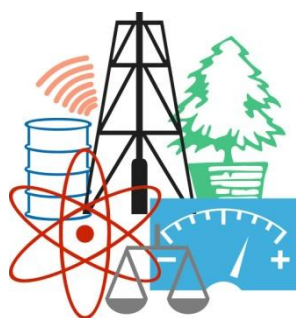


WASTE FORUM



RECENZOVANÝ ČASOPIS PRO VÝSLEDKY VÝZKUMU A VÝVOJE
PRO ODPADOVÉ HOSPODÁŘSTVÍ

ROČNÍK 2015

číslo 2
strana 54 – 142

Patron čísla

CEMC ETVCZ

***jediný akreditační orgán v ČR a SR
pro ověřování inovativnosti environmentálních technologií
a dalších technologií přínosných pro životní prostředí***

OBSAH

Úvodní slovo šéfredaktora	56
Pro autory	56
Dyeing of woollen and polyamide fabrics by beetroot waste from cannery Barvení vlněné a polyamidové tkaniny řepným odpadem z konzervárny <i>Hana KRÍŽOVÁ, Jakub WIENER</i>	57
Pyrolýza odpadných plastov zo starých vozidiel Pyrolysis of waste plastics from old vehicles <i>Elena HÁJEKOVÁ, Boris JAMBOR, Tomáš ONDROVIČ, Marcela HADVINOVÁ, Roman FEKETE</i>	64
Technologie recyklace odpadních nemrznoucích směsí Antifreeze recycling technology <i>Jan KINČL, Tomáš KOTALA, Maxim KRYŽANOVSKÝ</i>	71
Materiálové využití strusky za spaloven komunálního odpadu Utilization of bottom ash from municipal solid waste incineration <i>Michal ŠYC, Petra KAMENÍKOVÁ, Aneta KRAUSOVÁ, Tomáš BALOCH, Boleslav ZACH, Michael POHOŘELÝ, Karel SVOBODA, Miroslav PUNČOCHÁŘ</i>	75
Vliv přídavku odpadního čedičového a odpadního skelného vlákna na vlastnosti betonu Influence of addition of waste basalt and glass fibre on concrete properties <i>Ivana CHROMKOVÁ, Pavel LEBER</i>	84
Zpracování ocelářských odprašků metodou stabilizace/solidifikace Treatment of steel plant dust by stabilization/solidification method <i>Jiří HENDRYCH, Jiří KROUŽEK, Daniel RANDULA, Pavel ŠPAČEK, Václav DURDÁK, Andrea SÝKOROVÁ</i>	91
Analýza HAZOP pohybu 200 litrových sudů po válečkové dráze při zpracování odpadů HAZOP analysis of the movement of 200 liter drums on a roll way in the processing of waste <i>Štěpán SVOBODA, Petr TRÁVNÍČEK, Luboš KOTEK, Jan MAREČEK, Bořivoj GRODA</i>	97
Praktická aplikace fotochemických a fotokatalytických procesů při dekontaminaci vod Practical application of photochemical and photocatalytic processes for the treatment of the contaminated water <i>Pavel MAŠÍN, Radim ŽEBRÁK, Petr KLUSOŇ, Olga ŠOLCOVÁ</i>	111
Odstraňování šestimocného chromu z vod za různých podmínek Removal of hexavalent chromium from water under different conditions <i>Andrea SÝKOROVÁ, Jiří HENDRYCH</i>	118
Mobilný protipovodňový systém ekologický, lacný, účinný Mobile flood barrier ecological, cheap, effective <i>Lubomír ŠOOŠ, Juraj ONDRUŠKA, Iveta ONDEROVÁ, Viliam ČAČKO</i>	123
Nerecenzované a komerční příspěvky	
Fast biowaste aerobic fermentation using EWA technology in Thailand Rychlá aerobní fermentace pomocí EWA technologie v Thajsku <i>Jiří RUSÍN, Kateřina CHAMRÁDOVÁ, Kateřina KAŠÁKOVÁ</i>	134
První hodnocení ekoinovace české firmy ve finále First Czech verification of eco-innovation in the final phase <i>Ondřej PROCHÁZKA, Evžen ODRÁČEK</i>	139



Úvodní slovo šéfredaktora

Tak tu máme poslední číslo, kde v části s recenzovanými příspěvky ještě mohou tyto být i v českém nebo slovenském jazyce. Od dalšího čísla, které má redakční uzávěrku 8. července, budou muset být všechny články v angličtině. Důvodem je snaha prosadit tento časopis do mezinárodních vědeckých databází (především SCOPUS) a přes ně potom získat pro časopis impakt-faktor.

Slovně této snaze všichni fandí, jsem tedy zvědav, jak se to projeví v zájmu publikovat. A bez kvalitních článků se to nemůže podařit.

Současně s tím připravujeme plnohodnotnou anglickojazyčnou verzi internetových stránek časopisu. Bez ní

by ani snad nemělo cenu se o zařazení do SCOPUSu snažit.

Toto číslo obsahuje tři články, které prošly standardním recenzním řízením, a dále 7 příspěvků z letošního symposia ODPADOVÉ FÓRUM 2015 a které k uveřejnění doporučili nejméně dva členové redakční rady. V části s nerecenzovanými příspěvky pak najdete dva texty, které shodou okolností oba pojednávají o aerobním fermentoru EWA, ale každý trochu z jiné strany.

Ondřej Procházka

Pro autory

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

Do redakce se příspěvky zasílají v kompletně zalomené podobě i se zabudovanými obrázky a tabulkami, tak 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 spoluautory. Je vždy dobré mít rezervu.

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

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

Uzávěrka dalšího čísla časopisu WASTE FORUM je 8. července 2015, další pak 8. října 2015.

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. Vychází od roku 2008.

Ročník 2015, 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: Doc. Ing. Vratislav Bednařík, Ph.D., doc. Ing. Vladimír Čablík, Ph.D., prof. Ing. Tomáš Havlík, DrSc., prof. Ing. František Hrdlička, CSc., prof. Ing. Dagmar Juchelková, Ph.D., prof. Ing. František Kašťánek, CSc., doc. RNDr. Jana Kotovicová, Ph.D., doc. Dr. Ing. Martin Kubal, prof. Ing. Mečislav Kuraš, CSc., prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc., Ing. Miroslav Punčochář, CSc., DSc., doc. Ing. Miroslav Škopán, CSc, prof. Ing. Lubomír Šooš, PhD.

Web-master: Ing. Vladimír Študent

Redakční uzávěrka: 8. 4. 2015. **Vychází:** 23. 6. 2015

Patronem tohoto čísla je CEMC ETV CZ – jediný akreditační orgán v ČR a SR pro ověřování inovativnosti environmentálních technologií a dalších technologií, výrobků a inženýrských řešení a služeb přínosných pro životní prostředí

Dyeing of woollen and polyamide fabrics by beetroot waste from cannery

Hana KŘÍŽOVÁ, Jakub WIENER

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

e-mail: hana.krizova@tul.cz

Summary

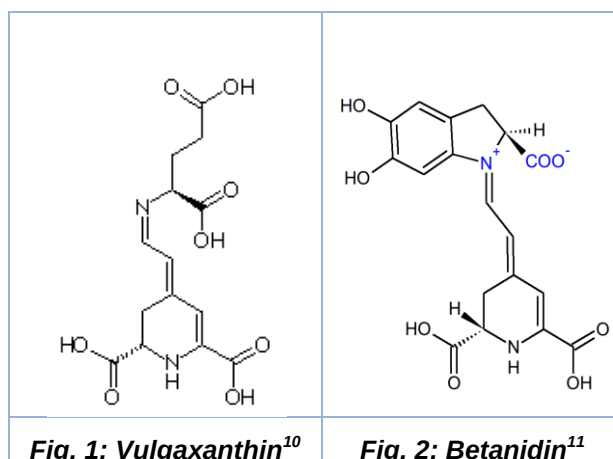
This work deals with the textile dyeing use of coloured waste that arises in the canneries during the processing of beetroot. The conditions for the optimal extraction of beetroot dyes (betalains) were investigated. Treated and untreated by mordant alum woollen and polyamide fabrics were dyed with extract in various acidic environments. It was found that the yellow betaxanthins and red betacyanins show a different affinity for these textile materials, which resulted in an entirely different colouring of both fabrics and this it is discussed. This effect can be used e.g. for streaked blended fabrics or colour patterning of binary knitted fabrics. The dyed fabrics were also tested for light fastness, wash fastness and health safety (pH and metal content in the leachates from the fabrics) in accordance with Decree No. 84/2001 Coll., concerning requirements for clothing and products for children.

Key words: beetroot, betalains, betacyanins, betaxanthins, dyeing, wool, polyamide, alum.

1. Introduction

Beetroot (*Beta vulgaris*) is a crop originating in the Mediterranean, which was available to us by ancient Roman times. Its root is used in salads and soups (borscht), young leaves can be consumed or used as animal feed. The many healing effects are attributed to the raw beet juice¹. Dyes contained in beetroot (betalains) are widely used in the food industry under the designation E162 for food colouring. These dyes are outwardly similar to the anthocyanins contained e.g. in blue grapes²: both types of dyes are soluble in water and have a strong antioxidant effect³. Unlike the anthocyanins the betalains are stable in the different acidic environments⁴ (**Figure 3**), but much less stable to light.

Betalains occur in plants as glycosides, their aglycones are indole derivatives and these are contained not only in beetroot, but also in chard⁵, amaranth⁶, opuntia^{7,8} or in some decorative plants (e.g. *Mirabilis*, *Bougainvillea*²). There are two kinds of betalains in plants⁹: yellow and yellow-orange betaxanthins (e.g. vulgaxanthin, **Figure 1**) and red-violet betacyanins (e.g. betanidine, **Figure 2**).



Beetroot extract is used for food colouring, but because of its low light fastness it is used only for frozen food or packaging well protected from light. Stability of betalains is pH dependent, betanin shows its maximum stability at pH 5.5, vulgaxanthin between pH 5.0 to 6.0. Betanin degradation by heating reduces a red colour and produces increased amounts of a light brown colour. Light degradation of betalains is higher at pH 3.0 than at 5.0.¹²

Our canneries industrially process beetroot particularly for salads. The volumes of beetroot that are processed by a medium-sized canning company are in the tens of tons per year. About one-fifth of this amount is waste that ends up mostly plowed back into the field. This colour waste can be used as a source of natural dyes for dyeing some fabric^{7,8,13} (wool and polyamide) before recycling.

2. Materials and methods

Extraction of betalains from the beetroot waste, dyeing and pre-mordanting of fabrics was carried out in the dyeing device Ahiba Nuance Eco (Datacolor) under conditions of the bath dyeing. Acetic acid and sodium carbonate were used to adjust the pH of dye baths, aluminium potassium sulphate dodecahydrate ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$, "alum") in a concentration of 3 g/litre was used for the pre-treatment of fabrics. Woollen fabric (153 g/m²), polyamide fabric (polyamide 6.6, 78 g/m²) and mixed fabric (80 % WO, 20 % PA, 404 g/m²) were used for dyeing.

Extraction of the test dye was carried out at 80 °C in a stainless steel cartridge of Ahiba apparatus. 1.5 g of dried crashed beetroot waste material was dosed in 200 ml of distilled water. In times of 5 – 15 – 30 – 45 and 80 minutes samples were taken and were then measured using an absorption spectrophotometer. The extracted dye was also re-measured on the spectrophotometer at different pH (**Figure 3**) to verify the stability range of betalains.

For the **pre-treatment** of fabrics alum was used. A mordant is generally a substance capable of forming complexes with dye molecules, resulting in an increased affinity of the dye to the fibre, thereby increasing the dye sorption from the bath to the fibre and its stability. Alums are hydrated double sulphates, which are commonly found in nature. Alum that we used has a relatively low toxicity (LD₅₀ labelled for rabbit is 3200 mg for 1 kg of weight at oral dose¹⁴).

The **dyeing** of test fabrics was carried together with the extraction of dyes (pre-treated fabrics and dried roughly crushed beetroot mass in one bath) and that makes the whole process of textile dyeing shorter, simpler, cheaper and gentler for extracted dyes. Time-temperature modes of pre-treatment and dyeing are shown in **Figure 3**. The composition of the dyeing bath was optimized in the ratio 3:1:50 (3 g dried beetroot mass: 1 g fabric : 50 ml bath).

Light fastness of dyed fabrics was tested using an artificial UV radiation¹⁵ produced by a UV discharge lamp Ultramed with power input of 400 W, power output of 88 W (UVA) and 8 W (UVB), radiation intensity of 18.8 (UVA) and 1.7 (UVB) W/m². Light fastness was evaluated by using the eight-blue scale (set of eight blue dyed fabrics with an increasing light fastness of from 1 hour to several years).

The **pH** was measured in beetroot extract and aqueous extract of dyed fabrics and in the alkaline and acidic leachates of dyed fabrics was investigated the **metal content**¹⁶ (according to Decree 84/2001 Coll., Annex No.10) by using the ICP-OES spectrometer (Optical Emission Spectrometer with Inductively Coupled Plasma). 2 g of fabric are leached in 100 ml of simulated acidic (pH 5.5) and alkaline sweat (pH 8.0) at 37 °C for 4 hours according to the notice, to determine the extracted metals. The contents of chromium, copper, aluminium and cadmium were analysed by the devices ICP-OES Perkin Elmer Optima 2100, certain metals (lead, nickel, cobalt) were measured in a device with a lower detection limit (ICP-MS Perkin Elmer Nexlon 300D).

3. Results and discussion

The drying ratio of beetroot was found to be 4.5:1 (weight of crushed fresh beetroot waste: material dried to constant weight). The graph in **Figure 4** shows two peaks in the absorption spectra of beetroot, the first around 476 nm (corresponding to yellow betaxanthins) and the second around 534 nm

(corresponding to red betacyanins). It is clear that a significant change in the shape of this graph is only in a strongly alkaline medium (pH 10), when the peak for the yellow dye component begins to decline.

The graph in **Figure 5** shows that the ideal extraction time of red betacyanins is already at 80 °C very short, the first 10 – 20 minutes from achieving the extraction temperature. Then, although there is a further increase in yellow betaxanthins, but also a decrease of red betacyanins, which is visually shown by a change in colour from bright red-pink to a red-orange colour of extract. It means that betacyanins are very sensitive to higher temperatures, therefore, the extraction-dyeing process was optimized to achieve extraction and simultaneously dyeing temperature around 95 °C for about 20 minutes and then the temperature was decreased by spontaneous cooling.

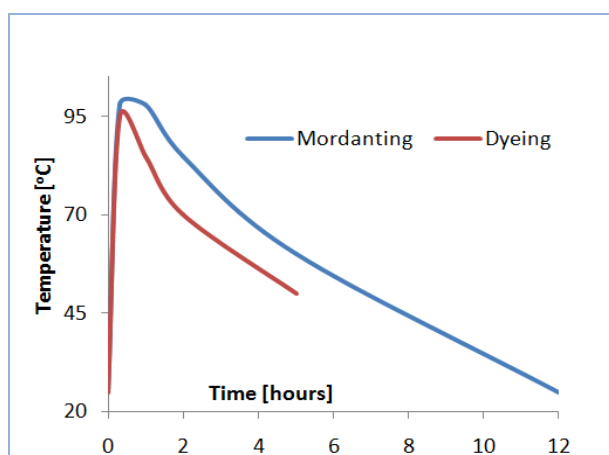


Fig. 3: Time-temperature mode of dyeing and mordanting

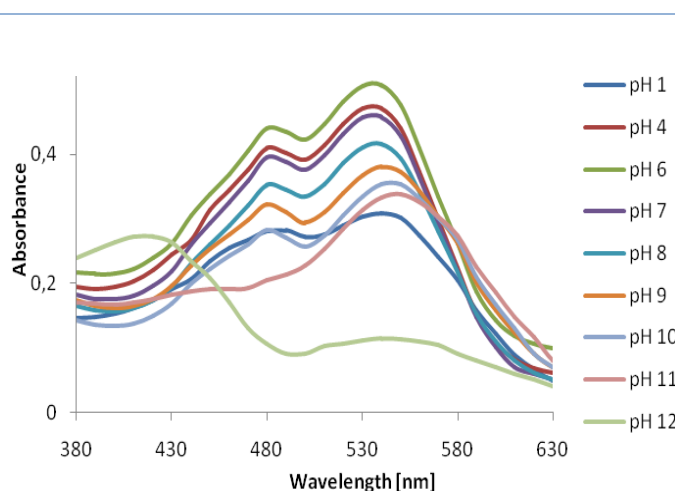


Fig. 4: Absorption spectra of beetroot extract at different pH

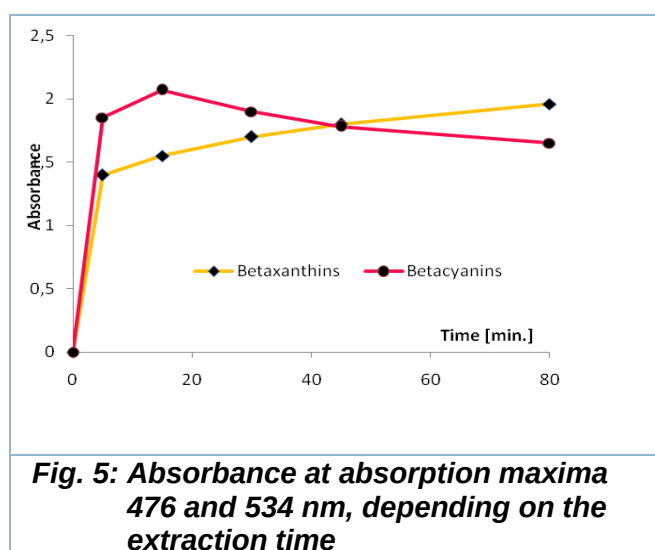
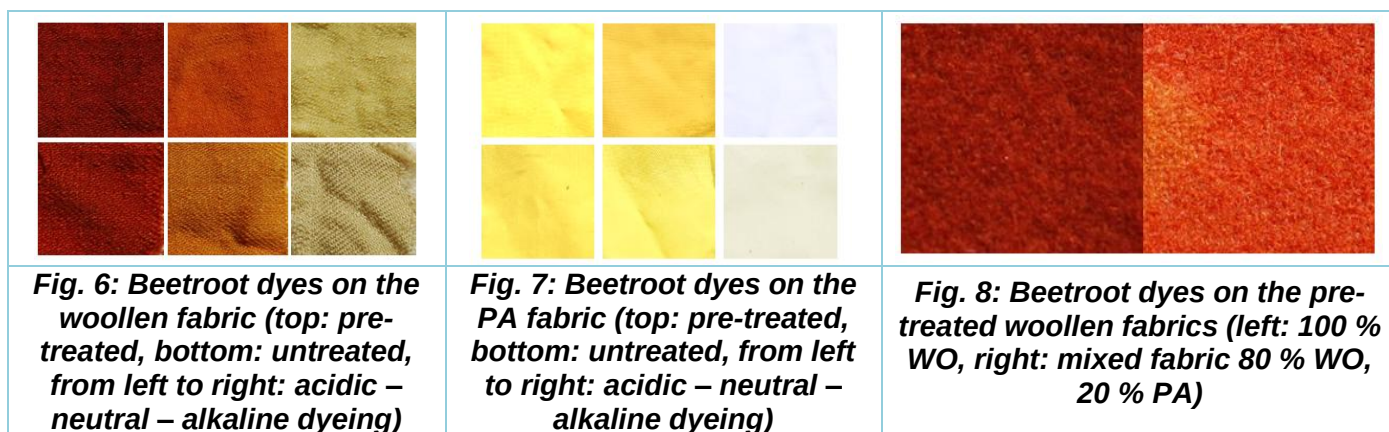


Fig. 5: Absorbance at absorption maxima 476 and 534 nm, depending on the extraction time

Overview of dyed fabrics is in **Figures 6** and **7** – there is a significant difference between the wool, which is dyed in the acidic and neutral environment to shades from orange to reddish purple, and polyamide fabric, which is dyed only to shades of yellow colour. Pre-treating using alum have highlighted and brightened these colours and an exceptional shade of deep red-purple colour was achieved on pre-treated woollen fabric dyed in an acidic environment.

The reasons for the different affinity of betaxanthins and betacyanins to both types of fibres are based, probably, on their different chemical structures: betaxanthins have more polar molecules than betacyanins. The more polar betaxanthins are more water soluble, and thus the equilibrium between the system of dye bath / fibres shifts the less soluble and less polar betacyanins in the favour of fibres.

Moreover, a weak acidic environment of acetic acid causes the protonation of amino groups of wool, as well as suppression of dissociation of the carboxyl groups of both dyes, that deepens their different solubility¹⁷. It can also be assumed that the protonated wool has more positive charge in an acidic environment than both dyes (imino groups of these dyes are protonated only in the strongly acidic pH). Simply: the dye is "more negative" than woollen fibre, so dyes are attracted to the wool to some extent also according to their electrical charges¹⁸ (or rather, they are less repulsed thanks to the different power of their positive charges).



The main causes of the different sorption of both dyes on the both fibres will probably diffusion phenomena. The larger and less flexible betacyanins molecule penetrates into the non-porous polyamide fibre much harder than the smaller and more flexible molecule of betaxanthin, while the both dyes penetrate the porous woollen fibres. In addition, a woollen chemical diversity certainly plays a significant role compared with polyamide, which forms the bonds with only a small number of free carboxyl and amino groups terminating long stretches of his aliphatic chains.

Different affinities of beetroot dyes can be used e.g. for achieving a streaked effect when dyeing blended fabrics (WO/PA – **Figure 8** or PES/PA, where only polyamide is dyeing to yellow without dyeing of polyester) or dyeing of two-component patterned knitted fabric.

The **wash fastness**, which was performed by a modified procedure based on EN ISO 105-A01 (80 0120)¹⁸ (1 hour, at 30 °C, 5 rpm, chemically neutral detergent without bleaching and optical brightening) was found for all tested fabrics average: grade 3 (woollen fabric) and grade 3-4 (polyamide fabric) of gray scale, which is the scale for subjective evaluation of colour change. Grade 1 represents the greatest colour deviation between the original and the washed sample, grade 5 means that the hue did not change. Also woollen or polyamide accompanying fabrics have not been dyed.

As mentioned in the introduction, the fundamental problem in the use of beetroot dyes in food is their low **light fastness**. The same problem also arose in the dyed fabrics which, in the blue scale reached only grade 1 (yellow polyamide fabrics), or a maximum degree of 2 (darker red – purples hues of wool). This means that the colour fades after a few hours of intense UV irradiation.

According to Decree 84/2001 Coll. the **pH** of the leachate obtained by shaking 2 g of fabric in 100 ml of distilled water for 2 hours at room temperature (20 ± 2) °C cannot exceed the limit of 4.0 to 7.5. It is clearly evident from the pH values in **Table 1**, although the concentration of 3 g/litre of itself alum solution is more acidic than the allowable limit for the leachate from dyed fabrics, any leachate from dyed fabrics are not exceeded it. **Table 2** summarizes the limits of metals calculated on the weight of fabric, leached into an alkaline or acidic sweat, which must be comply in accordance with Decree 84/2001 Coll.

The metal content detected in the beetroot extract, leachates from fabrics and simulated sweats is shown in **Table 3**. The values of metals (chromium, copper and aluminium in milligrams; nickel, lead, cobalt and cadmium in micrograms) are converted per kilogram of fabric, respectively, the content of metal in extracts is converted per kilogram of dried dyeing material extracted by boiling. Regarding distilled water, alkali and acid sweat, there are mentioned metal concentrations in the solutions (mg or µg/litre).

Table 1: pH values of solutions and extracts from the fabrics

Item	pH
Distilled water	5.65
Alum (3g/L)	3.85
Beetroot extract	6.12
PA/alum/beetroot	5.48
WO/alum/beetroot	5.16
-	-

Table 2: Limits of metal based on the weight of fabrics

Metal	Limit [mg/kg]
Nickel (Ni)	max. 1.0
Lead (Pb)	max. 0.2
Chromium (Cr)	max. 1.0
Copper (Cu)	max. 25.0
Cobalt (Co)	max. 1.0
Cadmium (Cd)	max. 0.1

Table 3: The amount of metals leached from the fabrics in acidic or alkaline sweat

Item	Dyeing	Conc. of mordant [g/L]	Ni [µg/kg]	Pb [µg/kg]	Cr [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Co [µg/kg]	Cd [µg/kg]	Al [mg/kg]
Distilled water	-	-	<10	<0.01	<0.002	0.03	<10	<2	<0.01
Beet extract ^{a) b)}	-	-	148.4	125.0	0.095	2.5	6.5	11.4	< 0.5
Alkaline sweat	- (blank)	-	2.1	0.12	0.017	0.01	0.54	0.036	0.024
PA	- (blank)	-	116.4	37.9	0.88	0.71	24.66	3.8	0.57
WO	- (blank)	-	169.9	14.0	0.87	1.78	25.91	1.2	0.5
PA	beetroot	3	124.4	6.8	0.88	1.35	23.02	1.4	2.15
WO	beetroot	3	148.9	11.6	0.91	0.65	22.32	0.4	160.3
Acidic sweat	- (blank)	-	4.09	0.67	0.018	0.12	0.22	0.056	0.016
PA	- (blank)	-	205.9	66.7	0.93	5.57	10.57	4.5	1.05
WO	- (blank)	-	491.9	16.8	0.82	6.35	17.07	4.4	<0.50
PA	beetroot	3	254.4	44.8	0.91	6.63	11.97	4.2	2.39
WO	beetroot	3	224.4	64.2	0.81	5.30	10.37	3.7	22.77

Note: ^{a)} based on 1 kg of dried beetroot

^{b)} beetroot was boiled in distilled water for 1 hour

All samples tested met the limits of pH and metal content in the leachates determined by decree. High values of aluminium in dyeing samples are associated with the alum pre-treatment. However, limit for leachable aluminium is not listed in Decree No. 84/2001 Coll.

4. Conclusion

Waste of beetroot, which is produced in the food industry either as a crushed mass from the extraction of beetroot juice or as a peel from beetroot sliced in salads, can be very well used as a source of dyes for wool and polyamide dyeing before its recycling. Beetroot dyes showed different affinities to these fibres – polyamide was dyed only yellow by betaxanthin, wool was dyed red or orange by betacyanins and betaxanthins depending the pH of dye bath. This can be used for streaked and other effects using mixed fabric or two component knitted fabrics. An absolutely exceptional hue of deep red-purple colour was reached on alum pre-treated woollen fabric dyed in an acidic dye bath. Regarding of the Decree 84/2001 Coll. about health and safety products for children up to 3 years, they were studied only some characteristics, namely pH of leachates and metals content: leachates from dyed fabrics met strict requirements for the health safety, because their pH and the metal content did not exceed the permitted values. Textiles dyed with beetroot are an interesting, nice, ecological, wholesome and even for children appropriate way to assess waste from the food industry. The disadvantage, however, remains the low light fastness of dyed fabrics.

List of symbols

PA ... polyamide, WO ... wool, PES ... polyester, LD₅₀ ... the median lethal dose

References

1. Ninfali, P., Angelino, D.: Nutritional and functional potential of *Beta vulgaris* cicla and rubra. *Fitoterapia* 2013, 89, p. 188 – 199
2. Stintzing, F. C., Carle, R.: Functional properties of anthocyanins and betalains in plants, food, and in human nutrition. *Trends Food Sci. Tech.* 2004, 15 (1), p. 19 – 38
3. Vulić, J. J. Et al.: In vivo and in vitro antioxidant effects of beetroot pomace extracts. *J. Funct. Foods* 2014, 6, p. 168 – 175
4. Moßhammer, M. R., Stintzing, F. C., Carle, R.: Colour studies on fruit juice blends from *Opuntia* and *Ylocereus cacti* and betalain-containing model solutions derived therefrom. *Food Res. Int.* 2005, 38, p. 975 – 981
5. Kugler, F., Stintzing, F.C., Carle, R.: Identification of betalains from petioles of differently colored Swiss Chard (*Beta vulgaris* L. ssp. *cicla* [L.] Alef. Cv. bright lights) by high-performance liquid chromatography – electrospray ionization mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* 2004, 52, p. 2975 – 2981
6. Repo-Carrasco-Valencia, R., Hellström, J. K., Pihlava, J. M., Mattila, P. H.: Flavonoids and other phenolic compounds in Andean indigenous grains: quinoa (*Chenopodium quinoa*), kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*) and kiwicha (*Amaranthus caudatus*). *Food Chem.* 2010, 120 (1), p. 128 – 133
7. Guesmi, A., Ladhari, N., Hamadi B., Sakli, F.: Dyeing properties and colour fastness of wool dyed with indicaxanthin natural dye. *Ind. Crop Prod.* 2012, 37, p. 493 – 499
8. Ali, N. F., El-Mohamedy, R. S. R.: Eco-friendly and protective natural dye from red prickly pear (*Opuntia Lasiantha* Pfeiffer) plant. *J. Saudi Chem. Soc.* 2011, 15, p. 257 – 261
9. Gandía-Herrero, F., García-Carmona, F.: Biosynthesis of betalains: yellow and violet plant pigments. *Trends Plant Sci.* 2013, 18 (6), p. 334 – 343
10. <<http://www.food-info.net/uk/colour/beetroot.htm>>, retrieved April 19, 2015
11. <<http://www.thearubigin.blogspot.com>>, retrieved April 19, 2015
12. Delgado-Vargas, F., Jiménez, A. R., Paredes-López, O.: Natural Pigments: Carotenoids, Anthocyanins, and Betalains – Characteristics, Biosynthesis, Processing, and Stability. *Crit. Rev. Food Sci.* 2000, 40 (3), p. 173 – 289
13. Guesmi, A., Ladhari, N., Hamadi B., Sakli, F.: Dyeing properties and colour fastness of wool dyed with indicaxanthin natural dye. *Ind. Crop Prod.* 2012, 37, p. 493 – 499
14. <<http://www.clearsynth.com/docs/MSD-CS-AC-56462.pdf>>, retrieved April 10, 2014
15. EN ISO 105-B02:2013. Textiles – Tests for colour fastness – Part B02: Colour fastness to artificial light: Xenon arc fading lamp test
16. Decree of the Ministry of Health of the Czech Republic No. 84/2001 Coll. as amended, and health requirements for toys and products for children aged up to 3 years
<<http://portal.gov.cz/app/zakony/zakon.jsp?page=0&nr=84-2F2001&rpp=15#seznam>>, retrieved April 19, 2015
17. Simon, P., Drdak, M., Altamirano, R. C.: Influence of water activity on the stability of betanin in various water/alcohol model systems. *Food Chem.* 1993, 46, p. 155-158
18. Guesmi, A., Ladhari, N., Ben Hamadi, N., Msaddek, M. M., Sakli, F.: First application of chlorophyll-a as biomordant: sonicator dyeing of pool with betanin dye. *J. Clean. Prod.* 2013, 39, p. 97 – 104
18. EN ISO 105 – a01 (80 0120) – Textiles – Tests for colour fastness – Part A01: General principles of testing

Barvení vlněné a polyamidové tkaniny řepným odpadem z konzervárny.

Hana KŘÍŽOVÁ, Jakub WIENER

Fakulta textilní, Technická univerzita v Liberci, Studentská 2, 461 17 Liberec

Souhrn

Tato práce se zabývá využitím barevného odpadu, který vzniká v konzervárnách při zpracování červené řepy, k barvení textilií. Byly zkoumány podmínky optimální extrakce barviv z řepy (betalainů). Mořená i nemořená vlněná a polyamidová tkanina byly barveny tímto extraktem v různě kyselém prostředí.

Bylo zjištěno, že žluté betaxanthiny a červené betacyaniny vykazují odlišnou afinitu k těmto textilním materiálům, což se projevilo také zcela odlišným vybarvením obou tkanin, které je diskutováno. Tohoto efektu lze využít např. k melírování směsové tkaniny nebo k barevnému vzorování dvousložkové pleteniny.

U obarvených tkanin byla také testována světlostálost, stálost v praní a zdravotní nezávadnost (pH a obsah kovů ve výluzích z tkanin) ve smyslu vyhlášky č. 84/2001 Sb., týkající se požadavků na výrobky pro děti.

Klíčová slova: červená řepa, betalainy, betacyaniny, betaxanthiny, barvení, vlna, polyamid, kamenec.

Pyrolýza odpadných plastov zo starých vozidiel

**Elena HÁJEKOVÁ^a, Boris JAMBOR^a, Tomáš ONDROVIČ^a,
Marcela HADVINOVÁ^a, Roman FEKETE^b**

^{a)} *Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava,*

e-mail: elena.hajekova@stuba.sk, boris.jambor@stuba.sk, t.ondrovic@gmail.com, marcela.hadvinova@stuba.sk,

^{b)} *Strojnícka fakulta STU v Bratislave, Námeste slobody 17, 811 06 Bratislava, e-mail: roman.fekete@stuba.sk*

Súhrn

V práci sú prezentované výsledky zo štúdia prípravy zložiek automobilových benzínov a motorových náft pyrolýzou odpadných plastov zo starých vozidiel. V laboratórnom reaktore sa pyrolyzovali podrvené automobilové diely vyrobené z polyalkénov – polypropylénu a vysokohustotného polyetylénu (palubné dosky, vnútorné obloženia áut, nárazníky) pri 400 až 450 °C. Bilancovalo sa množstvo vzniknutých plyných, kvapalných a tuhých produktov. Kvapalný depolymerizát sa rozdestiloval na frakciu v destilačnom rozmedzí benzínu a frakciu v destilačnom rozmedzí motorovej nafty. Stanovilo sa zloženie plyných produktov a vybrané vlastnosti kvapalných pyrolýzných produktov na posúdenie možnosti ich využitia ako zložky motorových palív.

Kľúčové slová: pyrolýza, staré vozidlá, plasty, odpadné polyalkény

Úvod

Plastové komponenty, pôvodne plniace dekoratívnu funkciu, sa stali dôležitým konštrukčným materiálom v automobilovom priemysle. Medzi dôvody využívania plastov v automobilovom priemysle patrí ich nízka cena, nižšia hmotnosť, beznáterový farebný povrch s rôznym stupňom lesku, pevnosť konštrukčných kompozitov, tvrdosť a odolnosť voči nízkym teplotám, recyklovateľnosť. Medzi typické exteriérové časti osobného automobilu vyrobené z plastov patria nárazníky, maska chladiča, predné svetlá a podobne. Medzi interiérové časti patria palubná doska, sedadlá, obloženie dverí a strechy a kufor. Priemerná hmotnosť plastov použitých v automobile postupne narastá. V roku 1980 predstavovala 88 kg na jedno auto, v roku 2000 115 kg a v roku 2010 hmotnosť plastov v jednom aute dosiahla až 130 kg. V jednom automobile môže byť použitých až 13 rôznych typov plastov, pričom len tri polyméry tvoria hlavnú časť až 66 % (polypropylén 33 %, polyuretány 17 % a polyvinylchlorid 16 %). Keďže každý z týchto materiálov má rozdielne chemické zloženie, líši sa aj ich vhodný spôsob recyklácie. Preto je potrebné plasty pri recyklácii dôsledne separovať a recyklovať spôsobom optimálnym pre každý typ plastu.

V roku 2012 dosiahla výroba osobných automobilov vo svete 63,1 miliónov, pričom v Európskej únii to bolo 14,6 miliónov vozidiel. Európska environmentálna agentúra pritom odhaduje, že ročne sa vyradí približne 14 miliónov vozidiel. So zvyšovaním počtu automobilov po dobe životnosti sa stáva recyklácia automobilových plastov jedným z hlavných svetových problémov dneška. Na výrobe a spotrebe osobných automobilov sa najviac podieľajú USA, Čína, Japonsko, Kórea a krajiny Európskej únie. Tieto krajiny sú si vedomé, že vyradené automobily nemožno ignorovať a je nutné zabezpečiť ich recykláciu. Legislatíva EÚ, ktorá prišla do platnosti 1.1.2015 ukladá za cieľ zvýšenie recyklovateľnosti automobilových častí po skončení doby životnosti až na 95 % hmotnosti vozidla.

Označenie plastových automobilových dielov už pri výrobe uľahčuje ich identifikáciu a zjednodušuje triedenie a recykláciu plastov. Existujú normy určujúce najdôležitejšie informácie, ktorými musia výrobcovia označiť plastové časti. Informácie majú obsahovať okrem typu plastu aj použitý nebezpečný materiál, napríklad spomaľovače horenia. Smernica EÚ rozširujúca zodpovednosť producentov

požaduje, aby všetky automobilky prijali nevyhnutné opatrenia a umožnili identifikáciu sub-komponentov v automobile pre ich opätovné využitie, obnovu a recykláciu.

