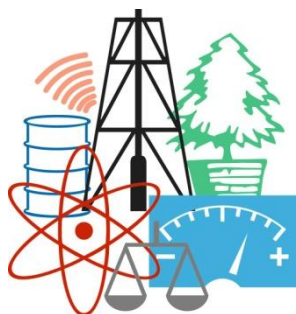


WASTE FORUM



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

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

YEAR 2016

No. 2

Pages 49 – 114

Patron of the issue

TÝDEN VÝZKUMU A INOVACÍ PRO PRAXI A ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ 2017

který zastřešuje konference

ODPADOVÉ FÓRUM 2017 a APROCHEM 2017

21. – 23. 3. 2017, Hustopeče

OBSAH / INDEX

Úvodní slovo šéfredaktora / Editorial	51
Pro autory / For authors	52
Posudzovanie životného cyklu technologie vysokoteplotnej sorpcie CO₂ karbonátovou slučkou	53
Life Cycle Assessment of high temperature sorption of CO ₂ by carbonate loop technology <i>Kristína ZAKUCIOVÁ, Vladimír KOČÍ</i>	
Denitrifikace odpadních vod s vysokou koncentrací dusičnanů	58
Denitrification of high-nitrate wastewater <i>Dorota HOROVÁ, Petr BEZUCHA</i>	
Komplexní řešení pro sanace lokalit kontaminovaných kyanidy	66
Complex solution for remediation of cyanide-contaminated sites <i>Helena BUREŠOVÁ, Zdeněk FORMÁNEK, Ondřej PAŘÍZEK, Vladimír KOČÍ</i>	
Automatizovaný cirkulační systém sanace podzemních vod	72
Automatic circulation system of groundwater remediation <i>Jan NĚMEČEK, Petr POKORNÝ, Libor NOVÁK, Vladimír JANEČEK, Pavel HRABÁK, Lucie JIŘÍČKOVÁ</i>	
Nástroje pro predikci produkce a složení komunálních odpadů	79
Tools for Municipal Solid Waste Production and Composition Forecasting <i>Radovan ŠOMPLÁK, Martin PAVLAS, Veronika SMEJKALOVÁ</i>	
Moderní trendy předúprav pro ekonomicky rentabilní biorafinerie	93
Modern trends of waste pretreatment for economically feasible bio-refineries <i>Lukáš KRÁTKÝ, Tomáš JIROUT</i>	
Nerecenzované a komerční příspěvky / Not peer-reviewed and commercial papers	
Recycling of rejected refrigerators and capturing of ODS substances	108
Recyklace vyřazených lednic a záchyt látek poškozujících ozonovou vrstvu <i>Petr BURYAN, Pavel SCHUSTR</i>	

WASTE FORUM – recenzovaný časopis pro výsledky výzkumu a vývoje pro průmyslovou a komunální ekologii

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

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

Ročník 2016, číslo 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) 723 950 237, e-mail: prochazka@cemc.cz, wasteforum@seznam.cz

Redaktorka, jazykový korektor, asistentka: Mgr. Kristina Veinbender, tel.: +420/274 784 448

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

Web-master: Ing. Vladimír Študent

Redakční uzávěrka: 8. 4. 2016. Vychází: 22. 6. 2016



Úvodní slovo šéfredaktora

Krise příspěvků pokračuje, k datu redakční uzávěrky nepřišel do redakce jediný! Ještě, že na symposiu ODPADOVÉ FORUM 2016 byl dostatek kvalitních příspěvků, ze kterých bylo možné vybírat. Tři byly již v minulém čísle a nyní pokračujeme. Přitom si nějaké necháváme i na další číslo pro případ, že by zrušení povinné angličtiny nezabralo a přišlo málo příspěvků (nebo dokonce žádný jako nyní).

Musíme nějak překonat dobu, než bude vyřízena žádost o zařazení WF do Scopusu. Podali jsme ji v dubnu a v Elsevieru si vyhrazují na její posouzení půl roku. Všichni mne ujišťují, až bude WF ve Scopusu, že bude situace s příspěvky jiná. Tak uvidíme.

I když si myslím, že časopis i redakce splňuje všechny veřejně deklarované požadavky pro zařazení časopisu do databáze, jeden nikdy neví. Již jednou, před čtyřmi pěti lety jsem žádal o zařazení WF do Scopusu a nevyšlo to. Údajně z důvodu, že se časopis zabývá pouze problémy regionálního významu. To již rozhodně neplatí, navíc od té doby přibylo příspěvků v angličtině i autorů/spoluprávníků ze zahraničí (mimo Slovensko), zavedli jsme plnohodnotnou mutaci internetových stránek. Tak by to snad mělo klapnout. Pokud ne, budeme s redakční radou jednat o smyslu další existence tohoto periodika.

Vybrané příspěvky ze symposia ODPADOVÉ FÓRUM 2016 posoudila redakční rada a podmínkou pro zařazení do WF bylo doporučení minimálně od jejích třech členů. V čísle pak najdete z nich ty, jejichž autoři projevili zájem a své příspěvky v zadaném čase doplnili a upravili podle požadavků redakce.

Všem čtenářům tohoto časopisu připomínám, že nejbližší redakční uzávěrka je 8. července, další pak 8. října. A dále připomínám, že je již opět možné publikovat v českém nebo slovenském jazyce a že tematický záběr časopisu se rozšířil z odpadů na celou oblast průmyslové a komunální ekologie.

Ondřej Procházka

Editorial

This issue contains papers based on the talks presented during the symposium on results of research and development for industrial and municipal ecology, which has been held in recent years during the Week of research and innovation for practice and environment TVIP.

Selected papers from the symposium WASTE FORUM 2016 were evaluated by the editorial board; the necessary condition for paper acceptance was recommendation from at least three members. The issue contains those papers whose authors were interested in publishing and made some necessary changes in their papers according to editorial board's recommendations.

I remind all readers that the next editorial deadline is July 8; 8 October is the following one. I would also like to remind you that it is possible now to publish in both Czech and Slovak languages and the journal newly aims to focus on the whole field of industrial and municipal ecology.

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 zvaně „**printer-ready**“. Pokyny k obsahovému členění a grafické úpravě příspěvků spolu s přímo použitelnou **šablonou grafické úpravy** ve WORDu jsou uvedeny na [www-stránkách](http://www.wasteforum.cz) časopisu v sekci **Pro autory**. Ve snaze dále rozšiřovat okruh možných recenzentů žádáme autory, aby současně s příspěvkem napsali tři tipy na možné recenzenty, samozřejmě z jiných pracovišť než je autor či spoluautory. Je vždy dobré mít rezervu.

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

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

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

For authors

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

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

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

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

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

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

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

Posudzovanie životného cyklu technológie vysokoteplotnej sorpcie CO₂ karbonátovou slúčkou

Kristína ZAKUCIOVÁ^{1,2}, Vladimír KOČÍ¹

¹ Fakulta technológie ochrany prostredia VŠCHT Praha, zakuciok@vscht.cz

² Centrum Výzkumu Řež, s.r.o.

Súhrn

Znižovanie emisií sa považuje v rôznych odvetviach priemyslu za jedný z dlhodobých cieľov environmentálnej politiky. Výskum záchytu CO₂ v energetickom priemysle prebieha vo svete už dlhé roky, ale pre potreby bežných energetických výkonov sa zatiaľ nepodarilo uplatniť ekonomicky a technicky zvládnuteľnú technológiu. Najčastejšou metódou záchytu CO₂ je záchyt zo spalín po spaľovaní paliva „post combustion“ technológie. Alternatívnou metódou technológie post combustion je zachytenie CO₂ vysokoteplotnou sorpciou pomocou karbonátovej slúčky. Posudzovanie životného cyklu (LCA) tejto slúčky prispieva k ucelenému pohľadu z hľadiska environmentálnej záťaže a benefitu v rámci výskumnej činnosti zachycovania CO₂.

Kľúčové slová: LCA, post combustion, karbonátová slúčka

Úvod

Hlavným cieľom v rámci environmentálnej politiky je už od 90tych rokov znižovanie skleníkových plynov z rôznych zdrojov priemyslu a obchodu. Svedčí o tom aj Agenda 20-20-20 Európskej únie. Agenda stanovuje zníženie emisií o 20 % pri porovnaní s úrovňou v roku 1990. Ďalej ide o zvýšenie podielu obnoviteľných zdrojov v energetickom mixe Európskej únie na 20 % a nakoniec zvýšenie energetickej účinnosti o 20 %. Ďalším zásadným bodom pre udržateľnú energetiku je priblíženie Európskej únie k ideálu nízkouhlíkovej ekonomiky. Cieľom tejto ekonomiky je integrácia technológií s minimálnou produkciou skleníkových plynov do všetkých sektorov ľudskej činnosti. V rámci SET plánu (Strategy Energy Technology Plan) bolo navrhnutých sedem plánov (roadmap), ktoré by mali dosiahnuť ciele nízkouhlíkovej ekonomiky. Jeden z týchto plánov je taktiež dosiahnuť konkurencieschopnosť medzi rokmi 2020 a 2025 technológiou Carbon Capture and Storage (CCS) [1]. Pre posúdenie týchto technológií z hľadiska environmentálnych benefitov respektíve záťaže je vhodný nástroj LCA (Life Cycle Assessment) – posúdenie životného cyklu jednotlivých procesov. LCA štúdie sa vzťahujú na funkčnú jednotku, čo predstavuje a popisuje hlavnú funkciu celého posudzovaného systému. Príkladom pre CCS technológie sa funkčnou jednotkou myslí množstvo zachyteného CO₂ v hmotnostných jednotkách. Posudzovanie životného cyklu sa vzťahuje na stacionárne systémy, ktorého procesy sa s časom nemenia a nepredpokladajú kontinualitu v sekvenčných a hmotnostných zmenách v jednotlivých produktoch. Systémy ako sú CCS patria však ku dynamickým resp. kontinuálnym systémom, ktoré prebiehajú v niekoľkých cykloch, kde dochádza k zmene hmotnosti surovín (vápenec) v rámci úbytku a dodania počas nadväzujúcich prebiehajúcich cyklov v čase. Transformácia zo stacionárneho do dynamického modelovania v rámci LCA môže byť aplikovateľná práve na CCS technológie.

CCS technológie

V tejto kapitole si v krátkosti zhrnieme rozdelenie CCS technológií:

- Po spaľovacie zachytenie – „post combustion“ : zahrňuje separáciu CO₂ z odpadných plynov, ktoré vznikajú spaľovaním fosílnych palív. Najčastejšie sa k účelu separácie používajú amíny.
- Pred spaľovacie zachytenie – „pre combustion“ : zahrňuje separáciu CO₂, predtým ako sa fosílna palivá spália. Palivá v pevnom alebo kvapalnom stave sa splyňujú v chemickej reakcii pri vysokej teplote. CO₂ sa z pred spaľovacieho procesu, komprimuje do superkritickej kvapaliny.

