kultúra. Rýchlosť rozpúšťania daného kovu bola najvyššia počas prvých 14 dní, kedy sa do roztoku uvoľnilo až 1510 mg/l Mn, čo zodpovedá 77% účinnosti. V prípade baktérie *A. ferrooxidans* sa za ten istý čas rozpustilo 1100 mg/l Mn, čo zodpovedá 56 % účinnosti procesu.



Obrázok 2: Účinnosť biolúhovania mangánu z alkalických batérií

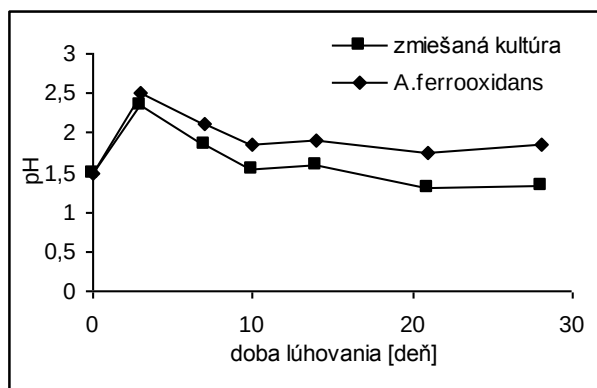
V prípade biolúhovania Zn (**obrázok 3**) je priebeh rozpúšťania viac-menej rovnaký bez ohľadu na použitú bakteriálnu kultúru. Najvyššia účinnosť bola dosiahnutá už na 14. deň, kedy sa uvoľnilo približne 1500 mg/l Zn, čo zodpovedá 76% účinnosti procesu.



Obrázok 3: Účinnosť biolúhovania zinku z alkalických batérií

Počas experimentu bol pozorovaný prudký nárast pH počas prvých troch dňoch biolúhovania (**obrázok 4**). Rýchla spotreba H⁺ iónov súvisela aj s rýchlejšim uvoľňovaním kovov do roztoku. Vzhľadom na rapidný pokles pH v nasledujúce dni, ktorý trval až do desiateho dňa je možné

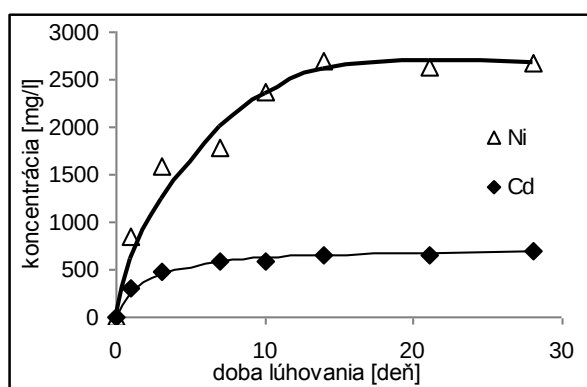
predpokladať, že hydrolýza železa a tvorba jarožitu boli v prevahe nad spotrebou H^+ iónov¹³. V nasledujúce dni až do ukončenia experimentu pH zotrvalo viac – menej stabilné.



Obrázok 4: Zmena pH počas biolúhovania Mn a Zn z alkalických batérií

Biolúhovanie Ni a Cd z použitých Ni-Cd batérií

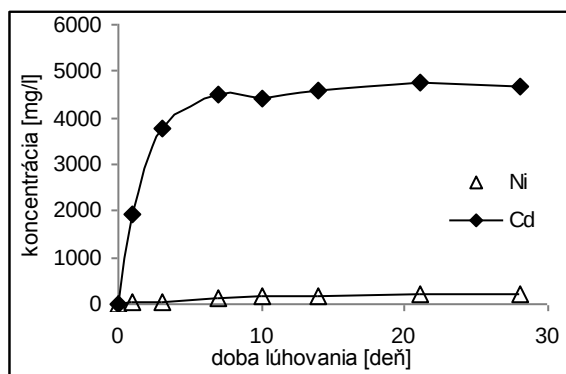
Priebeh biolúhovania Ni a Cd z katódového prášku izolovaného z Ni-Cd batérií je znázornený na **obrázku 5**. Počas biolúhovania Ni z katódy bola rýchlosť biolúhovania najvyššia počas prvých 14 dní, kedy sa uvoľnilo až 2700 mg/l Ni, čo zodpovedá 45% účinnosti procesu. V prípade biolúhovania Cd bola rýchlosť procesu najvyššia tiež počas prvých 14 dní, kedy sa vylúhovalo maximálne množstvo daného kovu, a to 698 mg/l, čo zodpovedá 100% účinnosti tohto procesu.



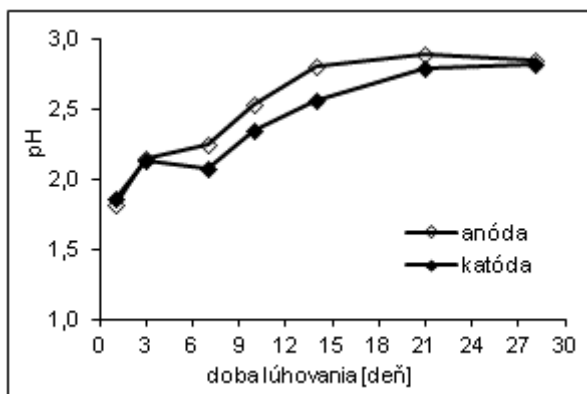
Obrázok 5: Účinnosť biolúhovania Ni a Cd z katódy Ni-Cd batérií

Na **obrázku 6** je znázornený proces biolúhovania Ni a Cd z anódového prášku izolovaného z Ni-Cd batérií. Počas prvých 7 dní biolúhovania bola rýchlosť rozpúšťania Cd, ale aj účinnosť procesu najvyššia. Maximálne množstvo rozpusteného Ni bolo 4560 mg/l, čo zodpovedá 98% účinnosti procesu. V prípade biolúhovania Ni sa uvoľnilo do roztoku len 118 mg/l, čo zodpovedá 5,5 %. Rozdielne biolúhovanie Ni bolo spôsobené rozdielnym zložením elektródového materiálu. Na rozdiel od katódy, kde sa Ni nachádza najmä vo forme hydroxidov, v anóde je prítomný väčšinou ako ťažko rozpustný kovový nikel¹⁴.

Počas biolúhovania Ni a Cd z elektródového materiálu pH roztoku mierne vzrástlo, a to z hodnoty 1,5 až na maximálnu hodnotu 2,8 (**obrázok 7**). Prudký nárast pH bol pozorovaný počas prvých 14 dní, čo korešpondovalo so zvyšovaním účinnosti rozpúšťania kovov.



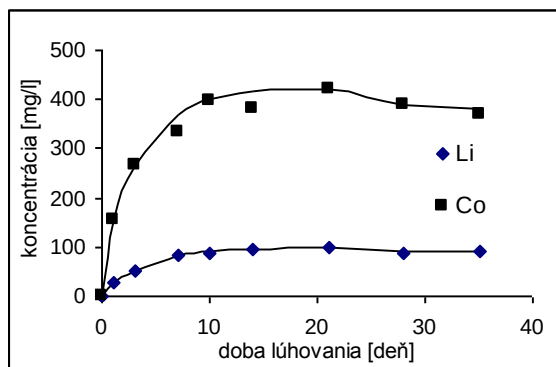
Obrázok 6: Účinnosť biolúhovania Ni a Cd z anódy Ni-Cd batérií



Obrázok 7: Zmeny pH počas biolúhovania Ni a Cd z anódy a katódy Ni-Cd batérií

Biolúhovanie Li a Co z použitých lítiových akumulátorov

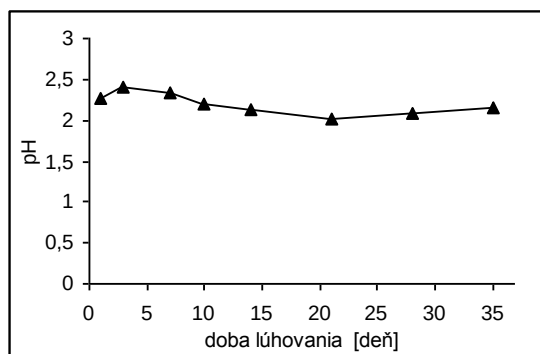
Priebeh biolúhovania lítia a kobaltu z katódového prášku získaného z Li akumulátorov je znázornený na **obrázku 8**. Rýchlosť biolúhovania kobaltu bola najvyššia počas prvých 14 dní, kedy sa uvoľnilo do roztoku 400 mg/l Co, čo zodpovedá 67 % účinnosti. V prípade biolúhovania Li, už na 7. deň sa rozpustilo približne 100 mg/l, čo zodpovedá 80 % účinnosti procesu.



Obrázok 8: Účinnosť biolúhovania Li a Co z lítiových akumulátorov

Rýchlejšie rozpúšťanie obidvoch kovov, Li aj Co, v prvé dni procesu viedlo aj k rýchlejšej spotrebe kyseliny zaznamenatej v prvé dni biolúhovania (**obrázok 9**). V nasledujúce dni pH malo tendenciu

klesať, avšak aj napriek pomerne kyslému prostrediu k významnému nárastu koncentrácií kovov v roztoku nedošlo.



Obrázok 9: Zmena pH počas biolúhovania Li a Co z lítiových akumulátorov

Záver

Biolúhovanie použitých batérií a akumulátorov je jednou z možností ako nielen ekonomicky, ale aj environmentálne výhodným spôsobom získavať kovy z odpadových surovín. Uskutočnené experimenty ukazujú na možnosti využitia acidofilných baktérií z rodu *Acidithiobacillus* na získavanie kovov z oxidických surovín. Na základe výsledkov je evidentné, že zmiešaná bakteriálna kultúra bola účinnejšia pri rozpúšťaní mangánu, avšak na rozpúšťanie zinku nemala významný vplyv. Čistá bakteriálna kultúra *A. ferrooxidans* bola veľmi účinná pri rozpúšťaní kadmia do roztoku z Ni-Cd batérií, kedy sa vylúhovalo celé kadmium. V prípade biolúhovania niklu, bol tento proces menej efektívny, čo však súvisí s tým v akej forme sa daný kov nachádzal. V prípade biolúhovania lítia a kobaltu z Li akumulátorov pomocou zmiešanej kultúry bol tento proces účinnejší pre rozpúšťanie lítia, kedy sa uvoľnilo takmer 80 % tohto kovu. Aby mohlo byť biolúhovanie úspešné, je potrebné študovať aj vplyv ďalších parametrov, ako napríklad veľkosť častíc odpadu, vplyv lúhovacích činidiel, a pod.

Literatúra

1. Xu J., Thomas H. R., Francis R. W., Ken R. L., Wang J. W., Lian B.: J. Power Sources, 177, 512 (2008).
2. Salgado A. L, Veloso A. M. O., Pereira D. D., Gontijo G. S., Salum A., Mansur M. B.: J. Power Sources, 115, 367 (2003).
3. Contestabile M., Panero S., Scrosati B.: J. Power Sources, 92, 65 (2001)
4. Kušnierová M., Praščáková M., Čablík V., Fečko P.: Inž. Mineralna, XII, 73 (2011).
5. Garret E. D.: *Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride*, Part 1, 1st Edition, Elsevier, 2004
6. Baryalai T., Zeleňáková M.: Odpady, 12, 6 (2012).
7. Luptáková A., Kušnierová M., Fečko P.: Minerálne biotechnológie II. Sulfuretum v prírode a priemysle, Ostrava, 152 (2002).
8. Bálintová M., Luptáková A.: *Úprava kyslých banských vôd.*, Stavebná fakulta, Technická univerzita, Košice 2012.
9. Lee J.-Ch., Pandey B. Dhar.: Waste Manage., 22, 3 (2012).
10. Willner J., Fornalczyk A.: Environ. Prot. Eng., 1, 197 (2013)
11. Goonan T.: Lithium use in batteries, U.S.Geological Survey. Reston, Virginia, 2012, Circular 1371, <http://pubs.usgs.gov/circ/1371/>, stiahnuté 20. apríla 2013.
12. Kaduková J., Luptáková A., Horváthová H., Pencák V.: *Návody na cvičenia zo Základov biotechnológií*. Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Košice 2011

13. Velgosová O., Kaduková J., Marcinčáková R., Mrážiková A., Fröhlich L.: Sep. Sci. Technol., 49, 438 (2014).
14. Velgosová O., Kaduková J., Marcinčáková R., Palfy P., Trpčevská J.: Waste Manage., 33, 456 (2013).

Metal recovery from spent batteries using acidophilic bacteria

Renáta MARCINČÁKOVÁ, Oksana VELGOSOVÁ, Anna MRAŽÍKOVÁ, Jana KADUKOVÁ

Department of Material Science, Faculty of Metallurgy, Technical University in Košice, Park Komenského 11, 042 00 Košice, Slovak Republic

e-mail: renata.marcincakova@tuke.sk, oksana.velgosova@tuke.sk, anna.mrazikova@tuke.sk, jana.kadukova@tuke.sk

Summary

Recovery of metals from spent alkaline, Ni-Cd and Li – ion batteries by mesophilic chemolithotrophic bacterial strains of *Acidithiobacillus ferrooxidans* and mixed bacterial culture of *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* was investigated. The bacteria isolated from acid mine drainage water in Smolník in Slovakia were used as bioleaching bacteria to solubilize metals from the batteries. The higher Mn and Zn bioleaching efficiency was achieved using mixed bacterial culture than the pure bacterium. The higher amount of Mn (77 %) was dissolved using the mixed bacterial culture compared to that using the pure bacterium of *Acidithiobacillus ferrooxidans*, when 56 % Mn at most dissolved. In the case of Zn extraction, the bacterial consortium did not influence to Zn dissolution.

As regards Ni-Cd batteries, the overall Cd bioleaching was 100 % and 98 % for cathodic and anodic material, respectively. Ni extraction was found to be more difficult, only 45 % and 5.4 % Ni from cathodic and anodic material, respectively was released into the solution. In the case of metal dissolution from spent Li-ion batteries, the overall Li and Co bioleaching efficiency was achieved 80 % and 57 %, respectively.

Key words: bioleaching, alkaline batteries, Ni-Cd batteries, Li-ion batteries, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*

Solidifikace kalů s vysokým obsahem organických látek

Jiří HENDRYCH^{a)}, Jiří KROUŽEK^{a)}, Daniel RANDULA^{a)}, Pavel ŠPAČEK^{b)}

^{a)} Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta technologie ochrany prostředí, Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: Jiri.Hendrych@vscht.cz

^{b)} CHEMCOMEX Praha a.s., Elišky Přemyslovny 379, 156 00 Praha 5, e-mail: spacek@chemcomex.cz

Souhrn

Práce je zaměřená na zkoušky stabilizace/solidifikace kalů s vysokým obsahem organických látek a obsahem těžkých kovů s využitím vedlejších produktů ve směsných pojivech a odhad nákladovosti vybraných receptur. Byly sledovány výluhové charakteristiky a měřeny vybrané charakteristiky pevnosti zkušebních těles solidifikátů.

Klíčová slova: Stabilizace, solidifikace, čistírenský kal, výluh, pevnost.

Úvod

Stabilizace/solidifikace odpadů (S/S) zahrnuje fyzikálně-chemické procesy, při kterých dochází k přeměně odpadních materiálů na produkty s omezenou vyluhovatelností a dobrými mechanickými vlastnostmi. Při solidifikaci dochází k uzavření zpracovávaného materiálu do monolitické, lépe manipulovatelné odolné podoby, stabilizace představuje proces chemické přeměny složek materiálu na produkty s menší rozpustností a nižší mobilizovatelností do okolí. Metodou stabilizace/solidifikace lze ošetřit celou řadu organických i anorganických kontaminantů.^{1,2} Metoda spočívá v promíchání ošetřovaného materiálu s pojivem a případně s dalšími podpůrnými činidly (srážecí činidla, adsorbenty apod.). Nejčastěji se jako pojivo používá cement, který je v různé míře nahrazován materiály nižší užitné hodnoty, například popílky, struskou. Řada postupů určených pro specifické účely využívá rovněž organická pojiva, alkalicky aktivované systémy, povrchové zátěry apod.

Stěžejním krokem pro uplatnění technologie stabilizace/solidifikace je návrh vhodné receptury pro složení solidifikátu a následné laboratorní ověření a optimalizace navržených receptur na základě vyluhovacích zkoušek a zkoušek mechanických vlastností zhotovených zkušebních těles.

Experimentální část

Účelem této práce bylo zjištění vlastností zkušebních těles solidifikátů vzniklých z vybraných hydraulických pojiv a čistírenských kalů z hlediska jejich vyluhovatelnosti a pevnosti v tlaku a rozměrové kontrakce zkušebních těles během vyzrávání. Nedílnou součástí hodnocení použitých receptur byl také odhad jejich nákladovosti ve vztahu k poměru pojiv a kalů a typu použitých pojiv. Se vzniklým materiálem by mělo být nakládáno specifickým způsobem. Čistírenské kaly by měly podléhat prioritně spalování či aplikaci na zemědělskou půdu, stále však existují další postupy nakládání s nimi.³

Ačkoliv je zmíněno specifické nakládání se získaným materiálem po procesu S/S, hodnocení jeho vyluhovatelnosti je vztaženo k současné platné legislativě v oblasti ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu. Vyluhovatelnost je srovnávána s legislativními požadavky podle vyhlášky č. 294/2005 Sb., přílohy č. 2. Pro mechanickou pevnost vzniklého materiálu neexistuje v tuzemské legislativě v současnosti minimální vztažná hodnota, z logiky věci však vyplývá podstatnost tohoto parametru z hlediska manipulovatelnosti a zatěžování. Rozměrové kontrakce zkušebních těles pak byly rovněž požadovaným parametrem vzhledem k zamýšlenému specifickému nakládání s produkovaným materiálem.

Poměr pojiv a kalů a záměsové vody vycházel ze zkušeností a doporučení s ohledem na ekonomickou stránku procesu, a s ohledem na aktuální konzistenci vznikající pasty solidifikátu a její homogenizaci a zpracovatelnost a možnosti jejího ukládání a zhutňování do forem. Příprava zkušebních těles solidifikátu resp. pasty solidifikátu probíhala jednotným způsobem k zabezpečení vzájemné porovnatelnosti jednotlivých receptur.

Tělesa solidifikátu byla realizována prostřednictvím plastových forem definovaných rozměrů 20 x 20 x 20 a 40 x 40 x 40 mm. Vzhledem k relativně vysokému obsahu vody v kalech byla tělesa ponechána zrát ve formách za laboratorních podmínek po dobu 5 dnů, následně po odformování probíhalo další zrání za laboratorních podmínek tak, že celková doba mezi zhotovením těles solidifikátu a vyluhovací a mechanickou zkouškou byla 4 týdny. Vyluhovací testy byly prováděny podle normovaného postupu⁴, testy pevnosti byly realizovány rovněž podle modifikovaného⁵ normovaného postupu⁶.

Podmínky vyluhování podle výše uvedené normy byly následující: poměr kapalná fáze/tuhá fáze 10/1, velikost částic menší než 10 mm, vyluhovací médium destilovaná voda, třepání hlava-pata 24 hodin rychlostí 6,5 ot./min. při teplotě 20 °C. Separace kapalně fáze probíhala podtlakově na odsávacím zařízení Millipore na membránových filtrech s velikostí pórů 0,45 µm. Část výluhu byla uchována v původním stavu a část ošetřena koncentrovanou kyselinou dusičnou podle druhu měřených parametrů.

Mechanická pevnost (pevnost v tlaku) byla měřena normovaným postupem na trhacím stroji VEB ZD 10/90, změny rozměrů zkušebních těles byly měřeny jako poměrná procentuální část rozměru použité formy posuvným měřítkem.

S uvážením dále uvedených charakteristik použitých kalů a známých zjištěných vlastností pojivových materiálů byly klíčovými ukazateli, u kterých existoval předpoklad k překročení legislativního limitu, zejména obsah rozpuštěného organického uhlíku (DOC) a niklu, dále pak fluoridů, síranů a rozpuštěných látek.

Jednotlivé kaly byly zpracovány pomocí dále specifikovaných receptur uvedených v **tabulce 1** tak, že pro jednotlivá pojiva/směsná pojiva a kaly byl testován hmotnostní poměr 2/1 až 1/3. V následujících grafických výstupech je zprostředkován náhled na experimentální řady receptur vždy pro každou trojici použitých kalů, v některých případech nebyly zcela všechny receptury využity, pokud je evidentní podkročení limitu s rezervou, v některých případech je výstup zprostředkován pouze slovním komentářem.

Tabulka 1: Popis a označení jednotlivých solidifikačních směsí (receptur) a poměr složek pojiva a poměr pojivo/kal (platí shodně pro kaly dále označené III, II, I)

Typ pojiva, poměr hmotnosti jednotlivých složek	Poměr hm. pojivo (směsné pojivo)/kal	Označení receptury
cement	2/1	R01
cement	1/1	R1
cement	1/2	R2
cement	1/3	R3
cement/popílek 30/70	2/1	R04
cement/popílek 30/70	1/1	R4
cement/popílek 30/70	1/2	R5
cement/popílek 30/70	1/3	R6
cement/popílek/tepelně aktivovaný energosádrovec 2/5/3	2/1	R07
cement/popílek/tepelně aktivovaný energosádrovec 2/5/3	1/1	R7
cement/popílek/tepelně aktivovaný energosádrovec 2/5/3	1/2	R8
cement/popílek/tepelně aktivovaný energosádrovec 2/5/3	1/3	R9
pouze kal bez pojiv*	0/1*	K*

* Pozn.: V grafických výstupech je vždy vynesena i vyluhovací charakteristika dodaného kalu s označením K

Výsledky a diskuse

Zjištěné výluhové chování kalů a připravených solidifikátů bylo hodnoceno vzhledem k výluhové třídě IIa podle přílohy č. 2 vyhlášky č. 294/2005 Sb.