Recyklácia odpadných plastov

V súčasnosti existujú tri hlavné alternatívy nakladania s plastovým odpadom popri skládkovaní. Je to materiálová recyklácia roztavením a regranuláciou použitých plastov, získavanie energie spaľovaním a surovinová recyklácia. Zbavovanie sa odpadu na skládkach začína byť nežiaduce kvôli nátlakom legislatívy (uskladňovaný odpad musí byť zredukovaný o 35 % v období rokov 1995 až 2020), zvyšujúcim sa cenám a nízkej biodegradovateľnosti bežne používaných polymérov.

Produkcia energie spaľovaním odpadných plastov v spaľovniach je veľmi často predmetom diskusií. Pri spaľovaní sa deštruuje organický podiel plastov na oxid uhličitý a vodu, čím sa cenný organický materiál úplne stráca. Odpad z plastov navyše zahŕňa v sebe množstvo energie potrebnej na ich výrobu, ktorá sa pri ich spálení získa len čiastočne. Nevyhnutné je proces spaľovania viesť tak, aby nevznikali škodlivé dioxíny, deriváty furánu a ťažké kovy v spalínach, ktoré by zaťažovali životné prostredie. Preto by sa mala uprednostniť materiálová recyklácia alebo surovinová recyklácia, pri ktorej sa odpadné plasty spracujú na chemickú surovinu.

Surovinová recyklácia je potenciálne najzaujímavejším prístupom, pretože je zameraná na premenu plastového odpadu na hodnotné chemické suroviny alebo automobilové palivá. Mnohí výskumníci sa zaoberajú možnosťou premeny odpadných plastov na kvapalné palivá termickým rozkladom bez alebo v prítomnosti katalyzátorov. Ich cieľom je výroba uhľovodíkov s podobnými vlastnosťami ako majú rafinérské prúdy (napr. benzín, petrolej, plynový olej). Z tohto pohľadu sa podmienky pre tepelný rozklad volia také, aby vznikalo čo najviac kvapalných podielov.

Pyrolýza odpadných plastov je jednou z perspektívnych metód surovinovej recyklácie. Pri pyrolýze sa využíva termický rozklad dlhých uhlíkových reťazcov polyméru na menšie molekuly – kvapalný depolymerizát, plyny, príp. tuhý zvyšok, bez prítomnosti kyslíka. Procesy sa uskutočňujú pri teplotách 400 až 700 °C v závislosti od typu plastu a produktov, ktoré chceme získať. Sú postavené viaceré fungujúce technológie prípravy kvapalných palív z plastov. Kľúčovým pre posúdenie priemyselného využitia daného recyklačného postupu sú vlastnosti získaných koncových produktov.

Na recykláciu termickým rozkladom sa používajú viaceré typy polymérov (polyetylén PE, polypropylén PP, polystyrén PS, polyvinylchlorid PVC, polyetyléntereftalát PET, polyuretány PUR) s rôznou štruktúrou a vlastnosťami, ale polyalkény sú na prípravu frakcií podobných kvapalným automobilovým palivám z ropy najvhodnejšie. Polyalkény (LDPE, HDPE, PP) sú významné typy termoplastov s rôznym uplatnením ako napr. elektrické komponenty, potrubia, domáce potreby, obaly, nádoby, tašky, hračky a významnú skupinu tvoria časti automobilov. V roku 2013 bolo na území Slovenskej republiky vyradených z evidencie 35 455 osobných motorových vozidiel. Pri hrubom odhade môžeme na Slovensku ročne počítať s polyalkénovou surovinou vyseparovanou zo starých vozidiel vhodnou na recykláciu pyrolýzou približne o hmotnosti 1300 ton.

Experimentálna časť

Experimenty sme uskutočnili s použitím polyalkénových plastov vyseparovaných na autovrakoviisku po demontáži zo starých vozidiel. V prípade polypropylénu sa jednalo o rôzne diely z interiéru vozidla – kusy obloženia a palubné dosky. Vysokohustotný polyetylén predstavovali nádržky na vodu do ostrekovača. Jednotlivé veľké plastové diely bolo potrebné nasekať na menšie kúsky s rozmermi približne 0,5 až 1,5 cm, aby sa s nimi dalo ľahko manipulovať pri dávkovaní do reaktora. Termický rozklad plastov sme uskutočnili v laboratórnom poloprietokovom nerezovom reaktore pri teplotách od 430 do 450 °C v inertnej atmosfére dusíka. Konštantný bol návažok suroviny 40 g a teplotný program ohrevu reaktora. Ochladením odchádzajúcich produktov časť z nich vykondenzovala za tvorby polotekutej frakcie (depolymerizátu), ktorá sa od plynných produktov oddelila v separátore. Na základe hmotnosti vzniknutého depolymerizátu a tuhého zvyšku v reaktore sme dopočítali hmotnosť uvoľnených plynných produktov, ktoré sme analyzovali pomocou plynovej chromatografie. Detailný popis laboratórneho reaktora a podmienok pri plynovochromatografických analýzach sme publikovali v práci².

Polotekutý depolymerizát sme rozdestilovali na dve frakcie. Prvá frakcia oddestilovaná za atmosferického tlaku v rozsahu destilačných teplôt od 49 °C do 180 °C približne zodpovedala destilačným rozmedzím frakcii benzínu. Zvyšok po oddestilovaní 1. frakcie sa podrobil destilácii za zníženého tlaku. Pracovali sme s vodnou výevou, kedy sme dosiahli znížený tlak okolo 12 mm Hg, čo predstavuje 1,6 kPa. Takto sme získali 2. kvapalnú frakciu, ktorá svojim destilačným rozmedzím (210 °C až 330 °C) približne zodpovedá destilačnému rozmedziu nafty. Pre takto pripravené dve kvapalné frakcie, z dvoch rôznych polyalkénov, sme stanovili rôzne fyzikálnochemické vlastnosti, ktoré sú rozhodujúce pre posúdenie možnosti ich ďalšieho využitia ako palív, alebo chemických surovín.

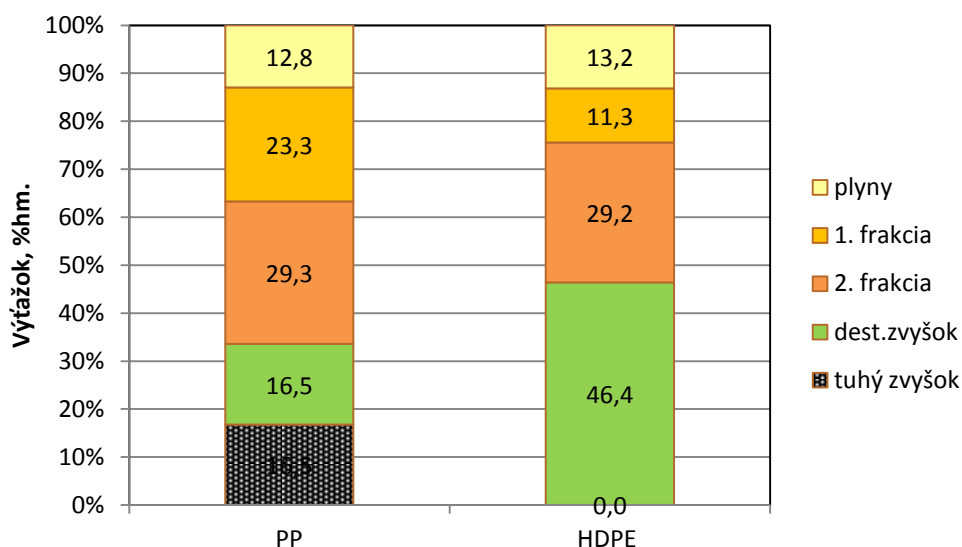
Výsledky a diskusia

Za použitia rovnakých reakčných podmienok pri rozklade odpadných plastových dielov vyrobených z polypropylénu (PP) a vysokohusotného polyetylénu (HDPE), krakovaním polypropylénu vznikalo sumárne viac prchavých podielov (plyny, 1. a 2. frakcia), spolu 67 % hm., v porovnaní s polyetylénom (obr. 1), spolu 53,7 % hm. Vyplýva to z nižšej aktivačnej energie štiepenia hlavného uhlíkovodíkového reťazca v polypropyléne v porovnaní s polyetylénom. Výťažok prchavých podielov bol u PP väčší napriek tomu, že pri rozklade PP v porovnaní s HDPE zostával v reaktore jemný sivočierny prášok plniva pridaného do polyméru (16,5 % hm.) (tabuľka 1). Naopak, HDPE sa termicky rozložil bez tuhého zvyšku v reaktore.

Tabuľka 1: Materiálová bilancia krakovania odpadných polymérov zo starých vozidiel pri 430 až 450°C

Polymér	Výtťažok, % hm.		
	Plyny	Kvapalný depolymerizát	Tuhý zvyšok
PP	13	71	16
HDPE	13	87	0

Uhlíkový reťazec polypropylénu obsahuje terciárne atómy uhlíka, ktoré sú náchylnejšie na termickú degradáciu, v dôsledku čoho sa PP rozkladal ľahšie v porovnaní s HDPE. Aj viskozita depolymerizátu z PP bola menšia v porovnaní s depolymerizátom z HDPE, ktorý bol pri laboratórnej teplote polotuhý. Po destiláciách zostalo v prípade PP menej destilačného zvyšku (vzhľad ťažkého oleja), ako pri HDPE (tabuľka 2, obrázok 1).



Obrázok 1: Výťažky plynu, kvapalných frakcií, destilačného zvyšku a tuhého zvyšku v reaktore po krakovaní

Tabuľka 2: Bilancia destilácií kvapalného depolymerizátu za atmosférického a zníženého tlaku

Polymér	Výtťažok, % hm.			
	1. frakcia	2. frakcia	Dest. zvyšok	Straty
PP	33	41	23	2
HDPE	13	34	53	0

K rovnakým pozorovaniám dospeli Miskolczi so spolupracovníkmi¹. Sledovali pyrolýzu odpadného vysokohustotného polyetylénu a polypropylénu bez a v prítomnosti katalyzátora ZSM-5 pri teplote 520 °C. Produkty rozdelili destilačne na plyny, ľahký olej a ťažký olej. Za použitia katalyzátora pozorovali väčšiu tvorbu plynov a ľahkého oleja v porovnaní s termickým rozkladom bez katalyzátora, kedy vznikalo krakovaním HDPE 5,1 % plynov, 18,2 % ľahkého oleja a 17,9 % ťažkého oleja. Krakovaním polypropylénového odpadu vznikalo viac prchavých podielov v porovnaní s HDPE.

Z nášho predchádzajúceho výskumu, ako aj z prác mnohých ďalších výskumníkov, je zrejmé, že produkty krakovania odpadných polyalkénov majú alkanicko-alkenický charakter s malým podielom arómatov. V prípade krakovania PP vznikajú predovšetkým nasýtené a nenasýtené rozvetvené uhľovodíky. V produktoch krakovania HDPE sú obsiahnuté najmä lineárne nasýtené uhľovodíky a lineárne 1-alkény (tabuľka 3). Porovnanie hustôt jednotlivých destilátov a viskozít s normovanými hodnotami je uvedené v tabuľke 4. Destilačné krivky (obrázky 2 a 3) znázorňujú dobrú zhodu destilačného rozsahu medzi pripravenými frakciami z PP a komerčnými motorovými palivami.

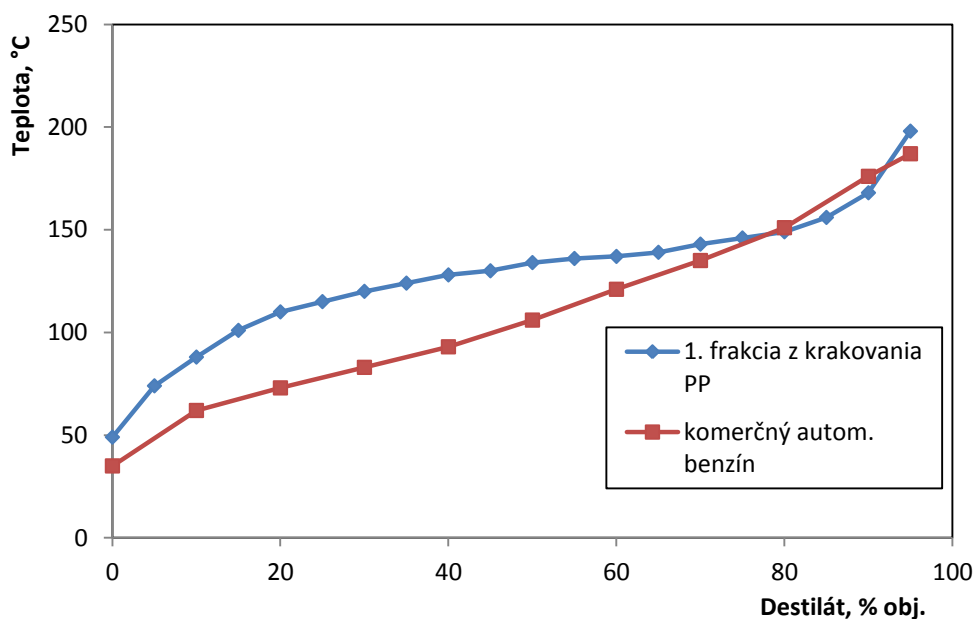
Tabuľka 3: Zloženie plynných produktov (% hm.) pyrolýzy plastov

Zložka/polymér	Zloženie, % hm.	
	HDPE	PP
Metán	3,5	3,4
Etán	10,2	9,2
Etylén	6,4	1,0
Propán	16,1	4,9
Propén	20,8	42,6
Metylpropán	0,1	0,5
Bután	11,1	2,0
2-Butény	1,8	0,2
1-Butén	10,6	0,6
Metylpropén	1,2	17,0
Pentán	5,0	16,3
1,3-Butadién	1,9	0,1
2-Pentén	0,2	st.
1,3-Pentadién	0,6	0,2
2-Metylbutény	0,4	0,2
1-Pentén	6,8	0,3
Izoprén	0,2	st.
1-Hexén	2,6	0,6
Benzén	st.	st.
Toluén	st.	0,1
C3-C4 neidentif.	2,6	0,2
C5+ neidentif.	2,7	1,2
CO ₂	4,6	0,5
CO	0,5	0,1

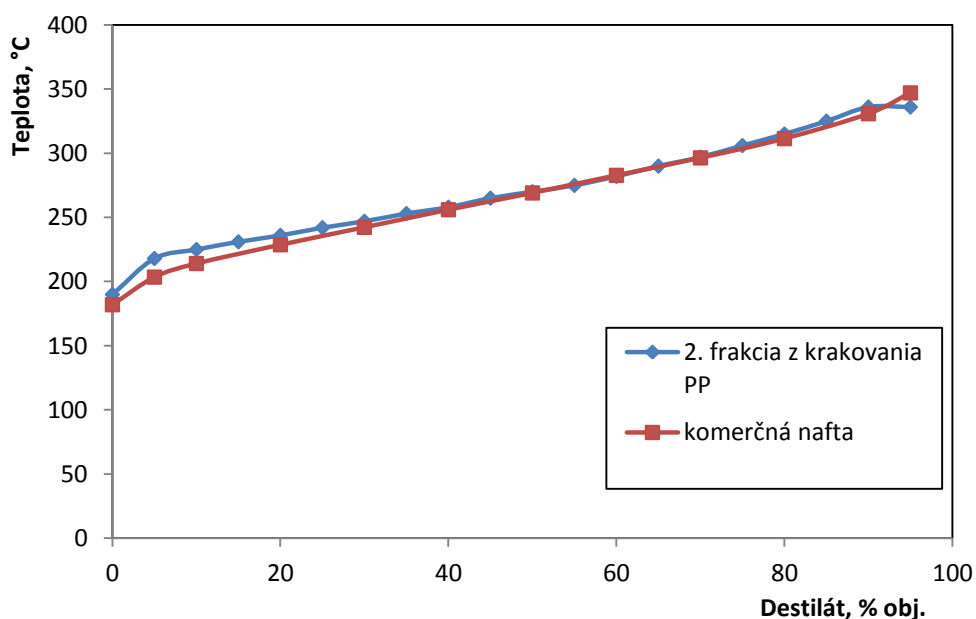
st. – stopy

Tabuľka 4: Porovnanie hustoty a viskozity frakcií z odpadných polyalkénov s normovanými hodnotami pre automobilové palivá

Polymér	Hustota pri 15 °C, kg/m ³				Viskozita pri 40 °C, mm ² /s	
	1. frakcia	STN EN 228	2. frakcia	STN EN 228	2. frakcia	STN EN 228
PP	735	720 – 775	794	820 – 845	2,8	2,00 – 4,50
HDPE	744		801		2,3	



Obrázok 2 Porovnanie destilačných kriviek pre 1. frakciu získanú rozdestilovaním depolymerizátu z PP a komerčného automobilového benzínu



Obrázok 3 Porovnanie destilačných kriviek pre 2. frakciu získanú rozdestilovaním depolymerizátu z PP a komerčnej motorovej nafty

Prvé frakcie získané rozdestilovaním depolymerizátov z oboch odpadných plastov môžu byť vhodné ako prídavok do benzínov. V súčasnosti platná norma pre motorové palivá STN EN 228 pripúšťa maximálny obsah alkénov v benzínoch do 18 % obj. Pre využitie druhých frakcií ako prídavkov do náft je nutná ich ďalšia hydrogenácia na odstránenie nenasýtených uhľovodíkov a zlepšenie oxidačnej stability.

Vzhľadom na to, že plasty sme vyseparovali ako celé kusy, na ktorých bolo označenie s typom plastu, predpokladáme, že nemohlo prísť ku ich kontaminácii polyvinylchloridom (PVC). Zvyškový chlór v depolymerizátoch by negatívne ovplyvnil vlastnosti uhľovodíkových frakcií, ktoré by nebolo ďalej možné využiť ako súčasť automobilových palív. Potrebné je preto ešte stanoviť obsah nečistôt (najmä chlóru) na získane celkového obrazu o kvalite a vlastnostiach pripravenej uhľovodíkovej suroviny.

Záver

Výsledky nášho terajšieho aj predchádzajúceho výskumu potvrdzujú, že na prípravu uhľovodíkových frakcií podobných frakciám z ropy sú z odpadných plastov najvhodnejšie polyalkény [2]. Kvapalné produkty sa môžu použiť ako klasická rafinárska surovina. Môžu sa pridávať k surovine do strednotepelnej pyrolýzy s cieľom vyrábať znovu použiteľné alkény [2] alebo sa môžu použiť ako surovina pridávaná do prúdov pre katalytické krakovanie alebo hydrokrakovanie a vyrábať tak kvalitné zložky motorových palív. Takto sa môžu využiť existujúce rafinárske procesy na úpravu vlastností produktov krakovania odpadných polyalkénov, napríklad zmenšenie obsahu sírnych zlúčenín a nasýtenie alkénov.

Literatúra

1. Miskolczi N., Angyal A., Bartha L., Valkai I.: Fuel Process. Technol. 90, 1032 (2009).
2. Hájeková E., Bajus M.: J. Anal. Appl. Pyrolysis 74, 270 (2005).

Poznámka redakcie:

Tento príspevok zaznel na sympoziu Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství ODPADOVÉ FÓRUM 2015 (18. – 20. 3. 2015, Hustopeče) a redakční rada jej doporučila k uveřejnění ve WASTE FORUM.

Příští ročník symposia ODPADOVÉ FÓRUM 2016 se uskuteční 15. – 18. 3. 2016 opět v Hustopečích.

Pyrolysis of waste plastics from old vehicles

**Elena HÁJEKOVÁ^a, Boris JAMBOR^a, Tomáš ONDROVIČ^a, Marcela HADVINOVÁ^a,
Roman FEKETE^b**

^a*Faculty of Chemical and Food Technology of Slovak University of Technology in Bratislava,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia,*

^b*Faculty of Mechanical Engineering of Slovak University of Technology in Bratislava, Námeste
slobody 17, 811 06 Bratislava, Slovakia,*

e-mail: elena.hajekova@stuba.sk, boris.jambor@stuba.sk, t.ondrovic@gmail.com,

marcela.hadvinova@stuba.sk, roman.fekete@stuba.sk

Summary

The paper presents the first results obtained during the preparation of automotive fuel components through pyrolysis of waste plastics from old vehicles. Crushed automotive parts made of polyolefins – polypropylene and high density polyethylene (dashboards, interior linings of cars, bumpers) were pyrolyzed at 400-450 ° C in a laboratory reactor. Material balance of gaseous, liquid and solid products was determined. The liquid products from depolymerization were distilled into a fraction corresponding with its boiling range to gasoline and a fraction in the boiling range of diesel fuel. The detailed composition of gaseous products was set together with selected properties of liquid pyrolysis products to assess their applicability as motor fuel.

Key words: *pyrolysis, old vehicles, plastics, waste polyalkenes*

Technologie recyklace odpadních nemrznoucích směsí

Jan KINČL ^a, Tomáš KOTALA ^a, Maxim KRYŽANOVSKÝ ^b

^a MemBrain, s. r. o., Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem,
tel: +420 725 079 270, e-mail: jan.kincl@membrain.cz

^b MEGA a. s., Drahobejlova 1452/54, 190 00 Praha 9 Vysočany

Souhrn

Odpadní nemrznoucí směsi pocházející z chladicích okruhů automobilů či z otopných systémů budov mohou být vyčištěny a znovu použity pomocí navrhované technologie. Z odpadních směsí jsou technologií elektrodialýzy s vhodnou chemickou a mechanickou předúpravou odstraněna všechna aditiva (antikoroze, pufrací), mechanické nečistoty (nerozpuštěné látky, oleje) i degradační produkty (organické kyseliny, těžké kovy). Recyklovaný čistý roztok glykolu lze použít jako hlavní surovinu při výrobě nových nemrznoucích směsí do chladicích okruhů automobilů či do otopných systémů budov pouhým ředěním glykolu na požadovanou koncentraci a přidáním antikoroze a pufracích aditiv. Recyklace glykolů namísto jejich vypouštění či likvidace má kladný ekologický dopad, i ekonomicky je recyklace výhodnější než výroba nemrznoucích směsí pouze z nových surovin.

Klíčová slova: glykol, nemrznoucí kapalina, recyklace, elektrodialýza, membrána, separace

Úvod

Větší množství odpadních nemrznoucích směsí vzniká při vypouštění chladicího okruhu spalovacího motoru (aut, autobusů, nákladních vozidel) a při vypouštění větších otopných systémů budov. Legislativa České republiky označuje tyto odpady za nebezpečné a stanovuje povinnost jejich ekologické likvidace spalováním. To probíhá ve specializovaných místech při zaplacení nemalého likvidačního poplatku. Vykazovaná množství roztoků likvidátory tvoří méně než desetinu reálného množství odpadů, které lze odhadnout jak z množství vozidel, otopných systémů a životnosti roztoků v těchto systémech, tak i ze spotřeby nemrznoucích kapalin v ČR. Reálně tak odpadní nemrznoucí směsi končí hlavně v kanalizační síti a jsou zpracovávány na městských ČOV, což představuje nulové ekonomické využití cenných složek, obzvláště pak v podmínkách ČR se slabou surovinovou základnou a značnou závislostí na dovozu organických látek.

Ekonomika a ekologie nejsou jediné důvody pro recyklaci. Směrnice¹ 2000/53/ES v článku 6, odstavci 2b přikazuje členským státům „nejpozději dne 1. ledna 2015 bude pro všechna vozidla s ukončenou životností míra opětného použití a využití zvýšena na nejméně 95 % průměrné hmotnosti vozidla a rok. Ve stejné lhůtě bude míra opětného použití a recyklace zvýšena na nejméně 85 % průměrné hmotnosti vozidla a rok.“. Vzhledem k vysokým požadavkům na recyklaci začínají hrát roli už i tak malé položky jako je 5 až 10 kg chladicí náplně z každého vozu.

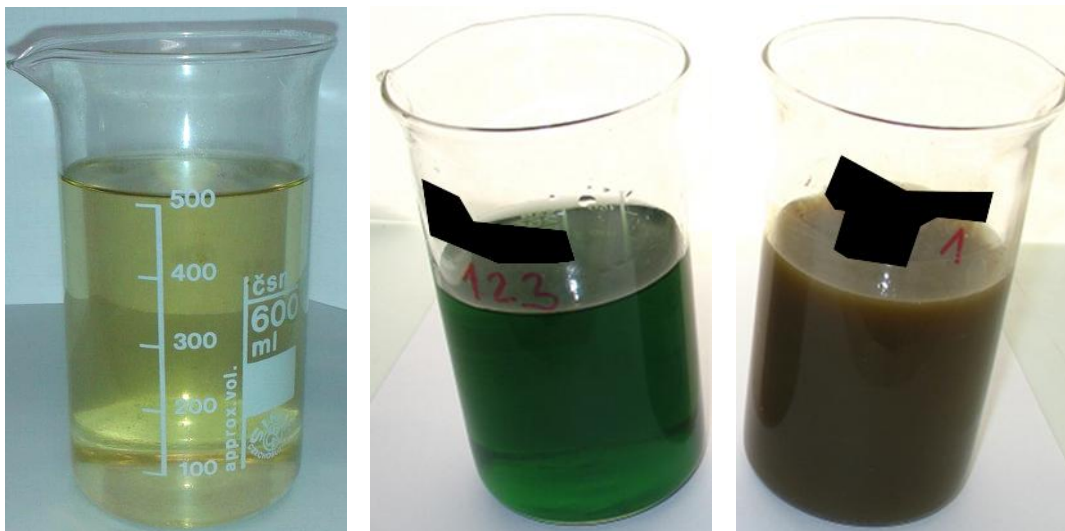
Přínosem pro zpracovatele je i možnost označení produktu za Ekologicky šetrný výrobek², který působí pozitivně na spotřebitele a zvyšuje dobré jméno zpracovatelské firmy.

Navržená technologie je schopna recyklovat odpadní nemrznoucí směsi (typický vzhled suroviny zobrazen na obrázku 1) a vyrobit z nich čistý produkt, směs čistého glykolu a vody, kterou lze znovu použít pro výrobu nemrznoucích směsí. Technologie se skládá z

- hrubé filtrace na odstranění velkých částic (špony, matice a další pevné kusy zavlečené do odpadu při jeho nepečlivém shromažďování),
- usazování pro odstranění kalů a olejů (opět hlavně pro nečistoty zavlečené do odpadu při jeho shromažďování),

- koagulace pro odstranění koloidních částic (hlavně železa a dalších kovů),
- adsorpce na aktivním uhlí pro odstranění zbytků nepolárních organických látek,
- dvoustupňová filtrace na odstranění uhelného prachu i všech zbylých nečistot,
- elektrodialýza na odstranění rozpuštěných iontů (anorganických i organických aditiv, tvrdosti a dalších iontů).

Na výrobu ekologické produktu tvořeného z hlavní části vyčištěným recyklovaným roztokem stačí doplnit koncentrovaný glykol (etylenglykol, propylenglykol nebo glycerol) a obvyklá aditiva (antikorozní, pufrační). Tím je pro výrobce nemrznoucích směsí výrazně snížena spotřeba koncentrovaných glykolů, likvidační poplatek je využit na recyklaci a zároveň jsou snížena rizika cenových výkyvů trhu. Zároveň je snížena výpust do kanalizace o zmíněné látky a tím je snížena ekologická zátěž.



Obrázek 1: Příklad vzhledu odpadních nemrznoucích směsí z otopného systému (vlevo), automobilů (uprostřed) a autobusů (vpravo)

Experimentální část

Prvotní návrh technologie byl upřesňován laboratorními testy na jednotce elektrodialýzy P EDR-Z/10-0.8 (výrobce MemBrain s.r.o.) s aktivní membránovou plochou $0,1344 \text{ m}^2$, ke které byla hledána vhodná předúprava. Laboratorně bylo testováno 10 surovin. Testy byly prováděny s jednotkami až desítkami litrů surovin. Laboratorními testy byl upřesněn sled procesů předúpravy (viz rozdělení v úvodu), vybrány chemikálie (typy a dávky koagulantů, typy a dávky aktivního uhlí), suroviny byly rozděleny do kategorií podle podobného chování vůči technologii a bylo naplánováno ověření v pilotní velikosti.

Ověření v pilotní velikosti proběhlo na třech typech surovin: odpadní nemrznoucí směsí z otopného systému, odpadní nemrznoucí směsí z motorů automobilů a odpadní nemrznoucí směsí z motorů autobusů. V každém testu byla zpracována 1 tuna roztoku a testy probíhaly na pilotním zařízení elektrodialýzy P1 EDR-Y/25-0.8 (výrobce MemBrain s.r.o., na obrázku 2) s aktivní membránovou plochou $2,04 \text{ m}^2$ a s vhodnou předúpravou, aby bylo získáno dostatek kvalitních dat pro zvětšení procesu do provozní velikosti a kvalitních vzorků produktů pro chemické analýzy a testy výroby nových nemrznoucích směsí u zákazníka.



Obrázek 2: Jednotka P1 EDR-Y/25-0.8

Výsledky a diskuse

V případě zpracování odpadní nemrznoucí směsí z otopných systémů se neukázala potřeba rozsáhlé předúpravy. Roztok lze pustit rovnou na elektrodialýzu opatřenou pouze pojistnou filtrací proti zanášení náhodnými nečistotami (prach apod.). Tím jsou odpady z technologie omezeny na minimální obměnu pojistných filtračních vložek a výtěžek glykolů se pohybuje nad 96 %. Zároveň zde lze předpokládat relativně vysokou životnost iontovýměnných membrán elektrodialýzy (odhad 4 roky). Návrhovatelnost technologie vychází nižší než 2 roky pro většinu předpokládaných kapacit.

Pro případy zpracování odpadních nemrznoucích směsí z automobilů a z autobusů je kvůli obsahům olejů, nerozpuštěných látek, kovových koloidů a dalších nečistot třeba použít předúpravu popsanou v úvodu. Použitím těchto 5 kroků předúpravy se zvyšuje cena technologie asi o 1/3. Zvyšují se i provozní náklady o chemikálie a likvidaci vzniklých kalů. Množství kalů se pohybuje dle stupně znečištění suroviny mezi 10 a 15 %. Kaly je plánováno likvidovat ve spalovnách stejně jako původní odpadní nemrznoucí směsí, tedy i za stejnou cenu. Výtěžek glykolů je tak snížen na 85 – 90 %. Vzhledem k vyššímu znečištění lze očekávat i nižší životnost membrán (odhad 2 roky). I tak byla návratnost opět stanovena nižší než 2 roky díky vyšším obsahům glykolů ve vstupní surovině oproti odpadním nemrznoucím směsím z otopných systémů.

Teplota má velký vliv na kapacitu technologie. V některých uzlech (koagulace, elektrodialýza) hraje zásadní roli, a proto byly stanoveny limity teploty u vstupního roztoku na 25 ± 5 °C. Taktéž složení vstupní směsi bylo na základě testů omezeno limitní koncentrací chloridů 500 mg/l a rozsahem pH suroviny mezi 6 a 11. Všechny tyto limity byly s velkou rezervou splněny ve všech zpracovávaných surovinách, proto lze říci, že technologie by měla být schopná zpracovat všechny odpadní nemrznoucí směsí z motorů aut a z otopných systémů produkované v EU.

Produkt technologie splňuje parametry normy³ ASTM D6471-10 v maximální koncentraci chloridů, síranů a rozpuštěných anorganických solí. Ostatní parametry normy (hustota, bod tuhnutí, bod varu, korozní vliv na povrch chladiče, zásaditost) jsou pak splněny po doplnění produktu čistým glykolem a přidávkem standardních aditiv. Kvalita produktu byla ověřena také zákazníkem. Byly provedeny tři testy pokusné výroby nových nemrznoucích směsí. Produkty splňovaly všechna standardně kontrolovaná kritéria zákazníka na nemrznoucí směsí.



Obrázek 3: Příklad suroviny a produktu

Závěr

Laboratorními testy byla navržena a pilotními testy ověřena technologie na recyklaci odpadních nemrznoucích směsí z motorů automobilů a z otopných systémů založená na elektrodialýze a její chemické i mechanické předúpravě. Výtěžky glykolů obsažených v odpadních směsích se pohybují mezi 85 a 100 % dle stupně znečištění surovin. Vyčištěný produkt splňuje jedinou existující normu pro recyklované nemrznoucí směsí ASTM D6471-10 a kvalita produktu byla ověřena i pokusnou výrobou nemrznoucí směsí a jejími testy. Technologie neprodukuje kromě menšího množství filtračních vložek naplněných aktivním uhlím žádný nový typ odpadu, vzniklé kaly budou likvidovány stejným způsobem jako odpadní nemrznoucí směsí. Návrhovatelnost technologie vychází nižší než 2 roky. Recyklace má i ekologický rozměr, ušetřené glykoly netvoří zátěž pro kanalizační systém, potažmo životní prostředí a snižují množství odpadů zpracovávaných ve spalovnách. Ekonomické opodstatnění vyvinuté technologie tak má i pevný pozitivní ekologický dopad.

Poděkování

Výsledky byly získány v rámci č. CZ.1.05/2.1.00/03.0084 "Membránové inovační centrum" programu VaVpl Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy.

Literatura

1. Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/53/ES o vozidlech s ukončenou životností.
2. Ministerstvo životního prostředí: Ekologicky šetrné výrobky, <http://www.ekoznacka.cz/> (staženo 14. 4. 2014)
3. ASTM D6471 – 10: Standard Specification for Recycled Prediluted Aqueous Glycol Base Engine Coolant (50 Volume % Minimum) for Automobile and Light-Duty Service (2010)

Poznámka redakce:

Tento příspěvek zazněl na symposiu Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství ODPADOVÉ FÓRUM 2015 (18. – 20. 3. 2015, Hustopeče) a redakční rada jej doporučila k uveřejnění ve WASTE FORUM.

Příští ročník symposia ODPADOVÉ FÓRUM 2016 se uskuteční 15. – 18. 3. 2016 opět v Hustopečích.

Antifreeze recycling technology

Jan KINČL^a, Tomáš KOTALA^a, Maxim KRYŽANOVSKÝ^b

^a MemBrain s.r.o., Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem, +420 725 079 270, jan.kincl@membrain.cz,

^b MEGA a.s., Drahobejlova 1452/54, 190 00 Praha 9 Vysočany

Summary

Used antifreeze from cooling systems of combustion engines and from building heating systems can be cleaned and reused by proposed technology. All additives (anticorrosive, buffer) and all other impurities (suspended particles, oils) and degradation products (organic acids, heavy metals) are removed by combination of electrodialysis with proper chemical and mechanical pretreatment. Produced glycol based water solution can be used as the main raw material for production of engine antifreeze and HVAC (heat, ventilation, air-conditioning) heat transfer liquids just by addition of small amount of concentrated glycols and the same additives (anticorrosive, buffering) as for the standard production. Glycol reuse instead of their discharge have a positive impact both on economy and on ecology of antifreeze production.

Keywords: glycol, antifreeze, reuse, electrodialysis, membrane, separation

Materiálové využití strusky ze spaloven komunálního odpadu

**Michal ŠYC^a, Petra KAMENÍKOVÁ^a, Aneta KRAUSOVÁ^{a,b}, Tomáš BALOCH^c,
Boleslav ZACH^a, Michael POHOŘELÝ^{a,b}, Karel SVOBODA^a, Miroslav PUNČOCHÁŘ^a**

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

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

^cPražské služby, a. s., ZEVO Malešice, Průmyslová 615/32, 108 00 Praha 10.

Souhrn

Struska ze spalování komunálního odpadu obsahuje řadu využitelných materiálů, jako jsou železné (5 – 13 %) i neželezné kovy (2 – 5 %), kovy vzácných zemin, sklo a keramika (15 – 30 %) a minerály využitelné ve stavebnictví (50 – 70 %). Složení strusky odpovídá spalovanému odpadu, je tedy vysoce variabilní dle lokality spalovny a ročního období. Příspěvek sumarizuje vhodné postupy pro získání těchto složek a analýzu složení strusky ze ZEVO Malešice.

Klíčová slova: ZEVO, komunální odpad, struska, recyklace, neželezné kovy

1. Úvod

Energetické využití odpadů je jedním z klíčových směrů odpadového hospodářství. V EU je v provozu zhruba 400 zařízení pro energetické využití odpadů (ZEVO) s celkovou kapacitou cca 72 milionů tun ročně¹. Energetické využití odpadů je tedy spolu s recyklací jedním z klíčových směrů odpadového hospodářství, které zajišťuje využití odpadů. Stále ovšem v Evropě končí více jak 80 milionů tun odpadu bez využití na skládkách. Moderní trendy také ukazují, že zařízení EVO mohou kromě využití energetického obsahu odpadu participovat také na recyklaci některých cenných složek, zejména kovů, případně skla, a to konkrétně ze strusky, ve výjimečných případech i z popílku.