- Kyslíkaté spaľovanie – „oxyfuel combustion“: sa využíva pri spaľovaní uhlia čistým kyslíkom namiesto vzduchu. Týmto spôsobom je možné sa vyhnúť výskytu dusíku pri spaľovaní a následná koncentrácia oxidu uhličitého v spalinách sa značne zvýši, čo zjednodušuje jeho odchytenie. Táto fáza je v procese zachytenia CO₂ najmenej prepracovaná a je stále v experimentálnej fáze [2].

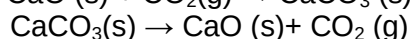
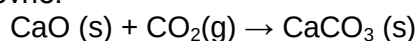
Ku alternatívnym koncepciám zachycovania CO₂ zo spalín patria chemické a karbonátové slúčky.

Karbonátová slúčka

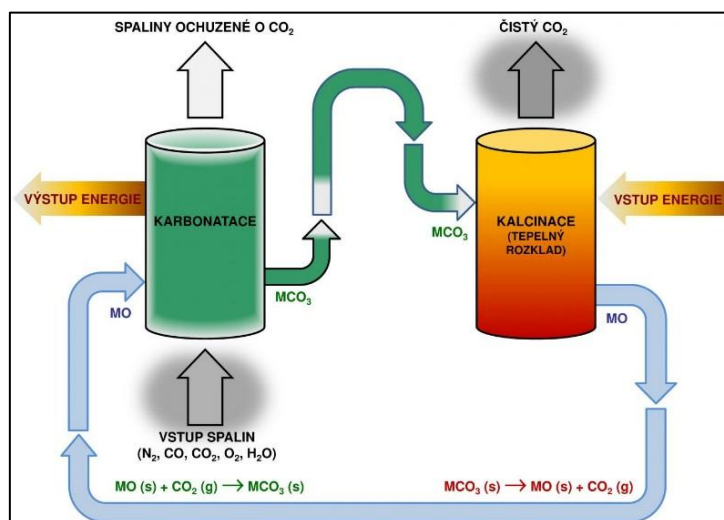
Karbonátová resp. uhličitanová slúčka využíva chemisorpciu CO₂ na vhodný sorbent za vzniku uhličitanov. Chemisorpcia prebieha v dvoch na seba nadväzujúcich procesoch :

- Karbonatácia – prebieha v karbonatačnom reaktore za vzniku CaCO₃
- Kalcinácia – prebieha v kalcinačnom reaktore za vzniku CO₂

Obe reakcie sú popísané nasledovne:



Schematické znázornenie karbonátovej slúčky v jednom cykle je na nasledujúcom obrázku:



Obrázok 1: Znázornenie karbonátovej slúčky [3]

Modelovanie karbonátovej slúčky ako dynamický systém

Hlavným cieľom CCS technológií je zredukovanie skleníkových plynov. V komplexnosti posúdenia jednotlivých technológií v rámci vplyvu na životné prostredie je užitočným nástrojom Posudzovanie životného cyklu. Jedným z nevyhnutných krokov určenia vplyvov procesov na životné prostredie je vymedzenie hraníc posudzovaného systému. To určuje, či pôjde o prevedenie celosystémového alebo len čiastočného posúdenia. V rámci posudzovania životného cyklu karbonátovej slúčky pôjde o posúdenie celého systému zachycovania CO₂ od nasatia spalín cez karbonatáciu a kalcináciu, ktoré na seba nadväzujú kontinuálne v 10 cykloch. Keďže ide o kontinuálny proces skladajúci sa z cyklov, ktoré na seba nadväzujú, je potreba si samotný model optimalizovať na dynamický systém, ktorý by

odrážal skutočný priebeh technologického procesu. Takúto optimalizáciu je možné vystavať z rozdelenia modelu na 3 samostatné plány, ktoré je možné prepojiť:

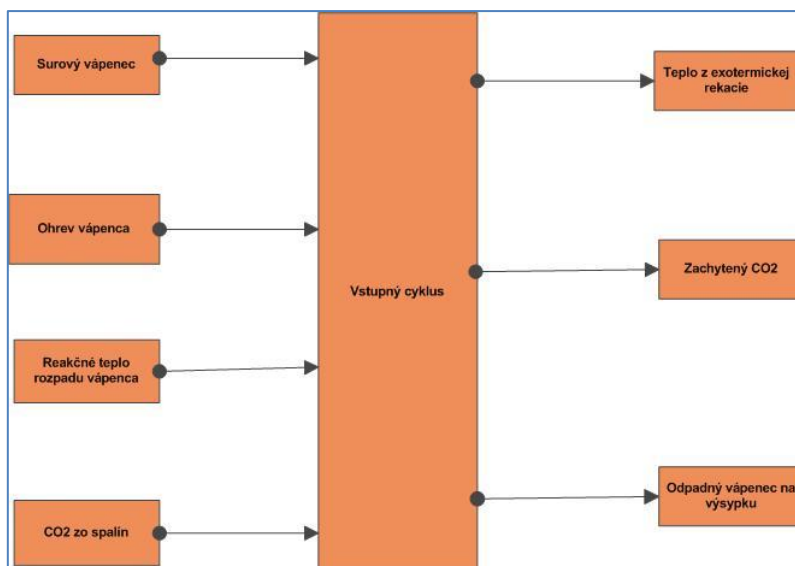
1. Plán vstupného (začiatočného) cyklu so vstupnými hodnotami.
2. Plán priebežného cyklu, ktorého hodnoty dat sa opakujú v ďalších 8 cykloch.
3. Plán konečného cyklu, kde dôjde k vyčerpaniu vstupných surovín a uzatvoreniu cyklov.

Obrázky 2, 3 a 4 znázorňujú schématicky tieto tri cykly v rámci hlavných vstupov a výstupov. Do vstupného cyklu vstupuje plná vsádzka čerstvého vápenca, ktorý prechádza procesom rozpadu – kalcináciou a potom karbonatáciou, teda záchyтом CO₂. Tieto procesy sú podmienené dodaním tepelnej energie v procese kalcinácie a následne uvoľnením tepelnej energie exotermickou reakciou karbonatácie. Vstupný vápenec sa musí ohriať z vonkajšej teploty na teplotu okolo 650 °C, kde dochádza k rozpadu vápenca na CaO + CO₂. Na vstupe sa taktiež počíta so vstupom spalín po odsírovacej jednotke z elektrárne. Vo vstupnom cykle sa za teoretickú stratu počíta 10 % hmotnosti vstupného vápenca, ktorý sa bude dopravovať ako odpad na výsypku. Výstupom z cyklu je teda 90 % hmotnosti vstupného vápenca, ktorý je vsádzkou do ďalšieho cyklu.

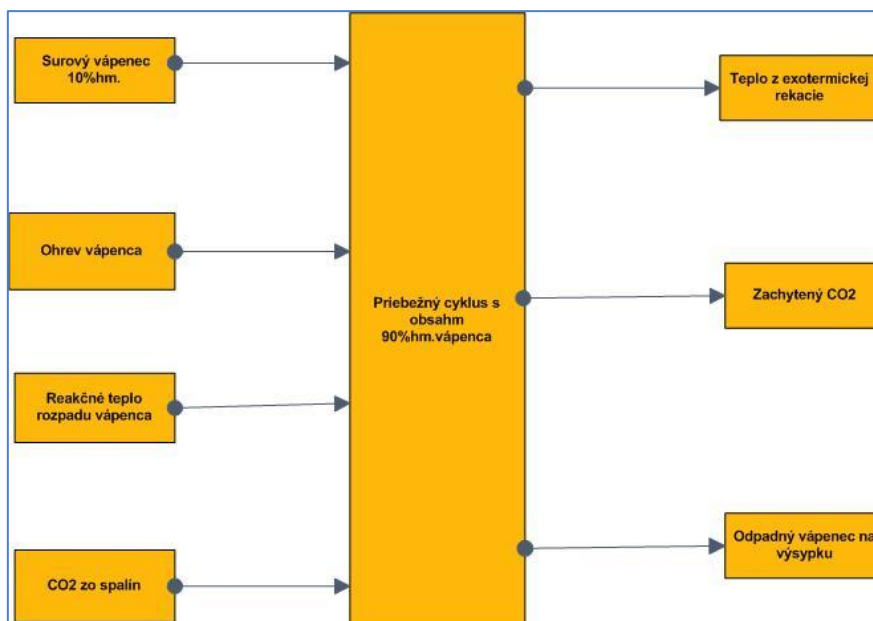
Priebežný cyklus ráta so vstupom 90 % hmotnosti vstupného vápenca, ktorý je zohriaty na 650 °C a s pridaním 10 % hmotnosti vápenca ako čerstvá vsádzka, ktorú je treba ohrievať na 650 °C. Proces kalcinácie a karbonatácie sa opakuje. Výstupom je znova odpadný vápenec na výsypku v množstve 10 % a zvyšných 90 % vápenca ako vstup do každého ďalšieho cyklu. Priebežné cykly sa budú opakovať 8x.

V konečnom cykle sú vstupmi tie isté množstvá vápenca a potrebnej tepelnej energie na proces ohrevu, kalcinácie a následnej karbonatácie. Jediným rozdielom je na výstupe hmotnosť vápenca, ktorý bude predstavovať hmotnosť celkovej vstupnej vsádzky (100 %) vápenca.

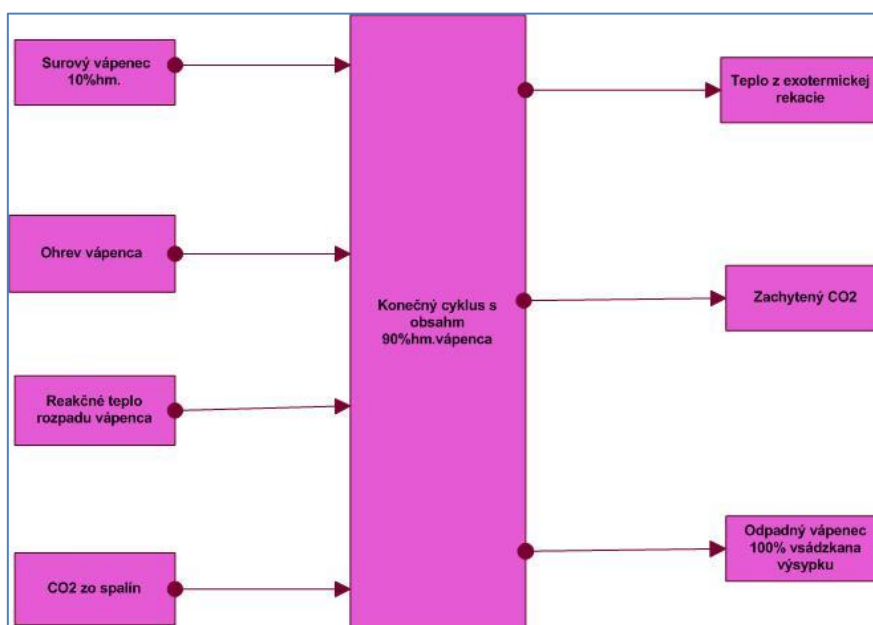
Tieto tri samostatné plány je nakoniec potrebné prepojiť medzi sebou. A to zo vstupného cyklu do priebežného, medzi priebežnými (8x) a z priebežného do koncového cyklu vstupom 90 % hmotnosti vápenca.