Použité kaly byly po vysušení a stanovení sušiny (**tabulka 2**) podrobeny rentgenové fluorescenční analýze pro získání rychlého přehledu o prvkovém složení (sledovány majoritní prvky a toxické těžké kovy limitované ve vodném výluhu citovanou vyhláškou), dále byly podrobeny vyluhovací zkoušce obdobně jako tělesa solidifikátů. Z hlediska kritických parametrů překročil vodný výluh kalu I limit třídy vyluhovatelnosti IIa v ukazateli nikl a fluoridy, všechny kaly (III, II, I) překročily velmi výrazně limit třídy vyluhovatelnosti IIa v ukazateli DOC.

V následující **tabulce 3** je uveden nalezený obsah jednotlivých parametrů limitovaných citovanou vyhláškou, jejichž hodnota byla nad mezí stanovitelnosti a je uveden příslušný limit třídy vyluhovatelnosti IIa. Výluhové chování připravených solidifikátů však bylo hodnoceno v celé šíři parametrů limitovaných uvedeným předpisem z důvodu případné mobilizace jednotlivých složek vlivem změny podmínek v solidifikátu.

Tabulka 2: Sušina kalů

	Kal III	Kal II	Kal I
Sušina (% hm.)	54	49	40

Tabulka 3: Výluhové charakteristiky použitých kalů z hlediska parametrů nalezených nad mezí stanovitelnosti a limit IIa dle vyhlášky č. 294/2005 Sb.

Ukazatel (jednotka)	Kal III	Kal II	Kal I	Limit IIa
DOC (rozp. org. uhlík) (mg/l)	333	603	2456	80
chloridy (mg/l)	125	159	183	1500
fluoridy (mg/l)	29	18	39	30
sírany (mg/l)	2562	72	401	3000
Cu (mg/l)	0,25	0,59	0,71	10
Ni (mg/l)	0,92	2,68	5,80	4
Zn (mg/l)	0,31	0,26	1,40	20
RL (rozpuštěné látky) (mg/l)	1400	3330	5130	8000
pH (-)	8,13	8,05	8,48	≥ 6

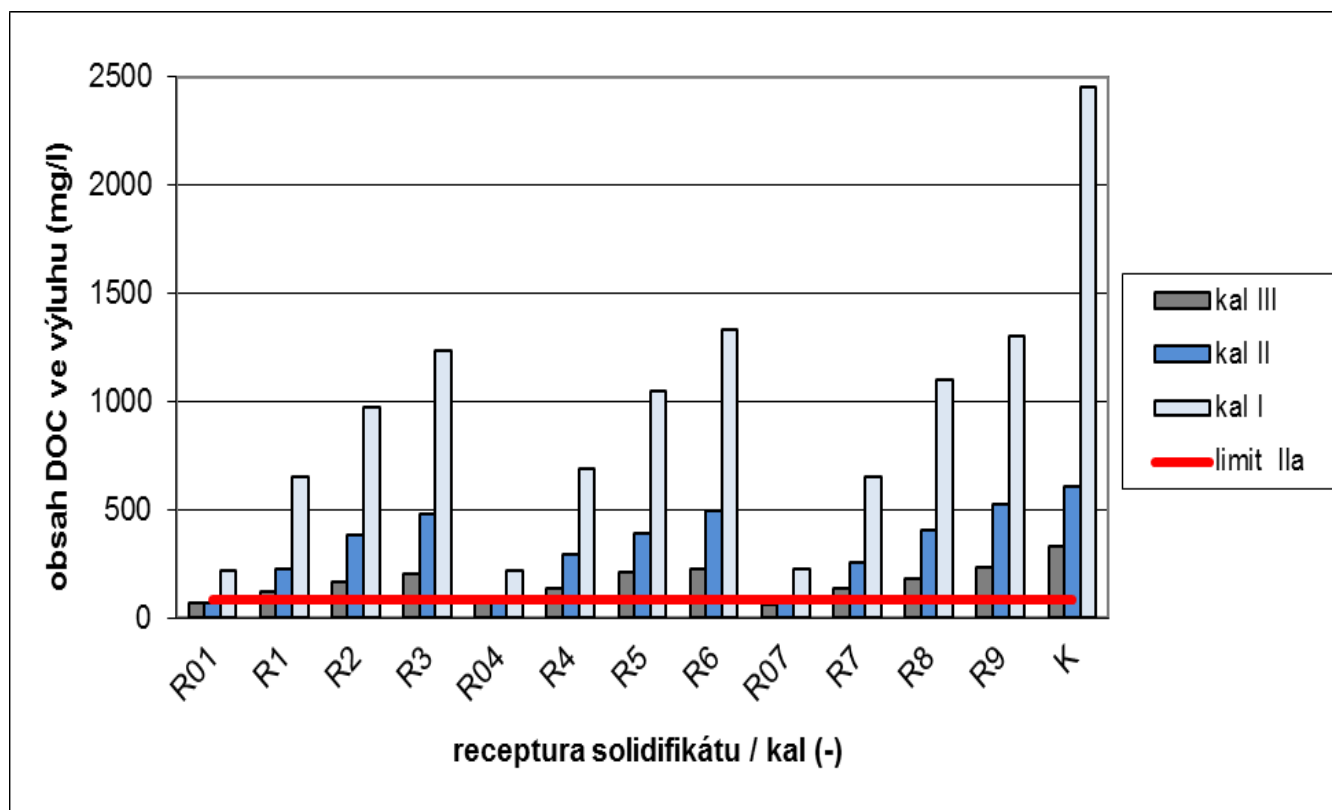
Na následujících obrázcích a ve slovním shrnutí jsou vyjádřeny poznatky a trendy z testování solidifikátů společně s kalem a vztažným limitem.

Obecně lze říci, že s klesajícím poměrem pojivo (směsné pojivo)/kal, tzn. s rostoucím zastoupením kalů v solidifikátech v rámci jednoho typu pojiva (pojivové směsi) docházelo k nárůstu obsahu sledovaných parametrů ve vodném výluhu, které byly pro daný kal charakteristické (zejména patrné u Cu, DOC, Ni). U parametrů, které nejsou zcela charakteristické jen pro daný kal (kaly), nemusí být trend vždy tak patrný (např. RL, kdy samostatný cement vykazuje relativně vysokou vyluhovatelnost RL, sírany při vnesení aktivovaného energosádrovce do směsného pojiva apod.)

Hodnota pH - požadavek pro třídu vyluhovatelnosti IIa činí alespoň hodnotu pH = 6. Požadavek byl splněn u všech solidifikátů i kalů. Kaly vykazovaly hodnotu pH výluhu kolem 8, zatímco solidifikáty vykazovaly hodnotu pH vyšší, přibližně 10 – 12, přičemž hodnota klesala přirozeně ve směru rostoucího zastoupení kalů v solidifikátech a ve směru poklesu obsahu cementu v pojivu.

RL - Požadavek pro třídu vyluhovatelnosti IIa činí maximálně 8000 mg/l. Požadavek byl splněn u všech solidifikátů a vstupních kalů. V rámci skupiny solidifikátů bylo možné pozorovat rostoucí trend tohoto parametru s rostoucím obsahem jednotlivých kalů ve směsi s pojivy. Vyšší míra vyluhovatelnosti RL u některých solidifikátů než u vstupních kalů je způsobena vlastní vyluhovatelností RL použitých pojiv, která není zanedbatelná (zejména sírany v případě zastoupení aktivovaného energosádrovce ve směsném pojivu).

DOC - na **obrázku 1** je uvedena hodnota parametru DOC ve výluzích solidifikátů a kalů pro rozšířenou skupinu receptur pro poměr pojivo/kal 2/1 až 1/3. Požadavek pro třídu vyluhovatelnosti IIa činí maximálně 80 mg/l. Požadavek nebyl splněn u žádného ze solidifikátů kalů při poměru pojivo/kal 1/1 a nižším ani u vstupních kalů a evidentně je tento parametr podle údajů a srovnání uvedených v tomto oddílu nejkritičtějším ve vztahu ke zpracovávaným/hodnoceným kalům. Pouze u nejvyššího poměru pojivo/kal rovném 2/1 byl limit splněn pro kal III a všechny typy pojiv, u kalu II byl splněn u pojiv cement a cement/popílek/sádrovec. U kalu I nebyl limit splněn pro žádné z pojiv ani pro poměr pojivo/kal 2/1. V rámci skupiny solidifikátů lze pozorovat rostoucí trend tohoto parametru s rostoucím obsahem jednotlivých kalů v solidifikátech a poměrná míra vyluhovatelnosti DOC vstupních kalů se odráží ve vyluhovatelnosti solidifikátů příslušných kalů.



Obrázek 1: Obsah DOC ve vodných výluzích solidifikátů a kalů

Chloridy - požadavek pro třídu vyluhovatelnosti IIa činí maximálně 1500 mg/l. Požadavek byl splněn u všech solidifikátů a vstupních kalů s velkou rezervou. V rámci skupiny solidifikátů bylo možné pozorovat rostoucí trend parametru s rostoucím obsahem kalů ve směsi s pojivy.

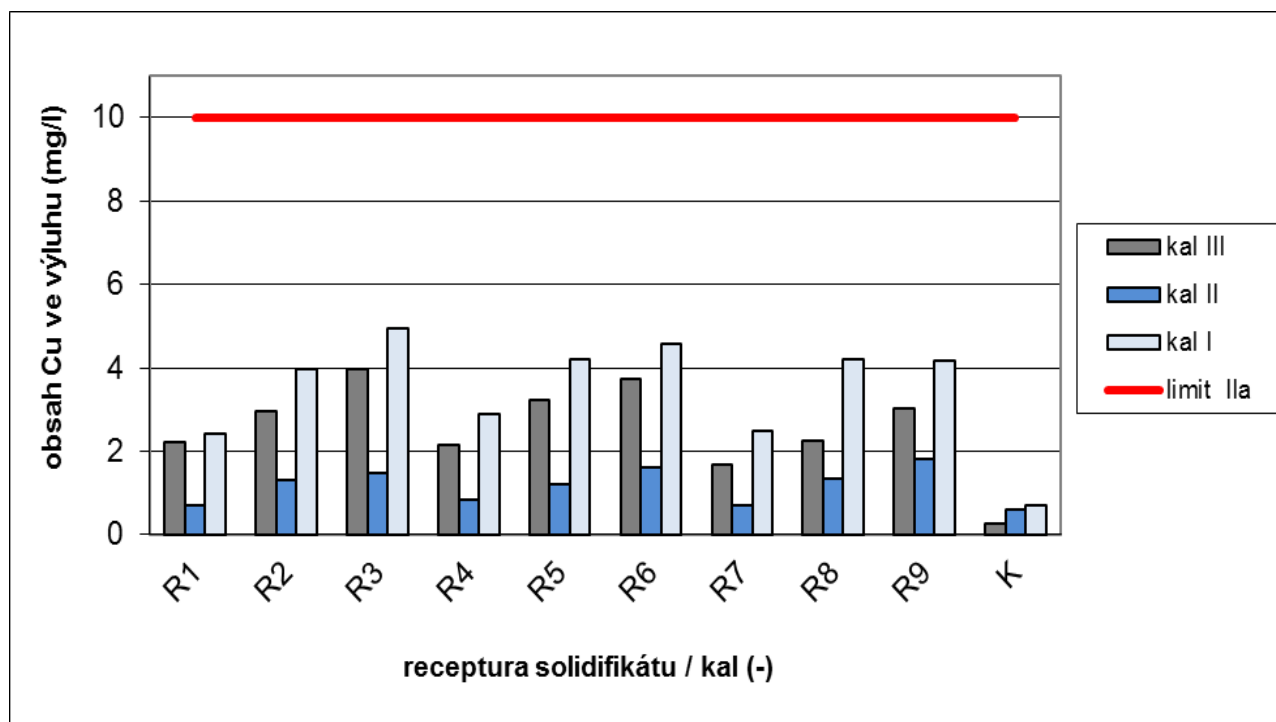
Fluoridy - požadavek pro třídu vyluhovatelnosti IIa činí maximálně 30 mg/l. Požadavek nebyl splněn u vstupního kalu I a téměř všech solidifikátů tohoto kalu. U ostatních kalů a jejich solidifikátů byl limit splněn, poměrný obsah fluoridů ve výluzích odpovídal pro jednotlivé kaly proporčně poměrnému zastoupení fluoridů v jednotlivých vstupních kálech. V rámci skupiny solidifikátů lze pozorovat dle očekávání rostoucí trend vyluhovatelnosti fluoridů s rostoucím zastoupením jednotlivých kalů v solidifikátech.

Síraný - požadavek pro třídu vyluhovatelnosti IIa činí maximálně 3000 mg/l. Požadavek byl splněn u všech solidifikátů a kalů kromě solidifikátu kalu I zpracovaného podle receptury R9. V rámci skupiny solidifikátů a receptur se zastoupením cementu a cementu/popítku jako pojiv lze pozorovat proporční vývoj obsahu vyluhovatelnosti síranů k jednotlivým kalům, v případě použití aktivovaného energosádrovce ve směsném pojivu došlo podle očekávání k výraznému nárůstu obsahu síranů ve výluzích (receptury R7 až R9).

Chrom - požadavek pro třídu vyluhovatelnosti IIa činí maximálně 7 mg/l. Požadavek byl splněn u všech solidifikátů a kalů. Ačkoliv byl obsah chromu ve vodném výluhu všech vstupních kalů pod mezí stanovitelnosti, v rámci skupiny solidifikátů byla již jeho hodnota měřitelná a bylo možné pozorovat trend rostoucí vyluhovatelnosti chromu s rostoucí hodnotou pH vodného výluhu solidifikátu, tedy v pořadí použitých pojiv cement/popílek/aktivovaný energosádrovec - cement/popílek - cement. Tento trend je zcela očekávatelný podle znalosti chování chromu podle jeho diagramu převažujících speciací, kdy málo rozpustný hydroxid chromitý, resp. hydratovaný oxid chromitý převažující v oblasti hodnot pH přibližně 6,5 až 9 (výluh vstupních kalů měl pH kolem 8), přechází se zvyšující se hodnotou pH v systému postupně na rozpustné hydroxokomplexy.^{7,8} Legislativní limit byl však ve všech případech hluboce podkročený.

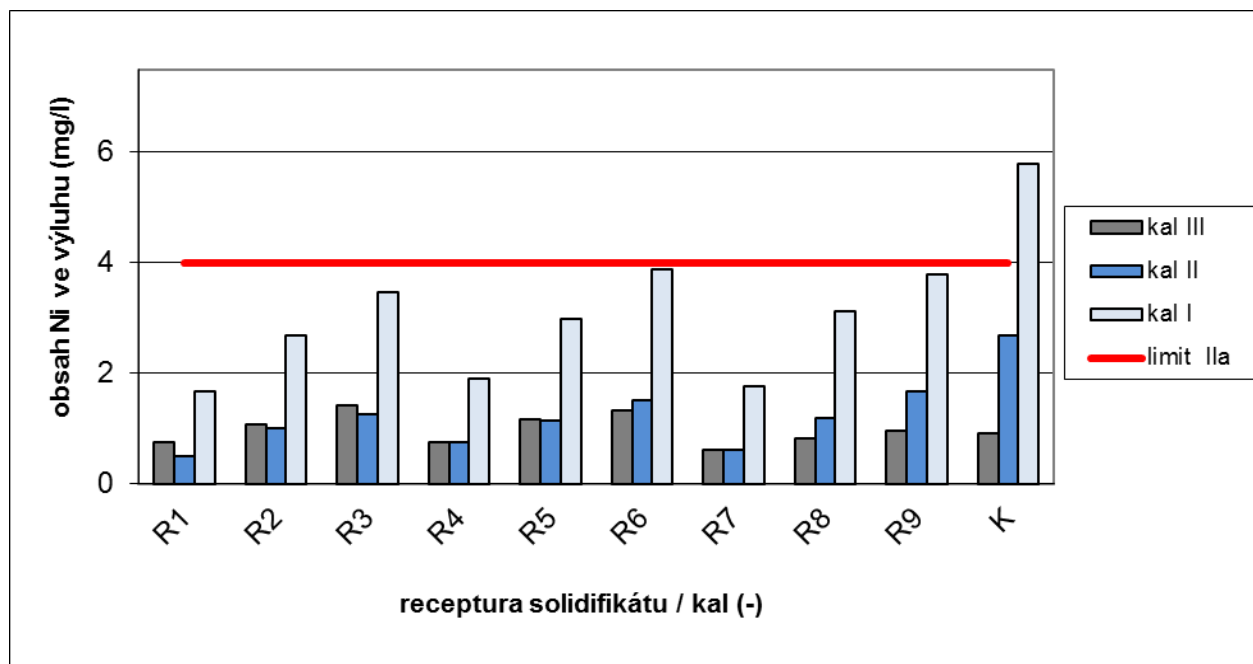
Zinek - požadavek pro třídu vyluhovatelnosti IIa činí maximálně 20 mg/l. Požadavek byl s velkou rezervou splněn již u vstupních kalů a rovněž u všech solidifikátů realizovaných receptur, kde došlo ke strmému poklesu obsahu zinku ve výluhu v porovnání s výluhy vstupních kalů.

Měď - požadavek pro třídu vyluhovatelnosti IIa činí maximálně 10 mg/l a byl splněn u všech solidifikátů i vstupních kalů. V rámci skupiny solidifikátů lze pozorovat rostoucí trend vyluhovatelnosti mědi s rostoucím zastoupením jednotlivých kalů v solidifikátech, přičemž ale vzhledem ke vstupním kalům došlo vlivem přídatku pojiv ke kalům k významnému navýšení vyluhovatelnosti tohoto parametru u realizovaných receptur, jak je patrné z **obrázku 2**, což může být způsobeno komplexačními reakcemi. Měď podléhá komplexaci velmi snadno, zejména v oblasti hodnot pH systému asi nad 10.⁷



Obrázek 2: Obsah mědi ve vodných výluzích solidifikátů a kalů

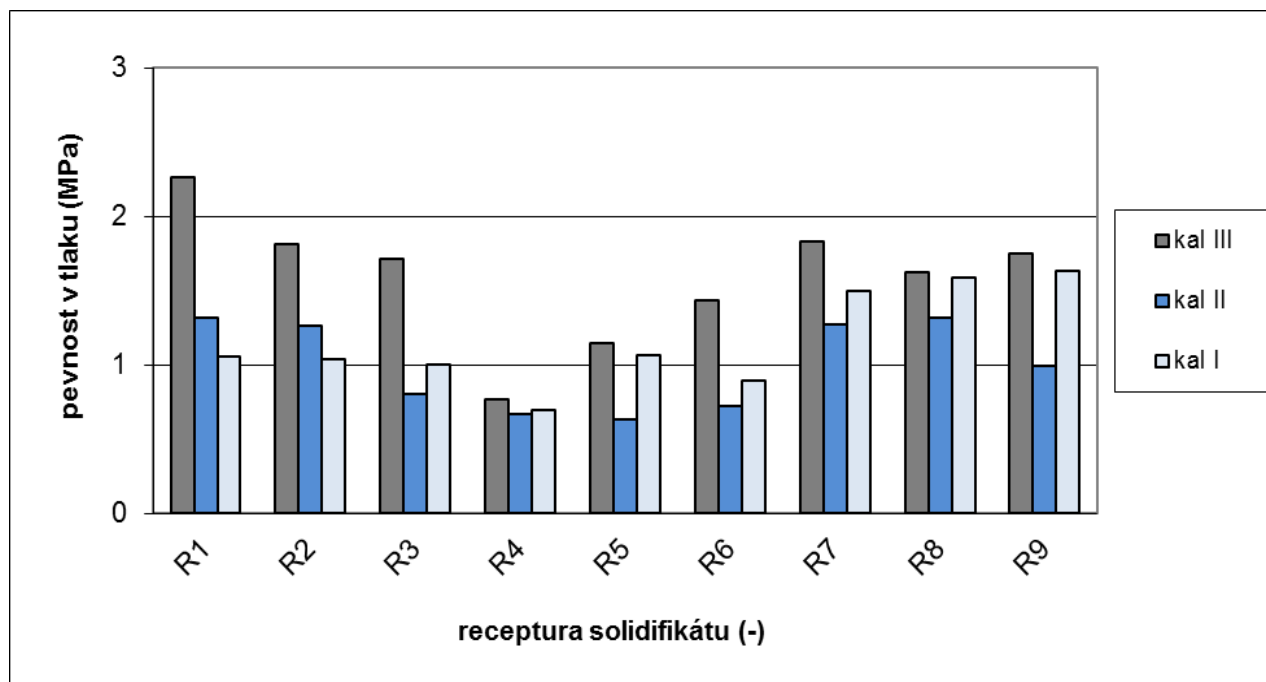
Nikl (obrázek 3) - požadavek pro třídu vyluhovatelnosti IIa činí maximálně 4 mg/l a byl splněn u vstupních kalů III a II a jejich solidifikátů, u vstupního kalu I byl limit téměř dosažen, takže neexistuje v podstatě žádná rezerva v tomto ohledu. V rámci skupiny solidifikátů lze pozorovat rostoucí trend vyluhovatelnosti niklu s rostoucím zastoupením jednotlivých kalů v solidifikátech. Během procesu stabilizace/solidifikace nedošlo k razantní změně vyluhovatelnosti niklu, odborná literatura v případě niklu hovoří ve vztahu k formám jeho výskytu a posuzování rozpustnosti o tom, že dané problematice bylo dosud věnováno poměrně málo pozornosti. V alkalickém prostředí však přichází v úvahu z hlediska forem existence řada komplexů⁷ (hydroxo-, karbonato-, sulfato-), což je zřejmě příčinou relativně vysoké nalezené vyluhovatelnosti niklu ve všech případech solidifikátů a kalů realizovaných receptur.



Obrázek 3: Obsah niklu ve vodných výluzích solidifikátů a kalů

Pro ostatní parametry není grafický či slovní popis relevantní, neboť jejich obsah byl shledán pod mezí stanovitelnosti.