Struska z energetického využití komunálního odpadu má totiž vysoký potenciál jako sekundární zdroj pro recyklaci řady materiálů, jako jsou železné i neželezné kovy, kovy vzácných zemin, sklo, minerály využitelné ve stavebnictví apod. Složení strusky odpovídá spalovanému odpadu, je tedy vysoce variabilní v závislosti na lokalitě ZEVO (charakter osídlení, systém a efektivita separovaného sběru druhotných surovin) a na ročním období. Kromě toho hraje roli také použitá technologie ZEVO (typ roštu, způsob odvodu strusky), ta má ovšem vliv spíše na vlastnosti strusky, jakými jsou granulometrie či nedopal apod., než na obsah jednotlivých cenných složek.

Udávané složení strusky se pohybuje v rozmezí 5 – 13 % železných kovů, 2 – 5 % neželezných kovů, 15 – 40 % skla a keramiky, 1 – 5 % nespálené organiky a 50 – 70 % minerální frakce^{2–5}. Kromě celkového obsahu těchto složek je klíčový pro další zpracování i jejich recyklovatelný podíl, celková náročnost technologie zpracování strusky a odbyt recyklovaných komodit, včetně minerálního zbytku pro stavební průmysl. V současné době roste snaha strusku takto materiálově využít a je vyvíjena řada technologických konceptů pro její zpracování, včetně prvotních pokusů získávat vzácné kovy a kovy vzácných zemin ze strusky⁶.

Metody separace strusky

Pro úpravu strusky s cílem využití železných a neželezných kovů, případně dalších materiálů, se v současné době používají výhradně metody mechanické separace. Standardně je na každé spalovně instalován magnetický separátor, kterým jsou odstraněny větší kusy železného šrotu, obvykle přímo za odvodem strusky z kotle. V nejjednodušším uspořádání se jedná o magnet umístěný nad pásovým dopravníkem se struskou. Tímto způsobem je ovšem získán pouze malý podíl železných částic větších rozměrů.

Konvenční zpracování strusky pro materiálové využití

Účinnější separace kovů vyžaduje předúpravu strusky, kdy v prvním kroku je vhodné ponechat strusku po dobu alespoň několika dní v meziskladu, aby se snížil obsah vlhkosti. Dalším krokem je rozsítování na hrubou a jemnou frakci, přičemž hranice se nejčastěji pohybuje mezi 20 a 40 mm. Pro sítování je nutné použít zařízení odolná vůči zanesení jemnými lepivými částicemi, jako jsou hvězdicová síta, bubnové třídíče nebo různé typy vibračních sít. V některých technologiích následuje drcení hrubé frakce s cílem rozbít aglomerované částice a uvolnit obsažené kovy. Následně jsou z každé velikostní frakce vytrženy železné kovy magnetickým separátorem a neželezné kovy pomocí separátoru využívajícího vířivé proudy (ECS – eddy current separator). Tyto tradiční technologie jsou schopny získat kovy o velikosti částic nad 10 mm a jejich celková účinnost se pohybuje kolem 80 % pro železné kovy a 20 – 30 % pro neželezné kovy z jejich celkového obsahu ve strusce⁷. Zvýšení účinnosti a rozšíření separovatelné frakce až na cca 2 mm je možné dosáhnout pomocí předsušení strusky a zpracování po užších velikostních frakcích⁸.

Mokrá separace

Největší problém pro dosažení vyšší účinnosti při separaci kovů především z jemných frakcí představuje fakt, že struska je z kotle odváděna mokrou cestou přes vodní uzávěru, která slouží jednak jako bariéra mezi kotlem a okolním prostředím a dále k ochlazení odcházející strusky. Mokrý struska je ovšem komplikovaným materiálem pro další mechanickou úpravu, protože jemné částice popela zalepují technologická zařízení, především síta, a obalují částice kovů, které jsou pak těžko dostupné pro separátory. Jednou z navržených technologií pro řešení těchto problémů je mokrá separace, která byla jako pilotní jednotka instalována kolem roku 2005 na spalovně v Amsterdamu. V tomto systému po hrubé separaci klasickým způsobem následuje mokrá separace, kdy jednotlivé separační procesy probíhají ve vodním proudu. Řada technologických zařízení, jako je gravitační separátor, mokrá ECS, mokrá magnetický separátor, aj.⁵ byla vyvinuta pro účely instalace mokré separace na spalovně v Amsterdamu. Účinnost separace železných kovů navržené technologie byla 83 % a neželezných kovů 73 %⁹. Nevýhodou technologie je ovšem velká spotřeba procesní vody a s ní spojené ekonomické náklady.

Optimalizovaná suchá separace

Později byla také na spalovně v Amsterdamu vyvinuta ve spolupráci firmy Inashco a TU Delft jiná technologie založená na optimalizované suché separaci. Metoda nazvaná ADR (Advanced Dry Recovery) umožňuje separaci velmi jemných částic, na které je především vázána vlhkost, bez předchozího sušení strusky nebo přídavku vody. Hrubší frakce pak může být s vysokou účinností zpracována konvenční metodou, a to až po velikost částic 0,5 mm¹⁰. Účinnost separace železných i neželezných kovů dosahuje až 85 %⁷.

Separace využívající suchý odvod strusky

Se zvyšujícími se nároky na účinnost separace neželezných kovů a také s výhledem na možnou separaci drahých kovů, kovů vzácných zemin, případně i dalších prvků, se začaly vyvíjet technologie, které nahradily mokrá odvod strusky suchým systémem. Tyto systémy byly instalovány ve dvou spalovnách ve Švýcarsku. Ve spalovně KEZO v Hinwilu byla technologie vyvinuta pracovníky spalovny ve spolupráci s nadací ZAR¹¹, ve spalovně SATOM Monthey byl systém dodán firmou Martin¹².

Suchou strusku je možno bez větších potíží rozsítovat na požadované velikostní frakce a z jednotlivých frakcí separovat kovy za použití magnetických separátorů a vířivých proudů. Ve spalovně KEZO jsou takto zpracovávány frakce 0,2 – 0,7 mm, 0,7 – 5 mm a >5 mm, přičemž účinnost separace železných i neželezných kovů přesahuje 95 %. Získaná frakce neželezných kovů je dále dělena na separačních stolech na lehkou frakci (hliník) a těžkou frakci (měď, olovo, zinek, cín)¹³.

Separace skla

Na spalovně OLO v Bratislavě byla v roce 2011 instalována pilotní jednotka pro separaci nejen železných a neželezných kovů, ale i skla¹⁴. Pro separaci skla je nutná předúprava strusky, která zahrnuje její rozsítování a odstranění jemné frakce pod 7 mm, sušení ve fluidní sušárně, mechanické

čištění otěrem částic následované odstraněním prachu. Z takto upravené strusky jsou magneticky separovány železné kovy a pomocí ECS neželezné kovy. Sklo je poté tříděno separátorem založeným na optické detekci. Senzor detekuje částice skla, které jsou po vyhodnocení řídicím počítačem vyfukovány tlakovým vzduchem z proudu materiálu do příslušného zásobníku.

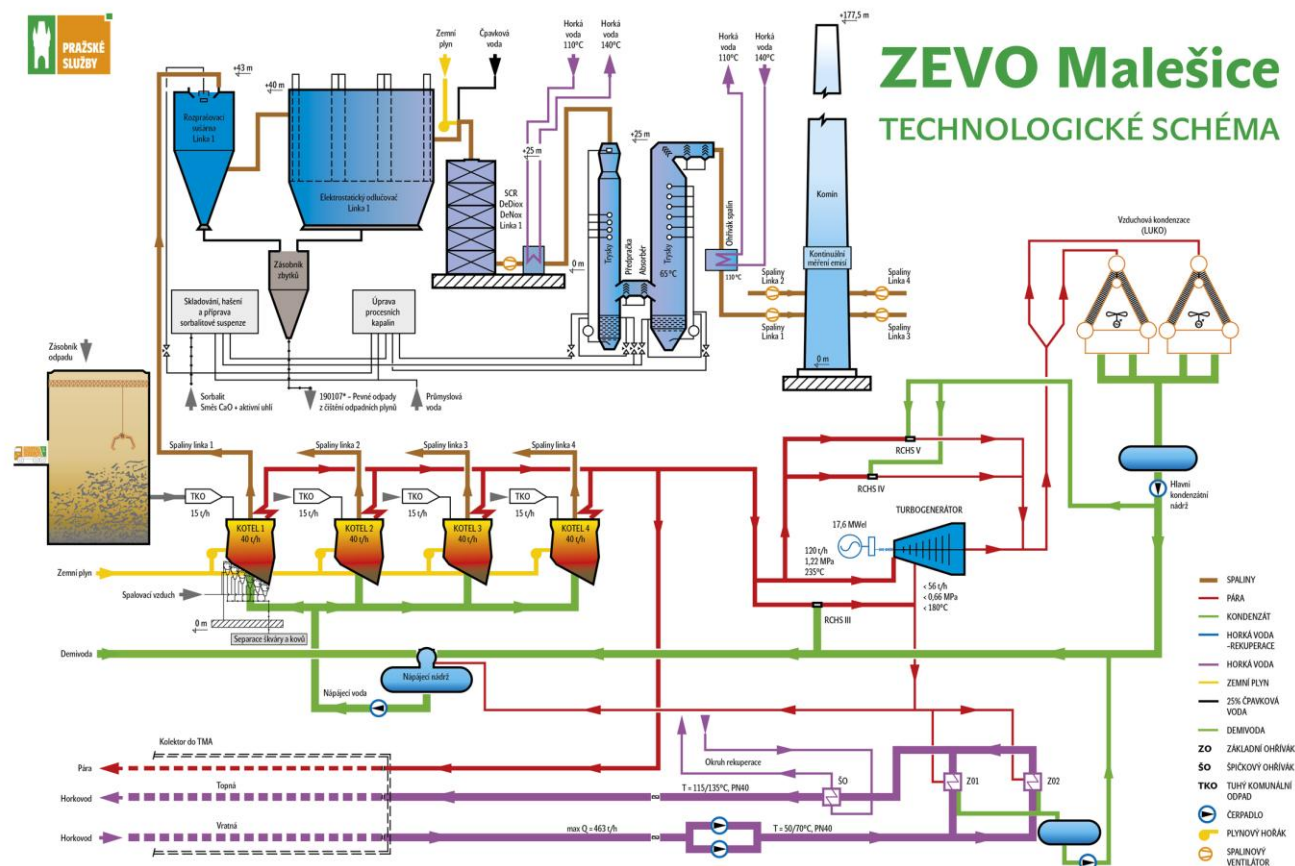
Separace kovů pomocí senzorů

Různé typy senzorů je možné využít také pro separaci kovů¹⁵. Elektromagnetický senzor je umístěn pod pásovým dopravníkem, na kterém musí být struska nasypána v tenké vrstvě. Řídicí jednotka vyhodnocuje polohu detekovaných částic a ty jsou vyfukovány tlakovým vzduchem z proudu materiálu, který padá z pásového dopravníku. Je možné využít i jiné typy senzorů, např. XRF pro rozlišení různých kovů nebo optický systém pro třídění materiálu podle barvy. Vzhledem k relativní složitosti tohoto způsobu separace, nutnosti značného výpočetního výkonu řídicí jednotky a nezanedbatelné spotřebě tlakového vzduchu je v současné době tato aplikace vhodná spíše pro zpracování materiálů s vyšší ekonomickou hodnotou, jako je např. separace elektroodpadů.

2. Experimentální část

Pro detailní analýzu byly v červnu a červenci 2014 odebrány 4 vzorky strusky ze ZEVO Malešice označené BAP1-4. Vzorky označené BAP1-3 jsou jednodenní vzorky, hmotnost každého odebraného vzorku byla v rozmezí 15 – 20 kg. Vzorek BAP4 je vzorek čtyřdenní, hmotnost vzorku byla 115 kg. Vzorky byly odebrány z bunkru strusky, tj. před magnetickou separací, velké kusy kovového šrotu nebyly úmyslně vzorkovány. Schéma ZEVO Malešice je uvedené na obrázku 1. Spalovna je pro zpracování strusky osazena magnetickou separací železného šrotu. Celková produkce strusky v roce 2014 byla 74 480 t, získáno bylo také 3 723 tun železného šrotu.

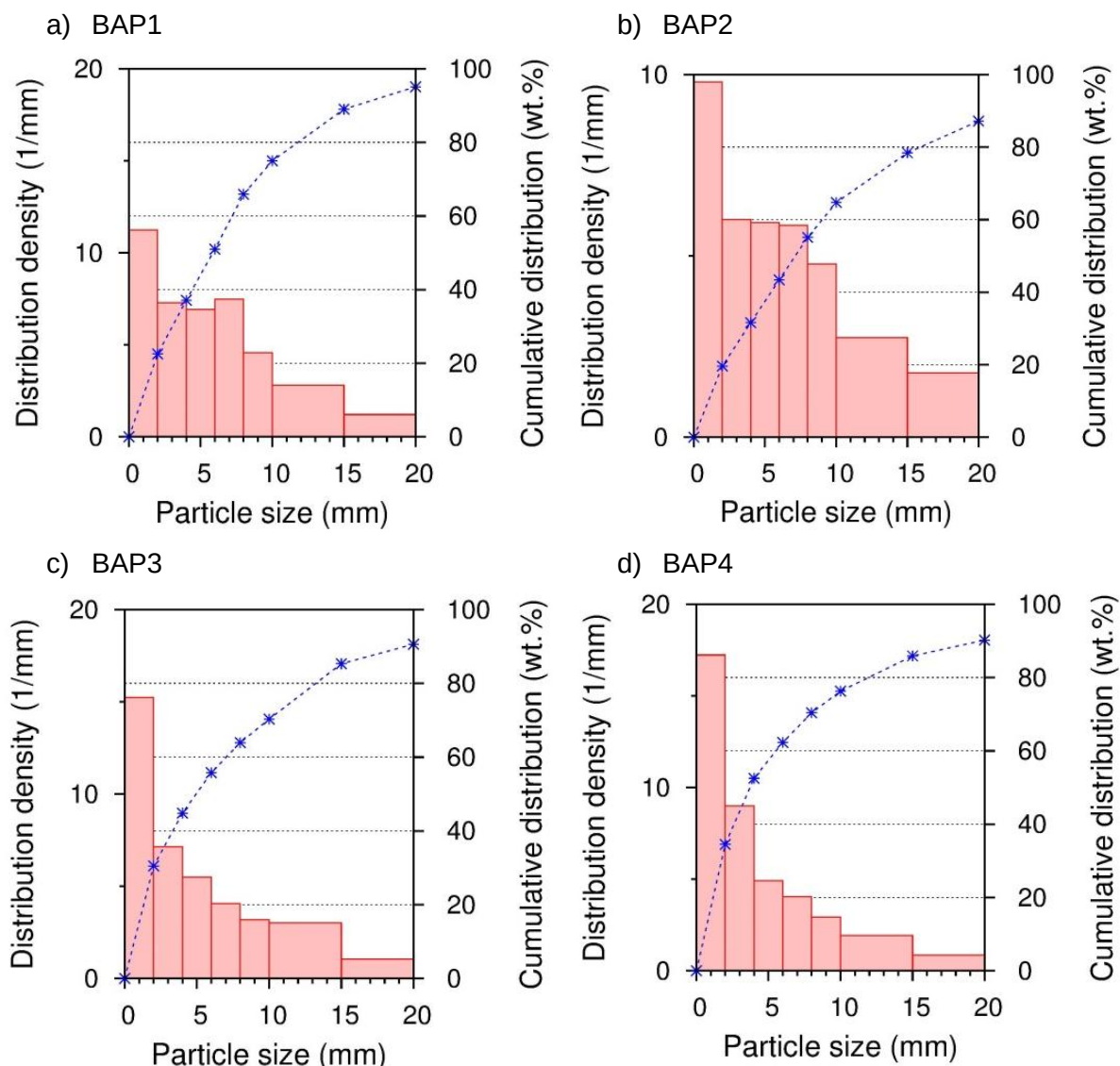
Vzorky strusky byly po odběru vysušeny ve volně sypané vrstvě o výšce do 5 cm při laboratorní teplotě po dobu 7 dnů. Suchá struska byla pro další analýzy rozsítována na 8 frakcí, a to: <2 mm, 2 – 4 mm, 4 – 6 mm, 6 – 8 mm, 8 – 10 mm, 10 – 15 mm, 15 – 20 mm a >20 mm. Každá velikostní frakce pak byla manuálně tříděná na: sklo, porcelán a keramiku, magnetickou frakci, nemagnetické kovy, nespálené zbytky a residuální frakci. Magnetická a residuální frakce byly dále zpracovány pro určení detailního složení, a to opakovaným mletím na kulovém mlýnu s manuální separací částic nad 0,5 mm. Částice nad 0,5 mm byly tříděny na železný šrot (zjevné železné kusy), neželezné kovy, magnetické částice a residuální frakci. Nedopal v tabulkách 4 a 5 je tvořen nespáleným organickým materiálem, tedy plasty, textiliemi, dřevem aj.



Obrázek 1. Schéma ZEVO Malešice

3. Výsledky

Jedním z rozhodujících faktorů pro materiálové využití strusky je vhodná granulometrie. Zjištěná distribuce velikosti částic je uvedena na obrázku 2. Z výsledků je zřejmá značná heterogenita vzorků, např. nejmenší frakce částic do 2 mm tvoří 20 – 35 % vzorku dle odběru. Materiálově využívány jsou nejčastěji částice nad 2 mm, jak je patrné z kapitoly 2, zpracování menších částic než 2 mm je také možné, ale není obvyklé. Pro reálné zpracování je také nutné zúžit počet zpracovávaných frakcí, nejčastěji je struska zpracovávána ve 3 – 5 velikostních frakcích. To vede k menší investiční náročnosti celé technologie, ale na druhou stranu i k nižší výtěžnosti recyklovaných materiálů. Studované vzorky byly rozsítovány na celkem 8 frakcí, hlavně z důvodu detailnější znalosti distribuce recyklovatelných materiálů mezi tyto frakce.



Obrázek 1a – d: Distribuce velikostí částic vzorků strusky BAP1-4

Výsledky manuálního rozboru frakcí nad 4 mm jsou uvedeny v tabulkách 1 až 4. U vzorku BAP4 jsou uvedeny i výsledky manuálního rozboru frakce 2 – 4 mm. Souhrnné složení analyzovaných vzorků je pak uvedeno v tabulce 5.

Z výsledků vyplývá vysoký podíl skla v rozmezí 30 – 40 % ve frakcích 6 – 20 mm. Zhruba 40 – 60 % skla tvoří skleněné střepy bez znečištění, které mohou být recyklovatelné. Zbytek skla tvoří skleněné aglomeráty, u kterých nelze zpětné získání očekávat, či skleněné střepy s napečenými částicemi popela, které by bylo nutné pro recyklaci mechanicky odstranit. Keramika pak tvoří významnou složku obou frakcí nad 15 mm, a to s podílem většinou nad 10 % v některých případech až 20 %. Výsledky také ukazují, že obsah magnetické frakce je velmi variabilní v závislosti na vzorku. Podobně se výrazně mění podíl magnetické frakce v jednotlivých velikostních frakcích částic, i když minimální podíl je ve většině případů ve frakci 8 – 10 mm. Železný šrot tvoří u částic pod 10 mm do 15 % z celkového podílu magnetické frakce. Zbytek magnetické frakce tvoří různorodá směs částic, pro kterou je z pohledu možného využití nutné provést detailní prvkovou analýzu. Výsledky této analýzy nejsou v současné době k dispozici. U frakcí nad 10 mm lze pozorovat nárůst podílu železného šrotu a také výraznější kolísání podílu, což je dáno zejména velikostí zpracovávaného vzorku. Zjištěný trend je ovšem jasný a ve frakcích nad 10 mm je podíl železného šrotu zjevně vyšší. Obsah neželezných kovů se ve většině studovaných frakcí pohybuje okolo 3 %. Dominantní složkou těchto kovů je hliník, zjištěny byly ovšem

i některé slitiny či měď. Detailnější kvalitativní rozbor bude proveden. Zbytková frakce popela a minerálů tvoří většinou mezi 30 a 50 %.

Podle očekávání z tabulek 1 až 4 vyplývá značná variabilita vzorků i v krátkém časovém horizontu. Vliv delšího časového horizontu, včetně ročního období, bude sledován v další fázi. Z toho pohledu se jako nejvíce reprezentativní jeví rozbor vzorku BAP4, který byl odebírán po dobu čtyř dnů a manuálně bylo tříděno i největší množství jednotlivých frakcí.

Tabulka 1: Složení jednotlivých frakcí vzorků strusky BAP1 (v %)

Frakce (mm)	4 – 6	6 – 8	8 – 10	10 – 15	15 – 20	>20
Sklo a porcelán	12	26	36	33	28	9,2
Keramika	0,26	0,96	1,7	4,7	15	16
Magnetická frakce	7,0	19	12	15	9,0	16
<i>Z toho železný šrot</i>	0,57	0,47	1,3	1,6	0,62	5,4
Neželezné kovy	2,7	2,5	2,2	2,7	3,1	1,2
Zbytek	78	52	48	45	45	58

Tabulka 2 Složení jednotlivých frakcí vzorků strusky BAP2 (v %)

Frakce (mm)	4 – 6	6 – 8	8 – 10	10 – 15	15 – 20	>20
Sklo a porcelán	15	31	40	41	41	6,5
Keramika	0,13	0,46	2,5	3,6	8,6	8,5
Magnetická frakce	23	18	14	14	16	52
<i>Z toho železný šrot</i>	1,7	1,5	2,4	2,1	2,7	41
Neželezné kovy	3,2	2,7	3,1	3,3	3,1	0,7
Zbytek	58	48	41	38	32	32

Tabulka 3 Složení jednotlivých frakcí vzorků strusky BAP3 (v %)

Frakce (mm)	4 – 6	6 – 8	8 – 10	10 – 15	15 – 20	>20
Sklo a porcelán	25	36	41	43	37	8
Keramika	0,34	1,2	1,9	4,1	18	14
Magnetická frakce	22	15	14	19	18	49
<i>Z toho železný šrot</i>	1,6	2,1	1,2	4,6	6,8	36
Neželezné kovy	2,9	3,0	3,6	2,5	1,5	2,2
Zbytek	49	45	39	32	24	26

Tabulka 4 Složení jednotlivých frakcí vzorků strusky BAP4 (v %)

Frakce (mm)	2 – 4	4 – 6	6 – 8	8 – 10	10 – 15	15 – 20	>20
Sklo a porcelán	17	22	33	34	34	28	3,1
Keramika	0,22	0,15	0,55	1,5	3,6	10	9,0
Nedopal	0,22	0,25	0,37	0,33	0,42	0,39	0,86
Magnetická frakce	45	26	23	19	23	24	36
Z toho železný šrot	0,77	1,3	2,3	2,8	6,2	4,4	17
Neželezné kovy	1,9	2,9	2,9	3,2	3,2	1,6	2,8
Zbytek	35	50	41	42	36	36	48

Celkové složení strusky uvedené v tabulce 5 je vypočítáno na základě rozboru frakcí nad 2 mm. Z tabulky 5 vyplývá obsah skla ve strusce v rozpětí 15 – 20 %, obsah keramiky 1,8 – 3,3 %, obsah neželezných kovů do 2 %, magnetických podíl strusky v rozmezí 15 – 24 %.

Tabulka 5 Celkové složení analyzovaných vzorků strusky (v %)

	BAP1	BAP2	BAP3	BAP4
Sklo a porcelán	18	20	19	15
Keramika	2,7	3,1	3,3	1,8
Magnetická frakce	15	24	21	20
Z toho železný šrot	0,83	1,8	3,7	1,4
Neželezné kovy	1,9	1,9	1,8	1,7
Zbytek	38	34	25	26
Frakce do 2 mm	22	18	30	34
Nedopal	0,18	0,24	0,25	0,25

4. Závěr

Energetické využití odpadů může být součástí recyklačního procesu, kdy zejména kovy a také sklo mohou být separovány ze strusky. Nerecyklovaný podíl pak lze využít ve stavebním průmyslu. Při separaci recyklovatelného podílu strusky (kovy a sklo) dochází i k odstranění některých z pohledu stavebního průmyslu nežádoucích komponent strusky, jako je např. elementární hliník.

Byl proveden rozbor vzorků strusky ze ZEVO Malešice, sledován byl obsah železných a neželezných kovů, obsah skla, keramiky, nedopalu a zbytkový podíl. Bylo zjištěno, že ve strusce je průměrný obsah skla 15 – 20 %, obsah keramiky 2 – 3 %, magnetická frakce tvoří 15 – 24 % strusky (z toho tvoří železný šrot do 4 %) a neželezné kovy do 2 %. Zjištěné hodnoty jsou v souladu s publikovanými výsledky ze zahraničí a v hrubém rozsahu je složení strusky podobné. V další fázi bude sledován vliv ročního období na celkové složení strusky, tak ať je reálně stanoven potenciál strusky s ohledem na recyklaci vybraných složek.

Proveden bude také detailnější rozbor kovové frakce (magnetické frakce i neželezných kovů). Na základě zjištěného složení strusky budou prověřeny a navrženy vhodné technologické postupy zpracování strusky, včetně vyhodnocení reálné ekonomické aplikovatelnosti zvolených postupů.

5. Poděkování

Práce vznikla v rámci Centra kompetence pro energetické využití odpadů (projekt TE02000236) s podporou Technologické agentury České republiky.

6. Literatura

1. http://www.cewep.eu/m_1235, staženo 1. 2. 2014.
2. Chimenos J., Segarra M., Fernández M., Espiell F.: J. Hazard. Mater., 64, 211 (1999).
3. Berkhout S.P.M., Oudenhoven B.P.M., Rem P.C.: J. Environ. Prot., 02, 564 (2011).
4. van der Sloot H.: *Municipal solid waste incinerator residues.*: Elsevier, New York 1997.
5. Muchová L.: PhD Thesis, TU Delft, 2010.
6. Morf L.S., Gloor R., Haag O., Haupt M., Skutan S., Di Lorenzo F., Boni D.: Waste Manage., 33, 634 (2013).
7. Koralewska R.: 8th ISWA Beacon Conference on Waste-to-Energy, Malmö, Sweden, 27 – 28 November 2013.
8. Walker B., v knize: *KVA-Rückstände in der Schweiz. Der Rohstoff mit Mehrwert* (Schenk K., ed.), kap. 5. Bundesamt für Umwelt, Bern, 2010.
9. Muchová L., Rem P.: Metal content and recovery of MSWI bottom ash in Amsterdam. WIT Trans. Ecol. Environ., 92, 211 (2006).
10. <http://www.aebamsterdam.nl/media/1323/04-presentatie-bodemass.pdf>, staženo 16. 12. 2014.
11. <http://zar-ch.ch/en/home/competences/projects/dry-discharge>, staženo 11. 4. 2014.
12. <http://www.martingmbh.de/en/dry-discharge-system.html>, staženo 11. 4. 2014.
13. http://zar-ch.ch/fileadmin/user_upload/Contentdokumente/Medien/recovery_12_01.pdf, staženo 10. 4. 2015
14. Makari C., v knize: *Waste Management – Waste-to-Energy* (Thomé-Kozmiensky Karl J.; Thiel, S., Ed.). TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2014.
15. Bunge R. v knize: *KVA-Rückstände in der Schweiz. Der Rohstoff mit Mehrwert* (Schenk K., ed.), kap. 5. Bundesamt für Umwelt, Bern, 2010.

Poznámka redakce:

Tento příspěvek zazněl na symposiu Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství ODPADOVÉ FÓRUM 2015 (18. – 20. 3. 2015, Hustopeče) a redakční rada jej doporučila k uveřejnění ve WASTE FORUM.

Příští ročník symposia ODPADOVÉ FÓRUM 2016 se uskuteční 15. – 18. 3. 2016 opět v Hustopečích.

Utilization of bottom ash from municipal solid waste incineration

Michal ŠYC^a, Petra KAMENÍKOVÁ^a, Aneta KRAUSOVÁ^{a,b}, Tomáš BALOCH^c, Boleslav ZACH^{a,b}, Michael POHOŘELÝ^{a,b}, Karel SVOBODA^a, Miroslav PUNČOCHÁŘ^a

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

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

^cPražské služby, a.s., ZEVO Malešice, Průmyslová 615/32, 108 00 Praha 10.

Summary

Bottom ash from municipal solid waste incineration contains valuable components which can be recycled as secondary materials, such as ferrous (5 – 13 %) and non-ferrous metals (2 – 5 %), some of rare earth elements, glass (15 – 30 %), and mineral fraction reusable in construction industry (50 – 70 %). The bottom ash composition corresponds to the composition of incinerated waste, therefore is highly variable depending on the location and season. This paper presents an overview of recovery methods and the composition of bottom ash determined in samples obtained from MSWI plant in Prague.

Keywords: MSWI, bottom ash, metal recovery, non-ferrous metals.

Vliv přidavku odpadního čedičového a odpadního skelného vlákna na vlastnosti betonu

Ivana CHROMKOVÁ, Pavel LEBER

Výzkumný ústav stavebních hmot, a.s., Hněvkovského 65, 617 00 Brno,
e-mail: chromkova@vustah.cz, leber@vustah.cz

Souhrn

Příspěvek pojednává o výzkumu použitelnosti odpadů z technologie výroby minerální čedičové a skelné vlny do betonové směsi. Navazuje na článek¹ uveřejněný v minulém roce, kdy byl hodnocen přidavek čedičového vlákna a tzv. granálí do zavlhle betonové směsi. V další etapě výzkumu byl ověřován přidavek skelného vlákna do hmoty. V příspěvku předkládáme srovnání fyzikálně-mechanických vlastností a trvanlivosti betonů s obsahem skelného a čedičového vlákna.

Klíčová slova: odpad z výroby, čedičové vlákno, skelné vlákno, betonové vibrolisované tvarovky

Úvod

Beton je souhrnný název pro velice širokou a různorodou skupinu kompozitních materiálů na bázi cementu. Betony, při jejichž výrobě se kromě tradičních komponentů používají také vlákna z různých materiálů, označujeme jako vláknobetony. Podle druhu materiálu lze vlákna rozřadit do základních skupin: ocelová, skleněná, syntetická (polymerová – polypropylenová, polyetylenová, polyvinylalkoholová), uhlíková a ostatní vlákna (např. přírodního původu). Charakteristiky vláknového kompozitu lze ovlivnit nejen použitým druhem vláken, ale i jejich množstvím, geometrií, rozmístěním nebo orientací ve hmotě. Velkou měrou se na výsledných vlastnostech betonu odráží délka použitého vlákna. Běžně vyráběná jsou vlákna o délce 3 až 70 mm. Jednotliví výrobci se mírně liší zvolenou rozměrovou řadou vyráběných vláken.

Tabulka 1: Typy vláken používaných do betonu

			
Ocelová vlákna	Polymerová mikrovlákná	Polymerová makrovlákná	Skleněná vlákna
Nejčastěji používané délky vláken			
12 – 70 mm	19, 30, 40, 60 mm	55 mm	12 mm

Vlákna jsou obecně do betonu přidávána za účelem zvýšení užitečných vlastností betonu, především zvýšení pevnosti v tahu a v tahu za ohybu, mrazuvzdornosti a trvanlivosti, odolnosti proti nárazu, smykového namáhání, houževnatosti betonu aj. Vlastnosti vláknobetonu je třeba vždy předem ověřit základními průkazními zkouškami, aby bylo možné zhodnotit vliv vláken na vlastnosti hmoty. Podle

výsledků zkoušek je možné vláknobetony zařadit do pevnostní třídy, obdobně jako se děje u konstrukčních betonů bez vláken.

Do konstrukčních betonů jsou běžně používána vlákna ocelová. Skelná vlákna se používají na výrobu tenkostěnných kompozitních materiálů s cementovou matricí. V literatuře^{2,3} jsou popsány výsledky výzkumů, které hovoří pro širší používání minerálních vláken v konstrukčních betonech.

Aplikace odpadního vlákna do betonu

Řada výše zmíněných typů vláken je vyráběna cíleně pro aplikaci do betonu jako vláknová výztuž. V širokém spektru průmyslové výroby je ale vyráběno mnoho materiálů, při jejichž výrobě dochází ke vzniku vláknového odpadu. U většiny výrobců je patrný trend nastavit výrobu jako bezodpadovou a snaha znovu využívat odpadní materiál jako základní surovinu pro svou výrobu. I přes tuto snahu již určité množství odpadu nelze opětovně ve výrobě použít. Naskýtá se však možnost využít takto vzniklé vláknové odpady v jiném odvětví výroby. Například jako vláknitý materiál pro aplikaci do betonu. Pro náš projekt jsme se zaměřili na odpad z výroby minerální vlny – tj. na čedičová a skelná vlákna.

Charakteristika odpadu

Do laboratoří Výzkumného ústavu stavebních hmot, a.s. byly dodány vzorky odpadního produktu z výroby čedičové a skelné vlny. Jednalo se o odřezky z minerální rohože po jejím vytvrzení a současně o odpadní materiál vzniklý v procesu výroby před vstupem do vytvrzovací komory.

Na obrázku 1 a 2 jsou zobrazeny odpadní produkty z výroby čedičové a skelné vlny.



Obrázek 1: Znečištěné chomáče odpadní čedičové vlny



Obrázek 2: Znečištěné chomáče odpadní skelné vlny

Tento materiál bylo nutno vhodným způsobem upravit pro vlastní aplikaci do betonu. Úprava byla provedena na strojní lince sestavené a optimalizované přímo pro úpravu tohoto typu odpadů. Její vývoj byl součástí náplně řešení projektu. Úprava odpadní minerální vlny sestávala z rozvláknění a rozčesání odpadu, separace minerální vlny na vlákno a zbytky skloviny, rozplavení (separace) vlákna a skloviny, třídění zrn a vláken minerální vlny podle velikosti zrn. Touto úpravou byla získána vlákna s maximální délkou do 5 mm.

Popsaným postupem bylo možno získat z odpadů zobrazených na obrázku 1 a 2 druhotnou surovinu přijatelných technologických parametrů (obrázky 3 a 4).



Obrázek 3: Přechištěná čedičová vlna



Obrázek 4: Upravená skelná vlna

Takto upravené vzorky čedičové a skelné vlny byly analyzovány ve specializovaných laboratořích. Vybrané výsledky z provedené vstupní analýzy jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2: Vstupní analýza odpadního materiálu

Sledovaný parametr	Stanovení škodlivých látek*		Ekotoxikita*	Radionuklidy	Objemová hmotnost (kg.m ⁻³)
	ve výluhu	v sušině			
Čedičová vlna	Splňuje limit I (inertní)	Mírné překročení limitních hodnot As, Cd, Cr	Vyhovuje	Vyhovuje	102
Skelná vlna			Vyhovuje	Vyhovuje	226

*Poznámka: * Stanoveno dle Vyhlášky č. 294/2005*

Z výsledků chemických analýz a ze zkoušky ekotoxikity vyplývá, že použití odpadního materiálu z výroby minerální čedičové vlny i skelné vlny do betonu i jiných stavebních hmot je možné. Množství přídavku přechištěné vlny do hmoty je třeba posoudit z hlediska ekologické vhodnosti, tj. zohlednit hodnoty obsahu škodlivých látek v sušině, a to z důvodu překročení limitních hodnot As, Cd a Cr.

Ověřování možnosti využití odpadního vlákna do zavlhlé betonové směsi

Základní podmínkou pro použití odpadního materiálu do stavební hmoty je skutečnost, že tento materiál nesmí negativně ovlivnit kvalitu výsledné hmoty. Na základě této podmínky se odvíjela příprava, metodika testování i vyhodnocování výsledných vlastností či sledovaných parametrů testované betonové hmoty.

Pro laboratorní ověření byly navrženy receptury betonové směsi s obsahem 25, 50, 75 a 100 % (obj.) vlákna, které tvořilo objemový přídavek ke standardní betonové směsi (ve výpočtu dávky byla zohledněna výrazně odlišná objemová hmotnost čedičového i skelného vlákna). Pro laboratorní zkoušky byly připraveny receptury betonu, které splňovaly požadavky a obecná kritéria pro vibrolisované směsi⁴.

Stanovení základních vlastností po normové době zrání

Na standardních zkušebních tělesech byly stanoveny hodnoty fyzikálně mechanických vlastností betonové hmoty. Byl sledován vliv přídavku čedičového i skelného vlákna do hmoty na výslednou objemovou hmotnost betonu. Důležitým parametrem pro hodnocení vlivu přídavku do betonu bylo posouzení pevnosti v tahu za ohybu, pevnost v tlaku a též vliv na kapilární vlastnosti (vlhkost, nasákavost, aj.).

Výsledky zkoušek fyzikálně-mechanických vlastností jsou uvedeny v následující tabulce.