Obrázok 2: Schématické znázornenie vstupného cyklu



Obrázok 3: Schematické znázornenie priebežného cyklu



Obrázok 4: Schematické znázornenie konečného cyklu

Záver

LCA štúdie sa vo svojej podstate zaoberajú technologickými systémami, pri ktorých sa zozbierajú data za danú časovú jednotku a jednotlivé procesy je možné poprepájať referenčnými tokmi. Časová jednotka a uzavreté procesy, ktoré je možné vzájomne prepojiť charakterizujú statické systémy, kde modelovaný systém viac menej zodpovedá reálnej prevádzke. Pri dynamických kontinuálnych procesoch, ktoré sa skladajú z cyklov prebiehajúcich za sebou a neuzatvárajú sa konečným produktom je potreba zmeniť systém modelu LCA oproti skutočnej reálnej prevádzke. V rámci výskumu CCS technológií a konkrétne vysokoteplotnej sorpcie karbonátovou slúčkou bol zvolený prístup rozdelenia celého kontinuálneho cyklu na 3 podúrovne vstupného, priebežných a konečného plánu. Každý z týchto plánov obsahuje rozdielne vstupy a výstupy, ktoré na seba nadväzujú. Týmto spôsobom sa dajú jednotlivé procesy rozobrať podrobne a poukázať v rámci LCA, ktorý konkrétny tok alebo proces

prispieva ku environmentálnemu benefitu, alebo naopak zaťaženiu. Plány je možné prepojiť, aby vytvorili jednotný cyklus so vstupmi a výstupmi, ktoré v modeli vytvárajú jednoduchšiu schému. Takéto prepojenie umožní posúdenie karbonátovej slúčky ako celku. Príklad rozdelenia jednotného kontinuálneho technologického systému na podsystémy môže slúžiť ako návod k postupu modelovania a myslenia, ak zvažujeme modelovanie veľkého dynamického systému. V našom modeli uvažujeme spočiatku o stechiometrickom teda teoretickom modeli, ktorý nám dáva základ pre ďalší krok dosadenia praktických dát z laboratorných pokusov resp. z prevádzky karbonátovej slúčky.

PodĎakovanie

Predložená práce vznikla za finančního přispění projektu SUSEN CZ.1.05/2.1.00/03.0108, který byl realizován v rámci Evropského fondu regionálního rozvoje.

Podpořeno grantem z Norska, projektu NF-CZ08-OV-1-005-2015

Použité zdroje

[1] Binhack, P.: Podkladová studie, Současnost a budoucnost evropské energetické politiky. Asociace pro mezinárodní otázky, 2011.

[2] Carbon capture and storage – technologie uskladňování CO₂.
<http://oenergetice.cz/technologie/elektroenergetika/carbon-capture-and-storage-technologie-uskladnovani-co2/>

[3] Hitecarlo, Norway Grants : Project Aims and Activities. <http://hitecarlo.vscht.cz/aims>

Life Cycle Assessment of high temperature sorption of CO₂ by carbonate loop technology

Kristína ZAKUCIOVÁ^{1,2}, Vladimír KOČÍ¹

¹ *Fakulta technologie ochrany prostředí VŠCHT Praha, zakuciok@vscht.cz*

² *Centrum výzkumu Řež, s.r.o.,*

Summary

One of the long-term objectives of the environmental policy is to decrease the emissions of different kinds of industries. Research concerning CO₂ capture and storage (CCS) technologies takes place worldwide for many years, but the demand of current energy output has not yet been achieved by economically and technically manageable technology. The most common method of CCS technology is the capture of CO₂ from the flue gas after the combustion of fuel the so-called "post combustion" technology. An alternative method of post combustion technology is the high temperature sorption of CO₂ by carbonate loop. Life Cycle Assessment (LCA) of the carbonate loop contributes to the holistic view in terms of environmental burdens and benefits.

Key words: LCA, post combustion, carbonate loop.

Denitrifikace odpadních vod s vysokou koncentrací dusičnanů

Dorota HOROVÁ, Petr BEZUCHA

Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum, a.s., Ústí nad Labem
dorota.horova@unicre.cz

Souhrn

Biologická denitrifikace průmyslových odpadních vod je často komplikována přítomností složek s negativním vlivem na probíhající proces, včetně koncentrace dusičnanových iontů převyšující 10 g/l. Experimentálně byla ověřována možnost odstranění dusičnanů z upravených oplachových vod po moření nerezové oceli za takovýchto podmínek pomocí aktivovaného kalu z komunální čistírny odpadních vod a vyhodnocen vliv podmínek procesu na jeho rychlost a účinnost. Splnění limitů dusičnanů i dusitanů bylo dosaženo se všemi použitými zdroji uhlíku – ethanolem, syrovátkou a substrátem na bázi melasy, a to i při denitrifikaci vody s koncentrací N-NO_3^- 2800 mg/l. Rychlost procesu byla ovlivněna přítomností vápníku i síranů.

Klíčová slova: biologická denitrifikace, dusičnany

Úvod

Průmyslové odpadní vody, např. z moření nerezových ocelí, z výroby hnojiv, výroby výbušnin nebo ze zemědělských provozů, mohou obsahovat i více než desítky gramů na litr iontu NO_3^- . Mezi běžné procesy používané pro jejich zpracování patří reverzní osmóza, iontová výměna a biologická denitrifikace. Výsledkem prvních dvou procesů je koncentrovaný roztok dusičnanů, naproti tomu biologickou denitrifikací jsou dusičnany pomocí mikroorganismů přeměněny na plynný dusík a tím je zcela zlikvidován jejich negativní vliv na životní prostředí. Biologické odbourávání dusičnanů z průmyslových odpadních vod je však komplikováno jejich nevhodným složením – vysokou koncentrací dusičnanů, přítomností dalších solí a většinou i nedostatkem organických živin a stopových prvků.

Organické látky sloužící jako zdroj energie pro denitrifikaci je v případě průmyslových odpadních vod nutné dodávat ve formě exogenního snadno rozložitelného substrátu. Volba zdroje uhlíku ovlivňuje jak rychlost a průběh denitrifikace, tak její účinnost, tvorbu kalu i mikrobiální složení biomasy. Výběr je ovlivněn cenou, dostupností, fyzikálními vlastnostmi, chemickými vlastnostmi a omezeními vyplývajícími z těchto vlastností; dalším faktorem je kvalita výstupního dekantátu.

V této práci byly porovnány tři organické substráty z hlediska průběhu a rychlosti denitrifikace a její účinnosti. Použitými organickými substráty byly ethanol, syrovátka a aditivum Gasman 1. Dalšími významnými faktory ovlivňujícími průběh a rychlost denitrifikace, jejichž vliv byl vyhodnocován, byly teplota a složení odpadní vody.

Experimentální část

Příkladem průmyslové odpadní vody s vysokou koncentrací dusičnanů je odpadní oplachová voda z moření nerezových ocelí. K moření nerezových ocelí se používá směs kyseliny dusičné a fluorovodíkové. Hlavními složkami oplachových vod jsou dusičnany v koncentraci cca 10 g/l, fluoridy a kovy, především Fe, Cr a Ni. Postupnou, cílenou neutralizací oplachové vody je možné odstranit fluoridy i ionty kovů s velmi vysokou účinností. Složení upravené oplachové vody použité následně pro testy biologické denitrifikace je uvedeno v tabulce 1.

Tabulka 1: Složení upravené oplachové vody

Složka	F ⁻	NO ₃ ⁻	Na	Ca	Cr	Fe	Ni
mg/l	19,57	11900	4490	34,7	0,4	< 0,1	< 0,2

Metodika

Testy denitrifikace byly provedeny ve vsádkovém reaktoru tvořeném uzavřenou míchanou plastovou třílitrovou nádobou umístěnou v termostatu. Kontinuálně měřené hodnoty pH a elektrické vodivosti byly zapisovány do PC.

Použitý aktivovaný kal byl odebírán z regenerační nádrže komunální čistírny odpadních vod Neštěmice. Na počátku vsádkového procesu byl do reakční nádoby předložen 1 litr kalu, do něhož byly přility 2 litry předupravené oplachové vody a zdroj uhlíku v množství odpovídajícím poměru CHSK:N 4:1. Jako zdroj uhlíku byl testován ethanol, syrovátka, a to sladká i kyselá (zdroj Bohušovická mlékárna, a.s.), a produkt s obchodním názvem Gasman 1, určený jako startér fermentačních procesů pro bioplynové stanice (dodavatel v ČR firma E D & F Man Liquid Products, Děčín). Gasman 1 je směs tvořená řepnou melasou a cukerným sirupem. Její výhodou je komerční dostupnost a záruka složení, vysoký obsah CHSK a také vyšší trvanlivost oproti syrovátce.

Koncentrace stopových živin (P, Mg, K, Fe) byly upravovány podle složení použitého zdroje uhlíku tak, aby výsledné koncentrace ve vsádce byly 12,5 mg/l P, 16 mg/l K, 1,25 mg/l Mg a 10 mg/l Fe. Znamená to, že ve vsádkách se syrovátkou se další živiny nepřidávaly, s Gasman 1 se dodával pouze P a Mg. Uvedené koncentrace byly zvoleny podle v publikacích nejčastěji uváděného složení denitrifikačních médií.

Odpadní oplachová voda byla postupným srážením vápnem, hydroxidem a uhličitánem sodným zbavena dokonale fluoridů a kovů, a výrazně zredukován obsah vápníku. pH vsádky bylo nastaveno na 7 – 8. Biologický reaktor byl temperován, ve většině testů na 30 °C. Po ukončení denitrifikace vsádky, kontrolované průběžnou analýzou koncentrace NO₃⁻ a NO₂⁻, byla suspenze sedimentována po dobu cca 30 minut, denitrifikovaný dekantát v množství 2 litrů odlit a 1 litr kalu s usazeninou použit v následující vsádce.