Dosažené výsledky pevnosti v tlaku pro solidifikáty jednotlivých receptur jsou uvedené na **obrázku 4**. U solidifikátů, kde byl jako pojivo použit pouze cement, došlo s rostoucím zastoupením kalů v solidifikátech k poklesu pevnosti v tlaku, u dalších směsných pojivových systémů není trend patrný. Lze však konstatovat, že pro všechny solidifikáty realizovaných receptur byly zjištěny pevnosti v tlaku relativně velmi malé, nejčastěji v intervalu 0,7 až 1,8 MPa napříč zpracovanými kaly, použitými pojivy i poměry kalů k pojivům.



Obrázek 4: Dosažená pevnost v tlaku u solidifikátů

Změny rozměrů zkušebních těles - kontrakce rozměrů rostla podle očekávání s klesající sušinou zpracovávaných kalů (od kalu III přes kal II ke kalu I, sušiny uvedené v **tabulce 2**) a s rostoucím zastoupením kalu v solidifikátu. V některých případech solidifikátů s použitým pojivem cement/popílek/aktivovaný energosádrovec došlo k velmi mírné dilataci rozměrů těles, což může být způsobeno tvorbou rozpínavých hydratačních produktů, například ettringitu.

V rámci tohoto odstavce je představen odhad nákladovosti jednotlivých receptur na zpracování měrné jednotky předmětného kalu stejně pro kal typu III, II, I podle realizovaných receptur. Cena uvedená v **tabulce 4** zahrnuje pouze náklady na pořízení pojiva/směsného pojiva bez DPH podle bilance na tunu vstupního kalu dle poskytnutých/zjištěných cen použitých pojiv přímo u producentů, resp. nákladů na aktivaci energosádrovce. Žádné další související náklady, které by byly pro každý z kalů charakteristické a pro solidifikáty stejné (zisk od producenta, mzdy, energie, apod.), nejsou zahrnuté a náklady se týkají pouze pořízení pojiv.

Tabulka 4: Náklady na zpracování tuny kalu podle receptur R01 až R9

Receptura	R01	R1	R2	R3	R04	R4	R5	R6	R07	R7	R8	R9
Odhad nákladů (Kč/t kalu)	5400	2700	1350	900	1790	890	450	300	1740	870	440	290

Závěry

V rámci práce byl studován proces stabilizace/solidifikace čistírenských kalů. Dotčený materiál byl včleňován do hydraulických pojiv v různé míře, byly sledovány vyluhovací charakteristiky vzniklých solidifikátů, pevnost v tlaku a změny rozměrů zkušebních těles.

Souhrnem lze říci, že limitům výluhové třídy IIa podle vyhlášky č. 294/2005 Sb. vyhověly pro kal III receptury R01, R04, R07, pro kal II vyhověly receptury R01 a R07, jejichž nákladovost byla uvedena v **tabulce 4**, přičemž kritickým parametrem byl parametr DOC. Ostatní limitované parametry rozebrané v předchozím textu vyhověly i v případě většího zastoupení testovaných kalů v solidifikátech. Další posouzení využitelnosti poznatků v rámci představené experimentální série souvisí se specifickým způsobem nakládání se vzniklými solidifikáty a s úrovní limitů, ke kterým jsou/budou získané výsledky vztahovány.

Poděkování

Příspěvek byl připraven v rámci výzkumu realizovaného s podporou projektu „Aplikace moderních postupů a materiálů při stabilizaci odpadů“ (TAČR - TA02021344).

Literatura

- 1 Kompendium sanačních technologií (Matějů V., ed.). (2006). Vodní zdroje Ekomonitor, s.r.o., Chrudim.
- 2 Kuraš, M. (2012). Pojiva pro solidifikaci odpadů. Odpadové fórum, 1/2012, 22-23.
- 3 Wastewater sludge: a global overview of the current status and future prospects (Spinosa L., ed.). (2011). IWA Publishing Ltd., London.
- 4 ČSN EN 12457-4. (2003). Charakterizace odpadů - Vyluhování - Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů - Část 4: Jednostupňová vsádková zkouška při poměru kapalné a pevné fáze 10 l/kg pro materiály se zrnitostí menší než 10 mm (bez zmenšení velikosti částic, nebo s ním). Český normalizační institut.
- 5 Šašek L. (1981). Laboratorní metody v oboru silikátů. SNTL, Bratislava.

- 6 ČSN EN 196-1. (2005). Metody zkoušení cementu – část 1: Stanovení pevnosti. Český normalizační institut.
- 7 Pitter P. (1999). Hydrochemie, 3. vydání. Praha, Vydavatelství VŠCHT.
- 8 Takeno N. (2005). Atlas of Eh-pH diagrams. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan.

Solidification of sludge with high content of organic substances

Jiří HENDRYCH^{a)}, Jiří KROUŽEK^{a)}, Daniel RANDULA^{a)}, Pavel ŠPAČEK^{b)}

^{a)} Institute of Chemical Technology Prague, Faculty of Environmental Technology, Technická 5, 166 28 Praha 6, Czech republic, e-mail: Jiri.Hendrych@vscht.cz

^{b)} CHEMCOMEX Praha a.s., Elišky Přemyslovny 379, 156 00 Praha 5, Czech Republic, e-mail: spacek@chemcomex.cz

Summary

The work is focused on testing of the stabilization/solidification method applied on the sludge with a high content of organic matter and heavy metal content using different binders and sludge/binders ratios and on the cost estimation of selected mixtures. Leaching characteristics and selected strength characteristics were measured using solidificate testing specimens.

Keywords: Stabilization, solidification, sewage sludge, leachate, mechanical strength.

*Příspěvek byl prezentován na symposiu ODPADOVÉ FÓRUM 2014 (23. – 25. 4. 2014, Hustopeče)
a byl redakční radou doporučen k uveřejnění v časopisu WASTE FORUM.*

Vliv vstupních surovin na výsledné vlastnosti umělého kameniva ze spékaných popílků

Ing. Michal BATELKA^a, Ing. Pavel KOVÁCS^b

^aSvoboda a syn, s. r. o., Jahodová 524/62, 620 00 Brno; Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Veveří 331/95, 602 00 Brno,

e-mail: michal.batelka@sasbrno.cz; batelka.m@fce.vutbr.cz

^bVysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Veveří 331/95, 602 00 Brno, e-mail: kovacs.p@fce.vutbr.cz

Souhrn

Výroba umělého kameniva ze spékaných popílků je v současné době společností Svoboda a syn, s.r.o. řešena na rozmezí výzkumu a vývoje a praktických podmínek využití. Společnost navázala na výsledky firmy Ing. Karel Svoboda a v současné době řeší možnosti jejich uplatnění. Výsledky, které jsou předmětem tohoto článku jsou zaměřeny na možnosti využití východoslovenských popílků právě při výrobě lehkého umělého kameniva spékáním na aglomeračních roštích.

Klíčová slova: umělé kamenivo, popílek, samovýpal, obsah spalitelných látek, objemová hmotnost, nasákavost, pevnost v tlaku

Úvod

V posledních letech byla provedena celá řada výzkumných prací zaměřených na výrobu umělého kameniva spékáním. Do tohoto technologického procesu vstupuje popílek jako základní surovina, v tomto případě se jednalo o produkty z Východoslovenské oblasti. Cílem pracovní etapy bylo posoudit možnosti výroby umělého kameniva na zkušebním aglomeračním roštu z popílků pocházejících z energetických závodů na východním Slovensku a porovnat jejich základní vlastnosti. Výsledky poukazují, o jak vhodné surovinové vstupy se s ohledem na možnosti zpracování jedná.

Experimentální část

Do programu pracovní náplně zaměřené na možnost využití východoslovenských popílků byly zařazeny tři typologické druhy, s odlišným obsahem nedopalu. Jedná se o vzorky označené A, B, C, všechny pocházejí z oblasti, která pro výrobu energie využívá mineralogicky podobný typ uhlí, u jednoho z nich byly dodány vysokoteplotní popílků s výrazně odlišným obsahem nedopalu. Vzhledem k tomu, že se jedná o surovinu s obsahem spalitelných látek nad hranicí 13 % hm., bylo zapotřebí použít korekční přísadu v podobě popílku s nízkým obsahem nedopalu (surovina D).

Jak je možné z tabulkového přehledu (**tabulka 1**) vypořádat, jednotlivé vzorky se od sebe výrazným způsobem liší, a to i s ohledem na shodný původ materiálové základny. Jednotlivé obsahy spalitelných látek základních surovin se pohybovaly v rozmezí 14,54 – 30,50 %. Vlhkost všech surovin byla pod 1 %, tedy ji lze považovat z hlediska výroby umělého kameniva za zanedbatelnou. Podíváme-li se na sypané hmotnosti, můžeme u východoslovenských popílků vypořádat zcela zásadní informaci, kdy s klesajícím obsahem nedopalu výrazně stoupá jeho hmotnost. S tím je zapotřebí při dalších činnostech souvisejících s výrobou počítat.

Tabulka 1: Základní vlastnosti surovin

Označení vzorku	Obsah nedopalu (ztráta žíháním)	Sypná hmotnost		Vlhkost
		Volně sypaná	Setřesená	
	[%]	[kg/m ³]	[kg/m ³]	[%]
Popílek A	14,54	820	1050	0,2
Popílek B	19,66	720	860	0,3
Popílek C	30,50	500	590	0,6
Popílek D	1,96	650	730	0,3

Ze zkoušek zaměřených na základní vlastnosti surovinových vstupů dále vyplynulo, že všechny popílků z východoslovenské oblasti mají velmi obdobné granulometrické složení. Hmotnostní zastoupení frakce 0 – 100 µm se pohybuje na hranici 60 %, zastoupení frakce 10 – 100 µm je přibližně 55 %. Popílek D jako korekční přísada má z granulometrického hlediska rovnoměrnější zastoupení a obsahuje vyšší podíl jemnozrnnějších částic.

Surovinová vsázka se sestává z popílku s vysokým obsahem nedopalu (A, B, C) jako základního materiálu a korekční složky v podobě popílku s nízkým obsahem nedopalu (D) v takovém poměru, že výsledná směs obsahuje ve všech případech 8 % spalitelných látek. Tato hodnota byla zvolena na základě zkušeností získaných při předchozích výzkumných činnostech zaměřených na tuto problematiku. Nižší obsah spalitelných látek může způsobit nedokonalé zapálení vsázky, popřípadě zhoršuje fyzikálně mechanické vlastnosti, naopak vysoký obsah nedopalu může způsobit vytvoření nežádoucích spečenců uvnitř vsázky.

Do takto připravené záměsi je následně přidávána voda, až je získána optimálně vlhčená surovinová směs na hranici Proctor standard pro následnou granulaci. Vytvořená zgranulovaná vsázka je následně uložena na aglomerační rošt, v počáteční fázi zapálena pomocí plynového hořáku, a za současného prosávání předem určeného množství vzduchu vypálena. Vyrobené kamenivo je následně rozdruženo, roztríděno do základních granulometrických frakcí [1, 2]. Dále je podrobeno zkouškám, jejichž výsledky následně poukazují na možnosti dalšího využití.

Výsledky a diskuse

Jak již bylo uvedeno, v rámci této pracovní náplně, byly vyrobeny celkem tři typologicky podobné druhy umělého kameniva ze spékanych popílků. Porovnáním jejich základních vlastností lze poukázat na vhodnost jednotlivých druhů popílku při praktických podmínkách jejich výroby. U všech vyrobených vzorků byly stanoveny následující základní vlastnosti: pevnost (odolnost proti drcení kameniva ve válci), sypná hmotnost volně sypaná a setřesená, objemová hmotnost a nasákavost. Tyto parametry nejvíce předurčují možnosti jejich využití. Tyto vlastnosti jsou předmětem následujícího tabulkového přehledu.

Tabulka 2: Přehled vybraných vlastností kameniva

Označení kameniva	Frakce	Nasákavost	Pevnost	Objemová hmotnost	Sypná hmotnost	
					Volně syp.	Setřesená
		[%]	[MPa]	[kg/m ³]	[kg/m ³]	[kg/m ³]
A+D	8-16	24,4	4,9	1230	640	700
B+D		24,0	7,7	1190	620	690
C+D		31,7	6,1	1040	550	620

Nejnižší hodnoty objemové hmotnosti kameniva (1040 kg/m^3) bylo dosaženo v případě surovinové záměsi s nejnižší sypnou hmotností. Tato závislost platí i při opačném pohledu, lze tedy konstatovat, že sypná hmotnost suroviny má v tomto případě přímo úměrný vztah s hmotnostními parametry vyrobeného kameniva. S objemovou hmotností, stejně jako je tomu i v jiných oblastech materiálů, úzce souvisejí další parametry kameniva, jedná se zejména o nasákavost a pevnost. Z **tabulky 2** je možné vypočítat, že vyšší nasákavost byla s očekáváním zaznamenána u nejlehčího ze sledovaných vzorků (C + D). Pevnost stanovená jako odolnost kameniva proti drcení ve válci souvisela jak se zbytkovým obsahem nedopalu v původní surovině, tak se sypnými hmotnostmi. Nejvyšší průměrné hodnoty ($7,7 \text{ MPa}$) bylo dosaženo v případě záměsi (B + D), což je možné, zejména s ohledem na parametry v současnosti vyráběných umělých kameniv považovat za velmi dobrý výsledek.



Obrázek 1: Vypálená vsázka umělého kameniva – 80 cm

Závěr

Při provádění pracovní etapy zaměřené na možnost výroby umělého kameniva spékáním z východoslovenských popílků bylo dosaženo velmi dobrých výsledků. Podařilo se vyrobit umělé kamenivo o pevnostech na hranici 8 MPa , s nasákavostí 24% hm., s objemovou hmotností 1200 kg/m^3 .

Dále bylo prokázáno, jaký zásadní vliv mají základní vlastnosti surovinových vstupů na výsledné parametry kameniva. S ohledem na požadovanou kvalitu výsledného produktu jsou vhodnější popílků s vyšším obsahem nedopalu minimálně 18% hm., a sypnou hmotností (například volně sypanou) v rozmezí $650 - 750 \text{ kg/m}^3$, samozřejmě při dodržení základních technologických postupů výroby umělého kameniva na aglomeračních roštech.

V rámci tohoto příspěvku bylo poukázáno na vliv základních vlastností na výsledné parametry kameniva. Při dalších výzkumných činnostech byla pozornost zaměřena i na vliv minerálního složení vstupních surovin na vlastnosti kameniva. Výsledky budou prezentovány v navazující etapě.

Poděkování

Tato problematika byla řešena v rámci projektů TA01011706 a FAST-J-13-1959.

Literatura

1. BATELKA, Michal Vývoj a technologické funkční ověření zařízení pro tepelnou úpravu druhotných surovin a odpadů. Brno, 2012. 58 s., Svoboda a syn, s. r. o. Odborná zpráva k projektu TA01011706
2. BATELKA, Michal. Vývoj surovinové směsi pro výrobu kameniva ze spékaných popílků. Brno, 2008. 107 s., 2 s. příl. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební. Ústav technologie a stavebních hmot.

Influence of input materials to the final properties of artificial aggregates of sintered fly ash

Ing. Michal BATELKA^a, Ing. Pavel KOVÁCS^b

^a Svoboda a syn, s.r.o., Jahodová 524/62, 620 00 Brno, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Veveří 331/95, 602 00 Brno,
e-mail: michal.batelka@sasbrno.cz, batelka.m@fce.vutbr.cz

^b Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Veveří 331/95, 602 00 Brno,
e-mail: kovacs.p@fce.vutbr.cz

Summary

Production of artificial aggregate from sintered fly ash in our conditions in the stage of research and development. A team of researchers engaged in production for several years. Some research results have been presented in previous years. This article focuses on the impact of input materials to the final properties of artificial aggregate from sintered fly ash.

Keywords: artificial aggregate, fly ash, burning process, quantity of burnable part, bulk weight, absorptivity, compressive strength

Príprava alkalicky aktivovaných spojív z popolčeka zo spaľovania čierneho uhlia v granulačných kotloch

Miroslava DRABOVÁ, Juraj MOSEJ, Martin SISOL

TUKE – Technická univerzita v Košiciach, Fakulta baníctva, ekológie, riadenia a geotechnológií, Ústav montánných vied a ochrany životného prostredia, Park Komenského 19, 043 84 Košice, Slovenská republika,
e-mail: miroslava.drabova@tuke.sk, juraj.mosej@tuke.sk, martin.sisol@tuke.sk

Súhrn

Predkladaný príspevok je venovaný možnosti využitia popolčeka pochádzajúceho zo spaľovania čierneho uhlia v granulačných kúreniskách na výrobu alkalicky aktivovaných spojív – geopolymérov. Vykonané experimenty sú zamerané na zistenie optimálneho zloženia aktivačného roztoku. Sledovaný je vplyv obsahu Na_2O a pomeru $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ v aktivačnom roztoku na pevnosť v tlaku a ohybe alkalicky aktivovaných popolčkových spojív.

Kľúčová slova: popolček, alkalicky aktivované spojivo, pevnosť v tlaku

Úvod

Výroba elektrickej energie spaľovaním uhlia je spojená s produkciou veľkého množstva popolčeka ako vedľajšieho produktu. Popolček sa najčastejšie využíva v stavebnom priemysle na výrobu rôznych stavebných materiálov. Avšak, nie všetky popolčeky sú užitočné pre tradičné stavebné materiály. Nové trendy vo vývoji stavebných materiálov využívajú popolček ako zdroj alumosilikátu na prípravu alkalicky aktivovaných spojív, ktoré predstavujú novú generáciu anorganických spojív s nulovou emisiou CO_2 .

Alkalicky aktivované spojivá známe aj ako geopolyméry sú syntetické anorganické polyméry, ktoré vznikajú anorganickou polykondenzačnou reakciou tuhých alumosilikátových materiálov v silne alkalických podmienkach. Štruktúra geopolymérov pozostáva z SiO_4 a AlO_4 tetraédrov, ktoré sú striedavo pospájané zdieľaním všetkých atómov kyslíka. Vzniknutý negatívny náboj na hliníku v dôsledku jeho 4-násobnej koordinácii s atómami kyslíka sa vyrovnáva v prítomnosti kationtov.

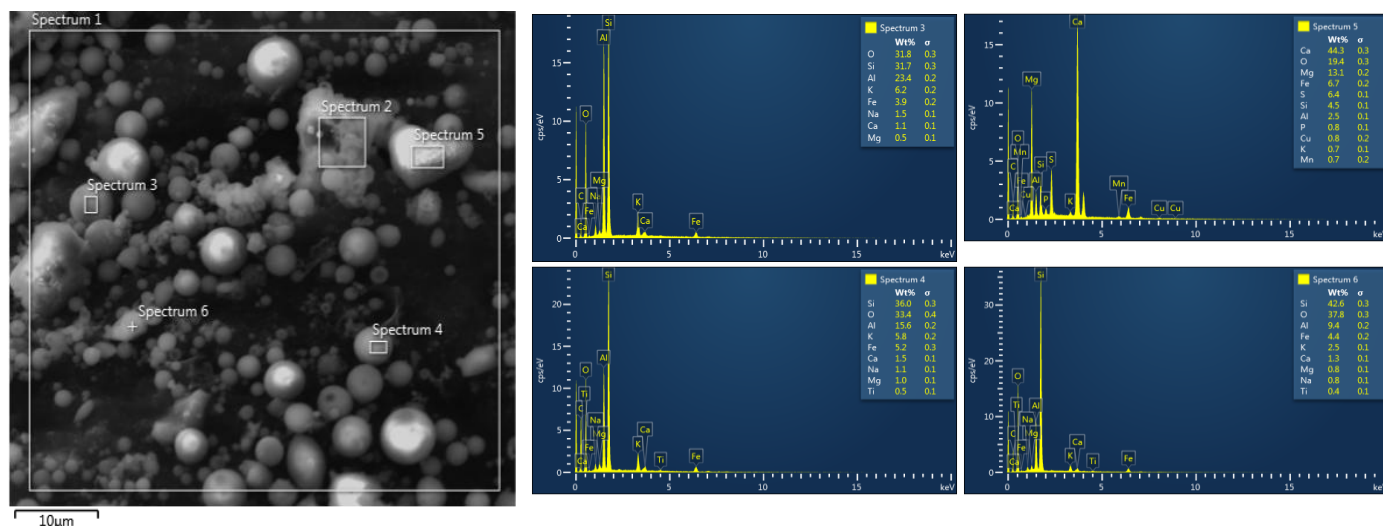
Geopolyméry môžu byť vyjadrené empirickým vzorcom: $M_n\{-(\text{SiO}_2)_z - \text{AlO}_2\}_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$, kde M predstavuje alkalický kation ako K^+ , Na^+ alebo Ca^{2+} ; n stupeň polykondenzácie a z je 1, 2 alebo 3¹. Ako zdroj alumosilikátu môže byť použitý akýkoľvek materiál, ktorý obsahuje SiO_2 a Al_2O_3 v dostatočnom množstve a v reaktívnej forme². Alkalický aktivačný roztok okrem vody najčastejšie obsahuje hydroxidy, buď samostatne^{3,4} alebo v kombinácii s kremičitanmi⁵⁻⁷. Syntéza geopolymérov môže prebiehať buď pri zvýšenej teplote, ale aj pri teplote prostredia⁸⁻¹⁰.

Geopolymerizácia je komplexný mnohofázový proces¹¹. Rýchlosť reakcie a chemické zloženie výsledných reakčných produktov závisí od viacerých faktorov, ktoré možno rozdeliť nasledovne: a) vlastnosti vstupného materiálu, ako sú chemické a fázové zloženie, zrnitosť¹²⁻¹⁴ a b) zloženie aktivačného roztoku – druh a koncentrácia aktivačného roztoku¹⁵, prítomnosť rozpustných silikátov¹⁶ a obsah vody¹⁷. Tieto faktory logicky ovplyvňujú aj výsledné mechanické vlastnosti reakčných produktov.