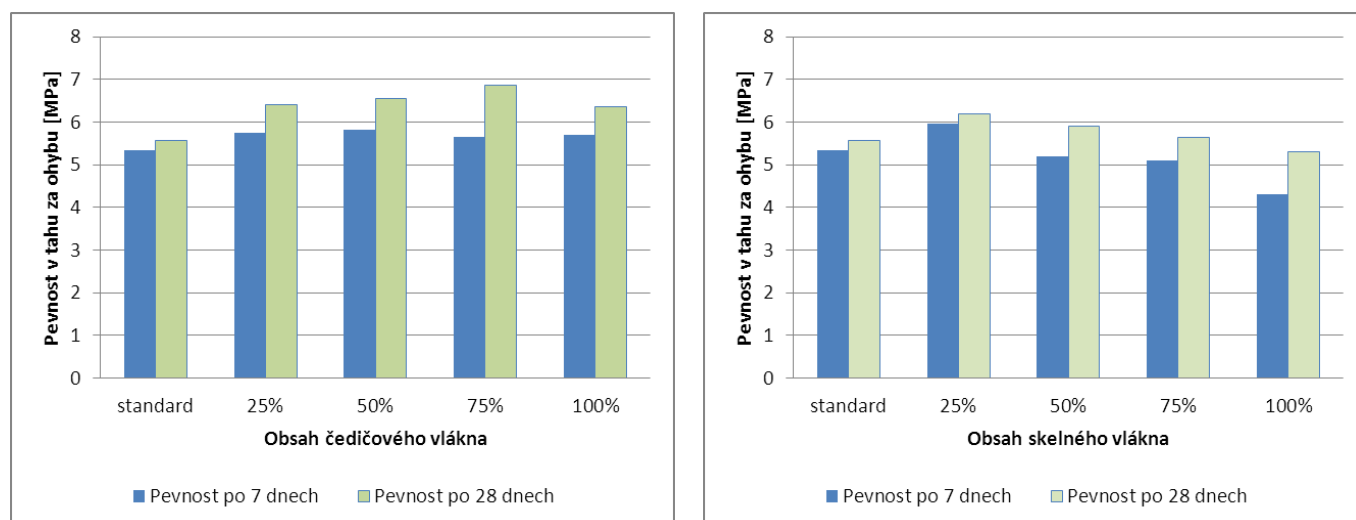
Tabulka 3: Fyzikálně mechanické vlastnosti betonů s čedičovým vláknem po 28 dnech zrání

		Čedičové vlákno (objemový přídavek)				
		0 %	25 %	50 %	75 %	100 %
Objemová hmotnost	kg.m ⁻³	2290	2250	2240	2230	2215
Pevnost v tahu za ohybu	MPa	5,43	6,41	6,54	6,86	6,35
Pevnost v tlaku	MPa	46,31	44,49	44,74	40,15	37,42
Vlhkost	%	3,0	3,08	3,17	3,18	3,24
Nasákavost	%	4,97	5,46	5,70	5,95	6,69
Počáteční nasákavost	g.m ⁻² .s ⁻¹	1,48	1,80	2,13	2,24	2,40

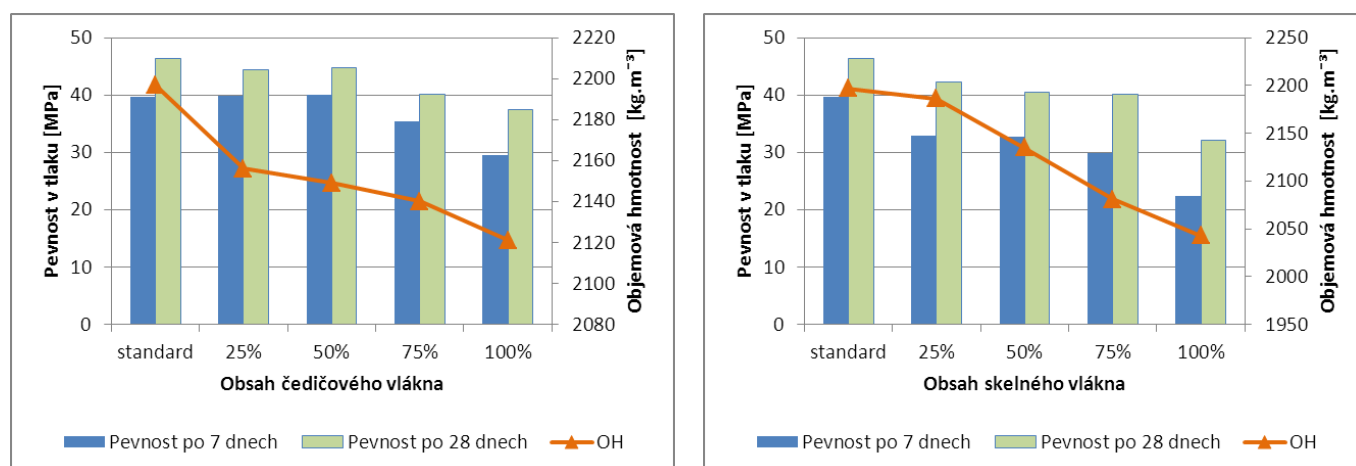
Tabulka 4: Fyzikálně mechanické vlastnosti betonů se skelným vláknem po 28 dnech zrání

		Skelné vlákno (objemový přídavek)				
		0%	25%	50%	75%	100%
Objemová hmotnost	kg.m ⁻³	2290	2245	2220	2160	2120
Pevnost v tahu za ohybu	MPa	5,43	6,2	5,9	5,6	5,3
Pevnost v tlaku	MPa	46,31	42,33	40,5	40,17	32,10
Vlhkost	%	3,0	3,2	3,41	3,7	4,2
Nasákavost	%	4,97	6,0	6,8	7,4	8,8

V následujících grafech jsou porovnány pevnostní charakteristiky obou typů betonů (Graf 1 až 4).



Graf 1: Porovnání pevností v tahu za ohybu betonů s obsahem odpadního vlákna



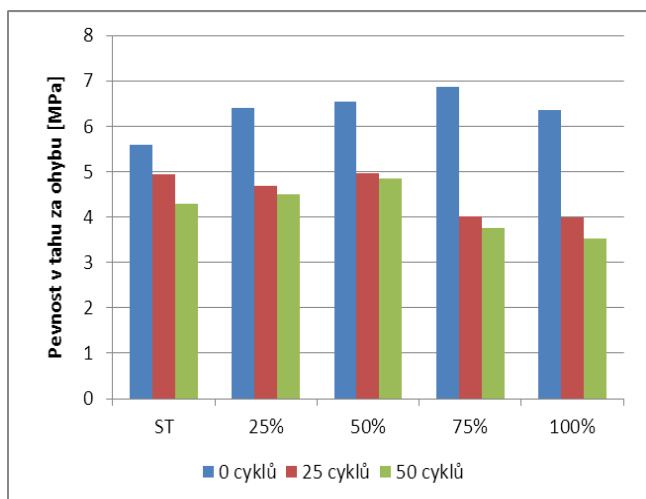
Graf 2: Pevnost v tlaku betonu s obsahem odpadního vlákna

Poznámka ke grafu 2: Uvedené objemové hmotnosti jsou hodnotami objemové hmotnosti ve vysušeném stavu.

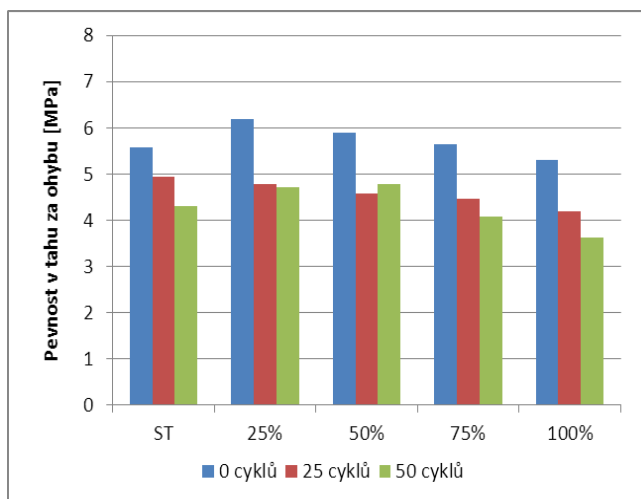
Stanovení mrazuvzdornosti testovaných betonů

Sada zkušebních těles byla podrobena zkoušce mrazuvzdornosti dle ČSN 73 1322. Podstatou zkoušky je střídavé zmrazování a rozmrazování vodou nasycených betonových trámů předem stanoveným počtem cyklů (podle požadavku na stupeň mrazuvzdornosti betonu). Ke zkoušce se mohou použít tělesa, která dosáhla 28 dnů zrání. Betonové zkušební trávce, vyrobené za použití portlandského cementu, jsou před začátkem zmrazování uloženy minimálně 25 dní ve vlhkém prostředí a 3 dny ve vodě. Zmrazování a rozmrazování zkušebních těles se koná ve zmrazovacích cyklech, při kterých musí být teplota mrazicího prostředí v rozmezí -15°C až -20°C pro betony vystavené mrazu do -20°C a v rozmezí -18°C až -23°C pro betony vystavené mrazu pod -20°C.

Na zkušebních tělesech vyrobených z betonů s obsahem vláken byla po 25 a 50 cyklech zmrazování a rozmrazování provedena zkouška pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku. Porovnání poklesu pevností jednotlivých typů betonů je uvedeno v grafu 3 a 4.



Graf 3: Pevnost v tahu za ohybu betonů s obsahem čedičového vlákna po zkoušce mrazuvzdornosti



Graf 4: Pevnost v tahu za ohybu betonů s obsahem skelného vlákna po zkoušce mrazuvzdornosti

Závěry

Z dosavadních výsledků laboratorního ověřování lze konstatovat, že využití odpadu z výroby minerálních vláken pro vibrolisované výrobky je možné. Ve smyslu udržitelného rozvoje a s ním spojené nutnosti využívání odpadů z výroby je to i žádoucí.

V experimentální části řešení projektu byl ověřován přídavek obou typů minerálního vlákna ke standardní směsi. Přídavek činil 10, 25, 50, 75 a 100 % objemových. Přidáním vlákna do ověřované betonové směsi nedošlo po 28 dnech zrání k zásadnímu ovlivnění fyzikálně mechanických vlastností ve srovnání se standardním betonem.

U betonů s přídavkem obou typů minerálního vlákna došlo v závislosti na zvyšujícím se přídavku vlákna do hmoty k poklesu objemové hmotnosti a současně k nárůstu nasákavosti betonu.

Se vzrůstajícím obsahem čedičového vlákna ve hmotě došlo ke zvýšení pevnosti v tahu za ohybu betonu, a to až do výše 100% přídavku vlákna. Ve srovnání se standardním betonem vykazovaly nejlepší hodnoty pevnosti v tlaku zkušební vzorky s obsahem 25 a 50 % obj. minerálního vlákna.

V případě betonů s obsahem skelného vlákna byl zaznamenán mírný nárůst pevností v tahu za ohybu hmoty s 25%, resp. 50% přídavkem skelného vlákna. Vyšší množství vláken ve hmotě již nemělo na zvyšování pevností v tahu za ohybu žádný vliv, naměřené hodnoty betonu se 75% přídavkem skelného vlákna byly srovnatelné se standardem. Pevnosti v tlaku betonů s obsahem skelného vlákna byly ve všech případech nižší než u standardního betonu.

U betonů s obsahem obou typů vláken byly provedeny i testy mrazuvzdornosti. Z nich vyplynulo, že vlivem působení mrazu dochází k poklesu pevností, a to ve všech případech. Pevnosti betonů s obsahem skelných i čedičových vláken dosahovaly po zkoušce mrazuvzdornosti srovnatelné hodnoty.

I přes pokles pevností betonů způsobených vlivem mrazu se jeví uplatnění odpadního vláknitého materiálu do betonů, na které nejsou kladeny vysoké pevnostní požadavky, jako reálné.

Výsledky laboratorního ověřování byly přeneseny do výrobní praxe. V konkrétním výrobním závodě byly provedeny poloprovozní zkoušky na vybraných recepturách. Výsledky pevnostních charakteristik takto vyrobených bednicích tvárnic byly příznivé. Vyhověly požadavkům na betonové tenkovrstvé tvarovky⁵. V případě použití čedičového vlákna do zavlhlé betonové směsi byly dosaženy lepší pevnosti než u standardní receptury bez použití vláken.

Poděkování

Tento článek byl vytvořen za finanční podpory Technologické agentury ČR v rámci řešení projektu TA 02021147 – Výzkum a vývoj optimálních environmentálně šetrných technologií pro nové a progresivní využití tuhých odpadních materiálů z výroby minerální vlny.

Literatura

1. Chromková I., Leber P., Sviták O.: Waste forum. 2014, 137.
2. SIM, J.; PARK, C.; MOON, D. Y.: Characteristics of basalt fiber as a strengthening material for concrete structures. In *Composites Part B: Engineering*. 36 (6 – 7). 2005. p. 504 – 512.
3. Onlinepubs [online]. 1997 [cit. 2009-11-05]. IDEA Innovations Deserving Exploratory Analysis Project. Dostupné z WWW:<http://onlinepubs.trb.org/onlinepubs/archive/studies/idea/finalreports/highway/NCHRP025_Final_Report.pdf>.
4. Hela R.: *Technologie stavebních dílců*, CERM, Brno, 2001
5. ČSN EN 771-3: *Specifikace zdících prvků – Část 3: Betonové tvárnice s hutným nebo pórovitým kamenivem* (listopad 2011).

Poznámka redakce:

Tento příspěvek zazněl na symposiu Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství ODPADOVÉ FÓRUM 2015 (18. – 20. 3. 2015, Hustopeče) a redakční rada jej doporučila k uveřejnění ve WASTE FORUM.

Příští ročník symposia ODPADOVÉ FÓRUM 2016 se uskuteční 15. – 18. 3. 2016 opět v Hustopečích.

Influence of addition of waste basalt and glass fibre on concrete properties

Ivana CHROMKOVÁ, Pavel LEBER

Výzkumný ústav stavebních hmot, a.s., Hněvkovského 65, 617 00 Brno, e-mail: chromkova@vustah.cz, leber@vustah.cz

Summary

The paper describes a research on utilization of wastes from a production technology of mineral basalt and glass fibre wool to a concrete mixture. The paper complements the one presented in the last year, when an addition of basalt fibre to a wet concrete mixture was evaluated. In the next stage of the research an addition of glass fibre to a matrix was verified. In this paper we present a comparison of physical-mechanical properties and durability of concretes with a content of glass and basalt fibre.

Keywords: waste from production, mineral fibre, glass fibre, concrete vibro-pressed shaped elements

Zpracování ocelářenských odprašků metodou stabilizace/solidifikace

**Jiří HENDRYCH^a, Jiří KROUŽEK^a, Daniel RANDULA^a, Pavel ŠPAČEK^b,
Václav DURĐÁK^a, Andrea SÝKOROVÁ^a**

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

^bCHEMCOMEX Praha a.s., Elišky Přemyslovny 379, 156 00 Praha 5, e-mail: spacek@chemcomex.cz

Souhrn

Práce je zaměřená na provedení a zhodnocení testů stabilizace/solidifikace ocelářenských odprašků podle různých receptur. Na základě normovaných postupů byly připraveny a následně analyzovány vodné výluhy vstupních odprašků a zhotovených solidifikátů, u zkušebních těles byla proměřena pevnost v tlaku. Společně s výluhovými a pevnostními charakteristikami solidifikátů byl proveden odhad nákladovosti použitých receptur.

Klíčová slova: Stabilizace, solidifikace, ocelářenské odprašky, vyluhovatelnost, 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 kontaminantů¹⁻³. 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. Zpracování různých typů odprašků touto metodou a související problematiku popisuje řada odborných zdrojů⁴.

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 byla tvorba zkušebních těles solidifikátů a zjištění jejich vlastností z hlediska vyluhovatelnosti a pevnosti v tlaku. Nedílnou součástí hodnocení použitých receptur byl také odhad jejich nákladovosti ve vztahu k poměru pojiv a odprašků a typu použitých pojiv.

Zpracovávané odprašky vykazovaly sypký homogenní charakter, materiál představuje problém z hlediska emisí z technologického zařízení a rovněž z hlediska ukládání. Jde o jemnozrnný, pevný, alkalický materiál s významným obsahem olova, solí a organického uhlíku, jak bude rozebráno dále v textu na základě provedených analýz. U odprašků byla provedena základní charakterizace v podobě rentgenové fluorescenční analýzy s cílem získání přehledu o prvkovém složení materiálu. Zřetel byl přitom brán na přítomnost prvků, které jsou limitované ve vodném výluhu podle platné legislativy. Následně byl proveden vodný výluh podle normovaného postupu.

Použitými pojivy byly běžné materiály užívané v rámci směsných hydraulických pojiv pro proces S/S. Pro zhotovení těles solidifikátů podle postupu uvedeného dále v textu byl použit komerčně dostupný portlandský cement typ „CEM I 42,5 R“, dále pro snížení nákladů na pojiva elektrářský popílek z granulačního kotle a tepelně aktivovaný energosádrovec z procesu odsiřování spalin. U těchto materiálů rovněž proběhla rentgenová fluorescenční analýza a výluhová zkouška, výsledkové výstupy zde nejsou zprostředkovány, pouze je zde konstatováno, že v žádném z limitovaných parametrů nedošlo k překročení limitu ani k významnému přiblížení se limitu zdola, takže okolnosti nebránily tato pojiva použít.

Vyluhovatelnost byla srovnávána s legislativními požadavky podle vyhlášky č. 294/2005 Sb.⁵, 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. Vodný výluh byl proveden podle normovaného postupu⁶ (ve stručnosti shrnuté zásadní body: poměr (l)/(s) 10/1, vyluhovací médium destilovaná voda, velikost částic odpadu menší než 10 mm, otáčení na rotační třepačce po dobu 24 hodin, rychlost otáčení zvolena 6,5 ot./min, filtrace na filtru o velikosti pórů 0,45 µm). Část výluhu byla uchována v původním stavu a část ošetřena koncentrovanou kyselinou dusičnou podle druhu měřených parametrů. Testy pevnosti byly realizovány rovněž podle modifikovaného⁷ normovaného postupu⁸. Oba typy zkoušek proběhly po čtyřech týdnech zrání zkušebních těles. Poměr složek solidifikátu je uveden v tabulce 1.

Tabulka 1: Popis a označení receptur a poměr složek pojiva a poměr odprašky/pojivo

Typ pojiva (poměr hm. jednotlivých složek u vícesložkového pojiva v uvedeném pořadí složek)	Poměr hm. odprašky/pojivo (směsné pojivo)	Označení receptury
cement	1/5	OR4
cement	2/5	OR5
cement	3/5	OR6
cement/popílek (30/70)	1/5	OR7
cement/popílek (30/70)	2/5	OR8
cement/popílek (30/70)	3/5	OR9
cement/popílek/tepelně aktivovaný energosádrovec (2/5/3)	1/5	OR10
cement/popílek/tepelně aktivovaný energosádrovec (2/5/3)	2/5	OR11
cement/popílek/tepelně aktivovaný energosádrovec (2/5/3)	3/5	OR12
Pouze odprašky bez pojiv*	0/1*	OS*

Pozn.: * v graf. výstupech je vždy vynesena i vyluhovací charakteristika odprašků samostatně s označením OS

Výsledky a diskuse

Výluhová charakteristika odprašků je zprostředkována v tabulce 2 s vyznačením překročení uvedených vztažných limitů vyhlášky č. 294/2005 Sb. tučným písmem. Uvedené jsou pouze ty parametry, které byly u zpracovávaných odprašků nalezeny nad mezí stanovitelnosti použitých analytických metod.

Z uvedené tabulky 2 je patrné, že kritickými parametry, které jsou u odprašků z hlediska vyluhovatelnosti vůči uvedenému limitu překračovány, a které budou rovněž při procesu stabilizace/solidifikace problematické u výsledných produktů, jsou chloridy, RL, rozpuštěný organický uhlík (DOC) a Pb. Těmto parametrům je v dalším textu věnována pozornost prostřednictvím graficky zpracovaných výstupů.

Tabulka 2: Výluhová charakteristika odprašků

Ukazatel (jednotka)	Odprašky	Limit IIa
DOC (rozp. org. uhlík) (mg/l)	142,9	80
chloridy (mg/l)	9500	1500
fluoridy (mg/l)	7,1	30
sírany (mg/l)	239	3000
Cu (mg/l)	0,13	10
Pb (mg/l)	6,38	5
Zn (mg/l)	0,16	20
RL (rozpuštěné látky) (mg/l)	22030	8000
pH (-)	12,30	≥ 6

Pro charakteristické ukazatele obsažené v odprašcích, jak bylo uvedeno v tabulce 2, je patrné, že s rostoucím zastoupením odprašků v solidifikátech roste obsah těchto ukazatelů napříč použitými pojivy. U parametrů, které nejsou diskutované, bylo v celém vyšetřovaném rozsahu receptur legislativním limitům vyhověno.

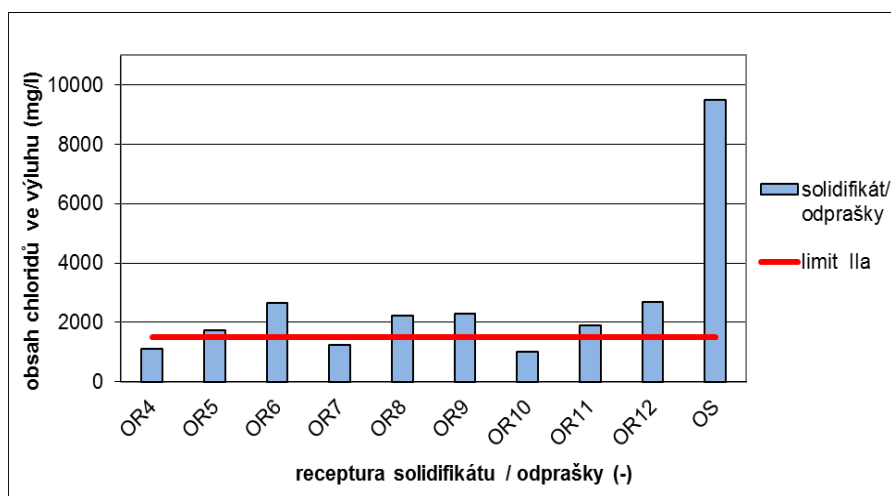
Chloridy (obrázek 1): Požadavek pro třídu vyluhovatelnosti IIa činí maximálně 1500 mg/l. Požadavek byl splněn u solidifikátů pouze u nejnižšího poměru odprašky/pojivo napříč použitými pojivy.

K obsahu **síranů** je podán pouze slovní komentář, jejich obsah byl nalézán v nízkých koncentracích, pouze u receptur obsahujících aktivovaný energosádrovec byly nalézány hodnoty ve vodném výluhu vyšší, nicméně hluboko pod legislativním limitem.

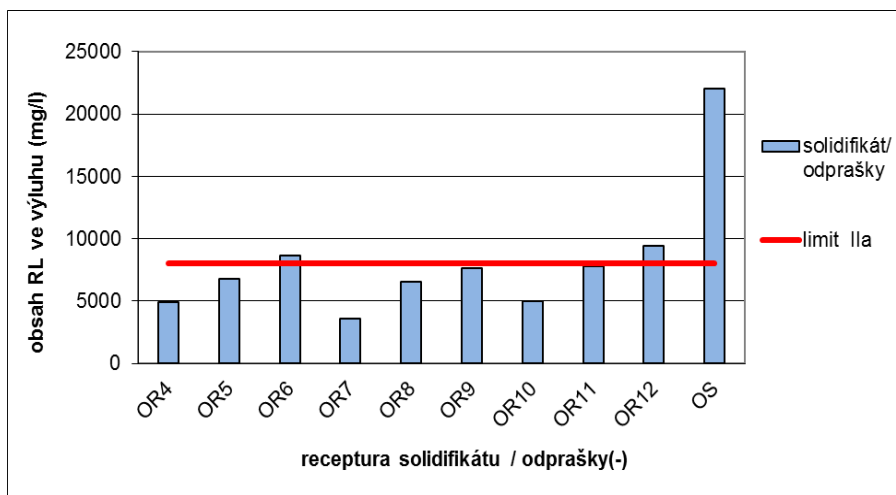
Rozpuštěné látky (obrázek 2): Požadavek pro třídu vyluhovatelnosti IIa činí maximálně 8000 mg/l. Byl splněn u solidifikátů prvních dvou poměrů odprašky/pojivo. V rámci skupiny solidifikátů bylo možné pozorovat rostoucí trend tohoto parametru s rostoucím obsahem odprašků ve směsi s pojivy.

Rozpuštěný organický uhlík (DOC) (obrázek 3): Požadavek pro třídu vyluhovatelnosti IIa činí maximálně 80 mg/l. Požadavek byl splněn u solidifikátů všech použitých receptur.

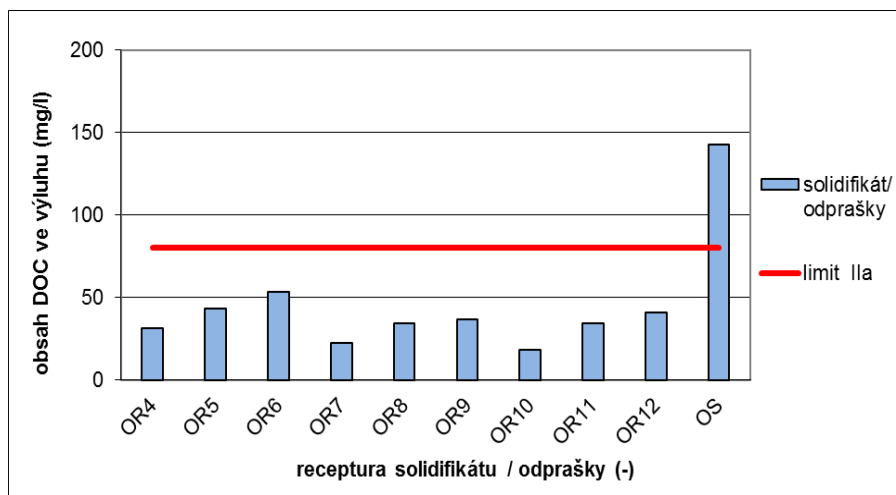
Olovo (obrázek 4): Požadavek pro třídu vyluhovatelnosti IIa činí maximálně 5 mg/l. Byl splněn u solidifikátů všech použitých receptur, imobilizace olova v alkalickém prostředí byla velmi účinná.



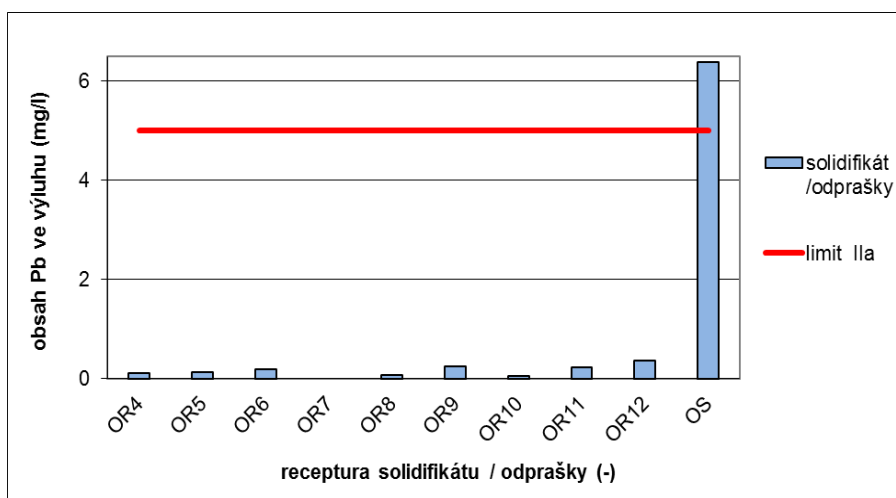
Obrázek 1: Obsah chloridů ve vodných výluzích solidifikátů a odprašků



Obrázek 2: Obsah RL ve vodných výluzích solidifikátů a odprašků

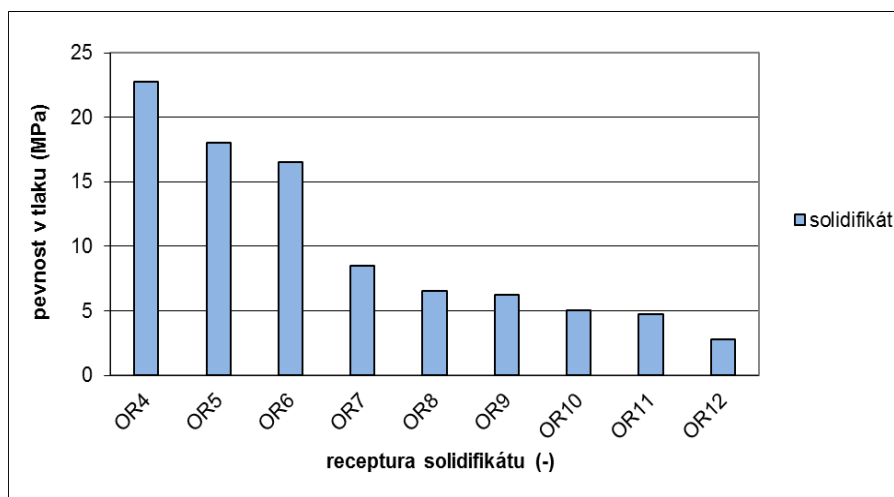


Obrázek 3: Obsah DOC ve vodných výluzích solidifikátů a odprašků



Obrázek 4: Obsah olova ve vodných výluzích solidifikátů a odprašků

Dosažené výsledky pevnosti v tlaku pro solidifikáty jednotlivých receptur jsou uvedené na obrázku 5. U solidifikátu došlo s rostoucím zastoupením odprašků v solidifikátech k poklesu pevnosti v tlaku napříč použitými pojivy. Oproti pojivu tvořenému pouze cementem došlo u solidifikátů s náhradou cementu materiály nižší užitné hodnoty k poklesu pevnosti v tlaku, lze však konstatovat, že pro všechny tyto další solidifikáty realizovaných receptur se pevnosti v tlaku pohybovaly v intervalu 2,5 až 7,5 MPa. Ve srovnání pevností různých solidifikátů různých odpadů jde o relativně vysoké hodnoty a materiál je dobře manipulovatelný a soudržný.



Obrázek 5: Dosažená pevnost v tlaku u solidifikátů

Odhad nákladovosti jednotlivých receptur na zpracování měrné jednotky odprašků je uveden v tabulce 3. Jsou zahrnuty pouze náklady na pořízení pojiva/směsného pojiva bez DPH podle bilance na tunu vstupních odprašků podle aktuálních cen materiálů u producentů, resp. nákladů na aktivaci energosádrovce. Žádné další související náklady, které by byly pro každý ze solidifikátů stejné (zisk od producenta, mzdy, energie, apod.), nejsou zahrnuté a náklady se týkají pouze pořízení pojiv.

Tabulka 3: Náklady na zpracování tuny odprašků pro použité receptury

Receptura	OR4	OR5	OR6	OR7	OR8	OR9	OR10	OR11	OR12
Odhad nákladů (Kč/t odprašků)	13500	6750	4500	4470	2240	1500	4350	2180	1450

Závěry

V rámci práce byl studován proces stabilizace/solidifikace ocelářenských odprašků. Dotčený materiál byl včleňován do hydraulických pojiv v různé míře, byly sledovány vyluhovací charakteristiky a pevnost v tlaku zkušebních těles.

Souhrnem lze říci, že limitům podle výluhové třídy IIa podle vyhlášky č. 294/2005 Sb. vyhověl hmotnostní poměr odprašky/pojivo 1/5 napříč použitými pojivy. Z tabulky 3 je patrný příznivý vliv náhrady cementu na nákladovost metody, přičemž náhrada cementu ve směsném pojivu až ze tří čtvrtin je možná a dosažená pevnost v tlaku zkušebních těles je relativně vysoká. Z hlediska uvedených ukazatelů a problematiky zpracování odprašků připadá v úvahu možnost jejich předúpravy, avšak s ohledem na ekonomickou stránku provedených operací.

Poděkování

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

Literatura

1. Matějů V. (ed.): *Kompendium sanačních technologií*. Vodní zdroje Ekomonitor, s.r.o., Chrudim 2006.
2. Means J. L. et al.: *The application of solidification/stabilization to waste materials*. CRC Press, Boca Raton 1995.
3. Kuraš, M.: Pojiva pro solidifikaci odpadů. *Odpadové fórum* 1, 22 (2012).
4. Salihoglu G., Pinarli V.: Steel foundry electric arc furnace dust management: Stabilization by using lime and Portland cement. *J. Hazard. Mater.* 153, 1110 (2008).
5. Vyhláška č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady.
6. ČSN EN 12457-4: *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 (2003).
7. Šašek L.: *Laboratorní metody v oboru silikátů*. SNTL, Bratislava 1981.
8. ČSN EN 196-1: *Metody zkoušení cementu – část 1: Stanovení pevnosti*. Český normalizační institut (2005).

Poznámka redakce:

Tento příspěvek zazněl na symposiu *Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství ODPADOVÉ FÓRUM 2015* (18. – 20. 3. 2015, Hustopeče) a redakční rada jej doporučila k uveřejnění ve *WASTE FORUM*.

Příští ročník symposia *ODPADOVÉ FÓRUM 2016* se uskuteční 15. – 18. 3. 2016 opět v Hustopečích.

Treatment of steel plant dust by stabilization/solidification method

Jiří HENDRYCH^a, Jiří KROUŽEK^a, Daniel RANDULA^a, Pavel ŠPAČEK^b, Václav DURDÁK^a, Andrea SÝKOROVÁ^a

^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

Summary

The work is focused on the realization and assessment of the stabilization/solidification tests applied on the steel plant dust according to different recipe mixtures using different binders and dust/binders ratios. Water leachates of input waste and solidificates were prepared and analyzed according to standard procedures and mechanical strength of testing specimens was measured. Together with leachate and strength characteristics of solidificates the cost estimation of mixtures was performed.

Keywords: Stabilization, solidification, steel plant dust, leachability, mechanical strength

Analýza HAZOP pohybu 200litrových sudů po válečkové dráze při zpracování odpadů

Štěpán SVOBODA ^a, Petr TRÁVNÍČEK ^b, Luboš KOTEK ^c, Jan MAREČEK ^b,
Bořivoj GRODA ^b

^{a)} Department of Research and Development, CHEMCOMEX Praha, a. s., Elišky Přemyslovny 379, Praha 5 – 156 00 Zbraslav, Czech Republic, e-mail: svoboda@chemcomex.cz.

^{b)} Department of Agriculture, Food and Environmental Engineering, Faculty of Agronomy, Mendel University in Brno, Zemědělská 1, 613 00 Brno, Czech Republic, e-mail: petr.travnicek@mendelu.cz, jan.marecek@mendelu.cz, borivoj.groda@mendelu.cz.

^{c)} Institute of Production Machines, Systems and Robotics, Brno University of Technology, Technická 2, 616 69 Brno, Czech Republic, e-mail: kotek.l@fme.vutbr.cz.

Souhrn

Cílem práce je identifikace rizik při pohybu 200litrových sudů po hnané segmentové válečkové dráze. Segmentová válečková dráha je součástí mnoha zařízení a jejich správná funkčnost je podstatná nejen z hlediska provozuschopnosti zařízení, ale i bezpečnosti obsluhy (např. plnění sudů nebezpečnými chemickými látkami nebo odpady, kde při kolizi může dojít k rozliti těchto látek a ohrožení zdraví obsluhy). Z těchto důvodů je důležité, aby rizika na dané válečkové dráze byla identifikována, což je podmínkou k tomu, aby následně mohla být snížena na přijatelnou úroveň pomocí bezpečnostních opatření. Pro identifikaci rizik byla použita systematická metoda HAZOP. V práci jsou popsány návrhy opatření pro minimalizaci identifikovaných rizik.

Klíčová slova: HAZOP, válečková dráha, návrh, provoz, bezpečnost, analýza rizik,

Úvod

Válečková dráha může být použita pro dopravu sudů při různých průmyslových aplikacích (plnění sudů materiály, zpracování hmot v sudech, úpravy vnitřních povrchů sudů atd.) a často bývá použita v linkách na úpravu odpadu.

Důležitými parametry pro návrh konstrukce dráhy je hmotnost přepravovaných sudů, délka válečkové dráhy a rychlost pohybu sudů. Z nich pak vychází konkrétní konstrukční návrh, který specifikuje průměry válečků, parametry motorů a převodovek a instrumentace pro měření polohy sudů na dráze.

Bezpečnostní analýza je vhodným nástrojem pro stanovení kritických míst návrhu především z hlediska stanovení nápravných opatření, jejichž aplikací může být dosaženo jak úspor při výrobě zařízení, tak snížení pravděpodobnosti úprav zařízení na základě nevyhovujících předprovozních zkoušek a z toho vyplývající čerpání finančních a lidských zdrojů.

Pro identifikaci rizik lze použít mnoho metod (Tixier et al., 2002). Mezi nejpoužívanější a ověřené metody patří metoda HAZOP. Metoda HAZOP byla vytvořena před více než 40 lety (Lawley, 1974) a od té doby se tato metoda stala standardem pro posouzení provozuschopnosti a bezpečnosti složitých technologických zařízení (Kotek, 2014).