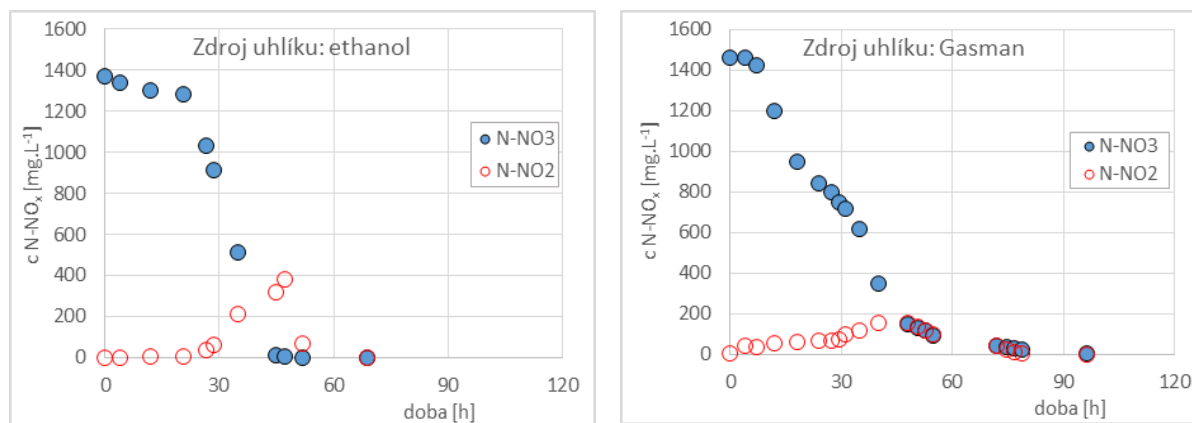
Koncentrace dusičnanů v odebraných a odstředěných vzorcích byla stanovována pomocí dusičnanové iontové selektivní elektrody, dusitany byly analyzovány spektroskopickou metodou při 540 nm.

Rychlost denitrifikace byla posuzována podle rychlosti úbytku koncentrace dusičnanového dusíku N-NO₃⁻ ($dc_{N-NO_3^-}/dt$) a celkového dusíku N_{tot}. ($dc_{N_{tot}}/dt$), určené jako regresní hodnoty lineárního poklesu jejich koncentrace ve vsádce.

Výsledky a diskuse

Aklimatizace bakterií

Průběh vsádky s nově nasazeným aktivovaným kalem byl u všech sérií pokusů vždy odlišný od následujících vsádek, denitrifikace začínala významně probíhat až po určité době aklimatizace. Tato doba byla závislá na použitém zdroji uhlíku – u ethanolu trvala cca 20 hodin, u substrátu Gasman 1 cca 10 hodin, viz obrázek 1.



Obrázek 1: Průběh koncentrace jednotlivých forem dusíku v 1. vsádce

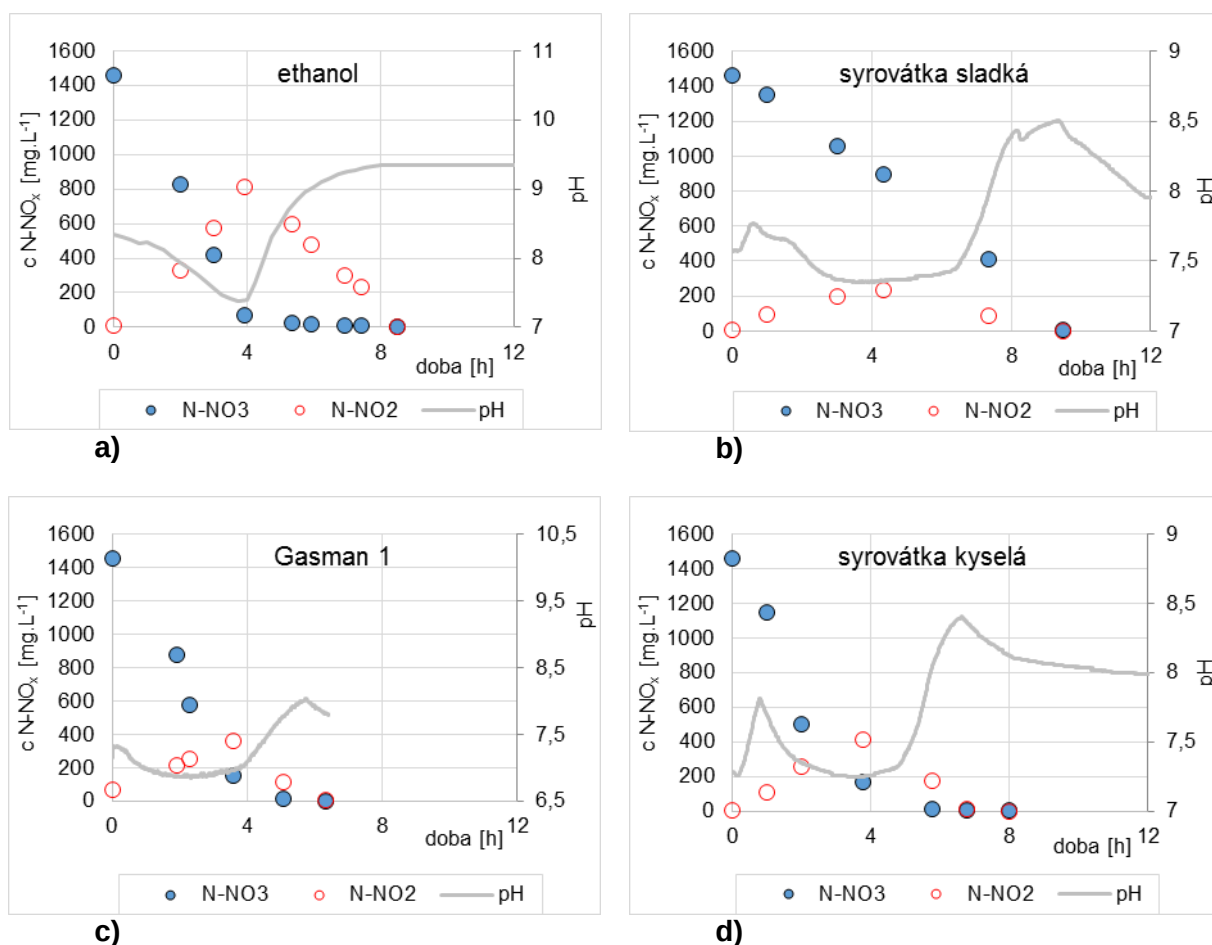
V dalších vsádkách již rozklad dusičnanů začínal téměř bezprostředně po smíchání obou komponent.

Porovnání průběhu biologické denitrifikace s různými substráty

Rychlost odbourání N_{tot} při použití ethanolu jako zdroje uhlíku byla určena rychlostí odbourávání dusitanů jako meziproduktu denitrifikace. Ve vsádkách s ethanolom byla pozorována nejvyšší přechodná akumulace dusitanů (obrázek 2a). Pokles koncentrace dusičnanů k nule odpovídal lokálnímu minimu na křivce pH. Přeměna dusitanů na dusík byla provázena vzestupem pH a po jejím ukončení se pH ustálilo. Celková doba denitrifikace se při použití ethanolu pohybovala okolo 8 hodin.

Průběh denitrifikace s oběma typy syrovátky se téměř nelišil (obrázek 2b, 2d). V obou případech (sladká i kyselá syrovátka) byl konec denitrifikace spojen s dosažením lokálního maxima pH. Doba potřebná k odbourání dusičnanů i dusitanů se při použití syrovátky pohybovala mezi cca 6 až 8 hodinami. Surovátka je tedy z hlediska rychlosti a účinnosti denitrifikace vhodným substrátem. Její nevýhodou je ale vnos dalších látek do systému – pro dosažení poměru CHSK:N 4:1 je nutné v případě kyselé syrovátky dávkovat do každé vsádky (na 2 litry neutralizované oplachové vody) cca 270 ml syrovátky, což představuje zároveň zvýšení koncentrace vápníku ve vsádce o 100 mg/l a fosforu o 55 mg/l. Tyto dávky převyšují spotřebu bakterií a přechází tedy do dekantátu. Koncentrace fosforu v dekantátu po biologické denitrifikaci se syrovátkou dosahovaly hodnot až 30 mg/l. Částečného snížení koncentrace fosforu (na 24 mg/l) a vápníku (na 9 mg/l) v dekantátu bylo dosaženo mikrofiltrací, kterou se oddělil vysrážený fosforečnan a uhličitan vápenatý, i tak ale nebylo dosaženo splnění limitů pro vypouštění odpadních vod.

Při použití substrátu Gasman 1 se doba potřebná k odbourání dusičnanů i dusitanů pohybovala mezi cca 4 až 8 hodinami. Konec denitrifikace byl signalizován dosažením maxima na křivce pH (obrázek 2c). Ve srovnání se syrovátkou byla v dekantátu nižší koncentrace fosforu (< 1 mg/l) a vápníku (4 mg/l).



Obrázek 2: Průběh denitrifikace s různými typy zdrojů uhlíku

Porovnání všech zkoušených zdrojů uhlíku uvádí tabulka 2, uvedené rychlosti jsou pro CHSK : N = 4 : 1, teplotu 30 °C, počáteční koncentraci N-NO_3^- v upravené oplachové vodě 1400 mg/l.

Tabulka 2: Porovnání zdrojů uhlíku

substrát	$\text{dN}_{\text{tot}}/\text{dt}$ [mg.L ⁻¹ .h ⁻¹]	spotřeba na 1 litr upravené OV	obsah dalších živin
ethanol (96%)	-153	5,6 ml	-
syrovátka sladká	-161	161 ml	P, Mg, K, Na, Ca
syrovátka kyselá	-164	136 ml	P, Mg, K, Na, Ca
Gasman 1	-234	13,2 g	K, Na, Ca

Testy prokázaly, že všechny zkoušené produkty lze uplatnit jako zdroj uhlíku pro biologickou denitrifikaci. Cenově nejvýhodnější je kyselá syrovátka, která je odpadním produktem – cena je v současné době pouze za dopravu. Je nutné ale přihlídnout i k požadavkům na kvalitu výstupního dekantátu. V případě použití syrovátky mohou koncentrace fosforu přesáhnout limity určené pro vypouštění. Další nevýhodou syrovátky ve srovnání s ostatními zdroji uhlíku je nízká hodnota CHSK, což s sebou přináší nároky na objem zásobních nádrží a na její častější dopravu.

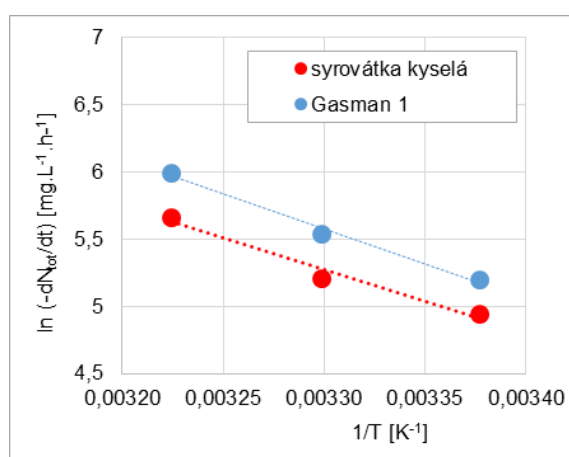
Množství ethanolu a Gasman 1 potřebné pro denitrifikaci je řádově nižší než u syrovátky, je ale nutné přidávat anorganické živiny. Problémem u Gasman 1 může být i hnědé zabarvení dekantátu, způsobené organickými sloučeninami z melasy, které nejsou denitrifikačními organismy zpracovány.

Koncentrace dusičnanů a dusitanů ve výstupním dekantátu byly ve všech případech N-NO_3^- menší než 20 mg/l a $\text{N-NO}_2^- < 5$ mg/l.