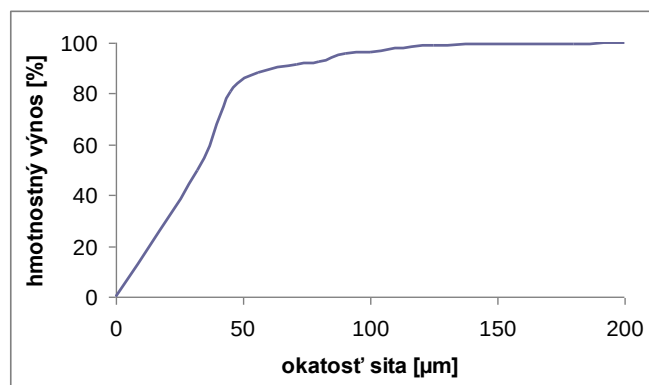
V predkladanom príspevku je ako zdroj alumosilikátu použitý popolček zo spaľovania čierneho uhlia v granulačnom kúrenisku. Cieľom príspevku je posúdiť vhodnosť použitia daného materiálu na prípravu alkalicky aktivovaných spojív, zistiť vplyv dvoch faktorov – množstvo Na_2O a pomer $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ v aktivačnom roztoku – na pevnosť alkalicky aktivovaných spojív a zistiť optimálne zloženie aktivačného roztoku pre daný typ popolčeka.

Experimentálna časť

Na prípravu alkalicky aktivovaných spojív bol použitý popolček zo spaľovania čierneho uhlia v granuláčnom kúrenisku. Chemickou analýzou popolčeka bol stanovený obsah: 51,62 % SiO_2 , 17,16 % Al_2O_3 , 6,96 % Fe_2O_3 a 9,19 % s. ž. Na základe pozorovania na rastrovom elektrónovom mikroskope (SEM) typu JEOL JSM 7600F bolo zistené, že častice popolčeka majú prevažne guľovitý tvar. Pomocou EDX analýzy boli odhalené alumosilikátové častice (spektrum 3, 4 a 6) guľovitého tvaru a častica s obsahom Ca a Mg (spektrum 5) nepravidelného tvaru (**obrázok 1**). Použitý popolček je jemnozrnný materiál, mokrou zrnitosťou bolo zistené, že asi 80 % častíc prepadne sitom okatosti 45 μm (**obrázok 2**).



Obrázok 1: Morfológia častíc popolčeka zistená pomocou elektrónovej mikroskopie (SEM) a EDX analýza vybraných častíc



Obrázok 2: Zrnitosť analýza popolčeka

Čiernouhoľný popolček bol alkalicky aktivovaný alkalickým roztokom, ktorý pozostával z tuhého hydroxidu sodného, vodného skla sodného a vody. Zisťovaný bol vplyv dvoch základných faktorov, a to množstvo Na_2O z hmotnosti popolčeka [%] a pomer $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ v aktivačnom roztoku [mol/mol] na pevnosť alkalicky aktivovaných spojív. Na základe plánu experimentov bolo navrhnutých 28 zmesí, v ktorých sa množstvo Na_2O pohybovalo v rozsahu od 6 do 9 % a pomer $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ v rozsahu od 0 do 1,5. Pomer $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ rovný 0 znamená, že ako alkalický aktivátor bol použitý len roztok hydroxidu sodného. Celkové množstvo vody bolo vo všetkých zmesiach konštantné 31 % vyjadrené vodným

súčiniteľom w . Popolček bol miešaný s alkalickým aktivátorom po dobu 5 minút. Vzniknuté zmesi boli plnené do foriem a zhutnené. Následne boli vytvrdzované v teplovzdušnej sušiarňi po dobu 6 hodín pri teplote 80 °C. Po vytvrdnutí boli trámce s rozmermi 40x40x160 mm označené a uložené pri teplote prostredia do doby ich testovania na pevnosť v tlaku a ohybe (7. deň). Na základe vykonaných experimentov boli potom výsledky štatisticky spracované pomocou testu ANOVA, pričom hladina významnosti bola určená $\alpha=0,05$ a štatisticky významný vplyv mal faktor s parametrom $p<\alpha$.

Výsledky a diskusia

V **tabuľke 1** je zobrazené zloženie všetkých vymiešaných alkalicky aktivovaných zmesí a ich mechanické pevnosti v ohybe a v tlaku merané po siedmich dňoch.

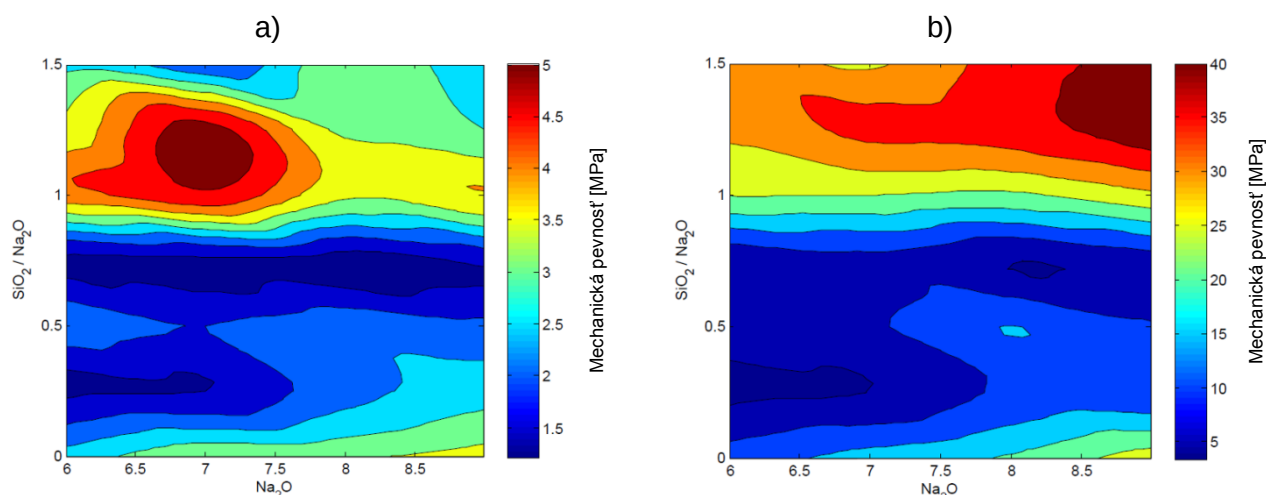
Tabuľka1: Zloženie alkalicky aktivovaných zmesí a mechanické pevnosti z nich vytvorených spojív

Charakteristika zmesi			Mechanická pevnosť v ohybe [MPa] (priemerné hodnoty)	Mechanická pevnosť v tlaku [MPa] (priemerné hodnoty)
Na ₂ O [%]	SiO ₂ /Na ₂ O	w		
6	0,00	0,31	2,7	12,2
7	0,00	0,31	3,4	16,7
8	0,00	0,31	3,4	20,7
9	0,00	0,31	3,7	26,9
6	0,25	0,31	1,4	3,7
7	0,25	0,31	1,5	5,1
8	0,25	0,31	2,3	11,0
9	0,25	0,31	2,8	11,3
6	0,50	0,31	2,3	8,8
7	0,50	0,31	2,0	9,3
8	0,50	0,31	2,3	15,9
9	0,50	0,31	2,1	10,2
6	0,75	0,31	1,4	7,0
7	0,75	0,31	1,4	8,7
8	0,75	0,31	1,3	5,0
9	0,75	0,31	1,6	7,0
6	1,00	0,31	4,3	25,3
7	1,00	0,31	4,9	25,5
8	1,00	0,31	3,6	24,9
9	1,00	0,31	4,0	29,0
6	1,25	0,31	3,6	31,0
7	1,25	0,31	5,2	35,6
8	1,25	0,31	3,4	37,8
9	1,25	0,31	3,0	42,3
6	1,50	0,31	2,8	32,6
7	1,50	0,31	2,1	29,5
8	1,50	0,31	3,3	37,6
9	1,50	0,31	2,7	42,9

Štatistickým vyhodnotením ANOVA testu mechanických pevností sa potvrdilo, že na pevnosť v tlaku majú štatisticky významný vplyv oba faktory, ale vplyv pomeru SiO₂/Na₂O je vyšší. Na nameranú pevnosť v ohybe a na spracovateľnosť zmesi má štatisticky významný vplyv iba pomer SiO₂/Na₂O.

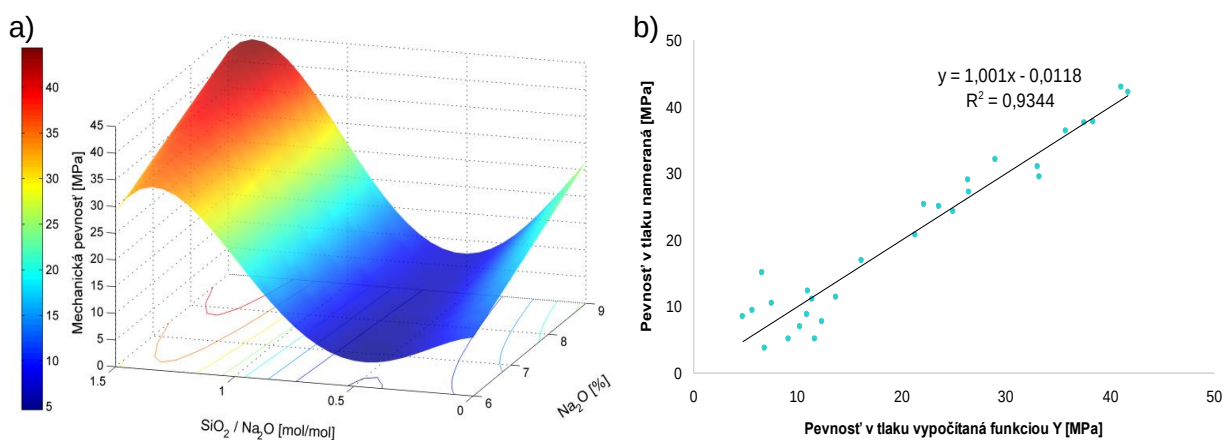
Štatisticky významný vplyv obsahu Na_2O na pevnosť v ohybe sa nepodarilo potvrdiť. Najmä pri pevnosti v ohybe sa zdá byť vplyv Na_2O úplne nepodstatný.

Na **obrázku 3a** je zobrazený vplyv množstva Na_2O a pomeru $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ na mechanickú pevnosť v ohybe alkalicky aktivovaných spojív, na základe ktorého je možné konštatovať, že najnižšie pevnosti je možné dosiahnuť pri pomere $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ v rozmedzí od 0,25 až po 0,75. Naopak najvyššia pevnosť v ohybe sa dá dosiahnuť pri zmesi s obsahom Na_2O okolo 7% a pomerom $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ približne 1,25. Z čoho vyplýva, že sa jedná o optimálne zloženie zmesi s ohľadom na pevnosť v ohybe a ďalšia zmena týchto faktorov by už zrejme nemala žiadny pozitívny vplyv na nárast pevnosti v ohybe.



Obrázok 3: Vplyv obsahu Na_2O a pomeru $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ na mechanickú pevnosť a) v ohybe a b) v tlaku alkalicky aktivovaných spojív

Na **obrázku 3b** je zobrazený vplyv množstva Na_2O a pomeru $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ na mechanickú pevnosť v tlaku alkalicky aktivovaných spojív, na základe ktorého môžeme tvrdiť, že najnižšie pevnosti sa dajú dosiahnuť pri pomere $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ okolo 0,75. Najvyššie pevnosti v ohybe je možné dosiahnuť pri zmesi s obsahom Na_2O nad 8,5% a pomerom $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ nad 1,25. Nemožno potvrdiť, že zloženie tejto zmesi je optimálne vzhľadom na pevnosť v tlaku, pretože z obrázku 3b vyplýva, že s ďalším nárastom Na_2O aj pomerom $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ by pevnosť v tlaku alkalicky aktivovaných spojív mohla ešte narastať.



Obrázok 4: a) grafické zobrazenie polynómu získaného preložením experimentálnych údajov funkciou Y
b) lineárna regresia polynomickeho modelu a nameraných experimentálnych údajov

Grafické zobrazenie polynómu získaného preložením hodnotami mechanickej pevnosti v tlaku v závislosti od pomeru $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ a obsahu Na_2O je vyjadrený pomocou funkcie Y. Tvar tejto funkcie je:

$$Y = p_{00} + p_{10}x + p_{01}y + p_{11}xy + p_{02}y^2 + p_{12}xy^2 + p_{03}y^3 + p_{13}xy^3 + p_{04}y^4,$$

kde x je Na_2O ; y je pomer $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$; $p_{00} = -19,99$; $p_{10} = 5,16$; $p_{01} = 81,86$; $p_{11} = -14,84$; $p_{02} = -159$; $p_{12} = 14,24$; $p_{03} = 179,6$; $p_{13} = -3,167$; $p_{04} = -68,69$.

Z **obrázku 4** vyplýva, že vplyv Na_2O môžeme považovať za lineárny. Pri poklese hodnoty Na_2O podľa uvedeného modelu klesajú aj dosiahnuté hodnoty pevností v tlaku. Vplyv pomeru $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ má v rozmedzí 0 až 1,25 konvexný tvar a hodnoty modelu Y klesajú s klesaním hodnôt pomeru $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ v smere od pomeru 0, dosiahnutím minima funkcie (približne pri hodnote pomeru 0,5) a následným opätovným stúpaním pevností v tlaku. Hodnoty pevností v tlaku namerané pri pomeroch > 1 prevyšujú tie namerané pri pomere 0. Aj na základe predloženého modelu je možné vysloviť predpoklad dosiahnutia najvyšších hodnôt pevností v tlaku pri pomere $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \geq 1,25$ a hodnotách $\text{Na}_2\text{O} \geq 9\%$.

Pri pokračovaní výskumu v danej problematike by bolo z pohľadu dosiahnutých výsledkov - nameraných pevností v tlaku - vhodné rozšíriť plán experimentov o oblasť pomeru $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} > 1,5$ a $\text{Na}_2\text{O} > 9$. Graf lineárnej regresie (**obrázok 4b**) naznačuje vyššiu presnosť uvedeného modelu v oblasti vyšších nameraných pevností.

Záver

Predkladaný príspevok sa zaoberá možnosťou využitia popolčka zo spaľovania čierneho uhlia na výrobu alkalicky aktivovaných spojív. Na základe vykonaných experimentov bol sledovaný vplyv parametrov ako pomer $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ a obsah Na_2O v aktivačnom roztoku na pevnosť v tlaku a ohybe výsledných alkalicky aktivovaných spojív. Vplyv uvedených parametrov bol štatisticky vyhodnotený pomocou ANOVA testu. Na pevnosť v tlaku majú štatisticky významný vplyv oba sledované faktory, avšak vplyv pomeru $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ je vyšší. Na spracovateľnosť čerstvých zmesí a na pevnosť v ohybe alkalicky aktivovaných spojív má štatisticky významný vplyv iba pomer $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. Štatisticky významný vplyv obsahu Na_2O na pevnosť v ohybe alkalicky aktivovaných spojív sa nepodarilo potvrdiť, zdá sa že jeho vplyv je štatisticky nepodstatný. Na základe experimentálnych údajov bolo vytvorené grafické zobrazenie polynómu získaného preložením hodnotami mechanickej pevnosti v tlaku v závislosti od pomeru $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ a obsahu Na_2O , ktorý je vyjadrený pomocou funkcie Y. Aj na základe tohto modelu je možné vysloviť predpoklad dosiahnutia najvyšších hodnôt pevností v tlaku pri pomere $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \geq 1,25$ a hodnotách $\text{Na}_2\text{O} \geq 9\%$. Pomocou modelu funkcie Y je možné s vysokou presnosťou určiť pevnosť v tlaku alkalicky aktivovaných spojív z použitého popolčka.

Pod'akovanie

Práca bola vykonaná v rámci riešenia projektov VEGA 1/1222/12 a APVV č. 0423-11

Literatúra

1. Davidovits J.: Geopolymer: Chemistry and applications. Institut Géopolymère, France 2008.
2. van Jaarsveld J.G.S., van Deventer J.S.J., Lorenzen L.: Miner. Eng 10, 659 – 669 (1997).
3. Fernández-Jiménez A., Palomo A.: Fuel 82, 2259 – 2265 (2003).
4. Fernández-Jiménez A., Palomo A., Sobrados I., Sanz J.: Microporous Mesoporous Mater 91, 111 – 119 (2006).
5. Duxson P., Provis J.L., Lukey G.C., Mallicoat S.W., Kriven W.M., van Deventer J.S.J.: Colloids Surf., A 269, 47 – 58 (2005).
6. Duxson P., Mallicoat S.W., Lukey G.C., Kriven W.M., van Deventer J.S.J.: Colloids Surf., A 292, 8 – 20 (2007).

7. Lee W.K.W., van Deventer J.S.J.: *Colloids Surf., A* 211, 49 – 66 (2002).
8. Kovalchuk G., Fernández-Jiménez A., Palomo A.: *Fuel* 86, 315 – 322 (2007).
9. Andini S., Cioffi R., Colangelo F., Grieco T., Montagnaro F., Santoro L.: *Waste Manage.* 28, 416 – 423 (2008).
10. Rovnaník P.: *Constr. Build. Mater.* 24, 1176 – 1183 (2010).
11. Provis J.L., Duxson P., van Deventer J.S.J., Lukey G.C.: *Chem Eng Res Des* 83, 853 – 860 (2005).
12. Xu H., van Deventer J.S.J.: *Ind Eng Chem Res* 42, 1698 – 1706 (2003).
13. Fernández-Jiménez A., Palomo A.: *Fuel* 82, 2259 – 2265 (2003).
14. Kumar S., Kumar R.: *Ceram. Int.* 37, 533 – 541 (2011).
15. Xu H., van Deventer J.S.J.: *Int. J. Miner. Process* 59, 257 – 266 (2000).
16. Duxson P., Fernández-Jiménez A., Provis J.L., Lukey G.C., Palomo A., van Deventer J.S.J.: *J Mater Sci* 42, 2917 – 2933 (2007).
17. van Jaarsveld J.G.S., van Deventer J.S.J., Lukey G.C.: *Chem Eng J* 89, 63 – 73 (2002).

Preparation of alkali-activated binders based on fly ash from combustion of black coal in granulation boiler

Miroslava DRABOVÁ, Juraj MOSEJ, Martin SISOL

TUKE – Technical University in Košice, Institute of Montaneous Sciences and Environmental Protection, Faculty of Mining, Ecology, Process Control and Geotechnologies, Park Komenského 19, 043 84 Košice, Slovak Republic

Summary

The present contribution is focused on the possibility to utilise the fly ash from the combustion of black coal in granulation boiler for production an alkali-activated binders - geopolymers. The aim of realised experiments is to find the optimal composition of the activating solution. The effect of Na₂O content and SiO₂/Na₂O molar ratio in the activation solution on flexural and compressive strength of alkali-activated binders based on fly ash is studied.

Keywords: Fly ash, alkali activated binder, compressive strength

Príspevek byl prezentován na sympoziu ODPADOVÉ FÓRUM 2014 (23. – 25. 4. 2014, Hustopeče) a byl redakční radou doporučen k uveřejnění v časopisu WASTE FORUM.

Testování světlostálosti vlněné tkaniny barvené antokyany z výlisků z modré révy.

Hana KRÍŽOVÁ

Fakulta textilní, Technická univerzita v Liberci, Studentská 2, 461 17 Liberec
e-mail: hana.krizova@tul.cz

Souhrn

Cílem této práce bylo poukázat na možnost využití antokyanů obsažených v odpadech vznikajících při produkci vína pro barvení textilií. Vlněná tkanina byla barvena vodným extraktem z výlisků modré révy odrůdy Fratava při různých hodnotách pH a dále byl testován vliv moření taninem a kamencem na vybarvení a stálost. Testování obarvených tkanin bylo zaměřeno na porovnání světlostálostí při zátěži umělým UV zářením. Pomocí remisní spektrofotometrie byly měřeny barevné charakteristiky tkanin (hodnoty L, a, b), z nich byly vypočteny barevné odchylky a zhodnocen vliv různých podmínek barvení na výsledné stálosti. Bylo zjištěno, že při barvení antokyany je moření vlny taninem naprosto nevhodné. Naopak moření kamencem přineslo velmi dobré vybarvení i dobrou světlostálost odpovídající stupni 3-4 modré stupnice stálosti. Barvením při velmi kyselém pH bylo dosaženo silných a jasných odstínů i bez předchozího moření tkaniny, světlostálost všech těchto vzorků však nebyla dobrá, i když u tkaniny mořené kamencem byla o stupeň lepší.

Klíčová slova: výlisky z modrých hroznů, antokyany, mořidla, světlostálost, přírodní barviva, barvení vlny.

1. Úvod

Hroznové víno je významnou zemědělskou plodinou spojenou s produkcí vína. Odpadem z této činnosti jsou značné objemy výlisků, které i po prokvašení a maceraci obsahují stále vysoký podíl polyfenolických látek, především taniny a v případě modrých hroznů i barevné antokyany. Ve srovnání s tradičními vinařskými giganty, jako jsou Francie, Itálie, Španělsko, USA nebo Čína¹, jejichž roční produkce vína se pohybuje řádově v desítkách milionů hektolitřů², je Česká republika jen okrajovým producentem této plodiny (kolem 800 tisíc hektolitřů vína ročně).³

Příklad maximálního využití tohoto odpadu představuje např. francouzská firma Grap'Sud⁴, která se specializuje na extrakci látek z révových výlisků a jejich použití v nutraceutice, farmacii a kosmetice. Konečně i u nás již několik výrobců zpracovává tento hodnotný odpad a lisuje olej z hroznových jader, nicméně čeští vinaři dosud většinou příliš neřeší onu nerudovskou otázku „kam s ním“ a v naprosté většině končí výlisky zaorány zpět ve vinicích.

Jednou z možností, jak lze využít barevné antokyany z modrých révových výlisků, je jejich použití pro barvení textilií. **Antokyany** jsou fenolické flavonoidní látky, které lze řadit chemicky mezi pyranová barviva a barvířsky mezi barviva kationická (bazická)⁵. V kyselém prostředí přechází do více rozpustného stavu flavyliové soli. V rostlinách se vyskytují antokyany v podobě glykosidů, aglykonem obsaženým v modré révě je především malvidin, kyanidin a petunidin.⁶

Obecným problémem přírodních barviv bývají jejich nízké stálosti, především stálost v praní a na světle a v případě antokyanů i nestabilní odstín. Jak jsme však prokázali již dříve⁷, světlostálost antokyanů je ve srovnání s jinými přírodními barvivy (karotenoidy a betalainy) relativně dobrá, nicméně je třeba mít na paměti, že se jedná o nestabilní přírodní látky, jejichž stálost nelze srovnávat se stálostí a brilantními odstíny syntetických barviv.