Využití metody je široké. Metoda se využívá v různých odvětvích chemického průmyslu (Pérez-Marína et al., 2013), ve strojírenském průmyslu (Hu et al., 2009) nebo i při návrhu a provozu experimentálních zařízení (Ghasemzadeh et al., 2013). Metoda HAZOP byla aplikována i v případě této

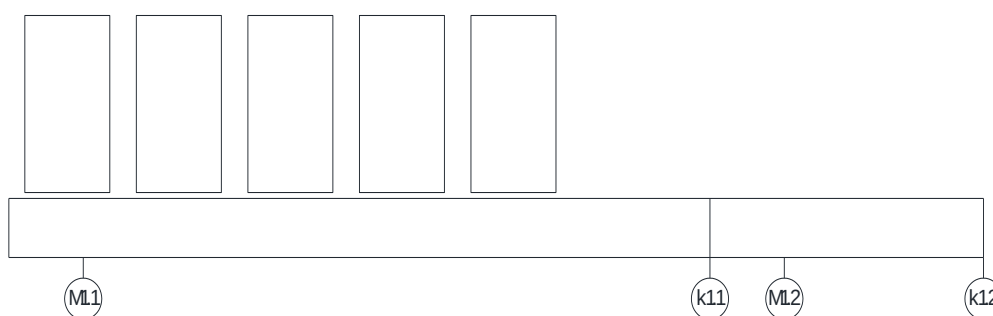
práce, kdy byla použita pro identifikaci rizik na konkrétní válečkové dráze po ukončené etapě návrhu zařízení před zahájením výroby.

Přijatá nápravná opatření mimo výše uvedené dopady mohou přispět rovněž ke snížení rizik při budoucím provozu zařízení, pokud budou výsledky studie zpracovány do provozní dokumentace zařízení.

Materiály a metody

Experimentální zařízení

Zařízení představuje dvousegmentová válečková dráha sloužící pro pohyb 200litrových sudů ve zpracovatelském zařízení. Na vstupní segment válečkové dráhy je obsluhou ustaveno 5 kusů 200litrových prázdných ocelových sudů. Obsluha zařízení zkontroluje, zda se v dráze sudů nenacházejí překážky, a provede kontrolu připravenosti zařízení k provozu. Další operace jsou prováděny bez přítomnosti obsluhy. Konfigurace zařízení je uvedena na následujícím obrázku.



Obrázek 1: Válečková dráha se sudy

Spuštěním prvního (motor M1.1) a druhého (motor M1.2) segmentu dráhy je sud dopraven do pozice, kde probíhají vlastní technologické operace. Na konci každého segmentu je instalován polohový snímač (k1.1 a k1.2). Po provedení zpracovatelských úkonů je odebrán ze segmentu zdvihacím zařízením.

Z hlediska cílů studie byly stanoveny následující sledované bezpečnostní parametry (řazeny dle závažnosti):

- zjištění nebezpečí vyplývajících ze stavů, kdy dojde k nestandardnímu toku materiálu,
- zjištění nebezpečí, kdy vlivem poruchy akčního prvku dojde k ohrožení bezpečnosti,
- zjištění nebezpečí, kdy selže měřicí prvek.

Proces zkoumání neuvažoval poruchu ve vlastním řídicím systému (například „zapečení“ stykače) a poruchu (nevhodnost) řídicího algoritmu.

Pro účely zkoumání byl postup hodnocení aplikován na technologické kroky v následujícím rozvržení:

1. prázdné sudy na válečkové dráze segment 1
 - 1.1 rychlost pohybu prázdných sudů
 - 1.2 zastavení pohybu prázdných sudů
2. prázdné sudy mezi segmenty 1 a 2
 - 2.1 rychlost pohybu mezi segmenty 1 a 2
3. prázdný sud na válečkové dráze segment 2
 - 3.1 rychlost pohybu prázdného sudu
 - 3.2 zastavení pohybu prázdného sudu

Pro hodnocení byla použita metoda HAZOP neboli Studie nebezpečí a provozuschopnosti. Jedná se o kvalitativní metodu založenou na systematickém postupu prověřování zkoumaného procesu a vyhledávání odchylek od jeho stanoveného účelu pomocí aplikace takzvaných klíčových slov. Účelem metody je identifikace potenciálních nebezpečných situací, nalezení jejich příčin a stanovení možných následků.

Výsledky

V následujících tabulkách je zachycena aplikace metody HAZOP na výše popisované zařízení. Tabulky shrnují možné příčiny a následky nestandardních stavů spolu se stávajícími bezpečnostními opatřeními a navrhovanými opatřeními k nápravě. Struktura zohledňuje výše uvedené rozdělení technologických kroků.

Realizace jedné semikvalitativní studie HAZOP nelze považovat za ukončení procesu identifikace a hodnocení rizik. Posuzování a hodnocení rizik by měl být opakující se proces, který reflektuje případné změny v posuzovaném technologickém celku. Nejčastější chybou v provádění studií HAZOP je právě to, že provedená studie je považována za ukončenou a nedochází k její aktualizaci (Trulijo, 2013). To je zvláště důležité při návrhu zařízení, což je případ i této studie. Výsledky studie jsou uvedeny v tabulkách 1 – 5.

V tabulce 1 jsou shrnuty výsledky analýzy pohybu prázdných sudů po segmentu 1 válečkové dráhy. Byly identifikovány možné příčiny nestandardních stavů, z nichž za nejčastější lze považovat cizí předmět v dráze a ztrátu napájení hnacího motoru dráhy. Jako nejjednodušší nápravné opatření byla doporučena reakce obsluhy s tím, že na tyto stavy bude upozorněno v budoucím provozním předpisu (dále PP). Jako málo častá, nicméně s vážnějšími následky, byla identifikována příčina nestandardního stavu opačného pohybu sudů. Nápravným opatřením byla instalace mechanické zarážky na začátku segmentu 1 válečkové dráhy.

V analýze zachycené v tabulce 2 je upozorněno na následky nefunkčního čidla snímání polohy sudu k1.1. Nápravné opatření spočívá v doplnění kontroly funkce čidla do PP před zahájením provozu.

V tabulce 3 jsou uvedeny výsledky analýzy přejezdu sudů mezi segmenty. Mimo opakujících se příčin z tabulky 1 byla identifikována nová příčina nestandardního stavu v podobě nestejně výškově ustavených segmentů válečkové dráhy. Výskyt této příčiny je pravděpodobný před prvním uvedením do provozu, nicméně vhodnost nápravného opatření v podobě doplnění konstrukčního návrhu o výškově nastavitelné segmenty válečkové dráhy a následnou pomontážní kontrolu byla po zvážení doporučena především s ohledem na náklady spojené s dodatečnými úpravami dráhy.

Analýza zachycená v tabulkách 4 a 5 nepřinesla ve srovnání s výsledky analýzy obsaženými v tabulkách 1 a 2 identifikaci nových příčin, nicméně její provedení bylo z pohledu autorů nutné pro dokladování kompletnosti analýzy.

Z výsledků je patrné, že nejdůležitější příčinou odchylek je abnormální provoz z důvodu lidské chyby. Tato skutečnost je v souladu s poznatky z provozu jiných typů zařízení (Alaei et al., 2014) a na tento fakt je důležité brát zřetel již při samotném návrhu zařízení.

Tabulka 1: Prázdné sudy na válečkové dráze segment 1, rychlost pohybu

Název studie: Válečková dráha			
Uvažované části:	1. Prázdné sudy na válečkové dráze segment 1	Datum:	11. 3. 2014
Cíl:	1.1 Rychlost pohybu prázdných sudů	Tým:	ST, EL, TCH, SKR
Výkres:	Schéma válečkové dráhy	Revize:	0
Popis:	Vstupní válečková dráha segment 1 – válečková dráha, šířka 0,720 m, výška nad zemí 0,225 m, materiál ČSN EN 17.248. Pohyb je zajištěn pomocí pohonu M1.1 (asynchronní motor s převodovkou), výkon 0,37 kVA. Posun po dráze při rychlosti 0,01 m/s. Dráha je vybavena bočními vodicími lištami. Na konci segmentu je osazen snímač koncové polohy k1.1 (laserová závora). Na dráze se pohybuje 5 sudů. Sud – objem 200 l, ocelový, do procesu vstupuje po kontrole prázdný, bez víka.		
Bezpečnostní výstroj:	- kontrola sudu před založením na linku - koncový snímač k1.1 – laserová závora		

Č.	Vodicí slovo	Odchyłka	Příčina	Následek	Bezpečnost. Opatření	Nápravné opatření
1.1.1a	žádný	sudy se nepohybují	není napětí na motoru M1.1	není dokončena sekvence pohybu sudu, snímač k1.1 nesezne v daném čase	řídící systém po vypršení času zastaví přechod do další sekvence	obsluha v případě problému zastaví práci, zkontroluje jistič a nahlásí nestandardní stav Doporučení: 1. doplnit popis stavu do PP 2. zvážit instalaci kontrolních jednotek stavu jističů
1.1.1b	žádný	sudy se nepohybují	cizí předmět v dráze	není dokončena sekvence pohybu sudu, snímač k1.1 nesezne v daném čase	řídící systém po vypršení času zastaví přechod do další sekvence	obsluha v případě problému zastaví práci a nahlásí nestandardní stav
1.1.2	vyšší	sudy se pohybují rychleji	změna frekvence v síti	sudy dorazí na konec segmentu dříve	žádné	žádné

Č.	Vodící slovo	Odchyłka	Příčina	Následek	Bezpečnost. Opatření	Nápravné opatření
1.1.3a	nižší	sudy se pohybují pomaleji	změna frekvence v síti	sudy dorazí na konec segmentu později, ale ještě před vypršením limitu	žádné	žádné
1.1.3b	nižší	sudy se pohybují pomaleji	nárůst odporu v převodovce (zadření)	vypne jistič motoru M1.1	žádné	obsluha v případě problému zastaví práci, zkontroluje jistič a nahlásí nestandardní stav Doporučení: 1. doplnit popis stavu do PP 2. zvážit instalaci kontrolních jednotek stavu jističů
1.1.3c	nižší	sudy se pohybují pomaleji	cizí předmět v dráze	není dokončena sekvence pohybu sudu, snímač k1.1 nesepe v daném čase	řídící systém po vypršení času zastaví přechod do další sekvence	obsluha v případě problému zastaví práci a nahlásí nestandardní stav Doporučení: 1. doplnit popis stavu do PP 2. vizuální sledování?
1.1.4	a také	nerelevantní				
1.1.5	částečně	nerelevantní				
1.1.6	obrácený	sudy se pohybují opačným směrem	obrácený sled fází	sudy vypadnou z dráhy	žádné	instalovat na konci dráhy mechanickou zarážku Poznámka: vzhledem k adhezi prázdných sudů k válečkové dráze dostačující
1.1.7	jiný než	nerelevantní				

Tabulka 2: Prázdné sudy na válečkové dráze segment 1, zastavení pohybu

Název studie: Válečková dráha			
Uvažované části:	1. Prázdné sudy na válečkové dráze segment 1	Datum:	11. 3. 2014
Cíl:	1.2 Zastavení pohybu prázdných sudů	Tým:	ST, EL, TCH, SKR
Výkres:	Schéma válečkové dráhy	Revize:	0
Popis:	Vstupní válečková dráha segment 1 – válečková dráha, šířka 0,720 m, výška nad zemí 0,225 m, materiál ČSN EN 17.248. Pohyb je zajištěn pomocí pohonu M1.1 (asynchronní motor s převodovkou), výkon 0,37 kVA. Posun po dráze při rychlosti 0,01 m/s. Dráha je vybavena bočními vodicími lištami. Na konci segmentu je osazen snímač koncové polohy k1.1 (laserová závora). Na dráze se pohybuje 5 sudů. Sud – objem 200 l, ocelový, do procesu vstupuje po kontrole prázdný, bez víka.		
Bezpečnostní výstroj:	- kontrola sudu před založením na linku - koncový snímač k1.1 – laserová závora		

Č.	Vodicí slovo	Odchylka	Příčina	Následek	Bezpečnost. Opatření	Nápravné opatření
1.2.1	žádný	pohyb není zastaven	nefunkční čidlo k1.1	sudy nekontrolovatelně přejedou na segment 2	žádné	před zahájením provozu prověřit funkci čidla k1.1 Doporučení: doplnit kontrolu čidla do PP
1.2.2	vyšší	nerelevantní				
1.2.3	nižší	nerelevantní				
1.2.4	a také	nerelevantní				
1.2.5	částečně	nerelevantní				
1.2.6	obrácený	nerelevantní				
1.2.7	jiný než	nerelevantní				

Tabulka 3: Prázdné sudy mezi segmenty 1 a 2

Název studie: Válečková dráha			
Uvažované části:	2. Prázdné sudy mezi segmenty 1 a 2	Datum:	11.3.2014
Cíl:	2.1 Rychlost pohybu sudu mezi segmenty 1 a 2	Tým:	ST, EL, TCH, SKR
Výkres:	Schéma válečkové dráhy	Revize:	0
Popis:	Válečková dráha segment 1 a segment 2 – válečková dráha, šířka 0,720 m, výška nad zemí 0,225 m, materiál ČSN EN 17.248. Pohyb je zajištěn pomocí pohonu M1.1 a M1.2 (asynchronní motor s převodovkou), výkon 0,37 kVA. Posun po dráze při rychlosti 0,01 m/s. Dráha je vybavena bočními vodicími lištami. Na konci segmentu je osazen snímač koncové polohy k1.1 (laserová závora). Sud – objem 200 l, ocelový, bez víka.		
Bezpečnostní výstroj:	- koncový snímač k1.1 – laserová závora		

Č.	Vodicí slovo	Odchyłka	Příčina	Následek	Bezpečnost. opatření	Nápravné opatření
2.1.1a	žádný	sud se nepohybuje	není napětí na motoru M1.1	sud zůstává na segmentu 1	řídící systém po vypršení času zastaví přechod do další sekvence	obsluha v případě problému zastaví práci, zkontroluje jistič a nahlásí nestandardní stav
2.1.1b	žádný	sud se nepohybuje	cizí předmět v dráze	sud zůstává na segmentu 1	řídící systém po vypršení času zastaví přechod do další sekvence	obsluha v případě problému zastaví práci a nahlásí nestandardní stav Doporučení: doplnit popis stavu do PP
2.1.2	vyšší	sudy se pohybují rychleji	změna frekvence v síti	sudy dorazí na konec segmentu dříve	žádné	žádné
2.1.3a	nižší	sudy se pohybují pomaleji	změna frekvence v síti	sudy dorazí na konec segmentu později	žádné	žádné

Č.	Vodící slovo	Odchyłka	Příčina	Následek	Bezpečnost. opatření	Nápravné opatření
2.1.3b	nižší	sudy se pohybují pomaleji	nárůst odporu v převodovce (zadření)	vypne jistič motoru M1.1	žádné	obsluha v případě problému zastaví práci, zkontroluje jistič a nahlásí nestandardní stav Doporučení: 1. doplnit popis stavu do PP 2. zvážit instalaci kontrolních jednotek stavu jističů
2.1.3c	nižší	sudy se pohybují pomaleji	cizí předmět v dráze	není dokončena sekvence pohybu sudu, snímač k1.1 nerozepne v daném čase	řídící systém po vypršení času zastaví přechod do další sekvence	obsluha v případě problému zastaví práci a nahlásí nestandardní stav Doporučení: doplnit popis stavu do PP
2.1.4	a také	nerelevantní				
2.1.5a	částečně	sud neopustí segment 1	není napětí na motoru M2.1	není dokončena sekvence pohybu sudu, snímač k1.1 nerozepne v daném čase	řídící systém po vypršení času zastaví přechod do další sekvence	obsluha v případě problému zastaví práci, zkontroluje jistič a nahlásí nestandardní stav Doporučení: 1. doplnit popis stavu do PP 2. zvážit instalaci kontrolních jednotek stavu jističů
2.1.5b	částečně	sud neopustí segment 1	cizí předmět v dráze	není dokončena sekvence pohybu sudu, snímač k1.1 nerozepne v daném čase	řídící systém po vypršení času zastaví přechod do další sekvence	obsluha v případě problému zastaví práci a nahlásí nestandardní stav Doporučení: doplnit popis stavu do PP
2.1.5c	částečně	sud neopustí segment 1	segment 2 je výš než segment 1	není dokončena sekvence pohybu sudu, snímač k1.1 nerozepne v daném čase	řídící systém po vypršení času zastaví přechod do další sekvence	1. do řešení zahrnout výškovou nastavitelnost segmentů 2. doplnit kontrolu ustavení před zprovozněním linky v místě montáže
2.1.6	obrácený	nerelevantní				
2.1.7	jiný než	nerelevantní				

Tabulka 4: Prázdný sud na válečkové dráze segment2, rychlost pohybu

Název studie: Válečková dráha			
Uvažované části:	3. Prázdný sud na válečkové dráze segment 2	Datum:	11.3.2014
Cíl:	3.1 Rychlost pohybu prázdného sudu	Tým:	ST, EL, TCH, SKR
Výkres:	Schéma válečkové dráhy	Revize:	0
Popis:	Válečková dráha segment 2 – válečková dráha, šířka 0,720 m, výška nad zemí 0,225 m, materiál ČSN EN 17.248. Segment je ustanoven na tenzometrických vahách m1. Pohyb je zajištěn pomocí pohonu M1.2 (asynchronní motor s převodovkou), výkon 0,37 kVA. Posun po dráze při rychlosti 0,01 m/s. Dráha je vybavena bočními vodicími lištami. Na konci segmentu je osazen snímač koncové polohy k1.2 (laserová závora). Na dráze se pohybuje 1 sud. Sud – objem 200 l, ocelový, bez víka, do procesu vstupuje z válečkové dráhy, segmentu 1.		
Bezpečnostní výstroj:	- koncový snímač k1.2 – laserová závora		

Č.	Vodicí slovo	Odchyłka	Příčina	Následek	Bezpečnost. opatření	Nápravné opatření
3.1.1a	žádný	sud se nepohybuje	není napětí na motoru M1.2	není dokončena sekvence pohybu sudu, snímač k1.2 nesepe v daném čase	řídící systém po vypršení času zastaví přechod do další sekvence	obsluha v případě problému zastaví práci, zkontroluje jistič a nahlásí nestandardní stav Doporučení: 1. doplnit popis stavu do PP 2. zvážit instalaci kontrolních jednotek stavu jističů
3.1.1b	žádný	sud se nepohybuje	cizí předmět v dráze	není dokončena sekvence pohybu sudu, snímač k1.2 nesepe v daném čase	řídící systém po vypršení času zastaví přechod do další sekvence	obsluha v případě problému zastaví práci a nahlásí nestandardní stav Doporučení: doplnit popis stavu do PP
3.1.2	vyšší	sud se pohybuje rychleji	změna frekvence v síti	sudy dorazí na konec segmentu dříve	žádné	žádné

Č.	Vodící slovo	Odchyłka	Příčina	Následek	Bezpečnost. opatření	Nápravné opatření
3.1.3a	nižší	sud se pohybuje pomaleji	změna frekvence v síti	sudy dorazí na konec segmentu později	žádné	žádné
3.1.3b	nižší	sud se pohybuje pomaleji	nárůst odporu v převodovce (zadření)	vypne jistič motoru M1.2	žádné	obsluha v případě problému zkontroluje jistič a nahlásí nestandardní stav Doporučení: doplnit popis stavu do PP
3.1.3c	nižší	sud se pohybuje pomaleji	cizí předmět v dráze	není dokončena sekvence pohybu sudu, snímač k1.2 nesepe v daném čase	řídící systém po vypršení času zastaví přechod do další sekvence	obsluha v případě problému zastaví práci a nahlásí nestandardní stav Doporučení: doplnit popis stavu do PP
3.1.4	a také	nerelevantní				
3.1.5	částečně	nerelevantní				
3.1.6	obrácený	sud se pohybuje opačným směrem	obrácený sled fází	sud nedorazí na závoru k1.2	žádné	obsluha v případě problému zastaví práci a nahlásí nestandardní stav Doporučení: doplnit popis stavu do PP
3.1.7	jiný než	nerelevantní				

Tabulka 5: Prázdný sud na válečkové dráze segment 2, zastavení pohybu

Název studie: Válečková dráha			
Uvažované části:	3. Prázdný sud na válečkové dráze segment 2	Datum:	11. 3. 2014
Cíl:	3.2 Zastavení pohybu prázdného sudu	Tým:	ST, EL, TCH, SKR
Výkres:	Schéma válečkové dráhy	Revize:	0
Popis:	Válečková dráha segment 2 – válečková dráha, šířka 0,720 m, výška nad zemí 0,225 m, materiál ČSN EN 17.248. Segment je ustanoven na tenzometrických vahách m1. Pohyb je zajištěn pomocí pohonu M1.2 (asynchronní motor s převodovkou), výkon 0,37 kVA. Posun po dráze při rychlosti 0,01 m/s. Dráha je vybavena bočními vodicími lištami. Na konci segmentu je osazen snímač koncové polohy k1.2 (laserová závora). Na dráze se pohybuje 1 sud. Sud – objem 200 l, ocelový, bez víka, do procesu vstupuje z válečkové dráhy, segmentu 1.		
Bezpečnostní výstroj:	- koncový snímač k1.2 – laserová závora - mechanická zarážka na konci dráhy		

C.	Vodicí slovo	Odchyłka	Příčina	Následek	Bezpečnost. opatření	Nápravné opatření
3.2.1	žádný	pohyb je zastaven až na mechanické dorážce	nefunkční čidlo k1.2	nebude zastaven pohon segmentu	mechanická zarážka na konci dráhy	před zahájením provozu prověřit funkci čidla k1.2 Doporučení: doplnit kontrolu čidla do PP
3.2.2	vyšší	nerelevantní				
3.2.3	nižší	nerelevantní				
3.2.4	a také	nerelevantní				
3.2.5	částečně	nerelevantní				
3.2.6	obrácený	nerelevantní				
3.2.7	jiný než	nerelevantní				

Diskuze výsledků

Identifikace rizik může probíhat pomocí metod systematických nebo nesystematických. Výhodou nesystematických metod (např. metoda What If) je malá časová náročnost, nevýhodou je nízká úspěšnost při odhalování rizik. U systematických metod (FMEA, HAZOP) je úspěšnost podstatně vyšší, roste však i časová a finanční náročnost studie. Protože se jedná o zařízení s vlivem na bezpečnost a o sekvenční proces, byla vybrána metoda HAZOP, jejíž použití přináší následující výhody:

- Systematické a důkladné zkoumání posuzovaného zařízení s důrazem na identifikaci nebezpečných stavů (scénářů).
- Identifikace nebezpečných situací systematickým postupem umožňujícím nalezení nových možných nebezpečných stavů.
- Zvýšení účinnosti provozu zařízení identifikací situací, které mohou mít negativní rušivý vliv na provoz, neplánovaná odstavení, poškození zařízení, přerušení toku materiálu a v neposlední řadě nalezení doporučení vedoucích k vylepšení provozních instrukcí.
- Lepší porozumění procesu prostřednictvím soustředěných znalostí z více oblastí.

V současné době se začíná také prosazovat integrace matematického modelování do studie HAZOP. Vychází se z toho, že při provádění studie HAZOP může dojít k přehlédnutí některých důležitých skutečností, a také z toho, že samotný proces provádění studie trvá poměrně dlouhou dobu. Snahou spojení matematického modelování a studie HAZOP je právě tyto dvě nevýhody odstranit.

Této problematice se v současné době věnuje již poměrně hodně vědeckých prací (Boonthum et al, 2014; Labovský et al., 2007; Khan et al., 1997). Opomenutí některých odchylek od běžného stavu může ve svém důsledku vést k fatálním následkům pro celé zařízení. Jedná se především o chemický průmysl, případně jaderná zařízení (Kotek et al, 2012). Zde může být využití výše uvedeného přístupu účelné. U jednoduchých technologických celků však může být tento přístup příliš komplikovaný, a to především z toho hlediska, že příprava modelu je časově náročná.

Východiskem při hledání optimálního nastavení poměru přínosy procesu zkoumání k nákladům spojených s jeho řešením může být aplikace zásad komplexní analýzy problému řešení (Janíček et al, 2013). Zohledněním těchto zásad může již v přípravném procesu analýzy dojít k výraznému ohraničení zkoumaného problému a stanovení vodících kritérií zohledňovaných při závěrečném hodnocení a návrhu způsobu řešení.

Závěr

Aplikací systematického přístupu k identifikaci rizik byla identifikována úzká místa technického návrhu válečkové dráhy a navržena nápravná opatření. Většina opatření, jako například požadavek na instalaci kontrolních jednotek stavu jističů, směřovala do oblasti tvorby budoucího provozního předpisu, kde dojde ke zlepšení identifikací nestandardních stavů obsluhou zařízení. Zároveň byly identifikovány kontroly před zahájením provozu, například kontrola ustavení segmentů válečkové dráhy, jejichž provedením se sníží pravděpodobnost výskytu nestandardních stavů. Nápravným opatřením majícím dopad na vlastní návrh zařízení je instalace mechanické zarážky na začátku dráhy, čímž lze předejít vypadnutí sudů mimo dráhu při provozu zařízení. Tento stav, kdy dojde k sepnutí elektropohonu při nesprávném sledu fází na motoru, nebyl konstruktérem vůbec uvažován a je jedním z podstatných přínosů aplikace metody.

Tato práce přinesla autorům zkušenosti s prováděním analýzy HAZOP a zároveň otevřela řadu otázek, jimž by se kolektiv chtěl věnovat do budoucna. Jednou z problematik je nasazení třísegmentové válečkové dráhy s prostředním váženým segmentem a následným pohybem plných sudů.

Literatura

Alaei R., Mansoori S.A.A., Moghaddam A.H., Mansoori S.M., Mansoori N.: Safety assessment approach of hazard and operability (HAZOP) for sulfur recovery unit Claus reaction furnace package; blower; heat exchanger equipment in South Pars gas processing plant. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 20 (2014) 271 – 284.

Boonthum N., Mulalee U., Srinophakun T.: A systematic formulation for HAZOP analysis based on structural model. *Reliability Engineering and System Safety* 121 152 – 163, 2014.

Lawley, H. G.: Operability studies and hazard analysis. *Chemical Engineering Progress*, 70(4), 45 – 56. In M. Pérez-Marína, M.A. Rodríguez-Toral. HAZOP – Local approach in the Mexican oil & gas industry. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 26: 936 – 940, 2013.

Ghasemzadeh K., Morrone P., Iulianelli A., Liguori S., Babaluo A. A., Basile A.: H₂ production in silica membrane reactor via methanol steam reforming: Modeling and HAZOP Analysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 10315 – 10326,

Hu J., Zhang L., Liang W., Wang Z.: Quantitative HAZOP Analysis for Gas Turbine Compressor based on Fuzzy Information Fusion. *SETP*, 2009, 29(8): 153 – 159, 2009.

Janíček P., Marek J. a kolektiv: *Expertní inženýrství v systémovém pojetí*, GRADA 2013, strana 78 – 81.

Khan F. I., Abbasi S. A.: Mathematical model for HAZOP study time estimation. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Volume 10, Issue 4, July 1997, Pages 249 – 257.

Kotek L., Tabas M.: HAZOP study with qualitative risk analysis for prioritization of corrective and preventive actions. *Procedia Engineering*, 42, pp. 808 – 815, 2012.

Kotek L.: *Analýza HAZOP: výběr opatření pro snížení rizik*. Automa 2014.

Labovský J., Švandová Z., Markoš J., Jelemensky L': Model-based HAZOP study of a real MTBE plant. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 20 (2007) 230 – 237, 2007.

Pérez-Marína L., Rodríguez-Toral, M. A.: HAZOP – Local approach in the Mexican oil & gas industry. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 26: 936–940, 2013.

Tixier J., Dusserre G., Salvi O., Gaston D.: *Review of 62 risk analysis methodologies of industrial plants*, Elsevier Ltd 2002.

Trujilo A.: Some common mistakes in HAZOPs. Chilworth. Available on:
http://www.chilworth.co.uk/media/144715/common_mistakes_in_hazops.pdf, 2013.

HAZOP analysis of the movement of 200 liter drums on a roll way in the processing of waste

Štěpán SVOBODA ^a, Petr TRÁVNÍČEK ^b, Luboš KOTEK ^c, Jan MAREČEK ^b,
Bořivoj GRODA ^b

^{a)} Department of Research and Development, CHEMCOMEX Praha, a. s., Elišky Přemyslovny 379, Praha 5 – 156 00 Zbraslav, Czech Republic,
e-mail: svoboda@chemcomex.cz.

^{b)} Department of Agriculture, Food and Environmental Engineering, Faculty of Agronomy, Mendel University in Brno, Zemědělská 1, 613 00 Brno, Czech Republic, e-mail:
petr.travnicek@mendelu.cz, jan.marecek@mendelu.cz, borivoj.groda@mendelu.cz.

^{c)} Institute of Production Machines, Systems and Robotics, Brno University of Technology, Technická 2, 616 69 Brno, Czech Republic,
e-mail: kotek.l@fme.vutbr.cz.

Abstract

The aim is to identify risks in moving 200 liters barrels on segmental driven roller conveyor. Segmented roller conveyor is part of many devices and their proper functioning is essential not only in terms of equipment uptime, but also safety (eg. filling of drums of hazardous chemicals or wastes where the collision spills may occur these substances and health hazards operator). For these reasons it is important that the risk for the roller conveyor has been identified, which is a prerequisite to subsequently be reduced to acceptable levels by security measures. For risk identification was used systematic method HAZOP. Are described the proposed measures to minimize identified risks.

Keywords: HAZOP, roller conveyor, design, operation

Praktická aplikace fotochemických a fotokatalytických procesů při dekontaminaci vod

Pavel MAŠÍN^a, Radim ŽEBRÁK^a, Petr KLUSOŇ^b, Olga ŠOLCOVÁ^b,

a) Dekonta a.s., Dřetovice 109, 273 42 Stehelčevy,
e-mail: masin@dekonta.cz

b) Ústav chemických procesů, AV ČR, Rozvojová 135/1, 165 02 Praha 6,

Souhrn

Příspěvek se zabývá využitím fotochemické H_2O_2 /UVC a fotokatalytické TiO_2 /UV oxidace v rámci poloprovozních testů čištění kontaminovaných podzemních a odpadních vod. Fotochemická oxidace H_2O_2 /UVC byla zkoušena na odstraňování látek z výroby anilinu (benzen, anilin, nitrobenzen) v podzemní vodě. Fotokatalytická oxidace TiO_2 /UV byla testována na rozklad endokrinních disruptorů ve vodách z městské čistírny odpadních vod. Obě technologie prokázaly vysokou účinnost dekontaminace cílových látek, pro praxi je však vhodnější fotochemická oxidace H_2O_2 /UVC.

Klíčová slova: Fotochemická oxidace H_2O_2 /UVC, fotokatalytická oxidace TiO_2 /UV, čtvrtprovozní měřítko, aromatické nitrolátky, endokrinní disruptory

Úvod

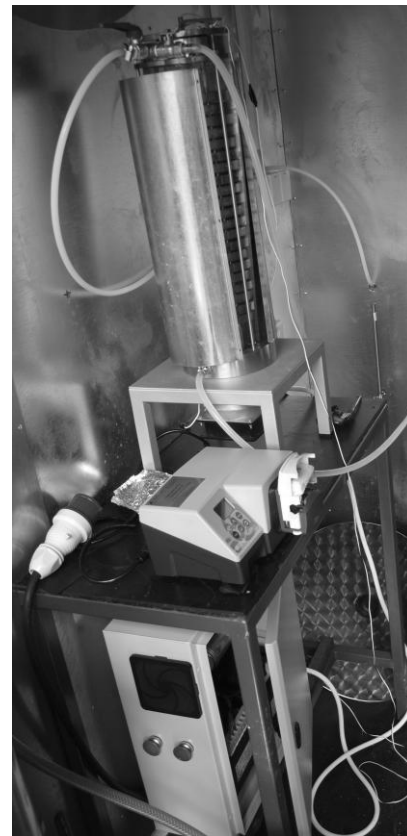
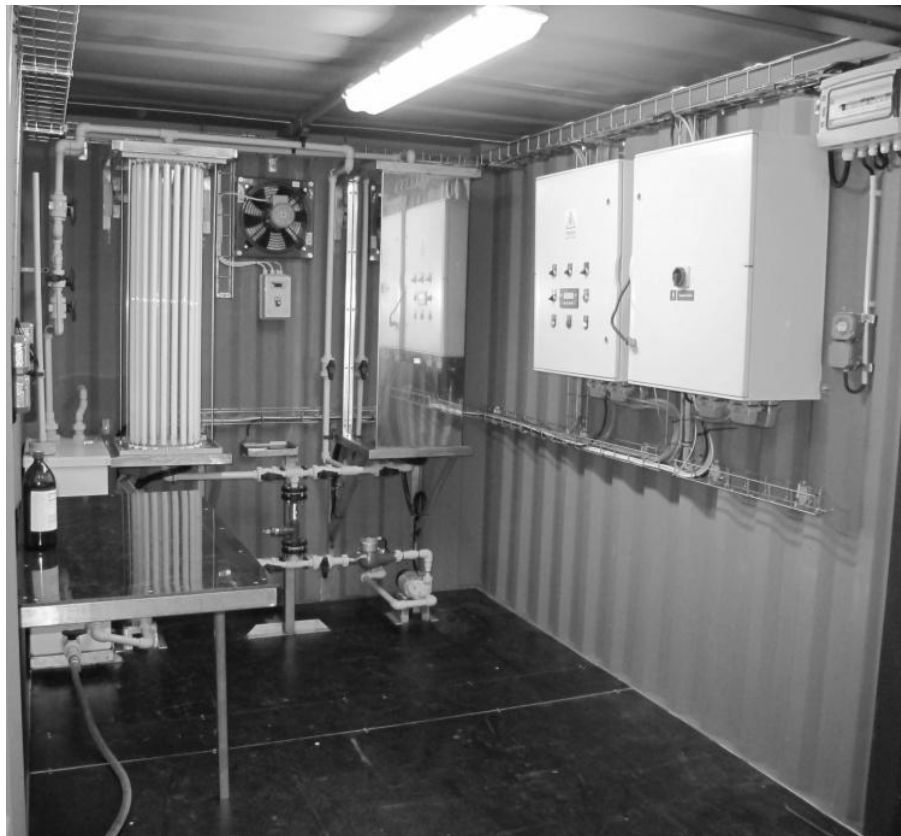
V představeném příspěvku jsou vzájemně porovnány techniky fotochemické a fotokatalytické oxidace při čištění odpadních a kontaminovaných vod. Princip fotochemické oxidace H_2O_2 /UVC spočívá ve fotoindukované degradaci H_2O_2 působením UV záření (o vlnové délce 254 nm) za vzniku hydroxylových radikálů, které jsou schopné rozložit většinu organických polutantů [1,2]. Hydroxylové radikály reagují s rozpuštěnými organickými kontaminanty v sérii navazujících řetězových reakcí za tvorby méně toxických reakčních intermediátů, jejichž oxidace zpravidla pokračuje až na cílové netoxické oxidační produkty CO_2 a H_2O . V případě substituovaných uhlovodíků vznikají ještě příslušné minerální kyseliny nebo soli. Technika fotochemické oxidace H_2O_2 /UVC je nespecifická a vhodná pro široké spektrum organických kontaminantů.

Fotokatalytická oxidace TiO_2 /UV je založena na tvorbě aktivních hydroxylových radikálů a iontů superoxidů, které představují mocné oxidační reagenty, schopné rozkládat široké spektrum organických látek [3,4,5]. Hydroxylové radikály a ionty superoxidů jsou generovány působením ultrafialového záření vhodných délek (obvykle v intervalu 250 až 400 nm) na vybrané polovodiče, zejména na oxid titaničitý. Jakmile TiO_2 absorbuje záření o vyšší energii, než je energetická bariéra zakázaného pásu (nejméně 3,2 eV pro anatas), dojde k přechodu elektronů z valenčního pásu do vodivostního pásu, čímž vznikají ve valenčním pásu prázdné vakance, tzv. díry, a proud elektronů ve vodivostním pásu. Fotogenerované elektrony jsou dobrými reduktanty (+0,5 až -1,5 V oproti standardní vodíkové elektrodě) a redukují například kyslík adsorbovaný na povrchu Ti (III) nebo kyslík rozpuštěný ve vodě na superoxidový radikál $O_2^{\bullet-}$. Fotogenerované díry, které mají silnou oxidační schopnost, reagují na povrchu katalyzátoru TiO_2 s adsorbovanou vodou za vzniku protonu H^+ a $OH^{\bullet}$ radikálu, který působí jako silné oxidační činidlo. Fotokatalytická oxidace TiO_2 /UV je oproti fotochemické oxidaci H_2O_2 /UVC více specifická a vhodná pro odstraňování zejména polárních látek v nízkých koncentracích.