Vliv teploty

Teplota je faktorem silně ovlivňujícím aktivitu mikroorganismů a tedy rychlost denitrifikace.

Vliv teploty byl testován na úrovních 23, 30 a 37 °C se substrátem Gasman 1 a s kyselou syrovátkou jako zdroji uhlíku. Zvýšení teploty mělo pozitivní vliv na aktivitu denitrifikačních i denitrifikačních mikroorganismů, rychlost obou procesů (denitrifikace a denitriface) se zvýšila. Kromě toho při 37 °C nebyla u obou použitých zdrojů uhlíku pozorována akumulace dusitanů v systému. Teplotní závislost měrné denitrifikační rychlosti je ve zkoumané oblasti (23 – 37 °C) dobře aproximovatelná Arrheniovou rovnicí, jak dokumentuje graf na obrázku 3.

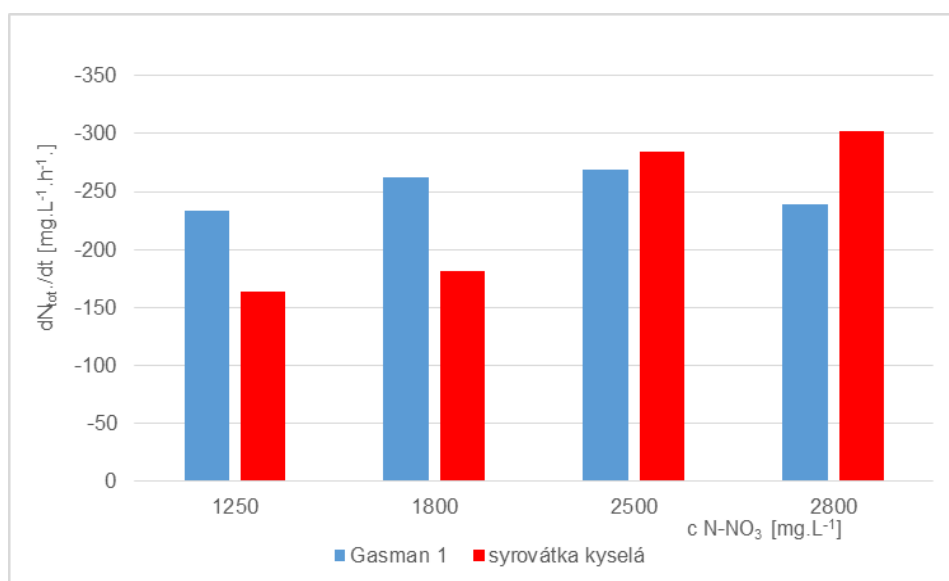


Obrázek 3: Závislost rychlosti denitrifikace na teplotě

Vypočtená aktivační energie odbourání celkového dusíku N_{tot} byla $41,5 \pm 6,0$ kJ/mol pro Gasman 1 a $52,5 \pm 12,9$ kJ/mol pro syrovátku, se směrodatnou odchylkou 2 – 3 kJ/mol. To dobře odpovídá údaji 50 kJ/mol zjištěnému při vsádkových testech denitrifikace s methanolem [2].

Vliv vstupní koncentrace dusičnanů

Vzhledem k možným výkyvům ve složení odpadní vody byly uskutečněny vsádky s počáteční koncentrací dusičnanů zvýšenou až na cca 18 g/l (tj. ve vsádce 2800 mg/l N-NO_3^-). Testy byly provedeny s kyselou syrovátkou a substrátem Gasman 1. Rychlost odbourání celkového dusíku (vyjádřená jako lineární regresní hodnota poklesu koncentrace v čase) se u substrátu Gasman 1 téměř nezměnila, během denitrifikace se ale s rostoucí počáteční koncentrací dusičnanů zvyšovalo přechodné maximum koncentrace dusitanů. Naproti tomu při použití syrovátky jako zdroje uhlíku byl pozorován vzestup rychlosti odbourání N_{tot} a maximální dosažená koncentrace dusitanů během denitrifikace se téměř nelišila, viz obrázek 4 a tabulka 3.



Obrázek 4: Závislost rychlosti denitrifikace na počáteční koncentraci dusičnanů

Tabulka 3: Závislost rychlosti a průběhu denitrifikace na počáteční koncentraci dusičnanů

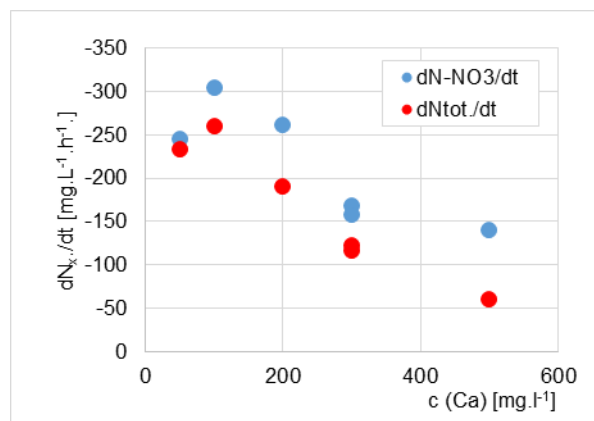
Zdroj uhlíku	Počáteční koncentrace N-NO ₃ ⁻ [mg.L ⁻¹]	dN _{tot} /dt [mg.L ⁻¹ .h ⁻¹]	Maximální koncentrace N-NO ₂ ⁻ [mg.L ⁻¹]	Konečná koncentrace N-NO ₂ ⁻ [mg.L ⁻¹]
Gasman 1	1250	-234	360	1,50
Gasman 1	1800	-262	416	3,20
Gasman 1	2500	-269	996	1,30
Gasman 1	2800	-239	933	1,50
syrovátka kyselá	1250	-164	413	0,04
syrovátka kyselá	1800	-181	449	0,01
syrovátka kyselá	2500	-284	398	0,04
syrovátka kyselá	2800	-302	432	0,03

I přes výraznou přechodnou kumulaci dusitanů byly koncentrace dusičnanů i dusitanů v dekantátu po ukončení denitrifikace < 5 mg/l N-NO₃⁻ pro oba substráty a < 1 mg/l N-NO₂⁻ pro syrovátku a < 5 mg/l pro Gasman 1.

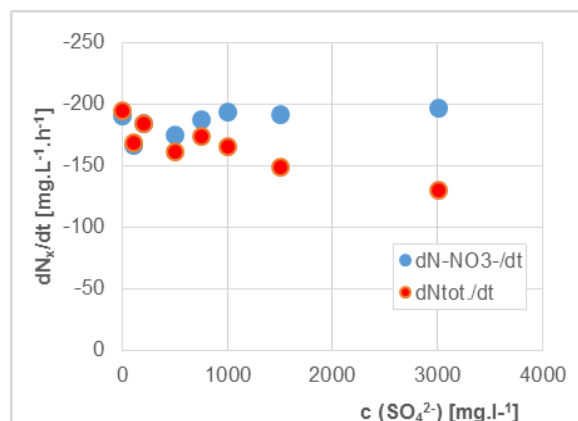
Vliv dalších složek roztoku – vápník, sírany

Vzhledem k nutné předúpravě odpadních průmyslových vod před biologickou denitrifikací byl jako jeden z faktorů sledován i vliv koncentrace vápníku, jehož přítomnost je důsledkem použití hydroxidu nebo uhličitanu vápenatého nutného pro vysrážení fluoridových iontů. Vápník jako biogenní prvek je pro mikroorganismy nezbytný, ale ve vyšších koncentracích negativně ovlivňuje biologický proces pravděpodobně zanášením buněčných membrán. Inhibici denitrifikace při jeho koncentraci vyšší než 150 mg/l uvádí např. Schmidt [1]. Pro ověření této skutečnosti byla provedena série testů s nahrazením části dusičnanu sodného v neutralizované oplachové vodě dusičnanem vápenatým tak, aby bylo dosaženo rozmezí koncentrace vápníku ve vsádce od 100 mg/l do 500 mg/l.

Výsledky testů s koncentrací Ca^{2+} ve vsádce 100 až 500 mg/l dokazují významný inhibiční účinek při koncentraci vyšší než cca 100 mg/l, obrázek 5. Změny postihly zejména denitrifikační bakterie – dusitany přetrvávají v systému v koncentracích okolo 300 mg/l N-NO_2^- po dlouhou dobu – jejich odbourávání je pak rychlost určujícím krokem. Doba odbourání N_{tot} se postupně s rostoucí koncentrací vápníku prodlužuje z cca 6 hodin na téměř 11 hodin při koncentraci vápníku 500 mg/l.



Obrázek 5: Vliv koncentrace vápníku na rychlost denitrifikace



Obrázek 6: Vliv koncentrace síranů na rychlost denitrifikace

Koncentrace Ca 500 mg/l pak způsobila nevratné změny v aktivitě aktivovaného kalu; ani po návratu na nízké hodnoty koncentrace Ca nebyly dosaženy původní rychlosti denitrifikace před přidávkou vápníku.

Většina přidaného vápníku se vysrážela vlivem oxidu uhličitého produkovaného bakteriemi. Koncentrace vápníku v dekantátu po skončení denitrifikace tak byla pouze 10 až 30 mg/l, naproti tomu obsah vápníku v sušině kalu stoupl z původní hodnoty 35 hmotn. % (před započítáním pokusů s vápníkem) na 48 hmotn. %.

Dalším iontem často přítomným v průmyslových odpadních vodách jsou sírany. Vliv síranů na denitrifikaci byl testován pomocí přidávek síranu sodného. Do každé vsádky pak bylo přidáváno stejné množství anorganických živin – fosfor, draslík, hořčík, železo – jako v referenčních testech.

Koncentrace síranů ve vsádce do 1000 mg/l nezpůsobuje výraznou inhibici mikroorganismů – obrázek 6. Při koncentraci síranů vyšší než 1000 mg/l se však zpomaluje odbourávání dusitanů, dochází k jejich akumulaci, přičemž maximální koncentrace dusitanů stoupá s rostoucí koncentrací síranů až na 1150 mg/l NO_2^- . Z toho lze usuzovat, že denitrifikační mikroorganismy, zpracovávající dusitany vznikající jako meziprodukt biologické denitrifikace, jsou citlivější na vyšší solnost způsobenou sírany. V důsledku částečné inhibice denitrifikačního procesu se prodlužuje i celková doba denitrifikace (z cca 6 hodin na téměř 10 hodin), zatímco rychlost a doba odbourání dusičnanů se téměř nemění (okolo 6,5 hodiny).