Pomocí **mořidel** lze zlepšit vlastnosti přírodních barviv na textilu. Obecná představa o jejich účinku je taková, že se jedná o látky schopné tvorby komplexů s molekulami barviva, což má za následek zvýšení afinity barviva k vláknu a tím i zvýšení vytažení z lázně i zvýšení stability. Mořidla lze aplikovat přímo do barvicí lázně nebo lépe v samostatném kroku (předmoření), který předchází samotné barvení, případně jako ustalovače po barvení⁵. Tradičním mořidlem je **tanin** obsažený především v kůře a listí stromů, v peckách, plodech i bylinách. Čistý tanin (oficinální) představuje kyselina tříslová, v praxi se však jedná o řadu rozmanitých polymerních i oligomerních polyfenolických látek na bázi katechinu či kyseliny gallové nebo ellagové. Taniny mají schopnost tvořit komplexy s kovy, vázat se s aminokyselinami

a řadou dalších látek. Jejich natažením na vlákno by mělo dojít k lepší vazbě barviva zprostředkované vodíkovými můstky a k mnohem lepšímu vytažení antokyanů na vlákno u vlny i bavlny.⁸ Méně ekologickou variantu představují anorganická mořidla – soli kovů, nejčastěji sírany či chloridy železa, cínu, mědi apod. I zde lze však rozlišovat varianty s různou toxicitou, více nebo méně zatěžující životní prostředí. K tradičním anorganickým mořidlům patří **kamence**, což jsou hydratované podvojně sírany, které se běžně vyskytují v přírodě. Často je jako „kamenec“ označován dodekahydrát síranu draselno-hlinitého ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$). Tato látka má navíc adstringentní (svíravé) účinky, a proto se používala k zástavě krvácení při pořezání při holení, dále jako antiperspirant, adjuvans do vakcín apod.⁹

Vlna je přírodním textilním materiálem, který je velmi vhodný právě pro barvení přírodními barvivy. Její složení, které je dáno obsahem různých aminokyselin v primární struktuře keratinového vlákna, umožňuje různorodé vazby s molekulami barviv. Ve vazbách se uplatní např. thiohy, disulfidické můstky, fenolické, karboxylové či aminoskupiny, vodíkové můstky i iontové interakce.

2. Materiál a metody

Jako zdroj antokyanů byly použity výlisky z modré révy odrůdy Fratava (Lobkowiczské zámecké vinařství Roudnice nad Labem, s. r. o.), což je moštová odrůda s vyšším obsahem antokyanů pro výrobu červeného vína zapsaná v databázi odrůd od r. 2008.¹⁰

Pro úpravu pH barvicích lázní byla použita kyselina octová, kyselina sírová a uhlíčan sodný, k předmoření tkanin byla použita kyselina třísllová a dodekahydrát síranu draselno-hlinitého, obě mořidla v koncentraci 3 g/litr. Všechny chemikálie dodala firma Lach-Ner, s. r. o. (Neratovice).

Barvena byla vlněná tkanina s plošnou hmotností 280 g/m².

100 g zmražených čerstvých výlisků bylo 30 minut povařeno s 600 ml destilované vody k získání koncentrovaného vodného extraktu antokyanů, což je doba postačující pro vodnou extrakci maximálního množství antokyanů.⁸ Po přecezení byla tato barvicí lázeň rozdělena na třetiny, jedna část byla okyselena kyselinou octovou a několika kapkami kyseliny sírové na pH 2,5, další část byla ponechána bez úpravy pH (přirozené pH 3,9) a poslední část byla přidavkem malého množství uhlíčitanu sodného upravena na pH 4,6. Tři proužky vlněné tkaniny o hmotnosti 1,5 g byly předmořeny po dobu 2 hodin ve 100 ml roztoku taninu, další tři byly předmořeny stejným způsobem ve 100 ml roztoku kamence (na počátku zahřáto k varu a ponecháno v chladnoucí lázni), poslední část byla ponechána bez moření.

Barvení bylo provedeno láznovým způsobem při poměru lázně 1:50 (1 g textilie/50 ml lázně) v patronách barvicího aparátu Ahiba Nuance ECO (Datacolor) s mikrovlnným ohřevem a teplotním gradientem 5 °C/min., po dobu 45 minut při teplotě 95 °C, při rychlosti 15 otáček/minutu. Po skončení barvicího cyklu byly vzorky ponechány v chladnoucí lázni další hodinu. Následoval oplach tkanin v destilované vodě a vysušení při pokojové teplotě.

Testování světlostálosti bylo provedeno pomocí UV výbojky Ultramed s příkonem 400 W, s výkonem 88 W (UVA) a 8 W (UVB) a s intenzitou záření 18,8 (UVA) a 1,7 (UVB) W/m². Vzorky byly umístěny ve vzdálenosti cca 0,6 m od zdroje, kolmo na zdroj záření. Tkaniny byly částečně zakryté tak, aby vznikly 4 zóny testovaných oblastí po 0, 2, 4 a 8 hodinách osvitů. Spolu se vzorky byly UV záření vystaveny i vlněné textilie z tzv. modré stupnice světlostálostí, což jsou textilie barvené různými typy modrých barviv v 8 stálостních stupních, kdy stupeň 1 je narušen na přirozeném slunečním světle už po několika hodinách, stupeň 8 až po několika letech. Výkonná UV výbojka tento proces značně urychluje, proto bylo zjištěno, že umělé UV záření narušilo stupeň 1 už po 1 hodině osvitů, stupeň 2 byl značně narušen po 4 hodinách osvitů a po 8 hodinách došlo k narušení stupně 4 modré stupnice světlostálostí.

U tkanin byly pomocí emisního spektrometru proměřeny L*, a*, b* hodnoty (jedná se o modifikované hodnoty barevného prostoru CIE XYZ), označující světelnost (jas) L* (černá 0, bílá 100), barevný posun na ose a* (+ červená, - zelená) a posun na ose b* (+žlutá, - modrá) a z hodnot byly vypočteny barevné odchylky podle vzorce (1):¹¹

$$\Delta E = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2} \quad (1)$$

Porovnání objektivně změřených hodnot L*, a*, b* a barevné odchylky ΔE se subjektivním hodnocením tzv. šedé stupnice pro hodnocení změny odstínu je v **tabulce 1**.¹² Stupeň 5 šedé stupnice

představuje minimální odstínovou odchylku, což znamená maximální stabilitu vzorku vystaveného zátěži, stupeň 1 představuje velkou odstínovou změnu vzorku oproti předloze, tedy nejhorší stupeň stálosti.

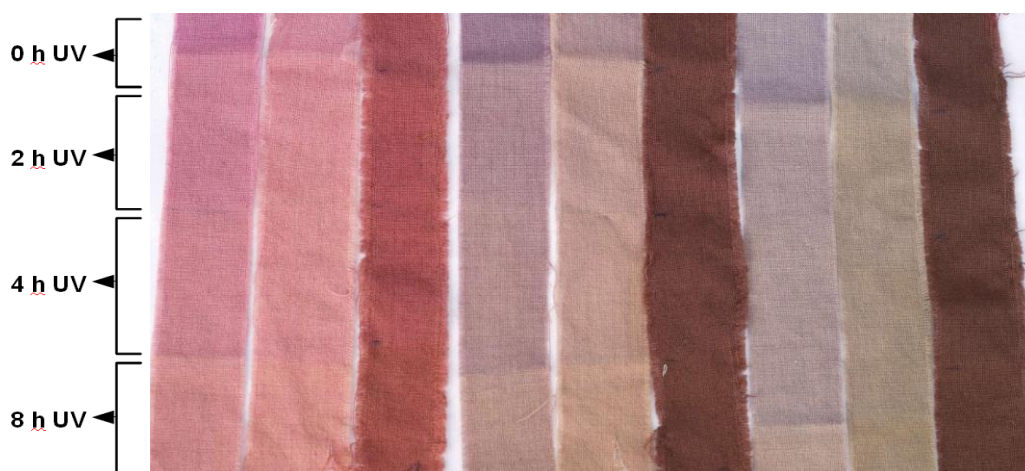
Tabulka 1: Odstínové změny v hodnotách šedé stupnice a odstínových odchylek CIE Lab.¹²

STUPEŇ ŠEDÉ STUPNICE (GSR)	ODSTÍNOVÁ ODCHYLKA CIE Lab (ΔE)
5	0 – 0,40
4 – 5	0,41 – 1,25
4	1,26 – 2,10
3 – 4	2,11 – 2,95
3	2,96 – 4,10
2 – 3	4,11 – 5,80
2	5,81 – 8,20
1 – 2	8,21 – 11,60
1	> 11,61

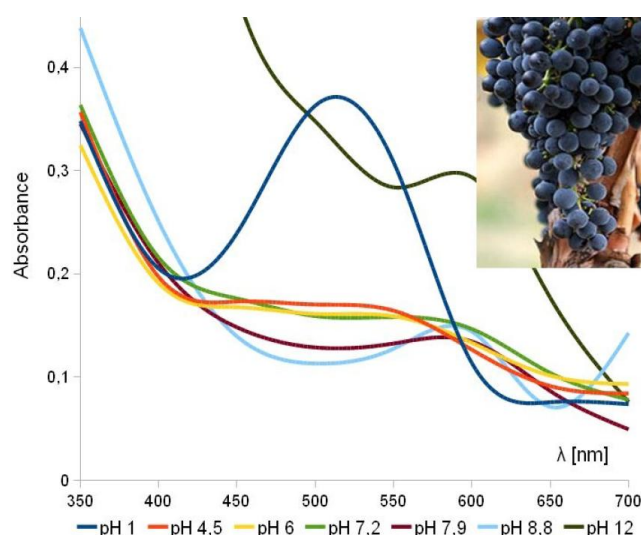
3. Výsledky a diskuse



Obrázek 1: Zleva doprava: nemořená tkanina - tkanina mořená taninem - tkanina mořená kamencem. Shora dolů: barvení výlisky při pH 2,5 – 3,9 – 4,6.



Obrázek 2: Shora dolů jsou patrné zóny vystavené 0, 2, 4 a 8 h UV záření. Zleva doprava: trojice barvené při pH 2,5 – 3,9 – 4,6, pořadí vzorků v každé trojici: nemořeno - mořeno taninem - mořeno kamencem.



Obrázek 3: Absorpční spektra extraktu z modré révy při pH 1 – 12. ¹³

Je zajímavé, jak velké barevné rozdíly jsou mezi tkaninami barvenými v nevelkém rozmezí pH 2.5 až 4.6 – to však odráží barevné změny antokyanů, které jsou na změnu kyselosti prostředí velmi citlivé.

Zdrojem této nestability je elektronegativita pyranového kyslíku. Vedle něj v poloze C2 je elektronově nejchudší místo, které je při vyšším pH adováno vodou (stav karbinolové pseudobáze), ale tento terciární hydroxyl je zároveň velmi nestabilní a v kyselém prostředí je snadno odštěpen, kyslík v heterocyklu poskytne svůj nevazebný elektronový pár do vazby s tímto uhlíkem, a tak je na tomto kyslíku lokalizován kladný náboj (vznik flavyliového kationtu). Kladný náboj tohoto kyslíku je kompenzován interakcí s jeho dalším nevazebným elektronovým párem a tím je propojen konjugovaný systém všech tří kruhů, kdy dochází k silnému nárůstu absorbance a hypsochromnímu posunu.¹³

Obrázek 3 znázorňuje absorpční spektra antokyanů z révy v rozsahu pH 1 – 12 s typickým absorpčním maximem kolem 520 nm v kyselém prostředí.

Jak je vidět na **obrázku 1**, nejslabší vybarvení mají tkaniny předmořené taninem (prostřední sloupec), tkaniny předmořené kamencem (pravý sloupec) jsou vybarveny nejsilněji. Na všech vzorcích je patrné, že v kyselém prostředí je dosaženo nejjasnějšího růžového odstínu. Se vzestupem pH se posouvá odstín přes fialovou k šedé, u kamencem mořených tkanin pozorujeme výrazný bathochromní posun vlivem vzniklého komplexu s hlinitou solí. Měření L^* , a^* , b^* hodnot všech vzorků z **obrázku 2** a výpočet odstínových odchylek ozařovaných zón oproti neozařované tkanině jsou uvedeny v **tabulkách 2 až 4**.

Tabulka 2: Hodnoty L^* , a^* , b^* a odstínové změny (GSR) při UV osvětlení nemořené tkaniny a barvené při různém pH

UV [hod.]	pH 2,5					pH 3,9					pH 4,6				
	L^*	a^*	b^*	ΔE	GSR	L^*	a^*	b^*	ΔE	GSR	L^*	a^*	b^*	ΔE	GSR
0	58,4	16,1	0,5	-	-	58,4	7,6	-2,8	-	-	71,0	2,8	2,4	-	-
2	64,6	14,2	3,3	7,06	2	62,4	7,1	1,4	5,82	2	76,2	3,3	3,2	5,09	2-3
4	66,7	13,7	5,2	9,83	1-2	65,9	7,1	4,3	10,3	1-2	79,7	3,3	3,3	6,78	2
8	70,6	13,5	7,6	14,35	1	67,8	6,1	6,6	13,4	1	82,2	3,8	5,7	11,72	1

Tabulka 3: Hodnoty L^* , a^* , b^* a odstínové změny (GSR) při UV osvětlení tkaniny *mořené taninem* a barvené při různém pH

UV [hod.]	pH 2,5					pH 3,9					pH 4,6				
	L^*	a^*	b^*	ΔE	GSR	L^*	a^*	b^*	ΔE	GSR	L^*	a^*	b^*	ΔE	GSR
0	60,4	15,1	3,3	-	-	60,7	5,7	1,9	-	-	63,9	2,4	0,9	-	-
2	68,3	14,6	7,1	5,16	1-2	65,1	6,6	5,7	5,88	2	64,7	2,4	5,2	4,37	2-3
4	71,8	13,7	8,0	12,41	1	66,7	7,1	7,3	8,20	1-2	69,8	2,8	6,1	7,87	2
8	72,6	13,7	9,9	13,94	1	72,2	7,6	9,4	13,86	1	72,3	3,3	7,6	10,78	1-2

Tabulka 4: Hodnoty L^* , a^* , b^* a odstínové změny (GSR) při UV osvětlení tkaniny *mořené kamencem* a barvené při různém pH

UV [hod.]	pH 2,5					pH 3,9					pH 4,6				
	L^*	a^*	b^*	ΔE	GSR	L^*	a^*	b^*	ΔE	GSR	L^*	a^*	b^*	ΔE	GSR
0	42,4	17,5	8,5	-	-	39,2	8,0	6,1	-	-	38,8	6,6	4,7	-	-
2	43,5	17,5	10,4	2,20	3-4	40,2	8,5	6,6	1,22	4-5	39,4	6,6	5,7	1,17	4-5
4	45,8	16,5	11,8	4,84	2-3	40,8	8,5	7,1	1,95	4	40,0	6,6	6,4	2,08	4
8	50,5	16,1	12,5	9,14	1-2	42,8	8,5	7,6	3,93	3	40,5	7,1	6,6	2,60	3-4

Z těchto hodnot je patrné, že vlivem UV záření došlo k největším změnám u tkanin předmořených taninem, a to již po 1 – 2 hodinách osvětlení. Zde došlo nejen k výraznému vyblednutí, ale i k největším změnám v barevném odstínu, tkanina barvená při pH 4,6 přešla vlivem UV záření z šedého do nazelenalého odstínu. Ostatní vzorky vykazovaly spíše vyblednutí než posun v odstínu, proto lze předpokládat, že tanin a patrně i jeho degradační produkty vzniklé působením UV záření způsobily chemické změny barviva.

Problematická interakce taninů s antokyany se projevila již při samotném barvení, protože dosažený odstín byl u tkanin mořených taninem slabší než u tkanin nemořených, což je v rozporu s výsledky barvení antokyany uváděnými v literatuře [8]. Nejvyšší světlostálost měly vzorky předmořené kamencem, ale i zde se nejnižší stálost projevila u vzorků barvených v nejkyseljším pH. Vzorky mořené kamencem obarvené antokyany v neupraveném a mírně zalkalizovaném pH vykazovaly nejlepší světlostálosti odpovídající stupni 3 – 4 modré stupnice světlostálostí, což je již přijatelná hodnota pro nenáročnou použití u oděvních textilií.

4. Závěr

V této práci byla testována světlostálost vlněných tkanin obarvených antokyany z výlisků modré révy odrůdy Fratava při různém pH a s použitím dvou typů mořidel – kyseliny tříslové (tanin) a síranu hlinito-draselného (kamenec). Ukázalo se, že použití taninu jako mořidla při barvení vlny révovými antokyany je zcela nevhodné – dosažený odstín byl u všech vzorků slabší a světlostálost ještě horší, než u vzorků, které mořeny nebyly.

V kontrastu s tímto zjištěním byly vzorky mořené kamencem mnohem sytější a jejich světlostálost vyhovovala vizuálně stupni 3 modré stupnice stálostí, což lze hodnotit jako již přijatelnou stálost pro oděvní textilie. Dostáváme se tak k diskutabilnímu protikladu, kdy lze dosáhnout lepší stálosti i vybarvení textilie přírodním barvivem za cenu použití kovové soli, třebaže v nijak závratně vysoké koncentraci (mořidlové soli jsou běžně používány v koncentraci 5 – 10 g/litr i více⁵, kamenec je v některých recepturách doporučován k moření v množství 1 – 2 lžíce na 100 g vlny¹⁴). Tato množství je možné jistě snížit (v této práci byla použita koncentrace kamence 3 g/litr) a navíc se jedná o látku s relativně nízkou toxicitou (LD₅₀ kamence je u myši, krysy a králíka udávána v hodnotě 300, 980 a 3200 mg/1 kg hmotnosti při perorálním podání¹⁵).

Barvení textilií rostlinnými barevnými odpady představuje ideální spojení pěkného s užitečným, a proto i v moderním textilním barvířství má výzkum přírodních barviv své místo. Přestože nepatříme

k zemím s příliš silnou tradicí přírodního barvení, celosvětový nárůst výzkumu přírodních barviv předznamenává jejich renesanci. Jejich použití je pro část spotřebitelů součástí životního stylu spojeného s ekologií a návratem k přírodě. Otázkou tedy je, nakolik je v tomto stylu akceptovatelný kompromis s využitím anorganických mořidel, byť se jedná o látky, které jsou používány dokonce i v potravinářském průmyslu (např. kamenec bývá součástí potravinářských kypřidel). Proto je žádoucí hledat další možnosti, jak snížit použití kovových solí při moření tkanin na minimum nebo hledat jiné účinné přírodní biomořidlové zdroje (např. rostliny s hyperakumulací kovů¹⁶), a to především za účelem využití barevných látek z odpadních rostlinných materiálů ze zemědělské a konzervářské produkce.

Seznam symbolů

- L* světelnost (lightness) v barevném prostoru CIE Lab
a* osa zelená - červená v barevném prostoru CIE Lab
b* osa modrá - žlutá v barevném prostoru CIE Lab
ΔE ... barevná odchylka od standardu (zde od původní neozářené barevné tkaniny)
GSR ... šedá stupnice hodnocení odstínových změn (Gray scale rating)
CIE Mezinárodní komise pro osvětlování (Commission internationale d'éclairage)
λ [nm] vlnová délka v nanometrech
LD₅₀ dávka látky, která způsobí do 24 hodin úhyn 50% testovaných zvířat (v mg/1 kg hmotnosti)

Poděkování

Tato práce vznikla za přispění projektu SGS č.21026/115 poskytovaného na Fakultě textilní Technické univerzity v Liberci.

Literatura

1. www.mapsofworld.com/world-top-ten/world-top-ten-wine-producer-countries.html, staženo 30. 3. 2014.
2. www.ovine.cz/web/structure/o-vecech-okolo-14.html?do%5BloadData%5D=1&itemKey=cz_91, staženo 30.3.2014.
3. www.vinopark.cz/magazin/clanek/mze:tuzemska-produkce-vina-loni-vzrostla-na-rekordnich-820000-hl--, staženo 31. 3. 2014.
4. www.grapsud.com, staženo 2. 4. 2014.
5. Kryštůfek, J., Machaňová, D., Wiener, J.: Barvení textilií II. Skriptum TU Liberec, 2011.
6. Ribereau-Gayon et al.: *Traité d'oenologie. vol. 2. Chimie du vin, stabilisation et traitements.* Dunod, Paris, 1998.
7. Křížová, H.: Testování světlostálosti textilií barvených přírodními barvivy ze zemědělských odpadů. Sborník konference Odpadové fórum, 2014.
8. Bechtold T., Mahmud-Ali A., Mussak R.: Anthocyanin dyes extracted from grape pomace for the purpose of textile dyeing. *J.Sci.Food Agric.* 87, 2007, p. 2589 – 2595.
9. <http://en.wikipedia.org>, staženo 25. 3. 2014.
10. <http://eagri.cz/public/web/ukzuz/portal/odrudy/informace-o-odrudah/odrudy-registrovane-v-cr/seznam-odrudy/>, staženo 31. 3. 2014.
11. Vik M.: Základy měření barevnosti I. Skriptum TU Liberec, 1995.
12. Kryštůfek J., Wiener J.: Barvení textilií I. Skriptum TU Liberec, 2008.
13. Křížová, H.: Barevné změny antokyanů. Diplomová práce, TU Liberec, 2011.
14. Bidlová, V.: Barvení pomocí rostlin. Grada Publishing, 2005.
15. <http://www.clearsynth.com/docs/MSD-CS-AC-56462.pdf>, staženo 1. 4. 2014.
16. Cunningham, A. B. et al.: Hanging by a thread: natural metallic mordant processes in traditional Indonesian textiles. *Economic Botany*, 65, 2011, p. 241 – 259.