Napadení organických molekul hydroxylovým radikálem může probíhat třemi různými mechanismy v závislosti na typu organické molekuly [6]. První možností je atak organické molekuly doprovázený přenosem protonu, kdy se z polutantu stává radikál, který dále reaguje s kyslíkem za vzniku peroxyradikálu. Další možností je atak doprovázený přenosem elektronu, který se uplatňuje zejména u molekul obsahujících vazbu C-X (kde X je halogen), kde dojde ke vzniku hydroxylového aniontu a organohalogenovaného kationradikálu. Poslední možností je elektrofilní adice, jejíž mechanismus se uplatňuje především u aromatických látek.

Experimentální uspořádání

Obě technologie fotochemická a fotokatalytická byly testovány ve čtvrtprovozním měřítku na speciálně zkonstruovaných prototypových pilotních reaktorech, které byly společně s dalšími potřebnými elementy (nádrže, potrubí, armatury, elektrorozvaděče) vetknuty do skladových kontejnerů a instalovány přímo na lokalitách.



Obrázek 1 (vlevo): Uspořádání jednotky fotochemické oxidace H_2O_2 /UV v podobě mobilní dekontaminační stanice

Obrázek 2 (vpravo): Detail uspořádání jednotky fotokatalytické oxidace TiO_2 /UV v mobilní podobě

Technologie fotochemické H_2O_2 /UV oxidace

Vlastní fotochemický reaktor (obrázek 1) se sestával z křemenné trubice o rozměrech: 1200 x 153 x 5 mm (délka x průměr x tloušťka), která je obklopena prstencem 20 nízkotlakých germicidních UV zářivek (zn. Narva, LT 36W/UV-C) o výkonu 36 W. Výrobce deklaruje, že při provozu UV zářivek nevzniká ozón. Plášť reaktoru je vyroben z nerezové oceli pro ochranu obsluhy před UV zářením a zajištění jeho maximální odrazivosti zpět do křemenné trubice. Peroxid vodíku je nastříkován ze zásobníku dávkovacím čerpadlem do směšovacího elementu, kde je promíchán ve znečištěné vodě před vstupem do fotoreaktoru.

Vstupní kontaminovaná voda byla nejprve zbavena suspendovaných látek mechanickou sedimentací a poté prošla procesem elektrochemické koagulace, kdy byly odstraněny rozpuštěné kovy, zejména Fe a Mn, které by mohly katalyzovat nežádoucí rozklad H_2O_2 na vodu a kyslík a současně vytvářet povlaky na vnitřních stěnách křemenné trubice. Maximální koncentrační limit Fe a Mn pro optimální provoz této technologie je 10 mg/l.

Takto předupravená voda byla čerpána do zásobní nádrže a odtud do fotochemického reaktoru. Před vstupem do fotochemického reaktoru byl do znečištěné vody nastříkovan programovatelným dávkovacím čerpadlem 35%ní roztok H_2O_2 , který byl dokonale promíchán se vstupní vodou v mechanickém směšovači. Voda procházela fotoreaktorem zdola nahoru, doba zdržení v ozařované části byla při průtoku 35 l/min 38 s. Následně byla voda vracena zpět do zásobní nádrže. Celý proces cirkulace čištěné vody byl opakován ve více cyklech, dokud nedošlo k poklesu kontaminace na požadované limity.

Technologie fotokatalytické oxidace

Základem byl fotokatalytický reaktor (obrázek 2) válcového tvaru, jehož středem prochází střednětlaká rtuťová výbojka o příkonu 2 500 W, která je uložena v křemenné trubici. Mezi křemennou trubicí a pláštěm leží mezikruží s vestavbou koncentrických fotokatalytických prstenců, opatřených imobilizovanou povrchovou vrstvou fotokatalyzátoru. Prstenec má průměr 108 mm, šířku 24 mm a výšku 15 mm, na řezu má tvar rovnoramenného trojúhelníka pro zajištění co možná nejlepší expozice vůči dopadajícímu UV záření. Jednotlivé prstence jsou nasazeny na vodící sloupky a vždy se střídají vnitřní a vnější prstence, mezi nimiž meandrovitě protékala kontaminovaná voda. Celkem je v reaktoru 21 prstenců. Výbojka emituje záření ve všech oblastech světelného spektra – v intervalu vlnových délek $\lambda = 200$ až 700 nm, které dopadá na šikmé horní a spodní plochy vnějších a vnitřních prstenců.

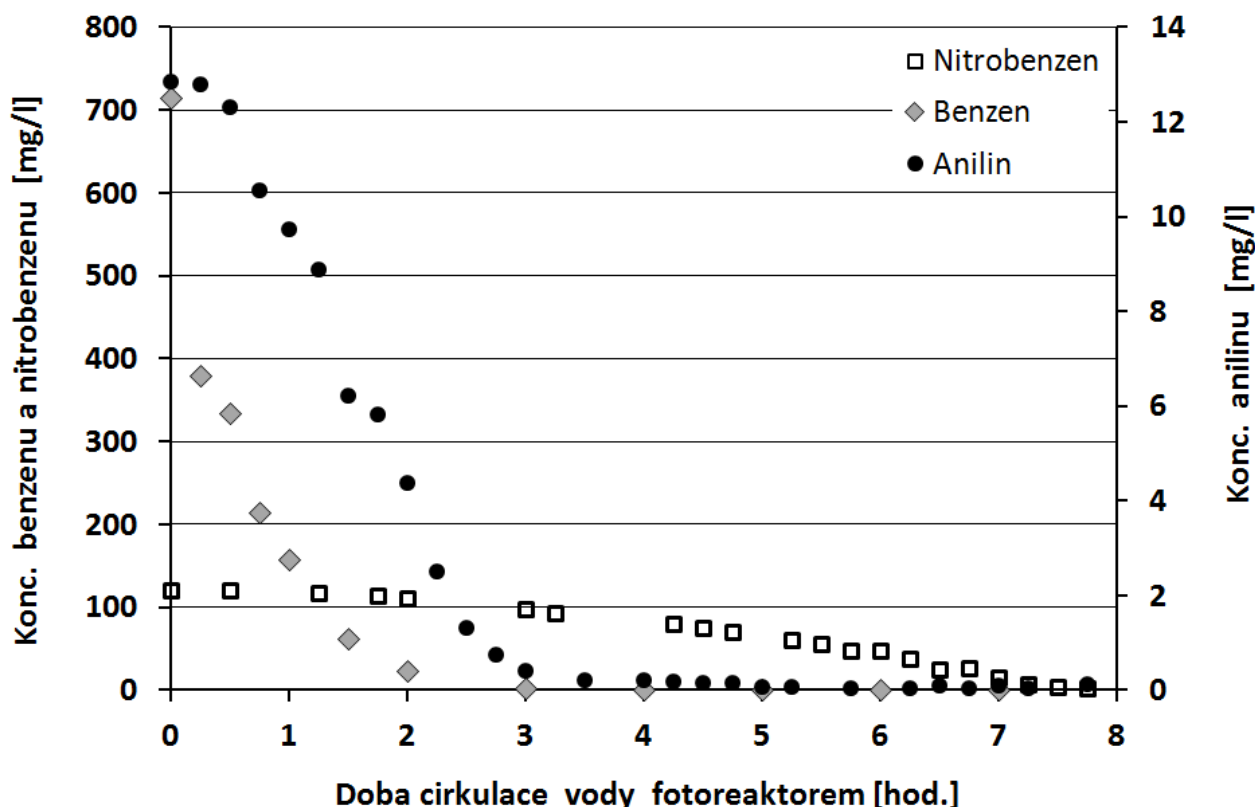
Odpadní voda procházela nejprve systémem mechanické filtrace (sítové filtry, písková filtrace), kde byla zbavena nerozpuštěných či suspendovaných částic. Dále byla vedena přírodním potrubím do zásobní nádrže vybavené snímačem výšky hladiny a poté do fotokatalytického reaktoru. Zde procházela znečištěná voda zdola nahoru skrz kovové prstence potažené vrstvičkou TiO_2 za současného osvětlení UV záření. Reaktor pracoval v kontinuálním režimu, doba zdržení čištěné vody v reakční zóně byla regulována jejím vstupním průtokem. Při průtoku vody 100 l/hod je doba zdržení 126 s. Vyčištěná voda opouštějící reaktor procházela skrz vyrovnávací nádrž do recipientu.

Výsledky a diskuse

Cílem příspěvku je představení praktické pilotní aplikace technologií fotochemické a fotokatalytické oxidace na odstraňování specifických obtížně rozložitelných kontaminantů ze znečištěných podzemních či odpadních vod.

Fotochemická oxidace H_2O_2 /UVC byla testována na dekontaminaci podzemních vod v areálu podniku vyrábějícím více než 70 let anilin. Vody jsou silně znečištěny benzenem, nitrobenzenem a anilinem. Koncentrace benzenu dosahuje 600 až 800 mg/l, koncentrace nitrobenzenu 90 až 150 mg/l a koncentrace anilinu 15 až 25 mg/l. Testy byly provedeny on-site, kdy byla načerpána kontaminovaná podzemní voda z několika monitorovacích vrtů do zásobní nádrže o objemu 1000 l, odsazena a podrobena procesu fotochemické oxidace H_2O_2 /UVC. Celkem bylo provedeno pět optimalizačních testů, kdy byla sledována kinetika procesu fotochemické oxidace, vlivy množství a způsobu dávkování H_2O_2 (jednorázový přírůstek, kontinuální dávkování, kombinované dávkování) a doba cirkulace čištěné vody ve fotoreaktoru. Kinetický průběh oxidačního rozkladu benzenu, anilinu a nitrobenzenu při kombinovaném dávkování H_2O_2 (2,5 ml/l) je znázorněn na obrázku 3.

Z kinetických křivek uvedených na obrázku 3 je patrná nejrychlejší oxidace benzenu, který byl po dvou hodinách odbourán ze vstupní koncentrace 715 mg/l až na 2 mg/l. Na rozklad benzenu simultánně působí nejen vlastní oxidace hydroxylovými radikály, ale také fotolýza účinkem UV záření. Jistý příspěvek je dán také stripováním benzenu cirkulací čištěné vody skrz fotoreaktor. Dále je z křivek zřejmé, že oxidace nitrobenzenu probíhá pomaleji než oxidace anilínu. To je způsobeno rozdílným obsahem jednotlivých kontaminantů, neboť jejich koncentrace se liší prakticky o jeden řád, ale také povahou obou látek. Nitrobenzen obsahuje substituent II. třídy, který deaktivuje aromatické jádro a znesnadňuje tak jeho další oxidaci. Anilín naproti tomu obsahuje substituent I. třídy, který aromatické jádro aktivuje a jeho oxidaci tak usnadňuje.

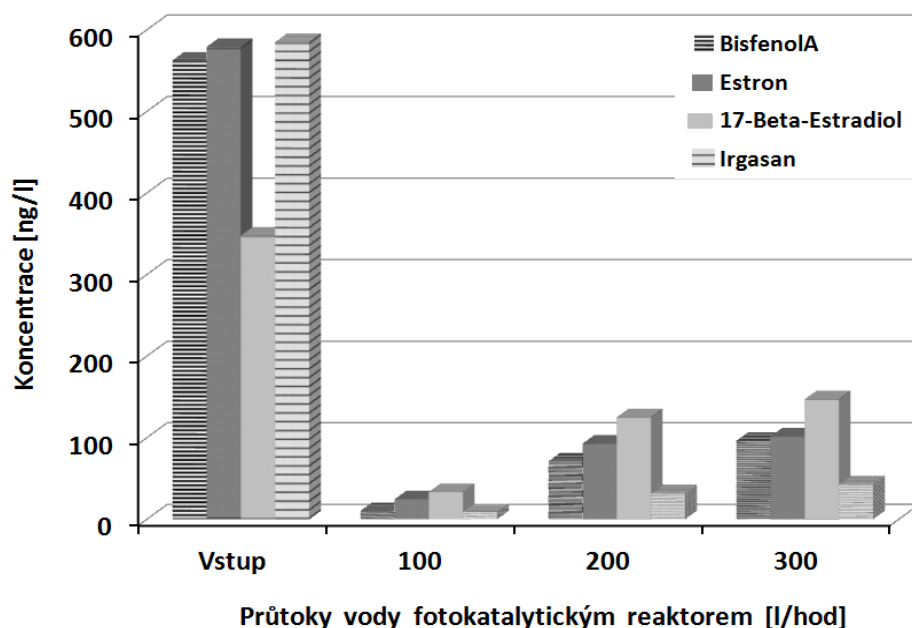


Obrázek 3: Účinnost odstranění benzenu, anilinu a nitrobenzenu z kontaminované podzemní vody působením fotochemické oxidace H_2O_2/UVC

Fotokatalytická oxidace TiO_2/UV byla testována jak na odstraňování látek skupiny endokrinních disruptorů ve vodách vypouštěných z městských čistíren odpadních vod do recipientu, tak i dalších látek pocházejících z farmaceutického průmyslu. Mobilní dekontaminační stanice vybavená fotokatalytickým reaktorem (Obrázek 2) byla instalována na městské čistírně odpadních vod o kapacitě 60 000 ekvivalentních obyvatel, kde byla čerpána voda z výpustního žlabu čistírny do recipientu.

Před instalací zařízení byl proveden detailní analytický monitoring obsahu látek skupiny endokrinních disruptorů ve výstupní vodě z ČOV. Byly nalezeny tyto hlavní látky: bisfenolA (BPA), 4-nonylfenol (4NPH), Estron (E1), 17 β -estradiol (E2), Estriol (E3), 17 α -ethynylestradiol (EE2) a irgasan (IRG), které se pohybovaly v koncentracích 20 až 150 ng/l. Pro ověření technologie a zajištění „reprezentativních“ analytických dat musely být koncentrace zmíněných endokrinních disruptorů uměle zvýšeny „dospikováním“ vstupní vody modelovým roztokem. Průměrné vstupní koncentrace endokrinních disruptorů tak byly v rozsahu 300 až 600 ng/l.

Fotoreaktor TiO_2/UV byl testován v pilotním kontinuálním režimu cca 8 hod. denně, při různých průtocích vstupní vody. Z výstupní vyčištěné vody byly odebírány vzorky v hodinových intervalech, kde byl potvrzen prakticky konstantní obsah endokrinních disruptorů nezávisle na čase odběru. Tím byl prokázán spolehlivý provoz fotoreaktoru. Průměrné obsahy endokrinních disruptorů ve vyčištěné vodě v závislosti na třech různých průtocích (100, 200 a 300 l/hod.) jsou uvedeny v grafické podobě na následujícím Obrázek 4.

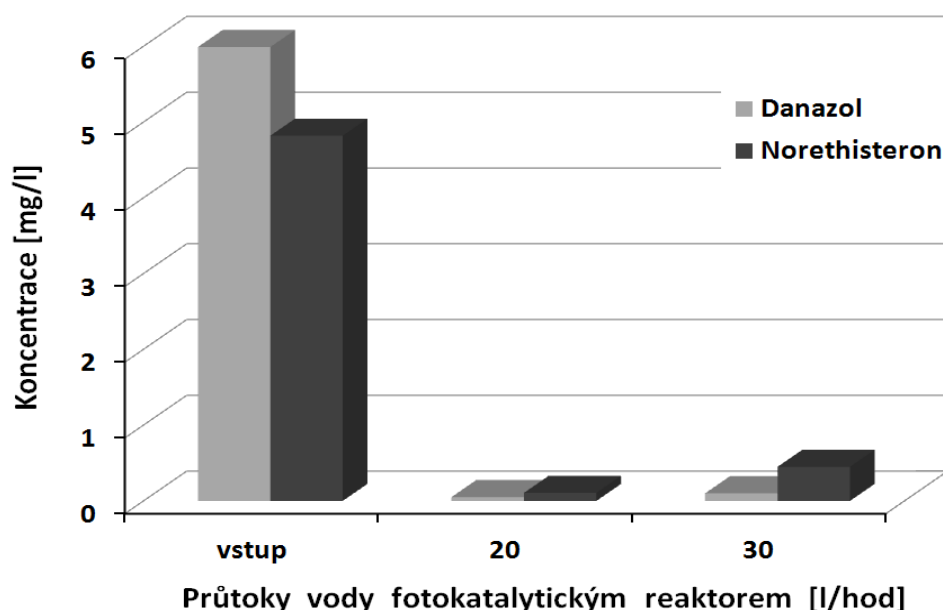


Obrázek 4: Účinnost odstranění vybraných zástupců endokrinních disruptorů na výpusti z ČOV při různých průtocích fotokatalytickým reaktorem

Zde je patrné, že nejvyšších účinností degradace endokrinních disruptorů bylo dosaženo při nejnižším průtoku 100 l/hod, s nejdelší dobou zdržení kontaminované vody ve fotoreaktoru, která dosahovala 2 min. S rostoucím průtokem čištěné vody sice došlo k určitému snížení účinností degradace endokrinních disruptorů, které však obecně neklesly pod 80 % vyjma 17 β -ethynylestradiolu. Tento syntetický hormon se ukázal jako nejobtížněji rozložitelný.

Fotokatalytická oxidace TiO_2/UV byla také testována na odpadních vodách z farmaceutického průmyslu, obsahujících Danazol a Norethisteron, což jsou složky antikoncepčních přípravků.

Na Obrázek 5 jsou demonstrovány vysoké účinnosti odbourání obou uvedených látek, přesahujících 99 % při průtocích odpadní vody 20 a 30 l/hod.



Obrázek 5: Účinnost odstranění složek antikoncepce v odpadní vodě ve vybraném farmaceutickém závodě

Závěr

Předložený příspěvek představil možnosti praktického využití vyvíjených technologií fotochemické $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ a fotokatalytické TiO_2/UV oxidace v rámci pilotního testování dekontaminace kontaminovaných podzemních a odpadních vod.

Fotochemická $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ oxidace představuje značně univerzální metodu vhodnou pro odstranění širokého spektra obtížně rozložitelných látek. Příkladem může být dekontaminace podzemních vod v areálu výroby anilinu, kde účinnosti odbourání anilinu a nitrobenzenu v řádu desítek respektive stovek mg/l přesahovaly 95 %. Provozní náklady zahrnující elektrickou energii a spotřebu H_2O_2 se pohybují kolem 70 Kč/m³ vyčištěné vody.

Fotokatalytická oxidace TiO_2/UV představuje více selektivní metodu schopnou rozkládat polární látky v nižších koncentracích. Byla vyzkoušena pro odstranění látek skupiny endokrinních disruptorů ve vyčištěných komunálních odpadních vodách a ostatních farmaceutických látek v odpadních vodách z farmaceutického průmyslu. Účinnosti odstranění endokrinních disruptorů průměrně přesahovaly 80 % a Danazol a Norethisteron v odpadních vodách z farmaceutických provozů byl rozložen takřka úplně (účinnosti přesahovaly 99 %). Nevýhodou technologie fotokatalytické oxidace TiO_2/UV oproti oxidaci $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ je výrazně vyšší energetická náročnost, možnost rychlé deaktivace povrchu katalyzátoru TiO_2 a schopnost rozkladu pouze specifických látek. Výhodou pak je absence přídavku jakéhokoli oxidačního činidla (např. H_2O_2). V komerční praxi však může být nejlépe použitelná technologie fotochemické oxidace $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$, která je dostatečně robustní a adaptabilní na široké spektrum kontaminace ve vodách.

Poděkování

Příspěvek byl připraven v rámci výzkumu realizovaného s podporou grantu: TA01020804 „Odstranění endokrinních disruptorů z odpadních a pitných vod pomocí fotokatalytických a biologických procesů“ a grantu TA04020130 „Elektrochemické odstraňování toxických kovů ze znečištěných vod“

Literatura

1. Legrini O., Oliveros E., Braun A. M., Photochemical processes for water treatment. Chem. Rev., 1993, 93, pp. 671 – 698.
2. Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., Advanced oxidation processes for water purification and recovery. Catal. Today, 1999, 53, pp. 51 – 59.
3. Rosenfeldtand E.J., Linden K.G., Degradation of Endocrine Disrupting Chemicals Bisphenol A, Ethinyl Estradiol, and Estradiol during UV Photolysis and Advanced Oxidation Processes. Environmental Science & Technology, 2004, 38, pp. 5476 – 5483.
4. Mai J., Sun W., Xiong L., Liu Y., Ni J., Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of 17b-estradiol in aqueous solution. Chemosphere, 2008, 73, pp. 600 – 606.
5. Gültekin I., Ince N. H., Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes. Journal of Environmental Management, 2007, 5, pp. 816 – 832.
6. Dušek L., Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály. Chem. Listy, 2010, 104, pp. 846 – 854.

Practical application of photochemical and photocatalytic processes for the treatment of the contaminated water

Pavel MAŠÍN^a, Radim ŽEBRÁK^a, Petr KLUSOŇ^b, Olga ŠOLCOVÁ^b

a) Dekonta a.s., Dřetovice 109, 273 42 Stehelčevy, e-mail: masin@dekonta.cz

b) Ústav chemických procesů, AV ČR, Rozvojová 135/1, 165 02 Praha 6,

Summary

This contribution deals with utilization of photochemical H_2O_2 /UVC and photocatalytic TiO_2 /UV oxidation in pilot scale treatment of the contaminated groundwater and wastewater. Photochemical oxidation was tried on destruction of some compounds from production of aniline (benzene, aniline, nitrobenzene) in groundwater. Photocatalytic oxidation TiO_2 /UV was tested on destruction of some endocrine disruptors in water outlet from wastewater treatment plant. Both technologies have shown high efficiencies of pollutant decontamination, photochemical technology H_2O_2 /UVC shows higher efficiency than photocatalytic method.

Keywords: Photochemical oxidation H_2O_2 /UVC, photocatalytic oxidation TiO_2 /UV, pilot scale unit, aromatic nitrocompounds, endocrine disruptors.

Poznámka redakce:

Tento příspěvek zazněl na sympoziu Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství ODPADOVÉ FÓRUM 2015 (18. – 20. 3. 2015, Hustopeče) a redakční rada jej doporučila k uveřejnění ve WASTE FORUM.

Příští ročník symposia ODPADOVÉ FÓRUM 2016 se uskuteční 15. – 18. 3. 2016 opět v Hustopečích.

Odstraňování šestimocného chromu z vod za různých podmínek

Andrea SÝKOROVÁ, Jiří HENDRYCH

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta technologie ochrany prostředí, Technická 5, 166 28 Praha 6; e-mail: andrea.sykorova@vscht.cz

Souhrn

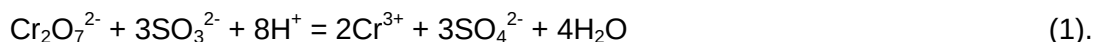
Tato práce se zaměřuje na studium a optimalizaci podmínek při odstraňování šestimocného chromu z odpadních vod. V praxi je průběh zpracování odpadních vod kontrolován z hlediska odezvy pH a ORP elektrod, jejichž signál je závislý na přítomnosti přebytku redukčního činidla, což má za následek jeho vysoké spotřeby. Pohled na průběh procesu z hlediska chemismu by mohl pomoci snížit množství používaného redukčního činidla a racionalizovat celý proces sanace odpadních vod kontaminovaných Cr (VI) a tím i snížit náklady s touto metodou spojené. Získaná data z provedených vsádkových pokusů budou sloužit jako vstupní data pro simulaci kontinuálního režimu.

Klíčová slova: šestimocný chrom, odpadní vody, pH, chemismus reakce

Úvod

S rozvojem průmyslu docházelo a stále dochází k úniku nebezpečných látek do životního prostředí. Jedním z problémů současnosti jsou těžké kovy, které se v prostředí nerozkládají a dostávají se tak do potravního řetězce, kde mohou následně způsobovat vážné zdravotní problémy. Chrom se ve vodách vyskytuje převážně ve dvou oxidačních stavech Cr (III) a Cr (VI). Zatímco trojmocný chrom Cr (III) je poměrně stálý a jeho účinky na životní prostředí tak nejsou příliš výrazné, šestimocný chrom Cr (VI) je ve vodném prostředí mobilní a vyniká vysokou toxicitou jak pro vodní organismy, tak pro člověka. Ze zdravotního hlediska se řadí mezi karcinogeny, teratogeny, dermální alergen a může také způsobovat dýchací potíže. Do prostředí se Cr (VI) dostává převážně z metalurgického průmyslu, povrchových úprav kovů (pochromování), kožedělného (chromočinění) a textilního průmyslu. Vysoké koncentrace lze také nalézt ve vodách z hydraulické dopravy popílku. Dalším vstupem chromu do prostředí jsou špatně zabezpečené skládky odpadu, kde může docházet k průsaku do povrchových i podzemních vod. Chrom také mohou obsahovat i běžné výrobky denní spotřeby, např. některá barviva, podlahové krytiny, výrobky z kůže, magnetické pásky nebo baterie [1, 2].

Jednou z možností odstranění Cr (VI) z vod je redukce chromu na netoxické sloučeniny Cr (III), které je možné v alkalickém prostředí následně vysrážet a sedimentací či filtrací oddělit. Redukce probíhá v kyselém prostředí a jako redukční činidlo se nejčastěji používá siřičitan, hydrogensířičitan a disířičitan sodný, oxid siřičitý nebo dvojmocné železo. Redukce siřičitanem probíhá podle následující rovnice (1)

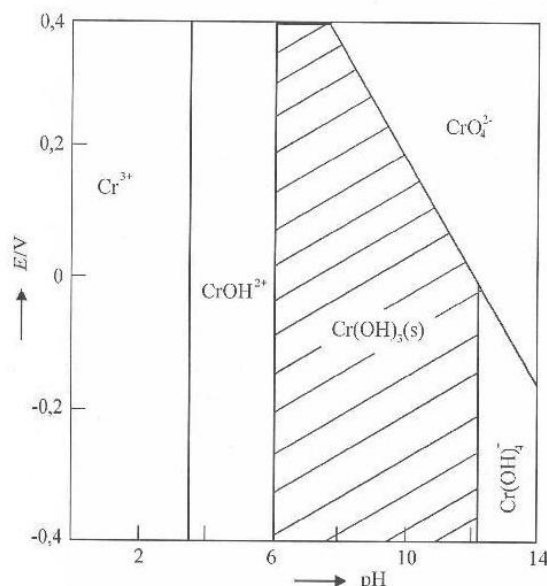


Alkalizací zredukované směsi dojde ke vzniku modrozelené sraženiny hydratovaného oxidu chromitého, kterou lze snadno odseparovat sedimentací nebo filtrací. Nevýhodou tohoto procesu jsou vyšší spotřeby činidel a vznik velkého množství kalu [3].

Účinné odstranění Cr (VI) závisí na několika faktorech, zejména na pH použité odpadní vody, oxidačně redukčním potenciálu roztoku (ORP), přebytku redukčního činidla vzhledem ke vstupnímu množství Cr (VI) a kinetice celé reakce. pH společně s ORP ovlivňují zejména stabilitu a mobilitu chromu v roztoku, kde se Cr (III) může vyskytovat jako jednoduchý ion Cr^{3+} a ve formách hydrokomplexů $[\text{CrOH}]^{2+}$ a $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$. Cr (VI) se vyskytuje ve formách CrO_4^{2-} , HCrO_4^- a v některých průmyslových odpadních vodách také jako $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Oblasti výskytu chromu ve vodě jsou znázorněny na Obrázku 1 [3 – 5]. Limity pro vypouštění odpadní vody kontaminované chromem z průmyslu jsou uvedeny

v nařízení vlády č. 61/2003 Sb. Nejprísnější limity jsou při výrobě kovových konstrukcí a kovodělných výrobků, kde při vypouštění odpadní vody dosahují koncentrací pro celkový chrom hodnoty 0,5 mg/l a pro Cr (VI) 0,1 mg/l.

V reálných podmínkách je průběh procesu kontrolován z hlediska odezvy pH a ORP elektrod, které reagují na přítomnost přebytku redukčního činidla, což má za následek jeho vysoké spotřeby. Pohled na průběh procesu z hlediska chemismu by mohl pomoci snížit množství používaného redukčního a srážecího činidla. Hlavním cílem této práce je tedy získání informací, na základě kterých se tento proces racionalizuje z hlediska spotřeby činidel.



Obrázek 1: *E – pH diagram, koncentrace celkového chromu 0,01 mol/l, $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I = 0$ [3]*

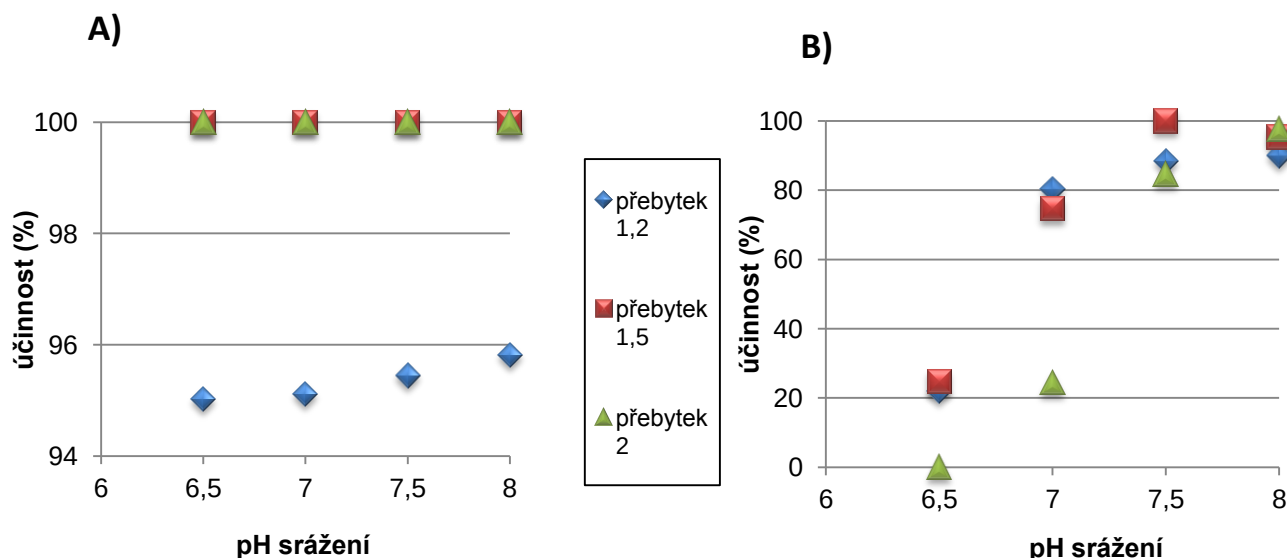
Experimentální část

Pro experimenty byl použit modelový roztok dichromanu draselného a jako redukční činidlo byl zvolen siřičitan sodný. K vyloučení statisticky významné odchylky u hodnoty ORP během experimentů byly všechny vsádkové experimenty prováděny současně na stejném, předem připraveném vodném roztoku dichromanu draselného s koncentrací Cr (VI) 200 mg/l. Samotný proces redukce Cr (VI) na hydroxid chromitý probíhal za čtyř předem daných hodnot pH (3,5; 4; 4,5; 5). K okyselení roztoku byla použita kyselina sírová. Pro sledování vlivu přebytku redukčního činidla (siřičitan sodný) byl proti stechiometrii reakce zvolen 1,2-, 1,5- a 2násobek vypočítaného teoretického množství Na_2SO_3 . K úpravě pH potřebného pro průběh srážecí reakce byl použit hydroxid sodný. Z diagramu oblastí převažující existence lze odvodit, že sraženina hydroxidu chromitého začíná vznikat při pH 6 a při pH nad 12 se sraženina začíná opět rozpouštět a opětovně se zvýší koncentrace celkového chromu v roztoku. Pro účely snížení množství použitých činidel byly zvoleny hodnoty pH pro srážení vzniklého $\text{Cr}(\text{OH})_3$ v první polovině uvedeného intervalu – 6,5; 7; 7,5 a 8. Získané hodnoty z provedených vsádkových pokusů budou sloužit jako vstupní data pro simulaci kontinuálního režimu.

V analytické části byla ke stanovení koncentrace celkového chromu použita metoda atomové absorpční spektrometrie (AAS). AAS je neselektivní metoda stanovující chrom v roztoku ve všech jeho oxidačních stavech, což v tomto případě značí Cr (III) a Cr (VI). K určení množství Cr (VI) v roztoku byla zvolena metoda UV/VIS spektrofotometrie ve viditelné oblasti spektra. K vybarvení analyzovaného roztoku byl použit difenylkarbazid, který při kontaktu s Cr (VI) mění barvu v kyselé oblasti z čiré na růžovofialovou.

Výsledky a diskuze

Předmětem této práce bylo proměřit účinnost odstranění toxického Cr (VI) z vodného roztoku a racionalizovat podmínky potřebné pro úspěšný průběh reakce. Průběh zpracování vod kontaminovaných chromem se stává ze dvou částí – samotné redukce Cr (VI) a srážecí reakce, kdy dojde k vysrážení Cr (III) z roztoku. První část je, jak je možno vidět na Obrázku 2, ovlivněna zejména množstvím přebytku Na_2SO_3 v roztoku. Pro srážecí reakci již množství Na_2SO_3 v roztoku není klíčovým faktorem, ale rozhoduje zejména pH srážení.



Obrázek 2: Účinnost odstranění A) Cr (VI) a B) celkového chromu při pH redukce 4

V Tabulce 1 jsou ukázána data pro pH vstupního roztoku 4,5. Ze získaných dat lze říci, že u všech zvolených hodnot přebytku vůči stechiometrii dochází k více než 95% odstranění Cr (VI). Porovnáním jednotlivých výsledků se z hlediska účinnosti jako nejvýhodnější jeví varianta s 1,5- a 2násobkem přebytku Na_2SO_3 oproti teoretickému výpočtu. Dávkování 1,2násobku redukčního činidla se prokázalo pro úspěšné odstranění Cr (VI) jako nejméně vhodné, ale i tak bylo dosaženo účinnosti vyšší než 90 %.

Nejlepších výsledků bylo dosaženo při pH redukce 4, naopak nejvíce Cr (VI) prokázala analýza při pH redukce 5, což mohlo být způsobeno nejenom nedostatkem redukčního činidla, ale i vyčerpáním H^+ iontů z roztoku potřebných na průběh redukční reakce. Při 1,5- a 2násobku Na_2SO_3 byla zjištěna účinnost odstranění Cr (VI) u všech vstupních roztoků vyšší než 99 %, přičemž při pH redukce 4 a 4,5 došlo k úplnému odstranění Cr (VI). Tyto hodnoty pH pro redukci se jeví jako nejvýhodnější i z hlediska spotřeby činidel. Při hodnotách redukce nad pH 5 může již docházet k vyčerpání H^+ iontů z roztoku a průběh reakce by se mohl zastavit. Pro množství redukčního činidla je optimální jeho 1,5násobek oproti teoretickému výpočtu, což je nejmenší množství činidla, kdy došlo během experimentů k odstranění veškerého Cr (VI) z modelového roztoku bez ohledu na pH redukce.

Účinnost odstranění celkového chromu roste společně s rostoucím pH srážení, jako ideální se ukazuje provádět srážecí reakci při pH 7,5 – 8, jak potvrzuje i Obrázek 2. Z E – pH diagramu výskytu chromu v prostředí vyplývá, že se sraženina začíná tvořit při pH 6. Alkalizace roztoku po redukci na pH 6,5 pravděpodobně není dostatečná ke kvantitativnímu vysrážení vzniklého $\text{Cr}(\text{OH})_3$ a ionty Cr (III) zůstávají nadále v roztoku přítomny. Hodnoty pH pro srážení nad 8 se nevyplatí z hlediska optimalizace spotřeby činidla a při pH blízké 12 může opět docházet ke zpětnému rozpouštění vzniklé sraženiny. Z pohledu přebytku redukčního činidla bylo nejlepších hodnot pro odstranění celkového chromu dosaženo při 1,5násobku teoretického množství Na_2SO_3 . Při 1,2násobku Na_2SO_3 není v tomto případě patrné výrazné zhoršení účinnosti jako při redukci, ale po odečtu množství Cr (VI) ze zjištěné hodnoty celkového chromu lze říci, že v roztoku převažuje toxický Cr (VI) nad netoxickým Cr (III), což není žádoucí.