Závěr

Testy biologické denitrifikace ověřily možnost využití různých zdrojů uhlíku bez významného vlivu na rychlost a účinnost denitrifikace. Ve všech případech bylo bez obtíží dosaženo splnění limitů obsahu dusičnanů i dusitanů na výstupu ze zpracování OV z moření nerezových ocelí. Zatímco pro dlouhodobou udržitelnost procesu při využití ethanolu jako zdroje uhlíku je nutné dodávat další biogenní prvky (P, Mg, K, Fe) do každé vsádky, syrovátka obsahuje dostatek těchto živin, u substrátu Gasman 1 je třeba pouze vyrovnat manko fosforu. Nejvýznamnějším faktorem ovlivňujícím rychlost denitrifikace je, kromě dostatečné výživy, teplota. Zvýšení teploty o 10 °C v rozmezí teplot 23 až 37 °C vede ke zrychlení procesu zhruba 1,7 krát. Zvýšení vstupní koncentrace N-NO_3^- ve vsádce na 2800 mg/l nemělo při použití Gasman 1 vliv na rychlost denitrifikace, při použití syrovátky se rychlost reakce mírně zvýšila.

Významným stresovým faktorem je koncentrace vápníku. Ačkoli je vápník biogenním prvkem, jeho koncentrace ve vsádce vyšší než 100 mg/l vedla ke zpomalení denitrifikace a 500 mg/l vápníku ve vsádce způsobilo nevratné změny v mikrobiální populaci, po návratu na původní hodnoty koncentrace Ca nebyly dosaženy původní rychlosti denitrifikace před přidavky vápníku.

Naproti tomu koncentrace síranů ve vsádce do 1000 mg/l nezpůsobuje výraznou inhibici mikroorganismů. Při koncentraci síranů vyšší než 1000 mg/l se snižuje rychlost odbourávání dusitanů a dochází k jejich akumulaci.

Poděkování

Práce je výsledkem projektu č. FR-TI3/092 podpořeného Ministerstvem průmyslu a obchodu České republiky a navazujícího projektu řešeného rovněž s finanční podporou Ministerstva průmyslu a obchodu České republiky, které poskytlo prostředky v rámci Institucionální podpory na dlouhodobý koncepční rozvoj výzkumné organizace. Projekt byl začleněn do Národního programu udržitelnosti I Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky prostřednictvím projektu Rozvoj centra UniCRE, identifikační kód LO1606.

Literatura

1. Schmidt B., Kozariszczuk M., Wiete J., Austermann P., Mirabile D., Maranon E., Ekengren O.: Membrane-bioreactor system for treatment of nitrates in pickling process wastewater, European Commission (Final Report), EUR, EUR-22430, 1-197 Editeur/Publisher: European Commission, Luxembourg (2006)
2. Foglar, L., Briški, f., Sipos, L., Vukovic, M.: High nitrate removal from synthetic wastewater with the mixed bacterial culture. Bioresource Technology, 96(8), 2005, 879 -888

Denitrification of high-nitrate wastewater

Dorota HOROVÁ, Petr BEZUCHA

UniCRE, a.s. Revoluční 84, 400 01 Ústí nad Labem,
dorota.horova@unicre.cz, petr.bezucha@unicre.cz

Abstract

Biological denitrification of industrial waste water is often complicated by the presence of components with negative impact on the running process, including enhanced nitrate ion concentrations surpassing 10 g/l. Feasibility of removing nitrates from the adapted rinse waters after stainless steel pickling was tested experimentally under such conditions by using activated sludge from municipal wastewater treatment plant. The influence of process conditions on the rate and efficiency were evaluated. Compliance with the limits of nitrates and nitrites have been achieved with all of the carbon sources comprising ethanol, whey and a molasses based substrate, even at the input $N-NO_3^-$ concentrations reaching 2800 mg/l. The rate of the process was affected by the presence of calcium and sulphates.

Keywords: Denitrification, Industrial wastewater, Influence of carbon sources, temperature, calcium and sulphates contents.

Komplexní řešení pro sanace lokalit kontaminovaných kyanidy

**Helena BUREŠOVÁ¹, Zdeněk FORMÁNEK¹, Ondřej PAŘÍZEK²
Vladimír KOČÍ²**

¹ GIS-GEOINDUSTRY, s. r. o., Tleskačova 1329/16, 323 00 Plzeň
e-mail: buresova@geoindustry.cz

² Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

Souhrn

V příspěvku jsou shrnuty výsledky tříletého projektu TAČR s názvem "Komplexní řešení pro sanace lokalit kontaminovaných kyanidy", který probíhal v letech 2013 – 2015. Cílem projektu byl vývoj metod dekontaminace vody znečištěné kyanidy pomocí oxidace H_2O_2 a UV záření. V projektu byly navrženy metody, provedena jejich optimalizace v laboratorních podmínkách a ověření laboratorních výsledků v poloprovozu na lokalitě kontaminované kyanidy. Dalším cílem bylo hodnocení environmentálních dopadů jednotlivých sanačních metod pomocí metody Posuzování životního cyklu (Life cycle assessment – LCA). Ze získaných výsledků byl vytvořen komplexní nástroj pro management lokalit kontaminovaných kyanidy a navržen nový přístup k hodnocení sanací. V závěru projektu bylo na základě poloprovozních poznatků zkonstruováno oxidační zařízení pro dekontaminaci vody znečištěné kyanidy.

Klíčová slova: kyanidy, chemická oxidace, LCA, sanace kontaminovaných lokalit

Úvod

V předchozích fázích projektu TAČR (č. TA03021286) s názvem "Komplexní řešení pro sanace lokalit kontaminovaných kyanidy" byly optimalizovány parametry oxidace kyanidů pomocí H_2O_2 a UV v odpadních vodách. Nejprve byly provedeny ověřovací testy v laboratorních podmínkách, v další části práce pak bylo testováno zařízení v poloprovozním měřítku. K poloprovoznímu testování zařízení byla vybrána lokalita průmyslového areálu v ČR, na níž se nachází podzemní voda silně kontaminovaná kyanidy. Další částí projektu bylo vytvoření řídicího systému, který umožňuje dálkové sledování některých parametrů a automatické nastavování technologie. Dalším cílem projektu bylo hodnocení environmentálních přínosů a dopadů daných technologií pomocí metody LCA (Life cycle assessment). Získané poznatky z testování technologie a dalších bloků projektu byly použity při tvorbě finálního zařízení pro dekontaminaci vody znečištěné kyanidy.

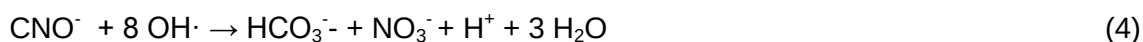
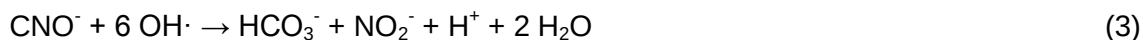
Princip technologie

Pokročilé oxidační procesy

Existují různé metody čištění odpadních vod znečištěných kyanidy. K úplnému rozložení kyanidů je nutné provést oxidaci. Oxidace kyanidů může být prováděna za použití biologických, katalytických, elektrolytických, chemických a fotolytických metod. V oblasti čištění odpadních vod je kladen velký důraz na takové technologie, které jsou provozně a finančně nenáročné a zároveň mají dobrou účinnost. Tyto požadavky mohou splňovat tzv. pokročilé oxidační procesy (AOP – Advanced oxidation processes), které zahrnují kombinaci chemického oxidantu a ultrafialového záření za účelem vytvoření hydroxylového radikálu ($\cdot OH$). Hydroxylové radikály reagují s jakoukoliv sloučeninou schopnou oxidace, přičemž následuje sled oxidačních a degradačních reakcí. Technologie AOP jsou vhodné na odstranění organických i anorganických polutantů z odpadních vod.

Oxidace pomocí H_2O_2

Peroxid vodíku (H_2O_2) je silnější oxidant než kyslík, ale slabší než ozón. Kyanidy jsou hydroxylovými radikály oxidovány podle rovnice (1). Dále pak mohou probíhat reakce podle rovnic (2) až (4) v závislosti na tom, kolik radikálů je dodáno [1, 2]. Peroxid vodíku je pro oxidaci často používán, protože je relativně levný, rozpustný ve vodě, jednoduše se s ním manipuluje a snadno se skladuje.



Oxidace pomocí UV záření

Fotolýza UV zářením může zefektivnit oxidačně-redukční reakce poskytnutím energie z elektromagnetického záření jako katalyzátoru procesů přesunu elektronů. Elektromagnetické záření je absorbováno a elektrony absorbující látky jsou pak převedeny ze základního stavu do stavu excitovaného. Elektrony se stávají reaktivnějšími a účastní se redoxních reakcí. Mnoho redoxních reakcí může být katalyzováno expozicí umělým zdrojem záření. Fotolytické reakce mohou být prováděny přímo, kdy absorbující látka je ta látka, kterou chceme rozložit, nebo nepřímo, kdy absorbující látka má přenášet energii k látce, kterou chceme rozložit. Jedním z oxidačních činidel, které se v kombinaci s UV zářením používají, je peroxid vodíku. Kyanidy pak mohou být oxidovány jako následek fotolýzy H_2O_2 , kterou jsou také tvořeny hydroxylové radikály [2]:



Aplikace oxidačních metod v sanacích kontaminovaných lokalit

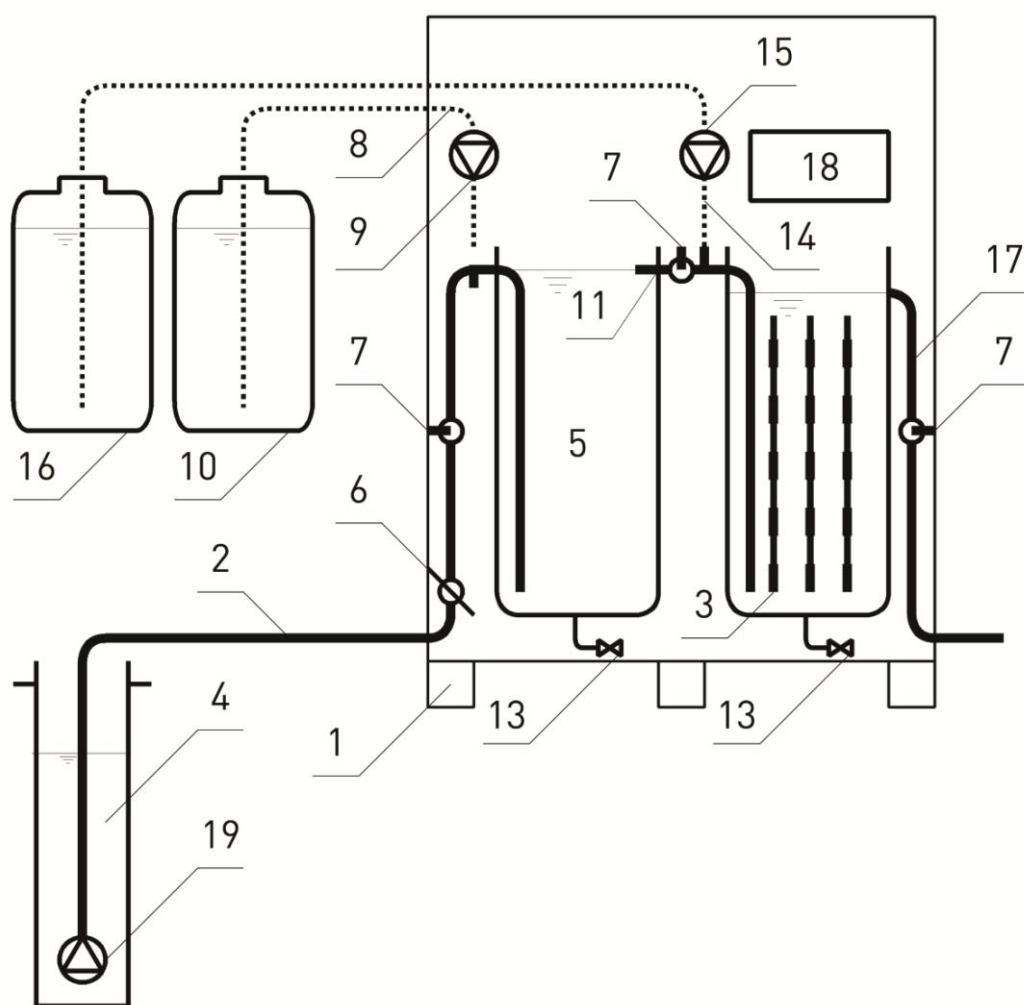
Oxidačních metod lze v sanacích kontaminovaných lokalit využít jako úpravu vod vyčerpaných při sanačním čerpání nebo při provozování hydraulických ochranných systémů. Technické uspořádání sanačního čerpání můžeme rozdělit na čerpací systém zajišťující odtahování kontaminované vody a na čisticí zařízení instalované na povrchu a sloužící k čištění odčerpané podzemní vody. Jakmile je kontaminovaná voda odčerpána prostřednictvím sanačních vrtů na povrch, dochází k jejímu čištění, které je v zásadě prováděno stejnými postupy, které jsou používány pro čištění jakékoli jiné znečištěné vody.