Testing of light fastness of wool fabric dyed by anthocyanins from blue grapes pomace.

Hana KŘÍŽOVÁ

Faculty of Textile, Technical University of Liberec, Studentská 2, 461 17 Liberec

e-mail: hana.krizova@tul.cz

Summary

The aim of this study was to point out the use of anthocyanins contained in the waste resulting from the production of wine for textile dyeing. Woolen fabric was dyed with an aqueous extract of blue grapes pomace varieties Fratava at different pH values and there was tested the influence of mordants (tannin and alum) to colouring and fastness. Testing of dyed fabrics were focused on comparing the light fastness when loaded with artificial UV radiation. The colour characteristics of the fabrics (L, a, b values) of which were calculated the colour differences were measured by remission spectrophotometry. The effect of various conditions on the final dye stability was evaluated. It has been found that the use of tannin as a pre-treatment of wool dyed by anthocyanins is wholly inappropriate. On the contrary, the pre-treatments of wool by alum got very well colouring and its considerable light fastness corresponded visually to grade 3 of eight-level blue scale. By dyeing at very acidic bath there were achieved strong and bright shades in all samples, even without the use of mordants. But the light fastness of all these samples was not good, though the fabric pre-treated with alum was better by one stage.

Keywords: pomace from blue grapes, anthocyanins, mordants, light fastness, natural dyes, dyeing of wool.

Potenciál výroby energie z odpadů v případě zákazu skládkování

Radovan ŠOMPLÁK, Martin PAVLAS

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav procesního a ekologického inženýrství, Technická 2, 616 69 Brno, Česká Republika;
e-mail: somplak@upei.fme.vutbr.cz; tel.: +420 541 144 908

Souhrn

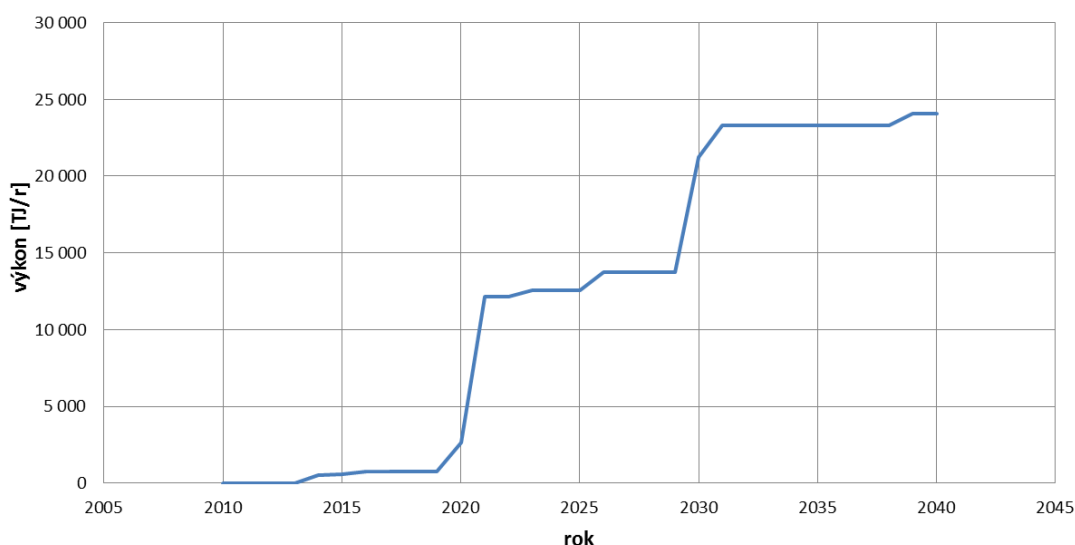
V příspěvku jsou prezentovány hlavní výstupy studie s názvem „Modelování dopadů podpory energetického využití odpadů na konečného spotřebitele za podmínek zákazu skládkování“, která byla v roce 2013 zpracována pro Ministerstvo průmyslu a obchodu (MPO) v rámci dotačního titulu MPO-Efekt 2013.

Klíčová slova: energetické využití odpadu, odpadové hospodářství, simulace, optimalizace

Cíl studie

Prezentovaná studie byla zaměřena na aktuální témata související s vyčíslením dopadu realizace scénářů uvažovaných ve Státní energetické koncepci ČR (SEK), resp. Akčního plánu pro biomasu v ČR na období 2012 až 2020 (AP) v oblasti podpory výroby elektřiny a tepla z odpadů. Byl modelován konkrétní scénář, který předpokládá zákaz skládkování neupraveného komunálního odpadu. Jedná se tedy o modelování výhledového stavu po roce 2025.

V posledních desetiletích došlo v západní Evropě k zásadní změně v chápání významu pojmu „odpad“. Materiál, kterého se bylo původně potřeba pouze zbavit, je v dnešní době vnímán jako lokální zdroj energie a současně zdroj nezanedbatelného množství druhotných surovin. Význam energetického využití odpadů je tak nutné posuzovat nejen z pohledu vlastního odpadového hospodářství, ale také z pohledu snižování závislosti ČR v oblasti primárních surovin. **Obrázek 1** zobrazuje prognózu množství tepla, jehož výroba bude muset být zajištěna z náhradních zdrojů v důsledku chybějícího uhlí, resp. dožívajících teplárenských provozů.



Obrázek 1: Prognóza výpadku dodávky tepla z teplárenských zdrojů (zdroj: MPO)

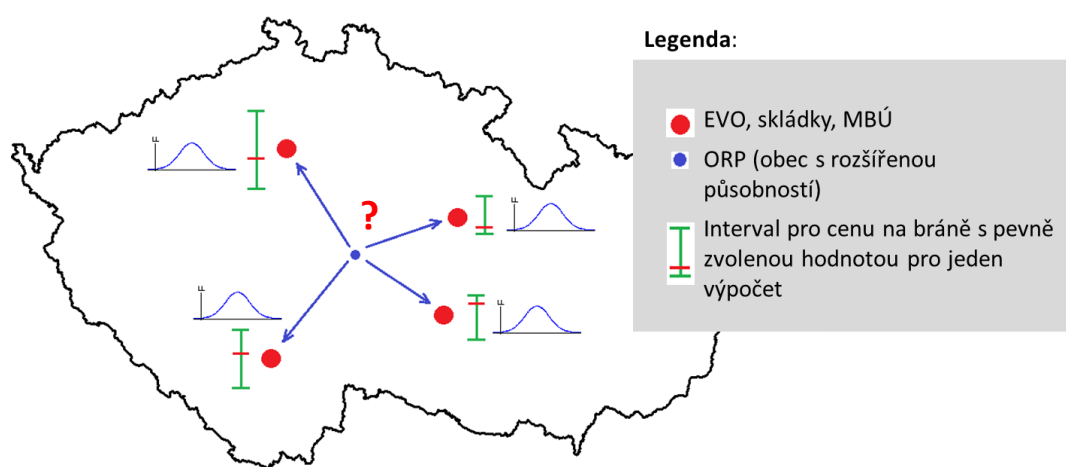
Proto byly v rámci studie řešeny následující body:

- Vyhodnocení potřebných zpracovatelských kapacit pro realizaci scénáře úplného zákazu skládkování při zohlednění vhodných lokalit pro výstavbu zařízení pro energetické využití odpadů (EVO).
- Odhad intervalu ceny za zpracování v zařízení EVO pro vybrané (realizovatelné) lokality za účelem zajištění atraktivnosti a dlouhodobé udržitelnosti projektu a diskuse podmínek, za kterých budou tyto ceny dosaženy v konkurenčním prostředí a za situace zákazu skládkování neupravených komunálních odpadů.
- Provedení odhadu nutných investic.
- Srovnání očekávaných budoucích výdajů (kumulativně) na zpracování komunálních odpadů po realizaci přechodu od skládkování ke spalování se současným stavem
- Vyhodnocení dopadu takové změny způsobu zpracování odpadů do ekonomiky těchto subjektů.

Metodika a princip výpočtu

Při výpočtech byl využit komplexní výpočtový nástroj, který byl představen již dříve [1]. Nástroj NERUDA byl vyvinut na pracovišti Ústavu procesního a ekologického inženýrství VUT v Brně s cílem podpořit klíčová rozhodnutí v oblasti odpadového hospodářství (OH) na základě simulací toku odpadů mezi producenty a koncovými zařízeními. Jeho hlavní idea vychází z následujícího jednoduchého principu:

Vlastník odpadu (obec) se rozhoduje, jak s odpadem naloží, přičemž kritériem je dosažení nejnižší ceny. Ta je dána cenou za zpracování v daném zařízení (tzv. gate-fee, GF) a cenou dopravy (resp. nezbytného logistického celku). Tento princip je zobrazen na **obrázek 2**. Detailní výpočtový model s nutnými submodely byl popsán dříve [1].



Obrázek 2: Hlavní princip výpočtového nástroje NERUDA pro podporu plánování zařízení v oblasti odpadového hospodářství

Cílem výpočtu je najít takové uspořádání, které povede k nejnižším celkovým nákladům - má minimální ekonomické dopady na producenty odpadu, tj. obce a tedy i na občany. Pro účely této studie byl nástroj NERUDA použit v detailu obcí s rozšířenou působností (ORP), kde je území ČR rozděleno do více než 220 uzlů.

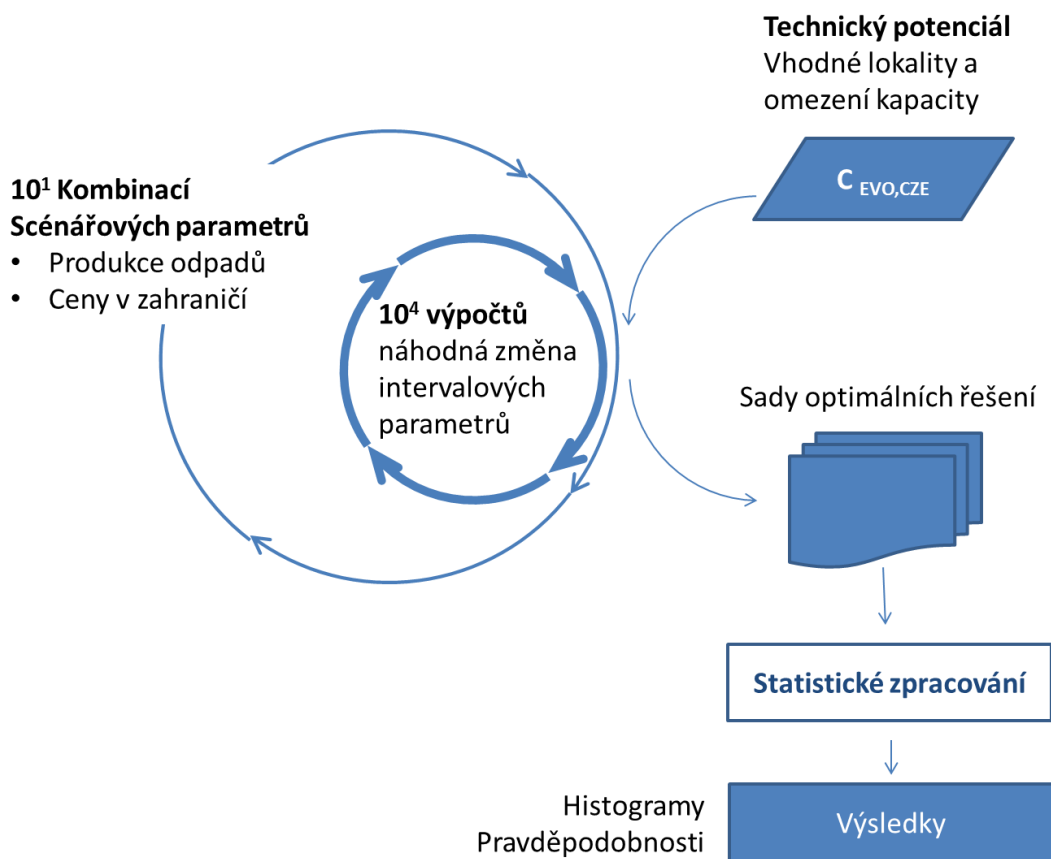
Do výpočtů vstupuje množství neurčitých parametrů, které ovlivňují budoucí ekonomický potenciál uplatnění jednotlivých zařízení EVO a následně také výrobu energie z odpadů. Jednotlivé parametry, popř. jejich kombinace, pak formují scénáře, pro něž jsou analyzovány výsledky. Pro účely studie byly neurčité parametry rozděleny do dvou skupin:

- Klíčové (skupina 1), mezi které byly zařazeny
 - produkce odpadu v roce 2025,
 - cena za zpracování v zahraničí v roce 2025.
- Důležité (skupina 2), které zahrnují
 - cena na bráně konkrétního zařízení (EVO, MBÚ),
 - náklady na dopravu.

Skupina 1 byla ve výpočtu zohledněna ve formě scénářů, proto je lze pojmenovat jako „scénářové parametry“. Celkem bylo uvažováno 6 scénářů u ceny za zpracování v zahraničních zařízeních (Rakousko, Německo) GFEVO, SRN+AT (50 až 100 EUR/t) a 5 scénářů pro vývoj produkce odpadu v ČR v roce 2025 pKOEVO,2025 (roční změna -2 %, -0,75 %, 0 %, 0,75 %, 2 % vzhledem k potenciálu v roce 2012, viz dále).

Odhad parametrů skupiny 2 je proveden ve formě intervalů, se kterými se pracovalo v opakovaných výpočtech v rámci jedné kombinace scénářových parametrů. Každý nejistý parametr byl v jednotlivém výpočtu náhodně volen z předem určeného intervalu. Proto je lze pojmenovat jako „intervalové parametry“ (**obrázek 3**). V každém výpočtu se generovala cena na bráně pro každé zařízení EVO (zvlášť pro každé zařízení). Stejný princip byl použit i u potenciálních zařízení mechanicko-biologické úpravy (MBÚ). Zároveň se měnila horní hranice pro kapacitu jednotlivých projektů (maximální možná kapacita, kterou se dalo v dané lokalitě uvažovat) (CEVO,i).

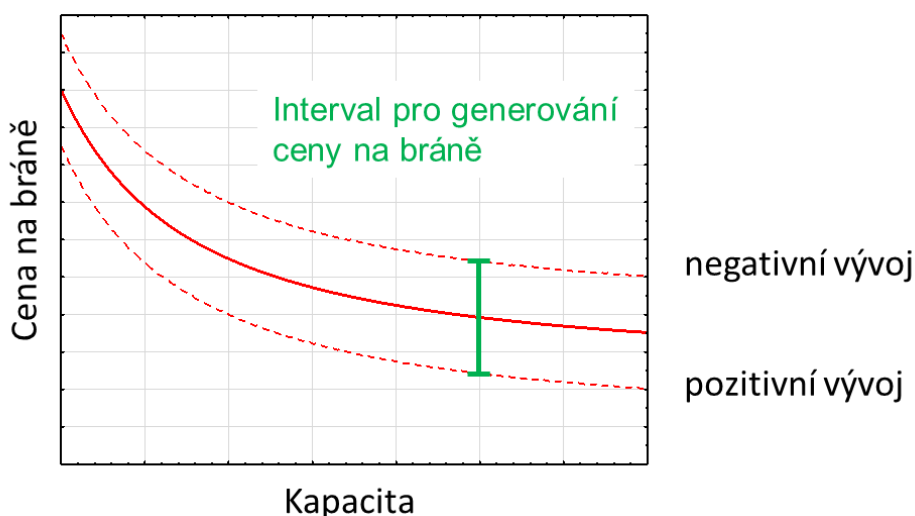
Posledním neurčitým parametrem, který byl ve výpočtech zohledněn, byla cena za přepravu. Grafická reprezentace výpočtového postupu je zobrazena na **obrázek 3**. Zvolený počet opakování výpočtu pro jeden scénář (cca 30 000) dává dostatečný prostor pro různé konfigurace cen na bráně a kapacitních řešení u všech uvažovaných zařízení a umožňuje vytvoření kvalitní datové sady výsledků pro jejich následné statistické zpracování.



Obrázek 3: Grafická reprezentace postupu výpočty s využitím nástroje NERUDA

S ohledem na výše uvedené, se každá ORP rozhoduje 30 000x o výběru zpracovatele svého odpadu, a to na základě minimálních nákladů (poplatek na bráně plus dopravní náklady). Výsledky jsou podrobeny statistické analýze, která odhadne potenciál odpadů (jejich dostupnost) pro výstavbu nových zařízení EVO.

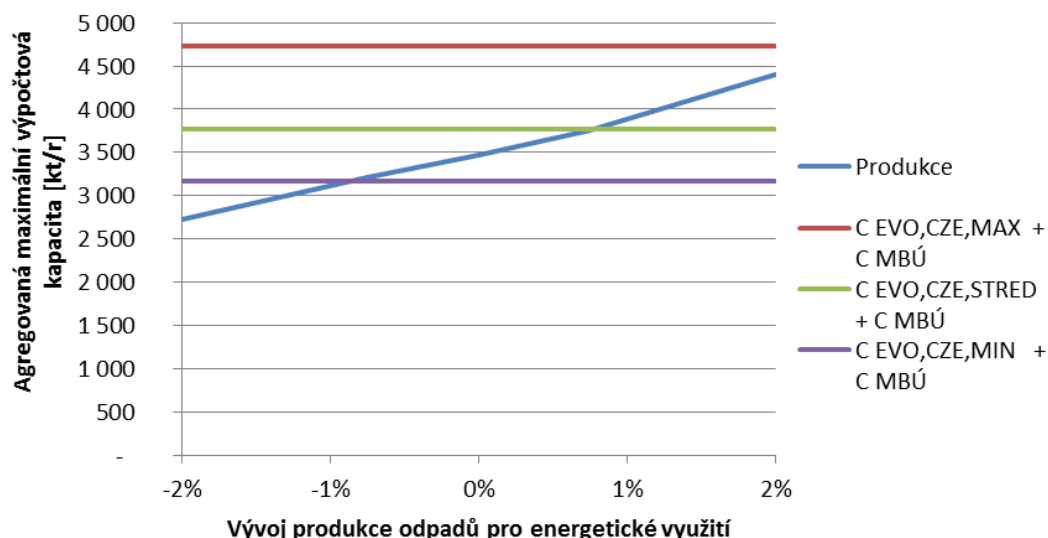
Odhady intervalů cen na bráně zajišťujících požadovanou ekonomiku byly vygenerovány před začátkem hlavních výpočtů a vycházejí z technicko-ekonomických modelů. Pro rozmezí důležitých parametrů (skupina 2 - dominantní vliv má cena tepla) a jedno kapacitní řešení CEVO, i vznikl interval ceny na bráně (viz ilustrační **obrázek 4**). Pro různá kapacitní řešení jednoho projektu se mění tento interval, protože se zohledňují změny v měrných investičních nákladech a současně v dodávce tepla. Protože je množství tepla, které lze uplatnit v síti CZT, omezené, může být pás pro cenu na bráně užší pro větší kapacity. Tento jev je přitom výraznější u CZT s malou poptávkou po teple vzhledem ke kapacitě EVO. Důvodem je menší podíl tržeb za dodané teplo na celkových příjmech zařízení EVO. Spojením jednotlivých intervalů získáme pás (**obrázek 4**), který lze matematicky popsat a vytvořit model. Analogické modely pro všechny lokality (i projekty MBÚ) pak vstupují do hlavních výpočtů NERUDA.



Obrázek 4: Pás pro cenu na bráně v závislosti na kapacitě

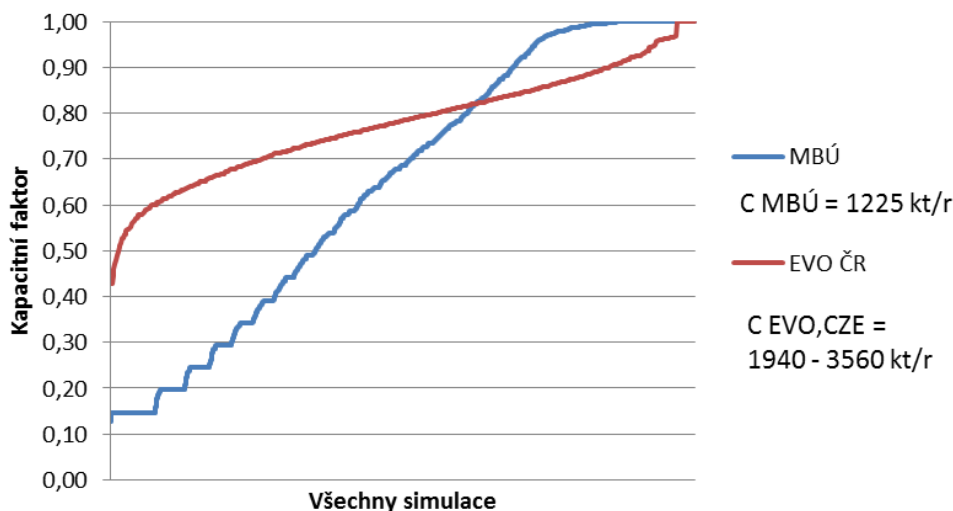
Porovnání kapacitního řešení s produkcí odpadů – technický potenciál odpadů k výrobě energie

Na **obrázek 5** jsou srovnány produkce spalitelných odpadů pKOEVO,2025 při různých prognózách jejich budoucího vývoje s agregovanou maximální výpočtovou zpracovatelskou kapacitou. Ta reprezentuje součet maximálních zpracovatelských kapacit všech uvažovaných projektů. Ve studii byly uvažovány dva koncepty zpracování odpadu – zařízení EVO a MBÚ. U zařízení MBÚ je maximální výpočtová kapacita (CMBÚ,CZE) omezena nutností následně zpracovat lehkou frakci (LF). Konkrétní hodnoty kapacit pro zpracování LF dávají limitní hodnotu množství odpadu teoreticky zpracovatelného v MBÚ $CMBÚ,CZE = 1\,225\text{ kt/r}$ (vychází z MPO 2011 a je aktualizována na základě zkušeností provozovatelů energetických celků, např. ČEZ [2]). Tato maximální hodnota pro zařízení MBÚ je v **obrázek 5** sečtena s uvažovanými variantami kapacitních řešení (agregovanými hodnotami) pro zařízení EVO. Jedná se o prosté srovnání čísla bez využití složitých výpočtů zahrnujících ekonomickou stránku problému.