Tabulka 1: Účinnost odstranění chromu za pH 4,5; koncentrace Cr (VI) na vstupu 200 mg/l

pH redukce	Stech. přebytek siřičitanu	pH srážení	c _{Cr(VI)} [mg/l]	Účinnost odstr. Cr (VI) [%]	c _{Cr celk} [mg/l]	Účinnost odstr. Cr _{celk} [%]
4,5	1,2	6,5	9,96	95,0	156	22,1
		7	9,77	95,1	39,3	80,4
		7,5	9,11	95,5	23,3	88,4
		8	8,37	95,8	20,0	90,0
	1,5	6,5	0,00	> 99,9	151	24,7
		7	0,00	> 99,9	50,6	74,7
		7,5	0,00	> 99,9	0,00	> 99,9
		8	0,00	> 99,9	9,20	95,4
	2	6,5	0,00	> 99,9	200	< 0,1
		7	0,00	> 99,9	151	24,4
		7,5	0,00	> 99,9	30,6	84,7
		8	0,00	> 99,9	4,60	97,7

Získaná data budou dále ověřena v kontinuálním procesu a pro modelaci reálných podmínek budou provedeny experimenty v silně zasolených a organickými látkami zatížených roztocích. Předpokládá se, že chrom bude tvořit s huminovými látkami přítomnými v roztoku komplexy a nyní získané parametry bude potřeba upravit.

Závěr

Cílem práce bylo najít optimální podmínky pro odstranění chromu z vodného roztoku. Pro účinné odstranění Cr (VI) z roztoku je klíčovým faktorem pH redukce a množství redukčního činidla. Jako nejvýhodnější se z naměřených dat jeví ze zvolených parametrů hodnoty pH 4 – 4,5 a pro přebytek redukčního činidla jeho 1,5 – 2násobek oproti stechiometrii. Pro odstranění celkového chromu je hlavním faktorem pH srážení po redukci Cr (VI) na Cr (III). Zde bylo nejlepších výsledků dosaženo při pH 7,5 – 8.

Dedikace

Financováno z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č.20/2015).

Literatura

1. Barrera-Diaz, C.E., V. Lugo-Lugo, and B. Bilyeu, *A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction*. J Hazard Mater. 223 – 224: p. 1 – 12 (2012).
2. TICHÝ, M., *Toxikologie pro chemiky-Toxikologie obecná, speciální, analytická a legislativa*. 2nd. edit. Karolínium, Praha, 119 p, 2004.
3. Pitter, P., *Hydrochemie*. Vydavatelství VŠCHT, 1999.
4. Eary, L. and D. Rai, *Chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous ion*. Environmental Science & Technology. 22(8): p. 972 – 977 (1988).
5. Nriagu, J.O. and E. Nieboer, *Chromium in the natural and human environments*. John Wiley & Sons, 1988.

Removal of hexavalent chromium from water under different conditions

Andrea SÝKOROVÁ, Jiří HENDRYCH

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta technologie ochrany prostředí,
Technická 5, 166 28 Praha 6; e-mail: andrea.sykorova@vscht.cz

Summary

This study is focused on the optimization of the conditions for removing hexavalent chromium from wastewater. In real conditions the progress of the remediation is controlled by the response of pH and ORP electrodes on the presence of reducing agent excess. This causes high consumptions of reagents. The optimization of conditions could help to reduce the amount of reagents used in the process of remediation of wastewater contaminated with Cr (VI) and to reduce costs associated with this method. The data obtained from this experiments will serve as input data for the simulation of continuous operation.

Keywords: hexavalent chromium, wastewater, pH, chemistry of reactions

Poznámka redakce:

Tento příspěvek zazněl na sympoziu Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství ODPADOVÉ FÓRUM 2015 (18. – 20. 3. 2015, Hustopeče) a redakční rada jej doporučila k uveřejnění ve WASTE FORUM.

Příští ročník symposia ODPADOVÉ FÓRUM 2016 se uskuteční 15. – 18. 3. 2016 opět v Hustopečích.

Mobilný protipovodňový systém ekologický, lacný, účinný

L'ubomír ŠOOŠ, Juraj ONDRUŠKA, Iveta ONDEROVÁ, Viliam ČAČKO

Strojnícka fakulta Slovenská technická univerzita v Bratislave, SR

e-mail: juraj.ondruska@stuba.sk, lubomir.soos@stuba.sk

Súhrn

Tento príspevok popisuje vývoj v oblasti recyklácie plastov zameraný na opätovné využitie odpadových materiálov pre vývoj a výrobu nových produktov. Na výrobu "modulárnych protipovodňových zábran" je možné použiť aj plastový odpad z recyklácie starých automobilov. Základné bloky sa vyrábajú prevažne z polypropylénu PP, polyetylénu PE alebo je možné ich vyrobiť aj z iného, prípadne zmesového plastu. V prvej fáze vývoja bola navrhnutá koncepcia s cieľom použiť maximálny možný objem plastov v celom systéme. Základné plastové bloky sú vyvíjané a vyrábané v spolupráci so slovenskou spoločnosťou CHEMOSVIT ENVIRONCHEM, a.s., ale sú vyrábané v podobných prevedeniach aj zahraničí.

Aktuálna potreba ochrany pred povodňami nás doviedla k myšlienke použiť plastové bloky z recyklátu, ktoré majú vhodný tvar a dostatočnú pevnosť. Pri návrhu sme analyzovali množstvo variácií a tvarových modifikácií modulov systému. Výsledkom ďalšieho snaženia bol prototyp systému aplikovateľný v praxi. Bola spracovaná kompletná výrobná dokumentácia. Inovovaná štruktúra bola optimalizovaná z hľadiska zjednodušenia výroby a použitia zábran v teréne. Súčasťou optimalizačných procesov boli aj analýzy metódami konečných prvkov (MKP).

Počas vývoja, cez výrobu až po prvú skúšku prototypu v teréne sme sa venovali ďalším možným modifikáciám pre zníženie ceny a zefektívnenie výroby. Predmetom skúšok v teréne (Vištuk, Gabčíkovo, Bratislava – Malý Dunaj) bolo nájsť finálnu koncepciu modulárnej štruktúry, čiže verifikovať, hodnotiť a porovnať jednotlivé inovácie, riešenia v praxi.

Na základe praktických skúseností sa realizujú zmeny dizajnu s cieľom maximalizovať vhodnosť pre sériovú výrobu pri čo najväčšej miere uchovania požadovanej funkčnosti systému. Sú vyvinuté aj ďalšie doplnkové moduly stavebnice pre širšiu aplikáciu v rôznorodých podmienkach a sférach použitia.

Projekt "Výskum progresívnych technológií pre využitie odpadov z vyradených automobilov" je v súlade s prioritami slovenského ministerstva životného prostredia. Hlavným koordinátorom projektu je Strojnícka fakulta STU v Bratislave a projekt je financovaný z recyklačného fondu SR. Podľa ministra životného prostredia Ing. Peter Žigu, PhD., "predovšetkým účinná ochrana proti povodňam a zníženie záťaže životného prostredia v citlivých zónach a národných parkoch zostáva našou prioritou." (Tlačová správa MŽP SR, 1. 7. 2012.)."

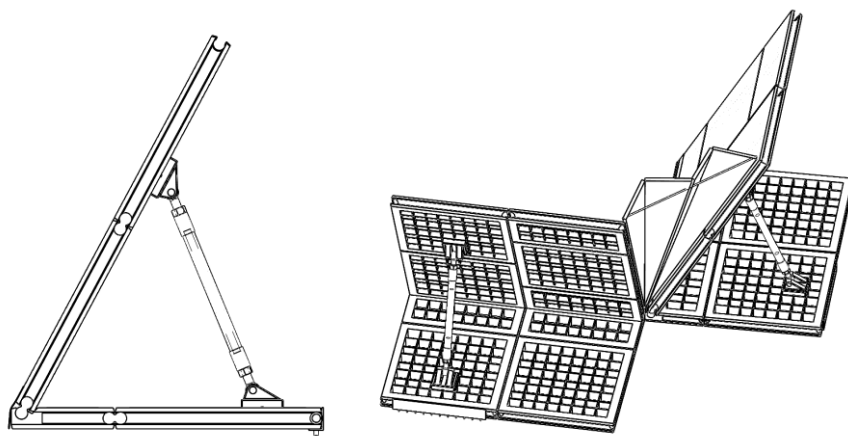
Kľúčové slová: materiálová recyklácia plastov, protipovodňové zábrany, samostabilizačné

Modulárna štruktúra mobilnej koncepcie protipovodňových zábran vyrobených z recyklovaných plastov

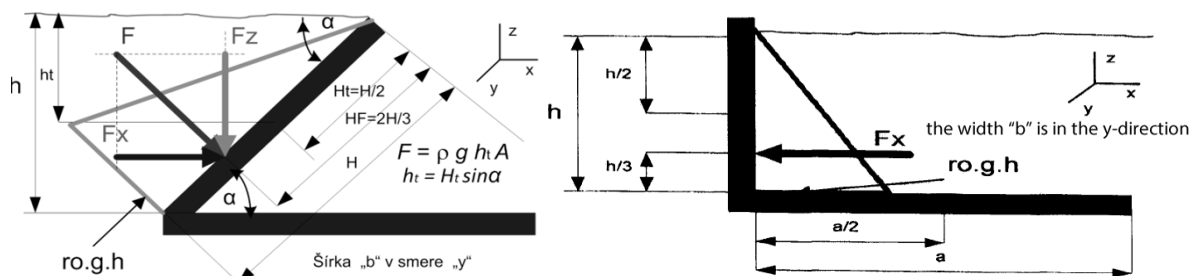
Základné požiadavky kladené na nové zábrany spočívali v nasledujúcich možnostiach: vyrábať sa budú z recyklovaného materiálu; budú samokotviace (t.j. nebudú pevne kotvené do zeme); budú použiteľné tak na pevný, ako aj na sypký či poddajný podklad; umožnia vytvárať konvexné aj konkávne plochy; budú kopírovať nerovnosti terénu; budú ľahko montovateľné a demontovateľné; bude možné meniť ich výšku.

Riešiteľský kolektív podal prihlášku na Úžitkový vzor č. SK 5847 Y1 [2] s názvom: *Modulárna štruktúra protipovodňovej zábrany*. Tento úžitkový vzor slúži ako základ pre detailnejšie riešenie konštrukcie zábran. Uvedené konštrukčné riešenie umožňuje z jedného systému stavebnice vytvoriť rôzne konfigurácie, usporiadania modulárnych štruktúr protipovodňových zábran.

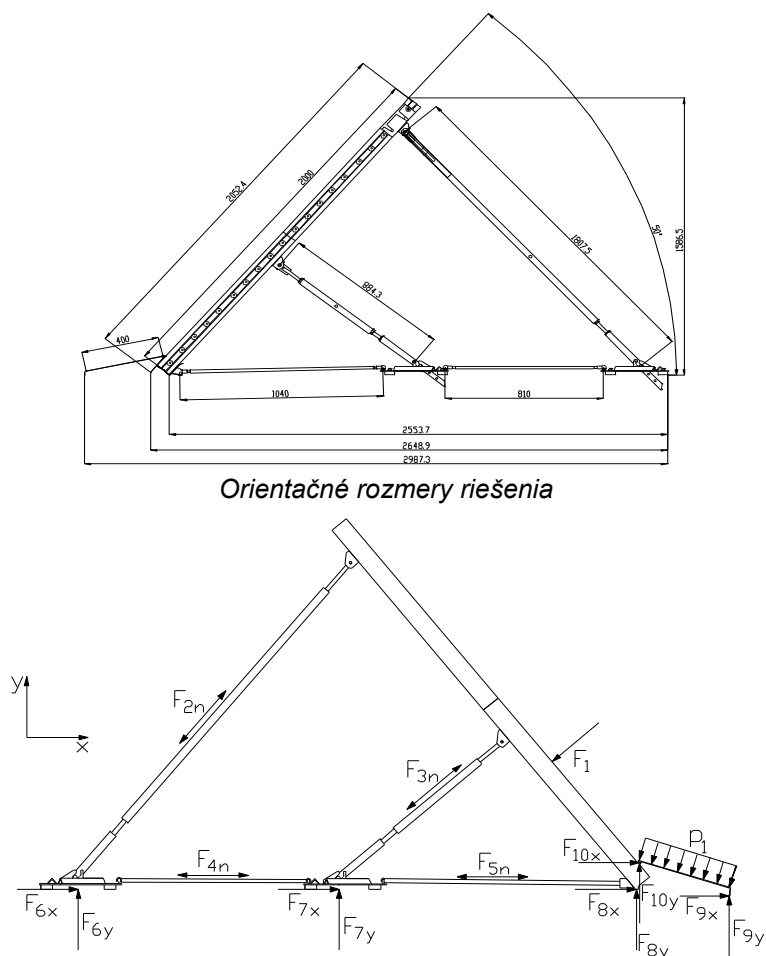
V štruktúre protipovodňových zábran so šikmými a horizontálnymi modulmi (Obr. 1) voda vystupuje na protipovodňovú zábranu z ľavej strany (Obr. 2) a spojovacie vzpery sú namáhané na tlak. Na pravej strane je využitý princíp samostabilizácie tak, že kvapalina pôsobí z pravej strany (Obr. 2). Sila od hydrostatického tlaku vody na naklonenú rovinnú plochu zabezpečuje dostatočné zaistenie zábrany proti jej posunutiu. Stabilitu zabezpečuje pôsobenie prirodzených adhézných a tvarových väzieb vo vzťahu k terénu podieľajúcich sa na celkovej stabilite systému (Obr. 2). Miera pôsobenia stabilizačných zložiek síl tvarového ako aj adhézneho charakteru je úmerná výške hladiny, dynamickým účinkom a fyzikálnym vlastnostiam terénu. Modulárna štruktúra a flexibilita systému umožňuje prispôbiť systém aktuálnym podmienkam inštalácie. Základné rozmery a grafická interpretácia možných silových pomerov je zobrazená na (Obr. 3).



Obr. 1 Prvý ideový návrh protipovodňových zábran z plastu

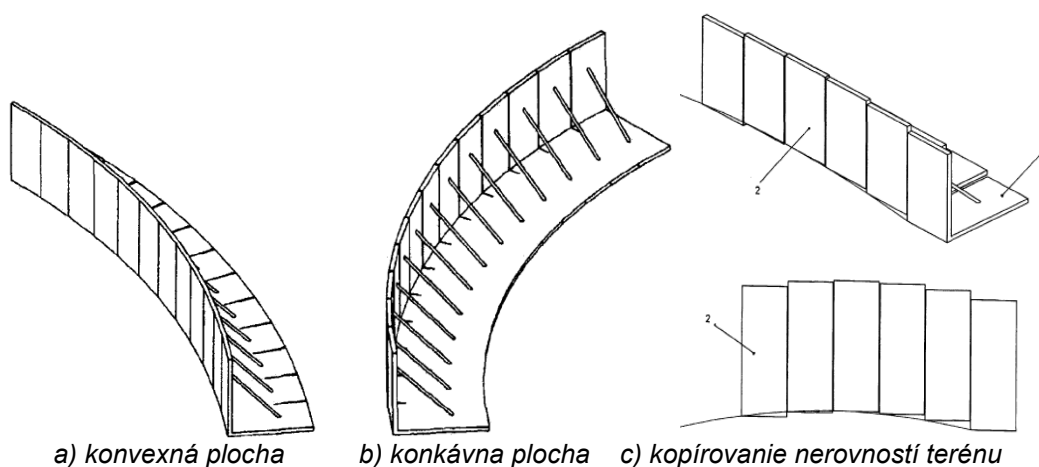


Obr. 2: Fyzikálna podstata riešenia, princíp samostabilizácie
Protipovodňová zábrana so šikmou stenou – voda zľava
Vertikálna stena – voda sprava



Obr. 3: Grafická interpretácia možných silových a tlakových pomerov riešenia

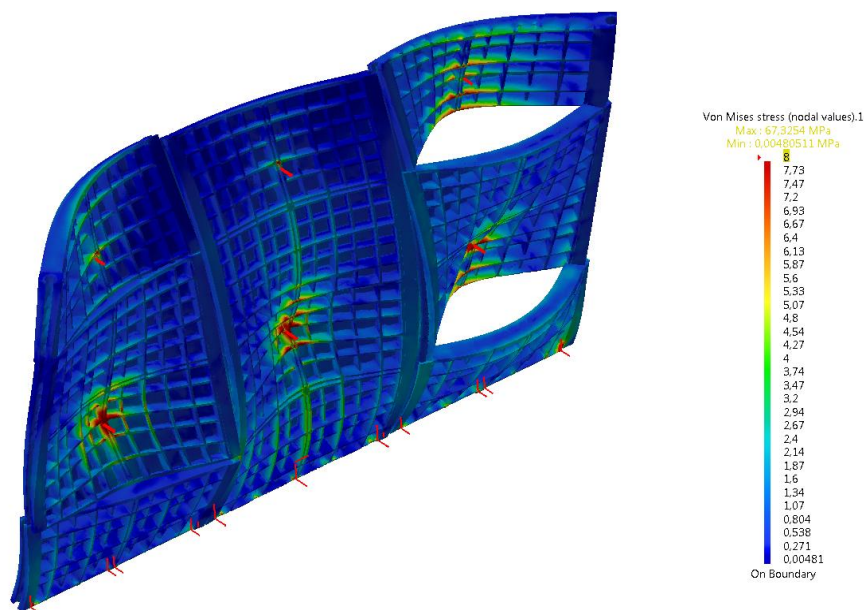
Spojenie vertikálnych modulov je zabezpečené spojovacími tyčami. Z dôvodu vyššej stability zvislej steny sa môžu vertikálne moduly (plastové bloky 0,5x1 a 1x1m) inštalovať nad seba v striedavom usporiadaní (dlhý – krátky – dlhý – ...) a spájajú sa spojovacími modulmi. Konštrukcia umožňuje v obmedzenom pomere vytvárať konvexné a konkávne oblúkovité tvary (Obr. 4 a, b). Modulárna štruktúra protipovodňovej zábrany umožňuje kopírovať aj terénne nerovnosti (Obr. 4 c).



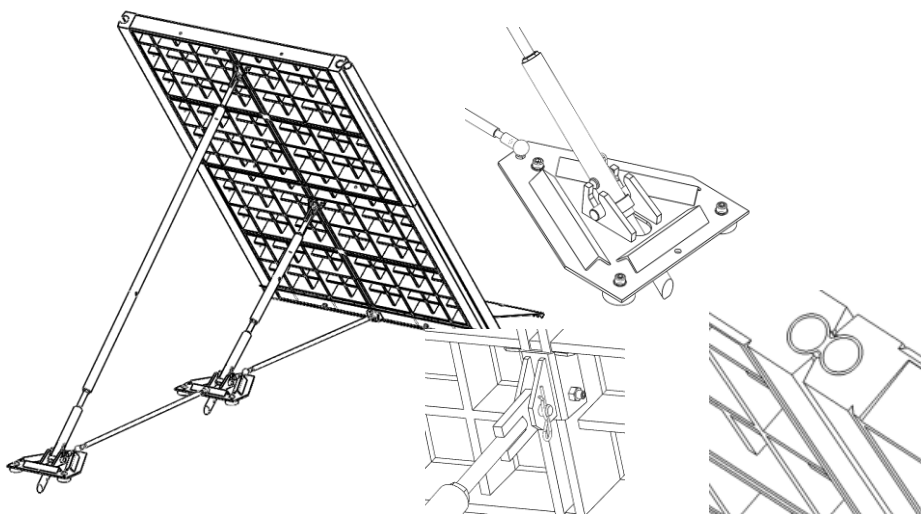
Obr. 4: Princíp tvarovania sústavy prvkov v rámci vlastnej flexibility systému

Šikmá protipovodňová štruktúra zábran pozostáva zo sústavy horizontálne a pod uhlom inštalovaných modulov. Sklon šikmo umiestneného modulu môže byť nastaviteľný v určitom rozsahu dĺžkou vzpery a umiestnením kotviacich hlavíc. Modulárna štruktúra umožňuje meniť dĺžku a výšku steny pridávaním modulov „stavebnice“. Výhody technického riešenia konštrukcie modulárnej štruktúry protipovodňovej zábrany sú zjavné z jeho účinkov, ktorými sa prejavuje navonok. Prevedenia samonosnej steny vytvorenej z blokov z recyklovaného materiálu spájané spojovacími modulmi, tyčami „osmičkového“ tvaru a podpretej ľahkou konštrukciou bolo chránené ďalším úžitkovým vzorom s názvom „Konštrukčná zostava prvkov protipovodňových mobilných modulárnych zábran“ č. 6835 [4] (Obr 6.).

Výpočty statického zaťaženia zábran boli realizované dvomi nezávislými skupinami expertov, ktorí použili nezávisle od seba rozdielne výpočtové metódy. Dôležitou súčasťou vývojového procesu bolo niekoľkonásobné posudzovanie konštrukcie expertmi z oblasti statiky a MKP (Obr. 5).



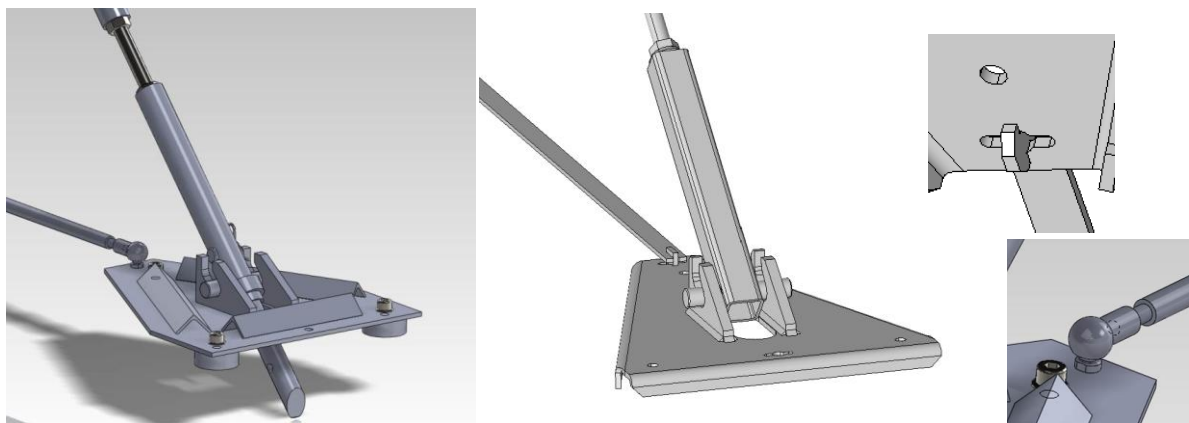
**Obr. 5: MKP analýza sústavy blokov, porovnávacie napätie podľa Misesa [MPa],
Pravá strana – bez horizontálneho zámkovania**



Obr. 6: Modulová štruktúra protipovodňových zábran verifikovaná v praxi

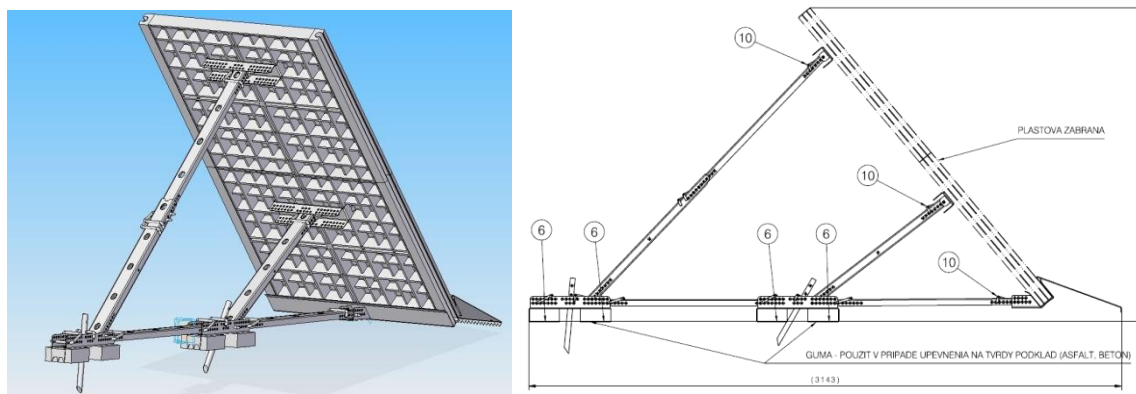
V rámci inovovanej štruktúry ako aj v rámci optimalizačného procesu je nutné brať v ohľad na niekoľko dôležitých faktorov: faktor výrobných nákladov, faktor zmontovateľnosti a rozobratelnosti, faktor vonkajšej a vnútornej stability, faktor flexibility, faktor skladovateľnosti, faktor rizika a bezpečnosti, faktor univerzálnosti a faktor recyklovateľnosti. Uvedeným faktorom boli v procese vývoja priradované rôzne váhy dôležitosti. Na základe opakovaného komplexného posudzovania celku bolo v konečnom dôsledku navrhnuté prototypové riešenie štruktúry (Obr. 6). Táto štruktúra umožnila verifikovať funkčnosť v praxi a overiť správnosť dimenzovania a stability celej štruktúry.

Po skúške boli realizované výrobné modifikácie, oporné pätky boli vyrobené namiesto zverenca ako ohýbaný prvok, guľové čapy spojovacích tyčí boli nahradené systémom tvarového zámku (Obr. 7).



Obr. 7: Pôvodný a inovovaný uzol systému

V ďalšej fázy vývoja boli navrhnuté a vyrobené oporné konštrukcie na princípe ohýbaných plechov (obr. 8). Tento vývoj bol zabezpečený v spolupráci so spoločnosťou Konštrukta – Industry, a.s. Trenčín.



Obr. 8: Sústava oporných prvkov vyrobená progresívnou technológiou ohýbania a strihania.

Verzia z ohýbaných plechov je jednoduchá, lacná a dostatočne robustná. Z hľadiska výroby je preto vhodná pre hromadnú výrobu. Výhodou je aj robustný prvok uloženia tyčí, ktorý podopiera a spevňuje plastový blok. Systém v tomto prevedení neumožňuje nastavenie opornej konštrukcie pod tlakom, čo znižuje jeho možnosti aplikácie do všetkých podmienok. Napriek tomu je veľmi vhodný pre dlhé úseky protipovodňových stien v štandardných podmienkach. Konštrukcia je kompatibilná s pôvodným systémom (Obr. 8).

V rámci vývoja bola realizovaná a otestovaná aj odvodená konštrukcia s vertikálnou stenou, ktorá nevyužíva efekt samostabilizácie, ale je s výhodou použiteľná v prípadoch, kde je pevný podklad a je možná inštalácia stabilných oporných prvkov (kotvenie do betónu).



Obr. 9: Systém z ohýbaných plechov, inovovaná konštrukcia, prvý prototyp

Záplavové skúšky protipovodňových zábran hydrostatickým tlakom

Po spracovaní výkresovej dokumentácie a verifikačných analýzach bola zahájená výroba skúšobnej vzorky systému protipovodňovej ochrany. Časti prototypu navrhutej štruktúry zábran boli vyrobené v spoločnosti Chemosvit Environchem, a.s. a v Centre inovácií STU. Riešiteľský kolektív sa rozhodol v prvej etape tieto prototypy podrobiť skúškam za účelom overenia teoretických predpokladov.

Pre odskúšanie schopnosti systému vydržať tlak vody a overenie stability jednotlivých modulov bola vykonaná séria záplavových skúšok. Časť skúšok bola realizovaná na vodnej nádrži Vištuk pri Pezinku. Ďalšia „veľká séria skúšok“ sa vykonala v účelovom zariadení STU v Gabčíkove a nakoniec tretia skúška sa uskutočnila priamo v Bratislave pri Malom Dunaji. Okrem mokrých skúšok bol systém prezentovaný na konferencii TOP 2012 a na výstavisku v Nitre.

Prvou skúškou bolo postavenie 3,6 m širokej steny v koryte s kamenným podložím a relatívne kolmými brehmi (Obr. 10). K realizácii došlo 7. 6. 2012. Stena bola zložená v prepadovom kanáli pri priehrade. Do prehradeného priestoru bola prečerpávaná voda a dosiahnutá hladina bola na úrovni 108 cm zo 160 cm možných. Hladina nedosiahla maximálnu výšku zábran z dôvodu veľkých priesakov spôsobených presakujúcim podložím a bokmi kanála a malým výkonom čerpadiel.

Druhá skúška dňa 8. 6. 2012 zahŕňala postavenie bazéna so štvorcovým pôdorysom 3 x 3 m (Obr. 10). Pre túto skúšku boli vytvorené rohové prvky, ktoré vyplňali rohy bazéna. Do bazéna bola prečerpávaná voda z vodnej nádrže a bola dosiahnutá maximálna možná výška naplnenia bazéna 160 cm. Touto skúškou bola overená pevnosť zábran pri maximálnom zatopení, ako aj ostatné vlastnosti popísané vyššie. Podkladovú vrstvu tvoril rozmočený trávnatý porast, na ktorom sa overila vhodnosť použitia týchto zábran aj pre takéto ťažké terén.

Tretia, suchá skúška bola realizovaná pri príležitosti konferencie „Technika ochrany prostredia – TOP2012 konaná v termíne: 26. – 28. 6. 2012. Účelom bola propagácia a preukázanie funkčnosti, efektívnej zmontovateľnosti, stupňa modularity a flexibility systému (Obr. 11). Systém bol rovnakým spôsobom prezentovaný aj na Strojárskom veľtrhu 2013 v Nitre.

Skúška v Gabčíkove 14. – 25. 11. 2013 bola najrozsiahlejšia z hľadiska množstva použitých konštrukčných prvkov, ako aj času realizácie. Bol postavený bazén, ktorého súčasťou boli 3 koncepcie riešenia zábran (Obr. 12), boli aplikované inovácie nových typov spojov a lokálnych riešení uzlov.

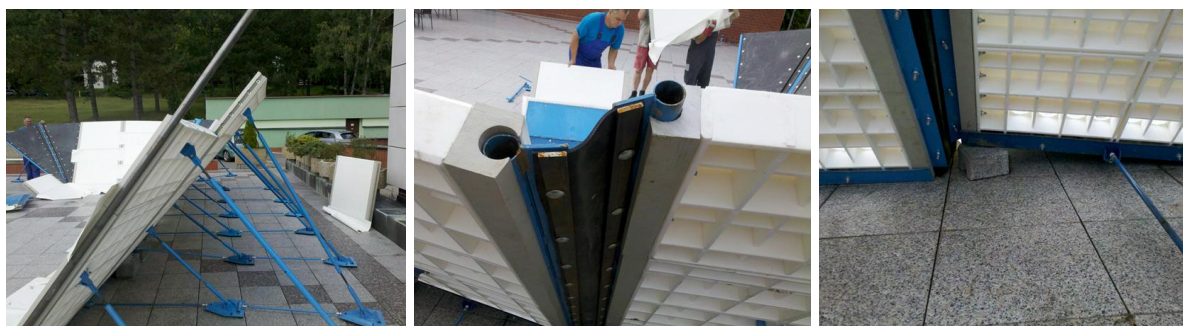
Dňa 26. 11. 2014 bola realizovaná dynamická skúška v kanály vo Vištuku (Obr. 13).

Dňa 26. 3. 2015 bola realizovaná skúška v Bratislave pri Malom Dunaji, s cieľom testovať (Obr. 14) funkčnosť modulárnej štruktúry pre záplavovú výšku 0,8 m. Bazén bol postavený len z blokov rozmeru 1x1 m.

Všetky realizované skúšky priniesli množstvo poznatkov a ďalších nápadov pre zdokonalenie systému. Konštrukcia bola stabilná a vydržala nápor vody aj za najťažších podmienok.



Obr. 10: Statická skúška pod hydrostatickým zaťažením v kanály a bazénová skúška



Obr. 11: Suchá skúška v Častej-Papiernička



Obr. 12: Skúška v Gabčíkove, bazén 5x10 m a ukážková stena 12 m



Obr. 13: Dynamická skúška „Vištuk“



Obr. 14: Skúška tesnosti štruktúry pre vodu výšky 0,8m v Bratislave pri Malom Dunaji

Zhodnotenie dosiahnutých výsledkov a odporúčania pre ďalší výskum

Po finálnom zhodnotení výsledkov doterajšieho vývoja môžeme konštatovať, že navrhnutá koncepcia spĺňa požiadavku funkčnosti a je cenovo dostupná. Koncepcia je vhodná na všetky druhy terénu (mäkký, polotvrдый, tvrdý). V prípade potreby je možné upravovať dĺžku vzpier aj pod záťažou vody, čo umožňuje riešenie kritických situácií v teréne a uľahčuje montáž. Pri použití rovnakých častí stavebnice je možné zastaviť záplavu s výškou hladiny od 0,4 m až do 1,6 m.

Kotviace body sú flexibilné a prispôsobujú sa natočením sklonu terénu a výškovým nerovnostiam. Systém je možné nainštalovať aj pri skokových zmenách ako sú napr. obrubníky v mestských častiach (Obr. 11). Pri skladovaní rozobratých častí nie sú žiadne problémy s ukladaním blokov na seba, čiže je možné ich efektívne „stohovať“. Kovové prvky je možné vyhotoviť so zinkovou alebo inou povrchovou úpravou. Modul uchytienia rozperných tyčí do plastu prenáša silu na vonkajšiu plochu zdvojených prípadne aj ďalších rebier, čo je priaznivé z hľadiska pevnosti plastových blokov.

Pri nerovnosti terénu „osmičkové“ spojenie zabezpečuje čiastočnú možnosť natočenia celej montážnej jednotky voči susedným jednotkám, a tým zabezpečuje celkovú flexibilitu (Obr. 6). Pri aplikácii relatívne jednoduchých prechodových prvkov, či už pevných alebo pružných, je možné výrazne tvarovať celú protipovodňovú stenu konvexne alebo konkávne. Aplikáciou tesniacich manžiet sa zlepšuje tesnosť systému.

Pre dlho pôsobiacu záplavovú vodu a väčšiu výšku hladiny ako 0,8m je potrebná aplikácia tesniacej fólie na celý povrch steny, čo eliminuje priesaky v spojoch a bráni rozmočeniu a podmyvaniu. Fólia sa poistí jedným radom vriec s pieskom prípadne aj reťazou. Segmenty fólie je možné efektne spájať a prekryvať úseky požadovanej dĺžky. Pri veterných podmienkach je odporúčané zaťažiť aj pätky konštrukcie, pretože by mohlo dôjsť k porušeniu steny vetrom, pokiaľ ešte nie je zaplavená.

Životnosť systému je úmerná podmienkam prevádzky a skladovania, prípadne voľby použitých materiálov a povrchovej úpravy pri výrobe. Predpokladaná životnosť kovových pozinkovaných prvkov štandardne skladovaných je 50 rokov. Životnosť plastových prvkov vyrobených za použitia vhodných aditív a UV stabilizátorov sa predpokladá minimálne 15 rokov. Plastové bloky je možné recyklovať. Z hľadiska montáže je konštrukcia ľahko a jednoducho zmontovateľná aj pre menej zdatnú obsluhu.

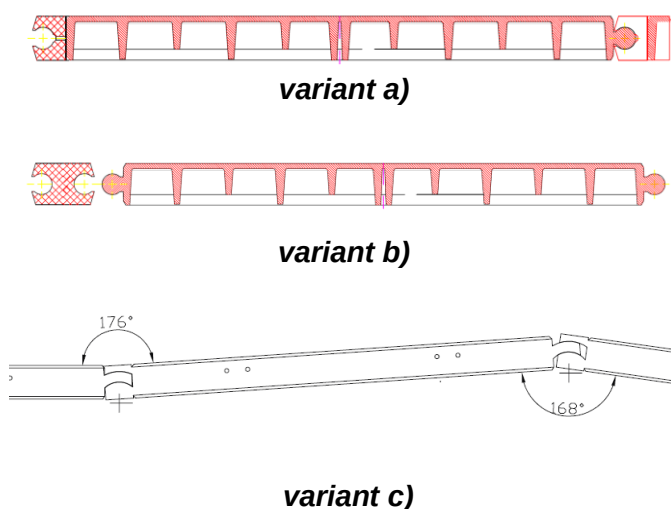
Ambície a smerovanie ďalšieho výskumu

V najbližšom období plánujeme ďalšie skúšky a realizáciu certifikácie systému. Hlavným cieľom je realizovať ďalšie dynamické skúšky a skúšky odolnosti voči plávajúcim predmetom, skúšky za nepriaznivých tepelných podmienok (okolo 0°C). V rámci certifikácie bude potrebné stanoviť aj životnosť plastových prvkov.