Laboratorní a poloprovozní zkoušky

Na základě poznatků z literární rešerše, ve které byly definovány a charakterizovány jednotlivé technologie oxidace kyanidů, a z dosavadních zkušeností členů řešitelského týmu bylo navrženo zařízení pro testování v laboratorních podmínkách. Na zkušenosti získané při laboratorních experimentech pak bylo navázáno v poloprovozním testování. V poloprovozních zkouškách byly navržené metody ověřeny na konkrétní lokalitě a optimalizovány parametry provozu. Při zkouškách byl do čerpané podzemní vody kontaminované kyanidy přidáván H_2O_2 (35 % w/w). Voda pak procházela potrubím do dvou reaktorů s UV lampami a poté do reakční nádrže. V experimentech na oxidačním zařízení bylo zjištěno, že nejvyšší účinnosti rozkladu kyanidů bylo dosaženo při zvýšení pH vody na vstupu do zařízení na hodnotu 9,5. Výsledkem experimentální části byl kompletní návrh zařízení a ověření jeho funkce v poloprovozních podmínkách. Podrobné výsledky z této části projektu byly shrnuty v příspěvku v odborném periodiku. [3]

Řídicí systém

Dalším blokem projektu bylo "Automatické řízení chemické oxidace pro účely sanací lokalit kontaminovaných kyanidy". Cílem bloku bylo vytvoření systému měření některých vstupních a výstupních parametrů upravované vody, telemetrického sledování činnosti zařízení a nastavování jeho funkčních parametrů. Výsledkem bloku byl software pro kontrolu technologie na lokalitě a její automatické řízení. V rámci projektu byla navržena a ověřena celková funkčnost software zařízení na oxidaci kyanidů. Měřicí a vizualizační systém sestával z měřících sond pH a oxidačně-redukčního potenciálu na vstupu, měřících sond pH a oxidačně-redukčního potenciálu na výstupu, bezpotenciálového kontaktu připojeného na impulsní vodoměr kontaminované vody, kontaktu dávkovače peroxidu vodíku, bezpotenciálového kontaktu řídících jednotek jednotlivých lamp UV a vlastní procesní a zobrazovací jednotky – datového koncentrátoru. Návrh, tvorba a nastavování systému bylo shrnuto v příspěvku ve sborníku [4]. Řídicí systém byl po testování v poloprovozních podmínkách zabudován do finálního zařízení.



Obrázek 1: Provozní schéma finálního oxidačního zařízení

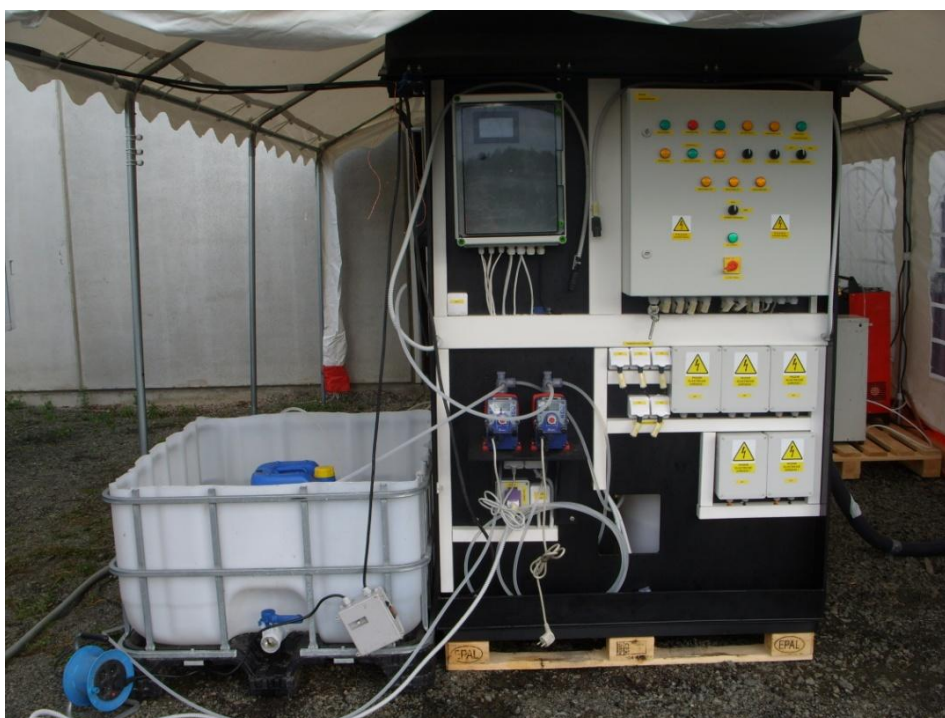
1 – zařízení pro dekontaminaci znečištěné vody, 2 – přívodní potrubí, 3 – zdroj UV záření, 4 – zdroj znečištěné vody, 5 – první nádoba, 6 – průtokoměr, 7 – senzor kvality, vody, 8 – vedení chemikálie pro změnu pH, 9 – dávkovací čerpadlo, 10 – zdroj chemikálie pro změnu pH, 11 – spojovací potrubí mezi nádobami, 12 – druhá nádoba, 13 – vypouštěcí ventil, 14 – vedení peroxidu, 15 – dávkovací čerpadlo peroxidu, 16 – zdroj peroxidu, 17 – vypouštěcí potrubí pro odvádění vody, 18 – řídicí jednotka, 19 – čerpadlo zdroje znečištěné vody, 20 – datové úložiště, 21 – modem, 22 – displej, 23 – rozhraní pro obsluhu.

Hodnocení environmentálních dopadů jednotlivých sanačních metod pomocí LCA

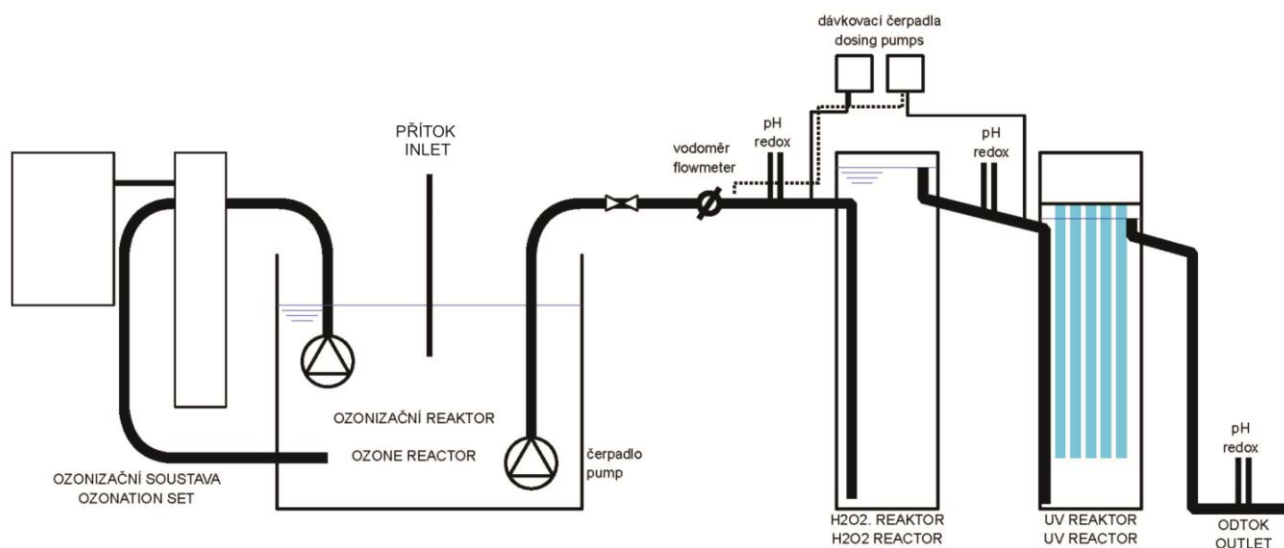
Cílem dalšího navazujícího bloku projektu bylo hodnocení environmentálních přínosů či eventuální zátěže různých variant oxidace odpadní vody pomocí metody posuzování životního cyklu (LCA – Life Cycle Assessment). Ve studii byly porovnány environmentální dopady provádění různých metod oxidace vody kontaminované kyanidy. Jednotlivé varianty vycházely z poloprovozních zkoušek oxidačního zařízení. Detaily studie a hlavní výsledky byly shrnuty v odborném časopise [5].

Konstrukce oxidačního zařízení

Poznatky získané ve všech předchozích fázích projektu byly propojeny a využity při tvorbě finálního oxidačního zařízení. Výsledek byl registrován na Úřadě průmyslového vlastnictví jako užitný vzor s názvem "Zařízení pro dekontaminaci vody znečištěné kyanidy" [6]. Provozní schéma zařízení a jeho jednotlivé části jsou uvedeny na obrázku 1. Provoz zařízení v reálných podmínkách je vidět na obrázku 2. Finální zařízení je kompaktní a snadno přepravitelné přímo na místo použití. Zařízení je snadno kombinovatelné s dalšími čistícími technologiemi, např. ozonizací (viz obrázek 3). Technologie je variabilní i z hlediska použitých činidel, kdy lze pomocí zařízení dávkovat i jiné látky než H_2O_2 . Nedílnou součástí finálního nástroje je monitorovací a řídicí systém, který umožňuje dálkové sledování a řízení provozu a kontinuální měření některých fyzikálně-chemických parametrů.