Obrázek 5: Maximální energetické využití odpadu v zařízení EVO a MBÚ v ČR v závislosti na vývoji produkce

Srovnání rizikovosti projektů EVO a MBÚ ukazuje **obrázek 6**, kde je vidět naprosto zásadní rozdíl v úspěšnosti naplnění dostupné kapacity vyjádřené tzv. kapacitním faktorem. Pravděpodobnost ekonomické udržitelnosti projektů MBÚ je velmi nízká – projekty jsou velmi citlivé na změnu vstupních parametrů. Zařízení EVO přitom zpracují mnohem více odpadu (viz údaj v legendě vpravo).



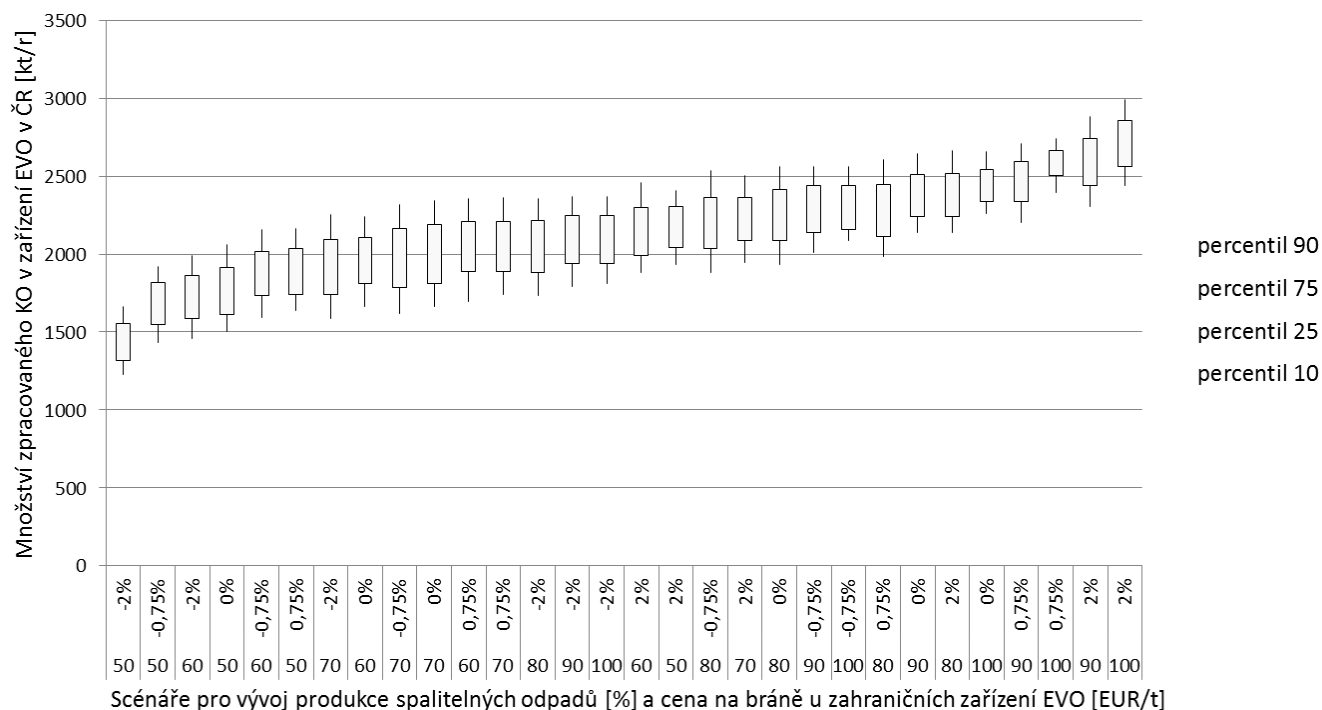
Obrázek 6: Porovnání rizikovosti projektů EVO a MBÚ

*Pozn.: Kapacitní faktor udává poměr vypočítané zpracovatelské kapacity s maximální z **obrázek 5***

Výsledky simulace potvrzují, že technologie EVO je klíčovým prvkem pro budoucí podobu OH ČR. I přesto, že výpočty neuvažovaly žádné dotace těmto zařízením, optimalizační nástroj doporučil zpracovat průměrně asi 60 % vyprodukovaného množství spalitelných KO v těchto zařízeních. Vzhledem k rizikovosti technologií MBÚ a jejich spíše doplňkovému charakteru se zbývající část článku zaměří především na analýzu z pohledu zařízení EVO.

Analýza potřebné kapacity zařízení EVO po roce 2025 v systému bez provozní a investiční podpory

V předchozích obrázcích byly výsledky zpracovány pro všechny scénáře. Detailnější analýzu poskytuje následující graf (**obrázek 7**), který výsledky hodnotí i vzhledem k ceně v zahraničí a nepředvídatelné produkci odpadu v ČR.



Obrázek 7: Kombinace uvažovaných scénářů pro ceny v zahraničí a produkci odpadu

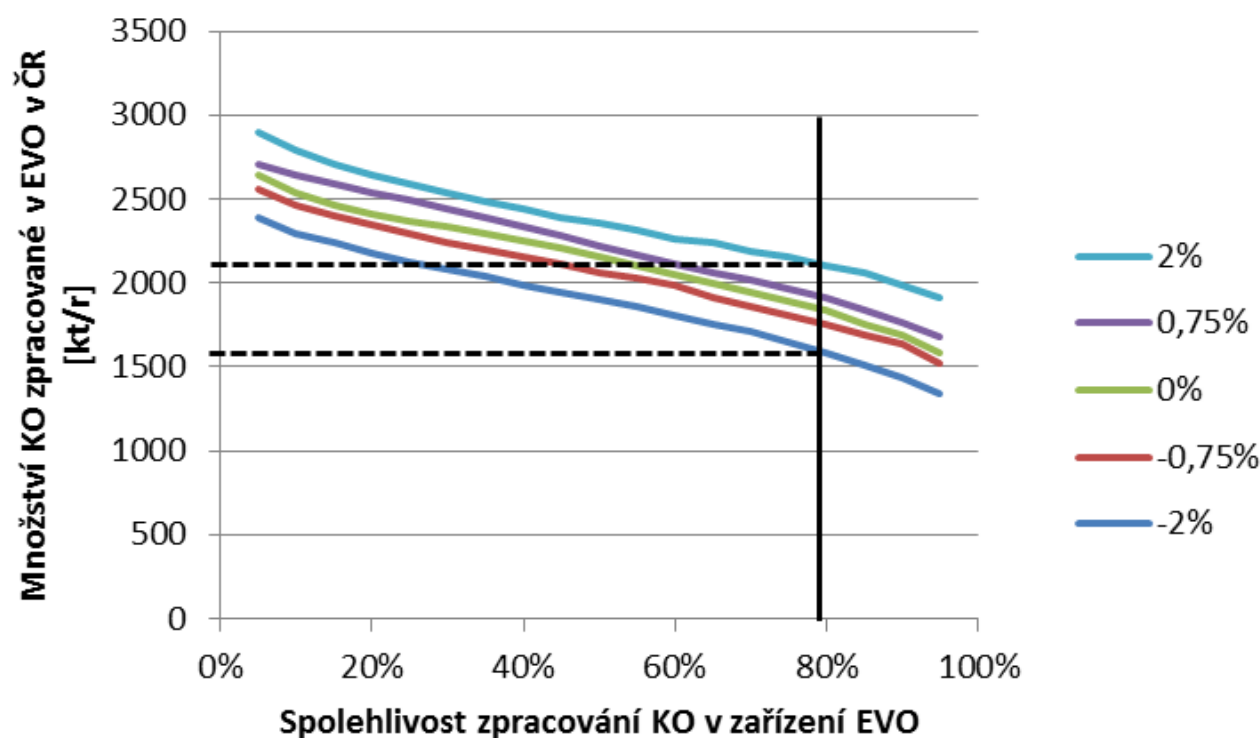
Pro zobrazení je využit tzv. burzovní graf, který pracuje s percentily (10, 25, 75, 90 % výsledků simulací pod stanoveným percentilem). Většina výpočtů navrhla provozovat celkem 8 až 10 zařízení EVO.

Množství dodaného tepla v rámci měsíčních poptávek do sítí CZT je v přímé úměře s výsledky v **obrázku 7**. Medián celkové dodávky tepla ze všech nových zařízení EVO (bez existujících a ZEVO Chotíkov) je přibližně 6 500 TJ/r. Celkový potenciál dodávky tepla ze všech zařízení EVO do CZT činí 12 PJ/r. Podobně byly výsledky zpracovány i pro výrobu elektřiny z nových zařízení EVO. Zde byl medián dodávky elektřiny přibližně 240 GWh/r. Celkový potenciál čisté výroby elektřiny ze všech zařízení EVO do sítě činí 550 GWh/r.

Obrázek 8 dává do souvislosti, jaké kapacity lze z pohledu tvůrců strategie nakládání s odpady očekávat vzhledem k požadavkům investorů na vysokou spolehlivost, a tedy nízké riziko.

Spolehlivosti přesahující 80 % (přijatelná rizikovost pro investory) dosahují zpracovatelské kapacity v maximálním součtu 1 500 kt/r (v provozu celkem 6 projektů) při výrazném poklesu produkce KO, resp. 2 100 kt/r (v provozu celkem 9 projektu s jiným kapacitním řešením než v předchozím případě) při nárůstu produkce KO.

Mimo tří dnes provozovaných zařízení a jednoho ve výstavbě (ZEVO Chotíkov) systém vyhodnotil jako atraktivní pro výstavbu pouze 2, resp. 5 nových projektů. Výsledek odráží dlouhodobou situaci v ČR a vysvětluje, proč bez investiční dotace je v 21. století v ČR realizován pouze a právě jeden projekt ZEVO Chotíkov, kde investorem je subjekt s relativně nízkým požadavkem na návratnost vložených prostředků. Menší spolehlivost ekonomické udržitelnosti pro investory představuje neadekvátní riziko a bez rozumné podpory s největší pravděpodobností vzniknou nové projekty pouze ojediněle. Vyšší riziko by muselo být kompenzováno vyšší očekávanou investicí (vyšší IRR), která se následně projeví zvýšením ceny na bráně, a tedy nekonkurenceschopností, nebo zvýšenou garancí ze strany státu.



Obrázek 8: Agregovaná kapacita zařízení EVO v ČR v závislosti na spolehlivosti ekonomické udržitelnosti (včetně existujících a ZEVO Chotíkov)

Odhad celkových nákladů na zpracování

Jak bylo zmíněno výše, kapacitní řešení má vliv na cenu na bráně. Ceny na bráně u všech projektů byly vytvořeny pomocí technicko-ekonomických modelů, které respektují místní specifické podmínky v dané lokalitě. Cílem bylo zajištění požadované návratnosti projektu stanovené na $IRR = 10\%$. V tomto příspěvku nebudou prezentovány výsledky pro jednotlivé projekty, ale pouze průměrné hodnoty cen na bráně vztažené k roku 2025. Výsledky jsou rozděleny do skupiny reflektující 3 uvažované scénáře zvolených zpracovatelských kapacit (**tabulka 1**). Odchylka značí rozsah (přírůstek – kladná odchylka, resp. poklesy – záporná odchylka) cen na bráně v rámci všech uvažovaných zařízení EVO.

	Celkové kapacitní řešení		
	$C_{EVO,CZE,MIN}$	$C_{EVO,CZE,STRED}$	$C_{EVO,CZE,MAX}$
průměr	2 955	2 635	2 455
záporná odchylka (min. cena)	496	530	574
kladná odchylka (max. cena)	625	592	580

Tabulka 1: Průměrné ceny na bráně u nových zařízení EVO v roce 2025 [Kč/t]

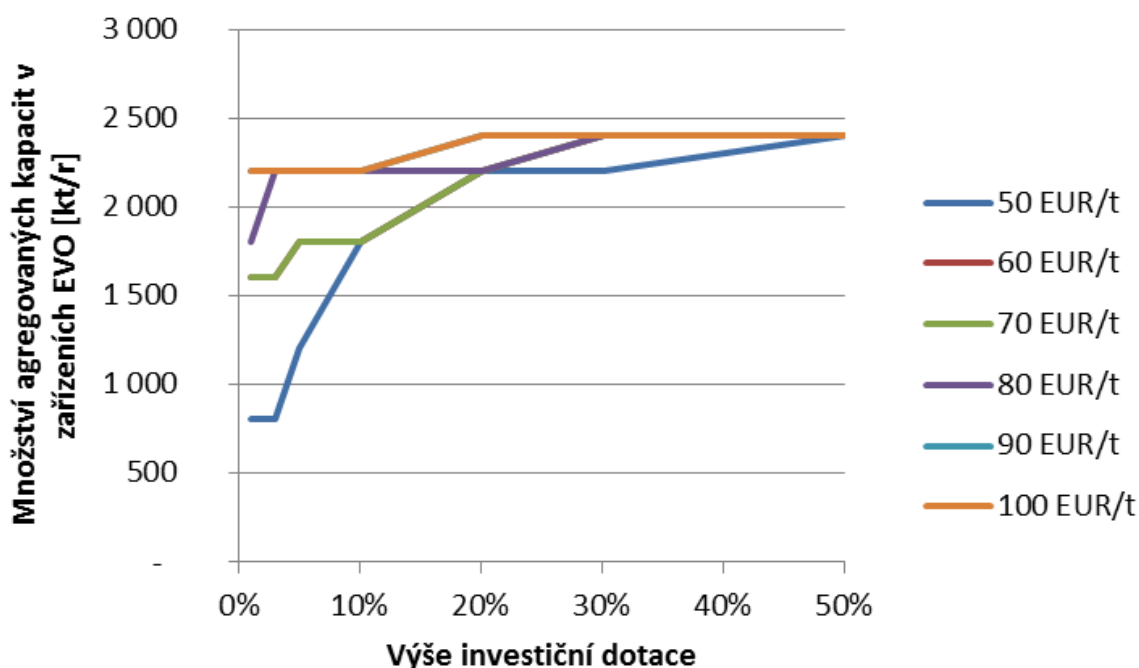
Návrh systému investiční podpory zařízení EVO a hodnocení dopadů na koncové uživatele

V předchozích částech příspěvku byly zmíněny některé cesty, které mohou pomoci ekonomice a tedy i konkurenceschopnosti projektu. Konkrétně jde o dopady kapacitního řešení projektů a důsledky nižší ceny na bráně, která může reflektovat snížený požadavek investora na ekonomiku projektu. Nižší cena na bráně může být realizována také v okamžiku vyšších příjmů z prodeje tepla.

Přesto je evidentní, že dostatečná kapacita pro zpracování odpadů nebude vybudována z důvodu vysoké rizikovosti. Pro zajištění potřebné kapacity pro energetické využití odpadu v rámci ČR bude nutná podpora ekonomicky slabších projektů. Cílem následujícího textu je odhadnout nutnou míru investiční dotace.

Výpočty byl simulován vliv vzrůstající investiční dotace pro jednotlivé projekty na jejich udržitelnost. Výsledky byly následně zpracovány jako agregované hodnoty za celou ČR.

Graf na **obrázek 9** je zpracován pro stagnující produkci KO (trend 0 %). Pravděpodobná výstavba je předpokládána v případě, kdy více než 80 % simulací vedlo k doporučení projekt stavět (percentil 80). Na **obrázek 9** jsou zobrazeny výsledky pro maximální uvažovaná kapacitní řešení (CEVO, CZE, MAX). Potřebná výše dotace je samozřejmě závislá na vývoji cen v zahraničí a měla by se pohybovat kolem 10 až 20 %. Pro nižší kapacity by bylo nutné dotaci navýšit. Potřebné dotace jsou v nepřímé závislosti na vývoji produkce KO. Řádově se jedná o posun 5 – 10 % pro různé scénáře vývoje produkce KO. Pro nárůst produkce odpadu se bude procento potřebné dotace snižovat, v případě snížení produkce zvyšovat. Investiční dotace se dále musí navýšit tak, aby pokryla vícenáklady, které souvisí s přípravou žádosti o dotaci.



Obrázek 9: Vliv výše dotace na zpracovatelskou kapacitu

Hodnocení dopadu na producenta odpadu

Průměrné náklady na skládkování SKO (většina vyprodukovaného SKO se v současné době v ČR skládá) byly v roce 2012 přibližně 1 150 Kč/t se směrodatnou odchylkou okolo 350 Kč/t. V případě zohlednění 3% průměrné inflace by tato cena v roce 2025 byla asi 1 680 Kč/t. V průměrném scénáři (simulaci) činily náklady na zpracování odpadu přibližně 2 330 Kč/t, což odpovídá navýšení nákladů na zpracování asi o 640 Kč/t. Hodnotu je třeba chápat jako průměrnou v rámci sady výpočtových simulací.

Při scénáři s trendem 0 % nárůstu bude měrná produkce spalitelného odpadu přibližně 340 kg/os. Roční náklady vztažené na osobu jsou pak vyšší o 215 Kč/os a rok oproti současnému skládkování. Reálný dopad bude pro konkrétní obyvatele rozdílný vzhledem k cenám skládkování v jejich konkrétní lokalitě. Cena se bude lišit podle realizace budoucích scénářů popisovaných v tomto článku.

Shrnutí

Cílem prezentovaného příspěvku bylo shrnout hlavní výsledky studie, ve které byl analyzován potenciál odpadu k výrobě energie v rámci teplárenských soustav po roce 2025. Studie tak slouží jako analytický podklad pro Státní energetickou koncepci v této oblasti.

Prezentované výstupy byly získány komplexními simulacemi, které v mnoha scénářích analyzovaly tok odpadu na území ČR mezi producenty a koncovými zařízeními. Agregované výsledky pro celou ČR byly následně statisticky zpracovány. Jako klíčové parametry pro tvorbu scénářů byly identifikovány různé prognózy produkce spalitelných komunálních odpadů a chování konkurence v zahraničí.

Výsledky simulace potvrzují, že technologie EVO je klíčovým prvkem pro budoucí podobu odpadového hospodářství ČR. I přesto, že výpočty neuvažovaly žádné dotace těmto zařízením, optimalizační nástroj doporučil zpracovat průměrně asi 60 % množství spalitelných KO v těchto zařízeních. Medián pro odhadované množství komunálních odpadů zpracovaných v zařízeních EVO v ČR je cca 2 200 kt/r. Toto množství odpadu by bylo zpracováno v celkem 9 zařízeních EVO.

Celkový potenciál dodávky tepla ze všech zařízení EVO do CZT by v takovém případě činil 10,8 PJ/rok, čistá výroba elektřiny je predikována na úrovni 420 GWh/r.

Při produkci spalitelných odpadů na dnešní úrovni a za situace faktické neexistence provozní a investiční podpory nelze výše uvedené množství považovat za dostatečné využití potenciálu tohoto lokálního zdroje energie a druhotných surovin.

Ani za situace zákazu skládkování nemusí v ČR dojít ke vzniku dostatečných zpracovatelských kapacit – významná část tohoto potenciálu může být využita mimo ČR.

Technologie MBÚ s následným využitím lehké frakce může představovat pouze doplňkovou technologii. Tento závěr vyplynul z výsledků simulací, které vyhodnotily tuto technologii jako vysoce nestabilní, a tedy i velmi rizikovou. Současně v ČR neexistuje dostatečná kapacita pro uplatnění lehké frakce jako nedílného produktu této technologie.

Pokud má být plně využit potenciál spalitelných odpadů jako částečná náhrada hnědého uhlí, je nutné zařízení EVO dotačně nebo provozně podporovat. Míra nutné investiční dotace byla odhadnuta na 10 až 20%. Odhad lze zpřesnit na základě budoucího vývoje cen za zpracování odpadů v zahraničí, protože právě zahraniční spalovny mohou figurovat jako významná konkurence zařízením provozovaným v ČR.

Při 10% investiční dotaci je nutné očekávat vynaložené finanční prostředky ve výši 4 až 6 mld. Kč. Při 20% investiční dotaci tato částka vzroste na 8 až 11 mld. Kč. Tomu odpovídající odhad navýšení skladovacího poplatku je 300 až 600 Kč/t uloženého odpadu. Podmínkou je, že celý výnos odpovídající této částce získaný v období let 2015 až 2022 bude akumulován pro účely podpory projektů EVO. Při uvážení měrné produkce spalitelných odpadů lze predikovat zvýšení ceny pro producenty (obyvatele) v průměru ve výši cca 200 Kč za rok. Konkrétní částka se může lišit v závislosti na jednotlivých lokalitách a množství skutečně skládkovaného odpadu v klíčovém období.

Poděkování

Příspěvek vznikl na základě finanční podpory poskytnuté Technologickou agenturou České republiky v rámci výzkumného projektu č. TE02000236 "waste-to-energy (WTE) Competence Centre" a projektu NETME CENTRE PLUS (Io1202) za finančního přispění ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy v rámci účelové podpory programu „národní program udržitelnosti i“.

Literatura

1. PAVLAS, M., ŠOMPLÁK, R.; Sofistikované výpočtové nástroje pro koncepční návrh spaloven a jejich praktické aplikace, Odpadové fórum, 15. – 17. 4. 2013, Kouty nad Desnou.
2. TIMKO D.; Kapacitní možnosti ČEZ ve spoluspalování TAP, Sborník referátů, Odpady 21, 15. – 16. 5. 2012, Ostrava.
3. Hodnocení nákladů na hospodaření s komunálními odpady v obcích ČR za rok 2012, Institut pro udržitelný rozvoj měst a obcí, o. p. s. (IURMO), Praha 2013

Potenciál výroby energie z odpadů v případě zákazu skládkování

Radovan Šomplák, Martin Pavlas

Brno University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering, Institute of Process and Environmental Engineering, Technická 2896/2, Brno, 616 69, Czech Republic, e- mail: somplak@upei.fme.vutbr.cz

Summary

In the paper are presented the main outcomes of the study titled "Modeling of the waste-to-energy aid impact on the end consumer under landfill ban condition" which was prepared in 2013 for the Ministry of Industry and Trade under the grant program MPO-Effect 2013.