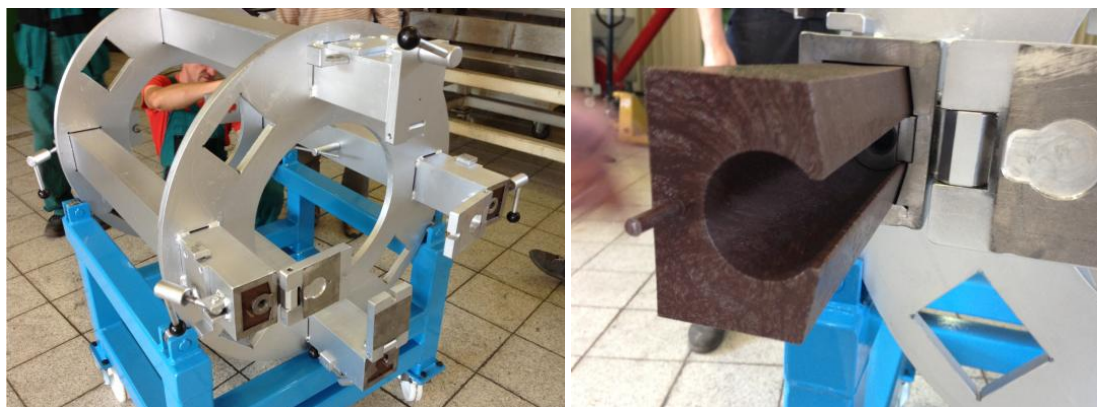
V rámci optimalizácie konštrukcie sa zameriavame predovšetkým na faktory súvisiace s plánovanou sériovou výrobou a jej zefektívnením. Cieľom je hľadanie zjednodušených stavebnicových štruktúr celku pre menej náročné podmienky prevádzky. Bolo navrhnutých niekoľko možností úpravy výroby konštrukcie spojovacích modulov ako aj ostatných častí konštrukcie (Obr. 15, Obr. 16, Obr. 17). Pri niektorých variantoch sa podarilo zvislé spojovacie tyče vylúčiť z konštrukcie pri udržaní pôvodnej

funkčnosti celku. Pripravujeme finálny katalóg voliteľných modulov, podľa ktorého bude možné vybrať si štruktúru prispôsobenú na mieru z hľadiska požiadaviek zákazníka a reálnych terénnych podmienok.

Pre menej náročné aplikácie a ľahšie podmienky je možné aplikovať zjednodušenú štruktúru a pre náročnejšie úseky využiť voliteľné moduly. Existuje niekoľko koncepcií zjednodušenej modulárnej štruktúry, z ktorých bude vybraná finálna sústava modulov komplexného riešenia protipovodňových zábran. Ako problém v riešení vidíme relatívne vysoké náklady pri výrobe nových foriem pre sériovú výrobu blokov či spojovacích častí. Ako optimálny spôsob výroby spojovacích modulov z plastu vidíme pretláčanie. Žiaľ doteraz sme nenašli výrobcu ktorý je schopný či ochotný realizovať náš zámer s prípustnými investičnými nárokmi. Preto sme sa rozhodli pre proces výroby pomocou karuselového formovacieho zariadenia s formami na vstrekovanie (Obr. 16). Do súčasnej doby považujeme dosiahnuté výsledky za veľmi uspokojivé. Výroba a vývoj formovacieho zariadenia prebehol v spolupráci so spoločnosťou TOPlast, a.s.



Obr. 15: Iné možnosti spájania blokov



Obr. 16: Karuselové formovacie zariadenie



Obr. 17: Nové výrobky, spojovacie moduly

Z hľadiska uplatnenia systému na trhu vidíme veľký potenciál. Potenciálnymi zákazníkmi sú orgány štátnej správy, orgány ochrany pred povodňami (Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky, krajské úrady životného prostredia, obvodné úrady životného prostredia), vyššie územné celky a obce. Zákon však stanovuje zodpovednosť za protipovodňovú ochranu aj druhej skupine osôb, do ktorej patria právnické a fyzické osoby, t.j. podnikatelia a fyzické osoby.

Na samotné uskutočnenie prevencie zákon ustanovuje povinnosti dvom skupinám subjektov. Do prvej skupiny zákazníkov patria už vyššie vymenované subjekty. Do ďalšej skupiny patria právnické osoby, fyzické osoby – podnikatelia a fyzické osoby. Pre všetky skupiny to môže byť potenciálne zaujímavé riešenie z hľadiska jeho primárnej funkcie – čo je ochrana majetku a osôb proti povodňam. Systém môže byť využitý aj na iné účely, je možné ho aplikovať ako protisnehové zábrany, bariéry pri odlukách v mestských častiach, ako vlnolamy, pri nadstavbách hrádzí, na budovanie povrchových nádrží a zásobníkov, na budovanie zásobníkov protipožiarnej vody, zásobníkov pre zasnežovanie v horských podmienkach, budovanie kalových polí pre ČOV, zásobníky pre bioplynové stanice a iných aplikáciách.

Veľmi lákavá je možnosť budovania rozoberateľných bazénov veľkých rozmerov bez stavebného povolenia. Predpokladáme aj obchodnú spoluprácu so spoločnosťami, ktoré sa zaoberajú komplexným systémom protipovodňovej ochrany.

Podakovanie

„Tento príspevok vznikol na základe výsledkov výskumu realizovaného projektu č. APVV-0857-12 s názvom "Výskum trvanlivosti nástrojov progresívnej konštrukcie zhutňovacieho stroja a vývoj adaptívneho riadenia procesu zhutňovania" finančne podporeného Agentúrou na podporu výskumu a vývoja.“

Literatúra

1. Šooš, Ľubomír a kol: Výskum technológií progresívneho zhodnocovania odpadov zo starých vozidiel, Projekt Recyklačný fond, apríl 2011
2. Šooš, Ľubomír; Prikket, Karol; Ondruška, Juraj; Olekšák, Ján: Modulárna štruktúra protipovodňovej zábrany. 2011. 16 s.: Číslo úžitkového vzoru: 5847 SK, Dátum nadobudnutia: 19. 8. 2011
3. Šooš, Ľubomír; Ondruška, Juraj; Biath, Peter; Kováč, Pavel: Development of modular flood barrier concept made from recycled plastic. In: Chemické listy. ISSN 0009-2770. Vol. 107, Iss. S1: 5th International Conference Polymeric Materials in Automotive. PMA 2013 & 21th Slovak Rubber Conference. SRC 2013. Bratislava, 23. – 25. 4. 2013 (2013), p. 94 – s97
4. Šooš, Ľubomír; Prikket, Karol; Ondruška, Juraj; Frkáň, Július; Biath, Peter; Čačko, Viliam: Konštrukčná zostava prvkov protipovodňových mobilných modulárnych zábran : Úžitkový vzor č. 6835 SK, dátum zápisu: 27.5. 2014, Vestník ÚPV SR č. 7/2014. Banská Bystrica: Úrad priemyselného vlastníctva SR, 2014. 20 s.

Mobile flood barrier ecological, cheap, effective

L'ubomír ŠOOŠ, Juraj ONDRUŠKA, Viliam ČAČKO, Iveta ONDEROVÁ

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Strojnícka fakulta, SR

e-mail: juraj.ondruska@stuba.sk

Summary

This contribution describes developments in the area of plastic recycling aimed at the reuse of waste materials for the manufacture of a useful product. Throughout development of the concept "modular flood barrier structure", the recovery of plastic materials was assessed, primarily, plastic waste from automobiles and industry. For the modular design of the structure a utility model was prepared. In terms of the type and composition of source material, polypropylene (PP) and polyethylene (PE) were the materials chosen. When designing the geometry and constructing the barrier, the first stage was to design the structure based on the shape of unified blocks made from PP and PE. These unified blocks were designed in Slovakia at Chemosvit Environchem, a.s. but are also available internationally. In cooperation with Chemosvit, the focus was to produce blocks made from recycled materials and their subsequent application for beneficial use. The present need for flood protection inspired its production from these recycled materials. The suitable shape and strength characteristics of the plastic blocks provided sufficient grounds for the development of the flood barrier. In the first phase, different structural shapes were assessed in terms of their stability to determine their suitability for the given application. The results of these efforts were the initial design of the whole structure and its parts. Following this, the structure was revised and a prototype was constructed. The structure underwent numerous optimization processes including finite element analysis (FEA) and internal/external stability analysis. Production documentation, prototypes, and field tests were also performed. Currently, changes to the design are being performed in order to prepare it for mass production. The project, "Research of progressive technologies for the recovery of waste from scrap automobiles", in harmony with the priorities of the Slovak ministry of environment (SME). The principal coordinator of the project is the faculty of mechanical engineering, and the project is financed by the Recycling fund in Slovakia. SME has stated in a press release that: "foremost, the effective protection against flooding, and the reduction of environmental burdens in sensitive and national park zones remain our priority". (SME, Ing. Peter Žiga, PhD., press release ME SR, 1.7.2012.)."

Keywords: recycled plastic , ant flooding, watergates, flood barriers

Fast biowaste aerobic fermentation using EWA technology in Thailand

Jiří RUSÍN, Kateřina CHAMRÁDOVÁ, Kateřina KAŠÁKOVÁ

VŠB – Technical University of Ostrava, Institute of Environmental Technology,
17. listopadu 15, Ostrava – Poruba 708 33, Czech Republic,
e-mail: jiri.rusin@vsb.cz

Abstract

Thailand has really serious problem with waste management. If we look only at the municipal solid waste production more than 15 million tons per year (2014) tell us there is small space for access style to technologies such as “People first, than technology” or “Easy as much as we can”. Thailand needs robust waste management technologies both large scale for municipalities and small scale for rural areas. Aerobic fermentation (composting) and anaerobic digestion (biogas production) can be chosen as two main approaches for biowaste processing. In western practice both approaches are combined very often.

Keywords: Thailand, aerobic fermentation, composting, biowaste, water hyacinth

EWA technology

EWA fermenter (Ecological Waste Apparatus) is a certified bioreactor for processing biologically degradable waste (BDW) including sewage sludge and animal by-products according to Edict 1069/2009 EC. EWA fermenter consists of thermally insulated operation space, system, injectors for intensive aeration of the batch, system of batch re-layering consisting of segmented floor and ceiling and bucket conveyor placed on the inside of the fermenter, and integrated belt conveyor for loading and unloading. All technology is placed inside of 40 feet ISO container.



Picture 1: EWA fermenter in Phayao Province

NERECENZOVANÉ A KOMERČNÍ PŘÍSPĚVKY

Jiří RUSÍN, Kateřina CHAMRÁDOVÁ, Kateřina KAŠÁKOVÁ: *Fast biowaste aerobic fermentation using EWA technology in Thailand*

EWA fermenter was developed by AGRO-EKO Ltd., in the Czech Republic protected by patent No. 295922. On November 16, 2005 an application was handed in at European Patent Office (EPO) named *"The method of conversion of biodegradable hygienically non-stabilized substrate into hygienically stabilized product"*. Beside this patent, another four utility were models also registered by the ÚPV (Industrial Property Office) which are used for the production of the fermenter. The fermenter is certified by State testing room of agricultural, forester and food-processing machinery in Prague, Certificate No. 6/2006, dated May 30, 2006.

Processing principle

Up to 17 tons of biodegradable waste mixed with structural (liquid-absorbing) waste biomass is loaded into the working space of the fermenter. Optimal batch moisture content (50 – 60 %) and presence of air oxygen activates the metabolism of aerobic microorganisms. Intermittent aeration and re-layering of the batch is done according to the desired self-heating. As the process temperature increases, high level of metabolic activity and simultaneous reproduction of microorganisms is taking place. Intensive thermophilic aerobic fermentation takes place uniformly throughout the mass of the batch. Complex organic matters are decomposed and transformed into others.

It is common to attain a temperature of 75 to 85 ° C for more than 20 hours. Such a high temperature causes protein denaturizing and inactivates present bacteria and pathogenic microorganisms (viruses, bacteria, leaven, mould, protozoa, and worms). Weed seeds completely loose their germinating capacity. The batch is perfectly sanitized (hygienized). The final product is almost completely biologically stable and its moisture content is approx. 40 % and is called "fermentate". If the fermentate is under going another few hours of ventilation, the humidity is reduced to the desired level. This process is called "bio-drying". The total batch retention time in the EWA fermenter takes at least 15 hours and should not exceed approx. 48 hours.

Fermentate usage

The fermentate is normally left to mature two or three weeks and than it is used as compost for fertilization. Certification of the product was produced according to Company Standard was done by CZ BIOM, Biomass Association Prague, Czech Republic.

The bio-dried fermentate is commonly used as biofuel for thermal and power plants or the like. Compliance with local regulations is not problematic.

If the batch consisted of organic (undersieve) fraction separated from municipal solid waste, the bio-dried fermentate would contain plastics and could be used as Refuse Derived Fuel (RDF) or specified recovered fuel (SRF). It is necessary to comply with local standards. The cement kiln industry can process this fuel correctly. Other options are plasma arc gasification or pyrolysis plants.

The fermentate can also be used as an overlay material in sanitary landfills.

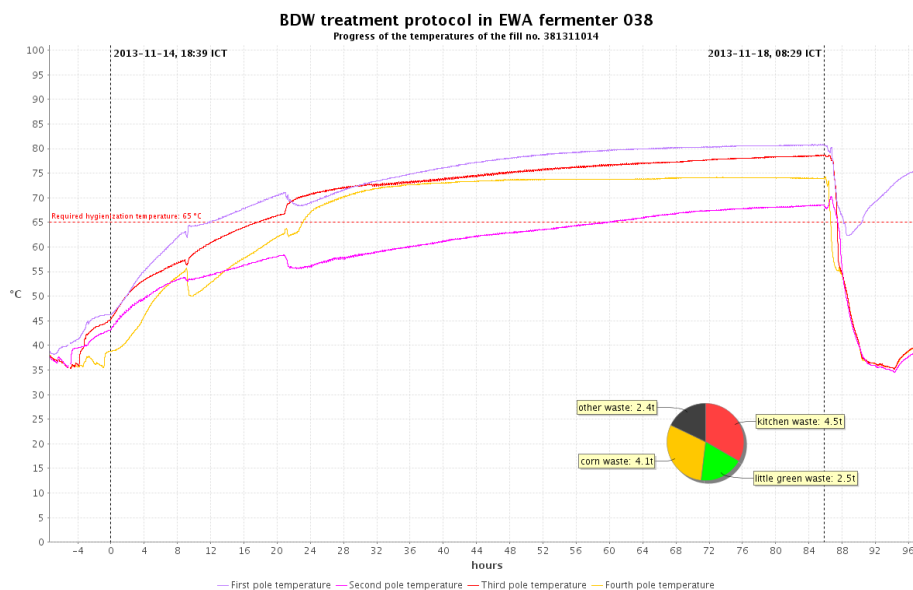
Examples of EWA composting in Thailand

The EWA fermenter supplied by Solbien plc. is operated by VRenewable co., ltd. First demonstration was done between 11/9/2013 and 30/10/2013 in Chiang Rai Province, Mae Lao District, Pakodam village. Various biowaste was processed here.

From 30/10/2013 to 23/2/2014 the fermenter was demonstrated in Chiang Rai Province, Thoeng District, Vieng Thoeng village. Fermenter processed old garbage from municipal wells with dried corn husks as bulking substrate. Later, there was also kitchen waste and green waste treated. Picture 2 shows typical time course of the temperature rise. The air was blown for 2 minutes every 10 minute and the re-layering of the batch was done 2x every 12 hours.

NERECENZOVANÉ A KOMERČNÍ PŘÍSPĚVKY

Jiří RUSÍN, Kateřina CHAMRÁDOVÁ, Kateřina KAŠÁKOVÁ: Fast biowaste aerobic fermentation using EWA technology in Thailand

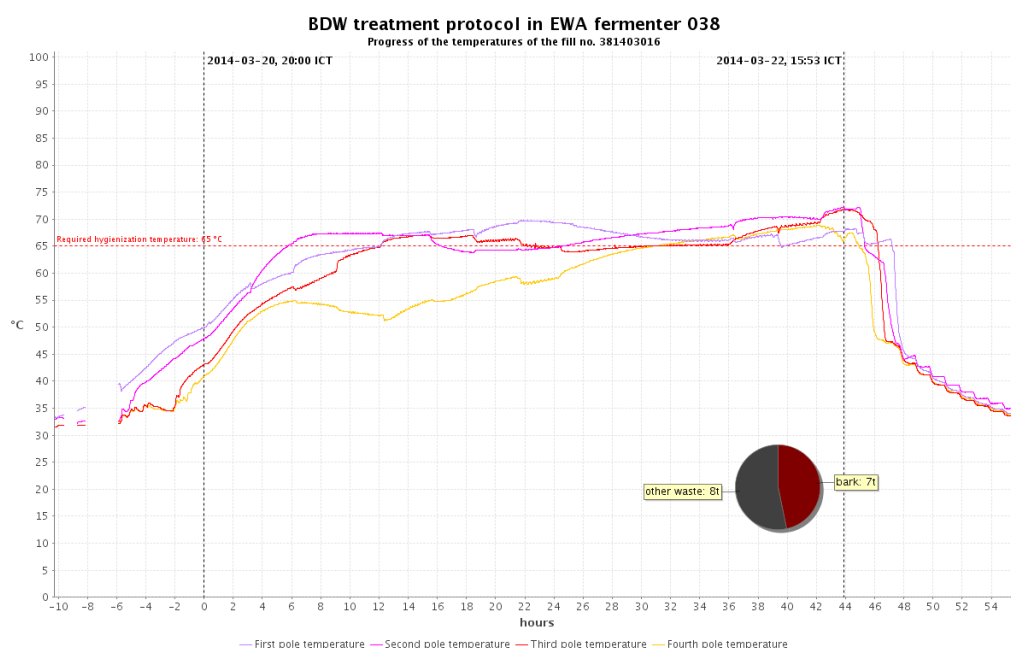


Picture 2: Waste fermentation in Chiang Rai

From 25/2/2013 to 22/9/2014 the EWA was used in Chonburi Province, Mung Ban Suan District, Ban Suan village to process mixture of partly source-sorted municipal solid waste from fresh source and from old open dump without other bulking substrate or with bark. Picture 3 shows typical time course of the temperature rise. The air was blown for 2 minutes every 10 minute and the re-layering of the batch was done every three hours.

Later, there were also Water Hyacinth and cow manure with dry leaves and wood chips as bulking substrates fermented. Picture 4 shows temperature rise. The air was blown for 3 minutes every 15 minute and the re-layering was done two-times per 8 hours.

Finally, from 24/9/2014 until today the technology has been working in Phayao Province, Mung Phayao District, Mae Sai village processing Water Hyacinth from the lake with dried corn husks and cow dung. Picture 5 shows temperature rise. The air was blown for 2 minutes every 15 minute and the re-layering of the batch was done 2 times every 8 hours.

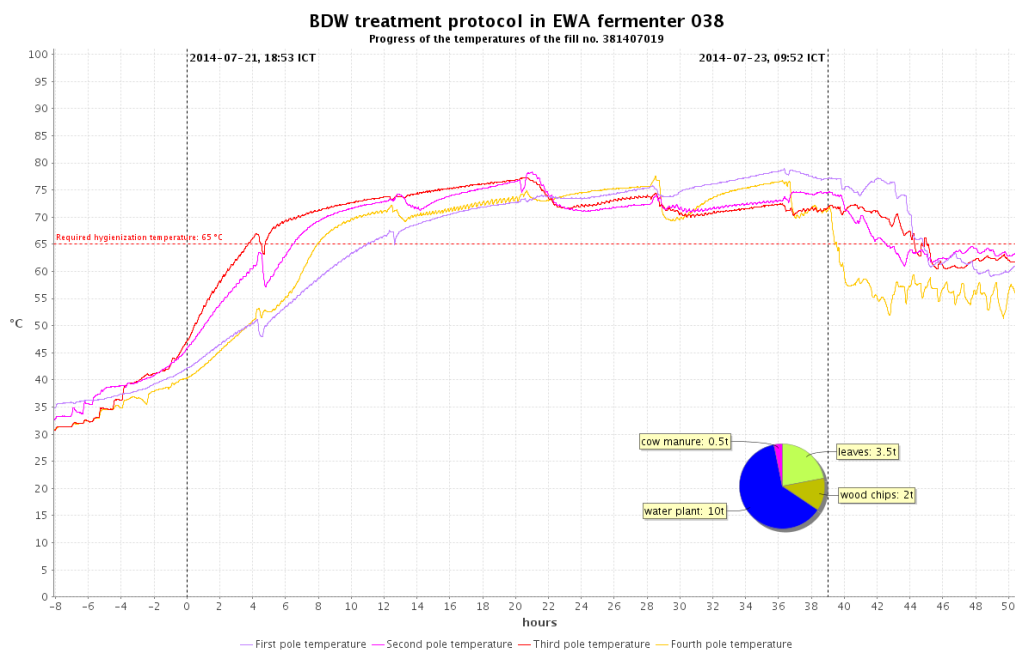


Picture 3: Municipal solid waste and bark fermentation in Chonburi

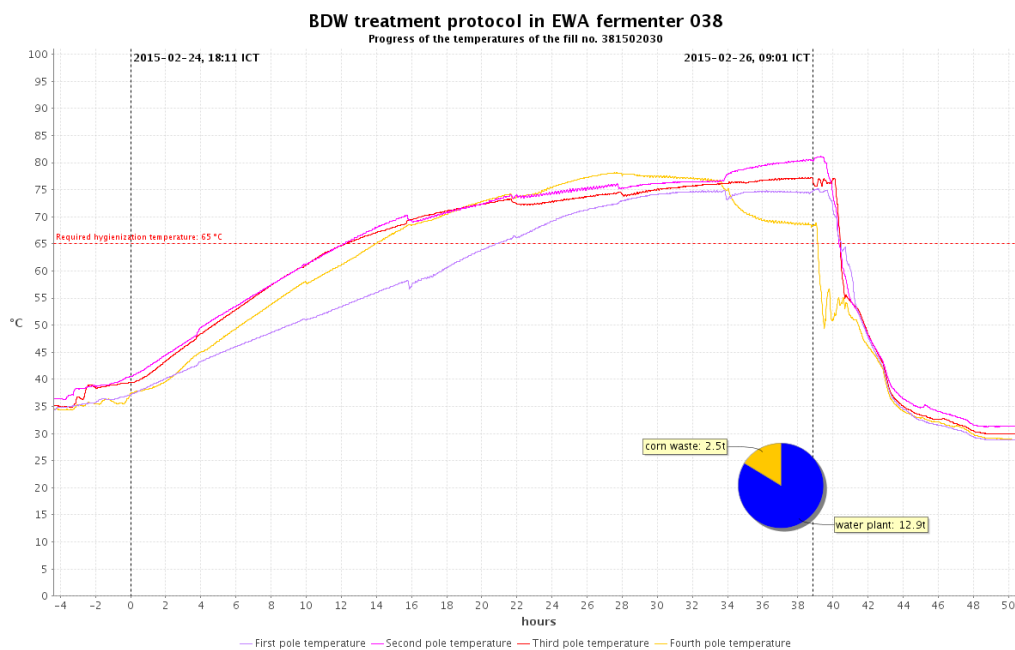
Patronem tohoto čísla je CEMC ETV CZ – jediný akreditační orgán v ČR a SR pro ověřování inovativnosti environmentálních technologií a dalších technologií, výrobků a inženýrských řešení a služeb přínosných pro životní prostředí

NERECENZOVANÉ A KOMERČNÍ PŘÍSPĚVKY

Jiří RUSÍN, Kateřina CHAMRÁDOVÁ, Kateřina KAŠÁKOVÁ: Fast biowaste aerobic fermentation using EWA technology in Thailand



Picture 4: Water hyacinth fermentation in Chonburi



Picture 5: Water hyacinth fermentation in Phayao

Patronem tohoto čísla je CEMC ETVCZ – jediný akreditační orgán v ČR a SR pro ověřování inovativnosti environmentálních technologií a dalších technologií, výrobků a inženýrských řešení a služeb přínosných pro životní prostředí

NERECENZOVANÉ A KOMERČNÍ PŘÍSPĚVKY

Jiří RUSÍN, Kateřina CHAMRÁDOVÁ, Kateřina KAŠÁKOVÁ: *Fast biowaste aerobic fermentation using EWA technology in Thailand*

Conclusion

The EWA fermentation technology is suitable for rapid biowaste processing in Thailand. One unit fits small towns or villages and can produce 100 – 300 tons of compost per month. Parallel operation of more units will ensure high volume processing without outage. The quality of compost depends on the waste and can be excellent for all agricultural purposes. Otherwise, the compost becomes a source of renewable energy or valuable material for dealing with unsecured landfills. Don't waste your waste!

Acknowledgment

Project: LO1208 (2014 – 2018), The National Programme for Sustainability I, Czech Republic: Theoretical aspects of the energy waste treatment and protection of the environment from the negative effects. Acronym: TEWEP.

Project: TH01030513 (2015 – 2017), Technology Agency of Czech Republic: Research on high-solids (dry) anaerobic co-digestion organic fraction of municipal waste mixed with other biowaste and development (semi) continuously working container biogas plant system using re-layering of the batch.

Rychlá aerobní fermentace bioodpadů pomocí technologie EWA v Thajsku

Jiří Rusín, Kateřina Chamrádová, Kateřina Kašáková

VŠB-Technická univerzita Ostrava, Institut environmentálních technologií, 17. listopadu 15, Ostrava – Poruba 708 33, Česká republika, e-mail: jiri.rusin@vsb.cz

Souhrn

Thajsko má opravdu vážný problém s nakládáním s odpady. Podíváme-li se jen na produkci komunálního odpadu, kterého je produkováno více než 15 milionů tun za rok (2014), je zde malý prostor pro přístup k technologiím ve stylu "Nejprve lidé, poté technologie" nebo "Tak jednoduše, jak jen můžeme." Thajsko potřebuje robustní technologie pro nakládání s odpady, jak ve velkém měřítku pro města tak v malém měřítku pro venkovské oblasti. Aerobní fermentace (kompostování) a anaerobní digesce (výroba bioplynu) mohou být brány jako dva hlavní přístupy ke zpracování bioodpadu. V západní praxi jsou oba přístupy velmi často kombinovány.

Klíčová slova: Bioodpad, aerobní fermentace, Thajsko, kompostování, vodní hyacint

První hodnocení ekoinovace české firmy ve finále

Ondřej PROCHÁZKA, Evžen ONDRÁČEK

České ekologické manažerské centrum, 28. pluku 25, 101 00 Praha 10,
e-mail: prochazka@cemc.cz, ondracek@cemc.cz

Souhrn

EU ETV je novým marketingovým nástrojem, který pomáhá při uplatnění výrobků nejen na evropském trhu, ale i na dalších trzích. Lze jej využít k přesvědčení investorů, kupců (a také grantových agentur) o inovativnosti řešení, prokázání shody s právními předpisy atd. Podmínkou pro hodnocení je vedle jeho inovativnosti dále připravenost zařízení, technologie či služby k uvedení na trh.

Středisko CEMC ETV CZ při Českém ekologickém manažerském centru je (zatím) jediným akreditovaným orgánem v ČR i SR k ověřování environmentálních technologií (EU ETV).

Klíčová slova: inovace, certifikace, Evropská unie, ETV, aerobní fermentace, biomasa, VPŽP, hygienizace, EWA, bioodpad, energokompost, mulčkompost.

Úvod

Nové či inovované výrobky deklarované svými výrobci jako šetrnější k životnímu prostředí (ať již při jejich funkci, výrobě a/nebo po dožití) mnohdy neuspějí na trhu jednoduše proto, že jsou nové a ještě nemají reference z praktického využití a že potenciální kupci nevěří deklarovaným parametrům.

Že je jejich produkt šetrný k životnímu prostředí dnes tvrdí kdekdo a je na zákazníkovi, jestli tomu uvěří nebo ne. Donedávna kupec neměl v podstatě možnost si toto ověřit. Důvěru potenciálních kupců nových či inovovaných výrobků či technologií má v tomto směru přinést nezávislé posouzení výrobcem deklarované výkonnosti, které je součástí pilotního projektu **Ověřování environmentálních technologií (EU ETV)**.

EU ETV je novým marketingovým nástrojem, který pomáhá při uplatnění výrobků nejen na evropském trhu, ale i na dalších trzích. Lze jej využít k přesvědčení investorů, kupců (a také grantových agentur) o inovativnosti řešení, prokázání shody s právními předpisy atd.

Podmínkou pro hodnocení je vedle jeho inovativnosti dále připravenost zařízení, technologie či služby k uvedení na trh.

Dvě fáze hodnocení

Hodnocení „ekoinovativnosti“ probíhá ve dvou fázích Rychlé ověření a vlastní plné Ověření.

V rámci Rychlého ověření se „pouze“ zjišťuje, zda technologie, zařízení či služba (dále jen technologie) splňuje kritérium ekoinovativnosti, tj. vykazuje v nějakém ohledu lepší parametry v oblasti vlivů na životní prostředí oproti tomu, co je dosud na trhu, a zda je skutečně připravena k uvedení na trh.

Při pozitivním závěru Rychlého ověření následuje plné Ověření, kdy se měřeními a analýzami prostřednictvím akreditovaných laboratoří prakticky zkoumá, zda výrobcem deklarované parametry technologie jsou pravdivé.

Ověřená technologie se pak dostane do prestižní evropské databáze inovativních technologií. EK následně pomáhá s propagací technologie např. nabídkou stánku na mezinárodních veletrzích.

Ověřování v České republice

Ověřování ETV v České republice funguje od roku 2014. Akreditaci ČIA pro toto ověřování získalo (zatím jako jediný subjekt v ČR) České ekologické manažerské centrum (CEMC), a to v technologické oblasti „Materiály, odpady a zdroje“ a připravuje se rozšíření akreditace na technologickou oblast „Čištění a monitorování vody“. Díky zmíněnému pilotnímu projektu může žadatel získat na ETV certifikaci významnou dotaci. Vše k tomu najdete na www.tretiruka.cz/eu-etv/.

Zájem o hodnocení projevil již celá řada subjektů. Ve většině případů se jednalo o řešitele projektů VaVal z oblasti odpadů, kteří výsledky Rychlého ověření jimi vyvinuté metodiky chtějí využít pro Technologickou agenturu ČR jako doklad úspěšného splnění zadání jimi řešeného výzkumného projektu.

První vlašťovka

Mezi firmami, které o úplné hodnocení svého produktu požádaly, již první spěje ke konci. Jedná se o společnost AGO-EKO, s. r. o., která přihlásila k ověření ekologických „výkonnostních parametrů“ aerobní fermentor EWA, vzor 2014 (obrázek 1).



Obrázek 1: Celkový pohled na fermentor EWA před naskladňováním

Toto kontejnerové zařízení je nejspíše odborné veřejnosti známo z různých výstav a předváděcích akcí a řada jich (nejen) v našich provozech již funguje. Posuzované zařízení je jeho nejnovější variantou, při jejímž vývoji byly využity zkušenosti z výroby a hlavně provozu minulých modelů. Vedle vylepšení technických parametrů je novinkou dálkové sledování provozu zařízení, které výrobci pomůže identifikovat důvody případných některých provozních obtíží, aniž by zástupce výrobce musel na místo přijet, což nesmírně urychlí nápravu problému.

Zařízení EWA většina čtenářů zná, proto jej zde popíšeme jen velmi stručně. Jedná se o kontejnerový aerobní fermentor, který podle režimu provozu za maximálně 96 hodin z naskladněného bioodpadu vyrobí buď tzv. mulčkompost (který ovšem musí na volné ploše ještě dozrát), nebo tzv. energokompost, tedy biopalivo. Co je ale podstatné, může zpracovávat vedlejší živočišné produkty 2. a 3. kategorie podle Nařízení EU 1069/2009, protože díky důmyslnému patentovanému systému provzdušňování a promíchávání materiálu dosahuje teplota fermentovaného materiálu teplot nad 70 °C a při této teplotě vydrží minimálně po předepsanou dobu, což zajistí jeho dostatečnou hygienizaci.

Hlavním předmětem ověření ETV zde je, že podmínky fermentace skutečně vyhovují požadavkům uvedeného Nařízení. I když samotné ověření zajišťuje CEMC, neobejde se toto bez spolupráce s příslušnými akreditovanými laboratořemi.

V tomto konkrétním případě se jedná o Státní zdravotní ústav, který provede mikrobiologickou kontrolu vstupních i výstupních materiálů, ale především pomocí vnesených testovacích ampulí s kontrolními mikroorganismy ověří, zda podmínky procesu zajistily hygienizaci materiálu

NERECENZOVANÉ A KOMERČNÍ PŘÍSPĚVKY

Ondřej PROCHÁZKA, Evžen ONDRÁČEK: První hodnocení ekoinovace české firmy ve finále

v požadovaném rozsahu. Další parametry vstupních materiálů a konečného produktu (vlhkost, poměr C:N a další) podle požadavků certifikačního orgánu pak hodnotí Laboratoř Morava, s. r. o.

V polovině května proběhla fermentace první várky. Celková hmotnost zakládky byla 18 tun a obsahovala slámu (16,3 %), drůbeží podestýlku (17,3), matoliny (28,8 %), jablečné výlisky (29,7 %) a gastroodpad (7,9 %). Během přípravy zakládky a jejího naskladňování odebraly pracovnice SZU 10 jejích vzorků a do fermentoru vložily celkem 22 ampulí s kontrolními mikroorganismy (obrázek 2). Pracovník Laboratoře Morava pak odebral k laboratornímu zpracování jeden směsný vzorek vytvořený z 10 dílčích odběrů.



Obrázek 2: Ampule s kontrolními mikroorganismy pro kontrolu hygienizace

Po 4 dnech fermentace proběhlo vyskladňování hotového produktu (obrázek 3), během něhož zástupci obou laboratoří odebrali jeho vzorky a pracovnice SZU navíc vyjmuly z něho kontrolní ampule. V době psaní tohoto textu nebyly laboratorní výsledky ještě známy.



Obrázek 3: Vyskladňování fermentoru a odběr vzorku produktu

Celkem proběhne pět kontrolních fermentací se zakládkami různého složení a fermentace bude probíhat jak v režimu výroby kompostu, tak paliva. Mezi zpracovávanými potenciálně problémovými materiály budou příště i obsahy dobytčích žaludků z jatek a kaly z jateční ČOV.

Pokud vše proběhne podle plánu, hodnocení by mělo být kompletní na podzim a po schválení řídicím orgánem EU by v zimě měla technologie EWA být zapsána do centrální databáze ověřených technologií.

Patronem tohoto čísla je CEMC ETV CZ – jediný akreditační orgán v ČR a SR pro ověřování inovativnosti environmentálních technologií a dalších technologií, výrobků a inženýrských řešení a služeb přínosných pro životní prostředí

NERECENZOVANÉ A KOMERČNÍ PŘÍSPĚVKY

Ondřej PROCHÁZKA, Evžen ONDRÁČEK: První hodnocení ekoinovace české firmy ve finále

Literatura

Informační leták o ETV: <http://files.odpady.webnode.cz/200004470-20609215af/ETV-Flyer-CS.pdf>

Kompletní průvodce pro navrhovatele technologie k ověření:

http://iet.jrc.ec.europa.eu/etv/sites/etv/files/documents/etv_guide_for_proposers_cs1.pdf

Stránky EK – JRC (ověřovací orgány): <http://iet.jrc.ec.europa.eu/etv/verification-bodies>

Poděkování

CEMC - České ekologické manažerské centrum touto cestou děkuje Evropské komisi, DG Environment za finanční podporu prostřednictvím pilotního projektu EU ETV, která spočívá v hrazení 50 % nákladů na prvních 9 ověření.

Program je financován z Rámcového programu pro konkurenceschopnost a inovace a je jednou z hlavních iniciativ v rámci akčního plánu pro eko-inovace (EcoAP) s cílem vytvořit na evropské úrovni skutečný nástroj na podporu environmentálních technologií, zejména pro dynamické a inovativní malé a střední podniky.

First Czech verification of eco-innovation in the final phase

Ondřej PROCHÁZKA, Evžen ONDRÁČEK

Czech Environmental Management center, 28. pluku 25, 101 00 Prague 10, Czech Republic

e-mail: prochazka@cemc.cz

Abstract

Environmental Technology Verification (ETV) is a new tool for companies developing innovative environmental technologies. On voluntary basis, ETV provides the verification by qualified, independent organizations of the performance of new environmental technologies. This will help manufacturers to prove the reliability of performance claims and it will help technology purchasers to identify innovations fitting their needs

The process of verifying a technology under ETV is managed by an accredited Verification Body competent for implementing ETV in the relevant technology area. The Verification Body receives the proposal from the manufacturer, defines the parameters to be verified and the tests necessary, guides the manufacturer throughout the process and drafts the final documents. During the verification process, analytical laboratory may also be involved in case further tests are needed to verify the technology. The Statement of Verification contains the main information necessary for the technology users and purchasers in a summarized form. The added-value of the Statement is the assurance of the credibility of the claim as to the performance of the relevant technology, thus facilitating subsequent recognition by purchasers across and beyond the European Union.

Czech Environment Management Center (CEMC) is the only one accredited Verification Body in the Czech Republic and Slovakia. The company AGRO-EKO with the Aerobic fermenter EWA is among the first technology proposer in ETV. EWA fermenter is device for processing of biodegradable waste, including sewage sludge and animal products according to Edict 1069/2009 EC. The Statement of Verification is focused on confirmation of meeting the requirements of Edict 1069/2009 EC.

As accredited analytical laboratories act the National Institute of Public Health and Laboratory Morava. Verification is going according to the drafted test plan and at the end of the year we expect the publication of the Statement of Verification.

Keywords: innovation, verification, aerobic fermentation