Keywords: waste-to-energy, waste management, simulation, optimization

Příspěvek byl prezentován na sympoziu ODPADOVÉ FÓRUM 2014 (23. – 25. 4. 2014, Hustopeče) a byl redakční radou doporučen k uveřejnění v časopisu WASTE FORUM.

Meranie emisií z malokapacitnej výroby dreveného uhlia

Emília Hroncová^{a, b}, Juraj Ladomerský^a

^a *Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela v Banskej Bystrici, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, e-mail: juraj.ladomersky@umb.sk*

^b *Fakulta ekológie a environmentalistiky, Technická Univerzita vo Zvolene, T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, e-mail: hroncova@tuzvo.sk*

Súhrn

V súčasnej dobe je asi najväčšia pozornosť venovaná pyrolýze biomasy, prípadne aj pyrolýze odpadov v súvislosti so skleníkovými plynmi a možnosťou sekvestrácie uhlíka vyrobeným biouhlím. Zatiaľ čo pyrolýza odpadov a hlavne pyrolýza komunálnych odpadov sa javí ako ekonomicky konkurencieschopná s inými veľkovýrobnými technikami zhodnocovania a zneškodňovania odpadov, s výnimkou skládkovania, výroba biouhlia je zaujímavá aj pre malé a stredne veľké pyrolýzne zariadenia.

Tradičným a najznámejším produktom pyrolýzy je drevené uhlie. Medzi princípom techniky výroby dreveného uhlia a biouhlia nie sú principiálne rozdiely, ale existujú rozdiely v požiadavkách na kvalitu dreveného uhlia určeného na prípravu jedla, na energetické účely a na biouhlie určené do pôdy. Biouhlie by malo byť vyrábané udržateľným spôsobom, teda hlavne z bioodpadov, poprípade biomasy pestovanej udržateľným spôsobom. Boli skúmané emisie z týchto retort. Je popísaná nami vyvíjaná technika pyrolýzy a výroby biouhlia v malej retorte o objeme niekoľko kubických metrov so zníženými emisiami.

Kľúčová slova: biomasa, pyrolýza, ochrana ovzdušia, emisie

Úvod

Výber vstupnej suroviny pre spracovanie pyrolýzou má značný vplyv na fyzikálno-chemické vlastnosti výsledného produktu (veľkosť častíc, zloženie a veľkosť pórov). Celulóza, hemicelulóza a lignín sú hlavné súčasti vlákien biomasy (ako je drevo, bioenergetické plodiny, poľnohospodársky odpad). Avšak pomer týchto zložiek sa môže v rôznych druhoch rastlín značne líšiť. Odlišnosti môžeme v niektorých prípadoch pozorovať aj v rámci toho istého druhu rastliny, čo môže byť spôsobené zmenami v type pôdy, čase zberu a klimatickými podmienkami¹. Pyrolýza odpadov a hlavne pyrolýza komunálnych odpadov sa javí ako ekonomicky konkurencieschopná s inými veľkovýrobnými technikami zhodnocovania a zneškodňovania odpadov^{2,3}, s výnimkou skládkovania, výroba biouhlia je zaujímavá aj pre malé a stredne veľké pyrolýzne zariadenia⁴.

Pri termických spôsoboch zhodnocovania organických surovín vždy dochádza k chemickým zmenám pôvodného zloženia. Preto sa uvedené procesy nazývajú aj termochemické konverzie. Zásadne sa rozlišujú tri druhy termochemickej konverzie organickej hmoty:

- Pyrolýza – termická úprava bez prístupu kyslíka za vzniku pyrolýzneho plynu, pyrolýzneho oleja a tuhého pyrolýzneho zvyšku (pyrolýzny koks). Každý z týchto produktov pyrolýzy je potenciálne zhodnotiteľný pri rešpektovaní požiadaviek ochrany životného prostredia.
- Splynovanie – konverzia tuhej látky splynovacími reakciami na syntézny plyn, ktorý sa využíva energeticky buď priamo spaľovaním alebo po čistení a preprave plynovým potrubím na mieste určenia.
- Spaľovanie – termická-oxidácia s celým komplexom dejov a reakcií, ktoré zahŕňajú pyrolýzu, splynovanie, heterogénne a homogénne reakcie a nakoniec oxidáciu plyných termodegradačných a iných reakčných medziproduktov odpadov. Vplyvu koncentrácie kyslíka na zapálenie brezového dreva a smrekového dreva sa venujú práce^{5,6,7}.

Tradičným a najznámejším produktom pyrolýzy je drevené uhlie. Medzi princípom techniky výroby dreveného uhlia a biouhlia nie sú principiálne rozdiely, ale existujú rozdiely v požiadavkách na kvalitu dreveného uhlia určeného na prípravu jedla, na energetické účely a na biouhlie určené do pôdy. Výroba biouhlia by mala spĺňať aj súčasnú prioritnú úlohu, a to prispievať k sekvestracii uhlíka⁸.

Reakčné podmienky pre pyrolýzu sa môžu pohybovať v širokom rozpätí, ale podľa teploty môžeme pyrolýzu rozdeliť približne na⁹:

180 – 250 °C	torifikáciu,
250 – 400 °C	nízkoteplotnú pyrolýzu,
400 – 800 °C	strednoteplotnú pyrolýzu,
>800 °C	vysokoteplotnú pyrolýzu.

Cieľom predloženého príspevku je poukázať na potrebu dodržiavania emisných limitov pri spracovaní dreva a odpadovej biomasy pyrolýzou a možnosti merania emisií z malých pyrolýznych zariadení.

So zvyšujúcou sa teplotou pyrolýzy dochádza v organickej hmote k rôznym zmenám⁹:

- pri teplotách do 150 °C dochádza k sušeniu odpadu a tvorbe vodnej pary, odparujú sa veľmi ľahko prchavé látky;
- pri teplotách 150 – 250 °C sa uvoľňuje zo zložiek organickej hmoty chemicky viazaná voda a veľmi slabo viazané bočné reťazce;
- pri teplotách 250 – 500 °C v dôsledku odštiepavania bočných reťazcov z vysokomolekulových látok rozkladajú sa zložky organickej hmoty a prechádzajú do plynnej fázy (odplynovanie za vzniku pyrolýzneho plynu), kvapalnej olejovitej fázy a zlúčenín charakteru dechtov (pyrolýzny olej) a tuhého uhlíkatého zvyšku (pyrolýzny koks);
- pri teplotách 500 – 800 °C z kvapalnej aj tuhej frakcie vznikajú jednoduché plynné látky, prevažne H₂, CO a CH₄ (splynovanie);
- pri teplotách 800 – 1200 °C nastáva ďalšie štiepenie uhľovodíkov, čo už vedie k nižšej výhrevnosti pyrolýzneho plynu, ale vyšším výťažkom;
- pri teplote nad 1200 °C sa tavia anorganické zložky odpadu a môže vznikať troska.

Experimentálna časť

Na výrobu dreveného uhlia bola použitá malá hybridná retorta typu ADAM. Meranie emisií prebiehalo na hybridnej retorte na výrobu dreveného uhlia, kde priebeh procesu výroby dreveného uhlia je celkom iný ako v tradičných peciach. V hybridnej retorte je proces výroby dreveného uhlia technicky rozdelený do 2 fáz:

1. fáza ohrev a sušenie,
2. fáza karbonizácia.

Prvá fáza trvá asi 6 hodín v závislosti od vlhkosti vstupnej suroviny a teplota spalín sa pohybuje v rozmedzí 250 – 450 °C

Druhá fáza trvá asi 4 hodiny, plynné produkty sú spaľované v spaľovacom boxe retorty a teplo je využité na udržanie alebo zvýšenie teploty retorty. Teplota sa pohybuje v rozmedzí 450 – 600 °C.

V prvej fáze sa retorta nepriamo ohrieva spalínami cez plechové dno. Spaliny vznikajú spaľovaním menej kvalitného dreva v malej otvorenej spaľovacej komore priamo napojenej na retortu v prednej časti. Spaliny prechádzajú spalínovým kanálom popod retortu a vystupujú cez komín č. 1 do vonkajšieho ovzdušia. Tento ohrev samostatne by nepostačoval na dosiahnutie teploty retorty nad 350 °C. Preto zo spaľovacej komory vedie do retorty 5 malých prieduchov, ktorými horúce spaliny s nadbytkom spaľovacieho vzduchu prenikajú do retorty.

Časť dreva najbližšia k otvorom zhorí a vytvorí príslušnú teplotu v retorte. Zmes vodnej pary a spalín odchádza do vonkajšieho ovzdušia komínom č. 2.

Po dosiahnutí teploty v retorte okolo 400 °C sa zatvorí komín č. 2 a v retorte nastane malý pretlak. Vznikajúce pyrolýzne plyny vychádzajú piatimi prieduchmi priamo do spaľovacej komory, intenzívne horia a ťahom komína č. 1 a cez už popísaný spalínový kanál odvádzajú do vonkajšieho ovzdušia. Prebytočné teplo by bolo možné využiť, ale táto otázka nebola predmetom nášho výskumu.

Na meranie emisií z prevádzky výroby dreveného uhlia sme použili viaceré prenosné analyzátory (Horiba Enda 600, BERNATH Atomic).

Na meranie koncentrácií TOC bol použitý prenosný kontinuálny analyzátor celkového organického uhlíka BERNATH Atomic (Spolková republika Nemecko), ktorý ako jeden z mála prístrojov vyhovuje aj pre meranie emisií o veľmi vysokej vlhkosti. Na kalibráciu prístroja sme použili kalibračný plyn od firmy LINDE. Kalibračný plyn obsahuje propán s koncentráciou 74,5 ppm v dusíku.

Na meranie koncentrácií NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$), SO_2 , CO , CO_2 a O_2 bol použitý prenosný analyzátor HORIBA Enda 600 (Rakúsko) na princípe NDIR, ktorý je navrhnutý pre meranie uvedených znečisťujúcich látok.

Systém analyzátoru HORIBA tvorí primárny filter, vyhrievané vedenie vzorky, úprava vzorky a štandardné príslušenstvo. K systému úpravy vzorky je pripojený analyzátor HORIBA. Systém úpravy vzorky je vybavený funkciou automatickej kalibrácie a funkciou automatického odstraňovania vodného kondenzátu. Na kalibráciu NDIR analyzátoru sme použili kalibračný plyn od firmy LINDE. Kalibračný plyn bol o zložení $\text{NO} = 199,0$ ppm, $\text{SO}_2 = 250,0$ ppm, $\text{CO} = 400,8$ ppm. Široký merací rozsah umožňuje meranie koncentrácií CO v rozsahu 0-500 ppm a 0 – 5000 ppm, NO_x v rozsahu 0 – 250 ppm a 0 – 2500 ppm, O_2 v rozsahu 0 – 25 % obj.

Meranie prietokov plynov bolo uskutočnené Prandtlovou trubicou s elektronickým mikromanometrom AIRFLOW.

Výsledky a diskusia

Priemerná koncentrácia znečisťujúcich látok po prepočte na štandardné podmienky suchého plynu a referenčný obsah O_2 11% obj. v spalinách z ADAM retorty vo fáze I (ohrevu a sušenia) bola nasledovná:

- 1 265 mg.m^{-3} CO z komína 1 a 3 498 mg.m^{-3} CO z komína 2,
- 232 mg.m^{-3} NO_x z komína 1 a 138 mg.m^{-3} NO_x z komína 2,
- 129 mg.m^{-3} TOC z komína 1 a 544 mg.m^{-3} TOC z komína 2,
- 8,99 % CO_2 z komína 1 a 7,76 % z komína 2.

Priemerná koncentrácia znečisťujúcich látok po prepočte na štandardné podmienky suchého plynu a referenčný obsah O_2 11% obj. v spalinách z ADAM retorty vo fáze II (pyrolýzy – komín 1) bola nasledovná:

- 3 798 mg.m^{-3} CO ,
- 167 mg.m^{-3} NO_x ,
- 318 mg.m^{-3} TOC ,
- 11,54% CO_2 .

Emisné limity pre výrobu dreveného uhlia

Emisné limity pre nové zariadenia pre podmienky platnosti emisného limitu: štandardné stavové podmienky, vlhký plyn v prepočte na referenčný kyslík 17 % sú uvedené v **tabuľke 1**.

Tabuľka 1: Emisné limity pre nové zariadenia pre výrobu dreveného uhlia

Projektovaná kapacita výroby dreveného uhlia [kg.d^{-1}]	Emisný limit [mg.m^{-3}]		
	TZL	CO	TOC
< 1 000	50	800	100
≥ 1000	50	800	50
TZL – tuhé znečisťujúce látky TOC – organické látky vyjadrené ako celkový organický uhlík			

Emisné limity z pyrolýzy biomasy s následným spaľovaním pyrolýzneho plynu a oleja

Podľa § 19 ods. (2) vyhlášky MŽP SR č. 410/2012 Z.z.¹⁰ špecifické požiadavky tejto časti sa neuplatňujú na zariadenia na splyňovanie a pyrolýzu odpadov, ak plyny získané takýmto tepelným spracovaním odpadu sú vyčistené do takej miery, že pred spaľovaním už nie sú odpadom a zodpovedajú požiadavkám na kvalitu palív podľa príslušnej vyhlášky o kvalite palív k zákonu o ovzduší, a pri spaľovaní nemôžu spôsobovať vyššie a iné emisie, ako sú ustanovené emisné limity a technické požiadavky pre spaľovanie zemného plynu.

V opačnom prípade, ak sa pyrolýzne plyny nečistia, ale spaľujú v zariadení na spaľovanie palív, potom sa na daný prípad môžeme pozerať ako na spaľovanie daného paliva. Teda na uvedený prípad sa vzťahujú emisné limity pre spaľovanie biomasy (**tabuľka 2**).

Tabuľka 2: Emisné limity pre spaľovanie biomasy

Podmienky platnosti EL	Štandardné stavové podmienky, suchý plyn, O_{2ref} : 11 % objemu					
	Emisné limity pre ďalšie ZL sa neustanovujú a neuplatňujú sa ani všeobecne platné emisné limity. Pritom však treba využiť dostupné opatrenia s ohľadom na primeranosť nákladov na obmedzenie ich emisií.					
	Pre špecifické technológie na nepriamy procesný ohrev, ako sú pekárenské cyklotermické pece, téglikové taviace pece a ohrevy taviacich vaní, kde konštrukčné riešenie zariadenia umožňuje iba obmedzene ovplyvniť vznik emisií, správny orgán môže určiť miernejšie emisné limity individuálne.					
	Na spaľovacie zariadenie, ktoré je podľa povolenia alebo dokumentácie používané výlučne na núdzovú prevádzku, ak je jeho prevádzka ≤ 240 h/rok, sa emisné limity neuplatňujú. Emisie z takéhoto zariadenia musia zodpovedať technickej požiadavke.					
MTP [MW]		Emisný limit [mg/m³]				
od	do	TZL	SO₂	NO_x	CO	TOC
Spaľovacie s vydaným povolením do 31. decembra 2010						
$\geq 0,3$	≤ 7	150, 250 ¹⁾	-	650	850	50, 100 ¹⁾
>7		150	-	650	250	50
Spaľovacie zariadenia s vydaným povolením od 1. januára 2011 do 31. decembra 2013						
$\geq 0,3$	< 1	150	-	350	400	50
≥ 1	< 5	150	-	350	250	20
≥ 5	< 10	50	-	350	150, 250 ²⁾	20
≥ 10	-	50	-	350	150	20
Spaľovacie zariadenia s vydaným povolením od 1. januára 2014						
$\geq 0,3$	< 1	150	-	350	400	50
≥ 1	< 5	150	-	350	250	20
≥ 5	< 10	50	-	350	150, 250 ²⁾	20
≥ 10	-	20	-	350	150	20

¹⁾ Platí pre zariadenia s vydaným povolením do 31. augusta 2009. ²⁾ Platí pre spaľovanie slamy.

Záver

V príspevku je popísaná experimentálna hybridná retorta („hybridný konvertor“) na výrobu dreveného uhlia malej kapacity o objeme 2 m³ a porovnanie výsledkov emisných meraní s legislatívou stanovenými limitmi. Vyvíjaná hybridná retorta na výrobu dreveného uhlia a biouhlia je vhodná pre vidiecke oblasti a marginálne zóny s dostupnosťou menej kvalitného dreva.

Odpad z biomasy predstavuje slabo využívaný zdroj energie. V súčasnosti sa biomasa podľa jej druhu spracováva do rôznych foriem a tvarov. Výsledkom je energeticky vhodne upravená biomasa ktorá nám pri spálení dáva rôzne množstvo energie, ale i emisií.

Napriek tomu odpad z biomasy ako zdroj energie, a najmä kvalitnejšie formy energie získavané z tohto odpadu (napr. pyrolýzny plyn, pyrolýzny olej), predstavuje doteraz nie dokonale využívaný energetický potenciál s vysokou pridanou hodnotou.

Rôzne varianty pyrolýzy a splynovania odpadovej biomasy sú rýchle sa rozvíjajúce techniky, ktorými je možné získavať kvalitnejšie formy energie.

Podľa našich zistení v EU je problematika ochrany ovzdušia z pyrolýzy odpadov a najmä pri energetickom využívaní produktov pyrolýzy napr. v kogeneračných jednotkách dosť nejasná, ak nezvolíme ekonomicky neakceptovateľné riešenie, že sa najmä na spaľovanie pyrolýzneho oleja budú aplikovať požiadavky na emisie zo spaľovne odpadov.

Podakovanie

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0353-11 „Návrh a realizácia pilotnej retorty so zníženými emisiami na výrobu biouhlia pre marginálne zóny a overovacie aplikácie“.

Literatúra

1. Brown R.: Biochar production technology. *Lehmann, J& Joseph, S. Biochar for environmental management: Science and technology, Earthscan*, p. 127 – 146, United Kingdom 2009.
2. Hroncová E., Ladomerský J.: Environmentálna analýza spaľovania kalov z čistiarní odpadových vôd. *Odpadové fórum 17. – 19.2013*. Kouty nad Desnou, ČR 2013.
3. Hroncová E., Ladomerský J. Model for Evaluation of Co-Combustion of Composted Sewage Sludge. *11th International Scientific conference MMA 2012 – Advanced production technologies*, pp. 343 – 345. Novi Sad, Serbia, 2012.
4. Hroncová E., Ladomerský J.: Výroba dreveného uhlia u nás a vo svete. *In Monitoring životného prostredia*, s. 33 – 38. Zvolen, 2012.
5. Martinka J., Chrebet T., Balog K.: Impact of Oxygen Concentration on Ignition Time of Birchwood. *Annals of DAAAM for 2011 & Proceedings of the 22nd International DAAAM Symposium*, pp. 1231 – 1232 (2011).
6. Martinka, J., Chrebet, T., Král, J., Balog, K.: An examination of the behaviour of thermally treated spruce wood under fire conditions. *Wood Research* 58 (4), p. 599 – 606 (2013).
7. Martinka J., Chrebet T., Hrušovský I., Balog K.: Assessment of the impact of heat flux density on the combustion efficiency and fire hazard of spruce pellets. *European Journal of Environmental and Safety Sciences* vol. 1, pp 24 – 31, 2013.
8. Hroncová E., Ladomerský J., Adam C.: The use of wood from degraded land for carbon sequestration. *Drewno*, vol. 56, nr 190, 51 – 61. Instytut Technologii Drewna, 2013.
9. Ladomerský J., Hroncová E., Samešová D., Badida, M.: *Odpadové inžinierstvo – Environmentálne vhodné energetické zhodnocovanie odpadov*. Vysokoškolská učebnica, 300 s. TU vo Zvolene, 2012.
10. Vyhláška MŽP SR č. 410/2012 Z.z., ktorou sa vykonávajú niektoré ustanovenia zákona o ovzduší.

Emissions measurement from small-scale charcoal production plant

Emília HRONCOVÁ^{ab}, Juraj LADOMERSKÝ^a

^a Faculty of Natural Sciences, Matej Bel University Banská Bystrica, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, e-mail: juraj.ladomersky@umb.sk

^b Faculty of ecology and environmental sciences, Technical university in Zvolen, T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, e-mail: hroncova@tuzvo.sk

Summary

Nowadays the main attention is aimed on biomass pyrolysis and alternatively waste pyrolysis in relationship with greenhouse gases and possibility to use produced biochar for carbon sequestration. While the waste pyrolysis and especially municipal waste pyrolysis seems to be economically competitive with other large scale industrial waste treatment and waste disposal techniques, with the exception of landfilling, biochar production is attractive also for small and medium size pyrolysis plants. The most famous traditional product of pyrolysis is charcoal. There are no principal differences between techniques for production of charcoal and biochar, however, differences exist among requirements on the quality of the charcoal for food processing, charcoal for energy utilization and on biochar used as a soil amendment. Biochar should be produced in a sustainable way, therefore mainly from the bio-waste, alternatively from sustainably grown biomass. Production of biochar should also comply with the current priority – carbon sequestration.

Keywords: biomass, pyrolysis, air protection, emissions

*Príspevek byl prezentován na sympoziu ODPADOVÉ FÓRUM 2014 (23. – 25. 4. 2014, Hustopeče)
a byl redakční radou doporučen k uveřejnění v časopisu WASTE FORUM.*



EKOINOVACE POMOHOU RŮSTU VAŠÍ FIRMY

CEMC jako jediná organizace v ČR nabízí své služby v oblasti ověřování inovativních řešení s pozitivními dopady na životní prostředí, a přispívá tak k jejich uplatnění nejen na evropských trzích.

Ověření shody prohlášení o výkonosti technologie je realizováno v souladu s metodikou ETV a ISO 17 020.



CEMC ETV CZ (inspekční orgán)
28. Pluku 524/25, 101 00 Praha 10
tel: 274 784 416, fax: 274 775 869
euetv@cemc.cz, <http://www.cemc.cz>