Obrázek 2: Zařízení ve zkušebním provozu



Obrázek 3: Kombinování technologie s dalšími oxidačními metodami, například s ozonizací

Závěr

V příspěvku byly představeny výsledky projektu "Komplexní řešení pro sanace lokalit kontaminovaných kyanidy". Finálním výstupem projektu je zařízení k provádění tzv. pokročilých oxidačních procesů. Zařízení využívá kombinaci oxidace pomocí H_2O_2 a UV záření. Technologie může být využita jak pro rozklad kyanidů v odpadních vodách, tak pro rozklad dalších typů znečišťujících látek, které podléhají oxidaci.

Poděkování

Práce vznikla s finanční podporou programu Alfa Technologické agentury České republiky v rámci projektu TA03021286 – Komplexní řešení pro sanace lokalit kontaminovaných kyanidy.

Seznam použité literatury

- [1] Monteagudo, J.M., Rodríguez, I., Villasen, J., 2004: Advanced oxidation processes for destruction of cyanide from thermoelectric power station waste waters. J Chem Technol Biotechnol 79, 117 – 125
- [2] Young, C.A., Jordan, T.S., 1995: Cyanide remediation: current and past technologies. Proceedings of the 10th Annual Conference on Hazardous Waste Research, May 23-24, 1995, Kansas State University, Manhattan, Kansas, USA, 104 – 129
- [3] Burešová, H., Pařízek, O., Formánek, Z., Hladík, P., Kočí, V., 2015: Sanace lokalit kontaminovaných kyanidy. Vodní hospodářství 2, 7 – 10. ISSN 1211-0760
- [4] Burešová, H., Křivánek, Z., Musil, M., Formánek, Z., Kočí, V., 2015: Automatické řízení chemické oxidace pro účel sanací lokalit kontaminovaných kyanidy. Příspěvek ve sborníku konference Odpadové fórum, 18. – 20. 3. 2015, Hotel Centro, Hustopeče. ISBN 978-80-85990-26-3
- [5] Burešová, H., Kočí, V., Pařízek, O., 2016: Posouzení životního cyklu technologických variant rozkladu kyanidů ve vodách. Vodní hospodářství 2. ISSN 1211-0760.
- [6] GIS-GEOINDUSTRY, s.r.o., 2016: Zařízení pro dekontaminaci vody znečištěné kyanidy, užitečný vzor, č. zápisu 29096.

Complex solution for remediation of cyanide-contaminated sites

Helena BUREŠOVÁ¹, Zdeněk FORMÁNEK¹, Ondřej PAŘÍZEK², Vladimír KOČÍ²

¹ GIS-GEOINDUSTRY, s. r. o., Tleskačova 1329/16, 323 00 Plzeň, Czech Republic
buresova@geoindustry.cz

² University of Chemistry and Technology, Prague, Technická 5, 166 28 Praha 6, Czech Republic

Abstract

In the paper, there are summarized results of a three-year TACR (Technology Agency of the Czech Republic) project called "The Complex Solution For Remediation Of Cyanide-Contaminated Sites" which took place from 2013 to 2015. The main objective of the project was development of decontamination methods for cyanide-contaminated water using the combination of H₂O₂ and UV radiation. In the project, methods were proposed and their optimisation in a laboratory scale was performed. The laboratory results were then verified in a pilot plant in cyanide-contaminated area. The next objective was to assess environmental impacts of particular remediation techniques by Life cycle assessment method. On the basis of obtained results, a complex instrument for management of cyanide-contaminated sites was established and new approach for remediation assessment was proposed. On the basis of pilot plant results, the oxidation apparatus for water decontamination of cyanide-contaminated water was constructed.

Keywords: cyanide, advanced oxidation process, Life cycle assessment, remediation of contaminated sites

Automatizovaný cirkulační systém sanace podzemních vod

Jan NĚMEČEK¹, Petr POKORNÝ¹, Libor NOVÁK², Vladimír JANEČEK²,
Pavel HRABÁK³, Lucie JIŘÍČKOVÁ³

¹ ENACON, s.r.o., nemecek@enacon.cz; ² PRO-AQUA CZ, s.r.o.; ³ Technická univerzita v Liberci

Souhrn

Vyvíjený cirkulační systém umožňuje aktivní a dálkově řízený způsob dávkování činidel do horninového prostředí, který vede k rovnoměrnější distribuci činidel a v konečném důsledku k omezení opětovného nárůstu koncentrace kontaminantu, dále ke kratší době potřebné k dosažení cílových koncentrací kontaminantu a k snížení množství dávkovaných činidel. On-line monitoring klíčových parametrů a dálkové ovládání sanačního systému umožňuje řešiteli rychle reagovat na vývoj situace a zefektivnit sanační proces. Celý systém je v současnosti testován poloprovozní zkouškou na lokalitě znečištěné chlorovanými uhlovodíky. Cirkulační systém je touto poloprovozní zkouškou používán k distribuci fermentujícího substrátu pro biologickou reduktivní dechloraci chlorovaných uhlovodíků. Výsledky poloprovozní zkoušky vykazují velmi dobrou účinnost a možnosti využití této technologie v sanační praxi.

Klíčová slova: in-situ sanace, distribuce reakčních činidel, cirkulace, automatizace, znečištění podzemních vod, chlorované uhlovodíky

Úvod

Účinnost in-situ sanačních technologií významně závisí na dosažené distribuci chemického činidla nebo, v případě biologických technologií, substrátu či nutrientů v kontaminovaném horninovém prostředí. Vyvíjený cirkulační systém má za cíl zajistit optimální distribuci těchto činidel v sanovaném zvodněném horninovém prostředí. Systém je založen na řízené cirkulaci podzemních vod s dávkováním substrátu (činidla). Cirkulace, tedy zasakování a čerpání při změnách scénáře aktivních injektážních a čerpaných vrtů vyvolá změny proudového systému, která způsobí rozšíření substrátu i do stagnačních zón nebo zón s omezenou propustností a tím rovnoměrnější distribuci činidla. Zamezí se tak nežádoucímu opětovnému nárůstu koncentrací kontaminantu po odeznění účinku činidla a omezí se tak množství činidla opakovaně dávkovaného na potlačení tohoto efektu. Sanační systém rovněž umožňuje on-line monitoring klíčových parametrů systému a jeho dálkové ovládání. Řešitel tak může rychle reagovat na vývoj situace – „na dálku“ upravovat čerpaná/vsakovaná množství, vypínat či zapínat čerpané/injektážní vrty, dávkování substrátu, apod.

Příspěvek popisuje vyvíjený systém a prezentuje dosavadní výsledky poloprovozní zkoušky.

Popis automatizovaného systému sanace

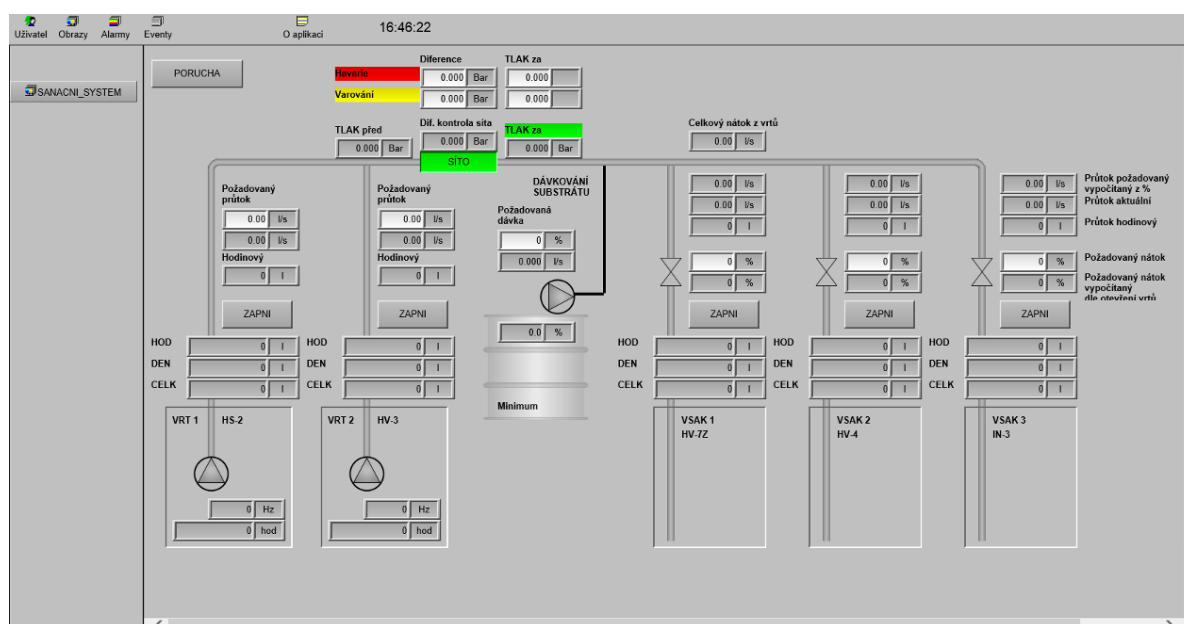
Systém se skládá z:

- injektážních vrtů,
- čerpacích vrtů,
- ponorných čerpadel v čerpacích vrtech,
- dávkovacího čerpadla na činidlo,
- filtru jemných částic,
- zásobní nádrže na substrát,
- potrubních rozvodů, včetně kulových a vzorkovacích ventilů,
- měřících aparatur (vodoměry, tlakoměry, měření hladiny v zásobní nádrži),
- elektrorozvodů,
- řídicí jednotky a
- dispečerského pracoviště.

Řízení technologického procesu je plně automatické. Pro řízení a monitorování technologického procesu byl zvolen řídicí systém PLC firmy SIEMENS z řady S7-1200, který zaručuje provoz technologie s minimálními nároky na obsluhu a umožňuje rozšiřování monitorovaných úseků technologie.

Z provozu automatizovaného cirkulačního systému jsou snímány důležité provozní a poruchové stavy, potřebné jak pro samotné řízení chodu technologie, tak i pro zaznamenávání údajů vypovídajících o funkci zařízení: hladina v čerpacích vrtech, hladina v nádrži na činidlo, čerpané množství z vrtů, čerpané množství činidla, tlak před a za filtrem pevných částic, porucha a chod čerpadel ve vrtech a dávkovacích čerpadel, výpadek fáze. Systém umožňuje automaticky reagovat na tyto stavy, např. vypnutí čerpání/vtláčení v případě překročení předem nastavené kritické difference tlaku před a za filtrem pevných částic (indikace ucpání filtru) nebo kritického tlaku za filtrem (indikace ucpání injektážního vrtu).

Softwarový systém PROMOTIC umožňuje na vzdáleném PC počítači nebo mobilním telefonu interaktivnímu ovládání, povelování a sledování procesu, včetně grafických průběhů vybraných veličin.



Obrázek 1: Obrazovka dispečerského pracoviště

Poloprovozní zkouška

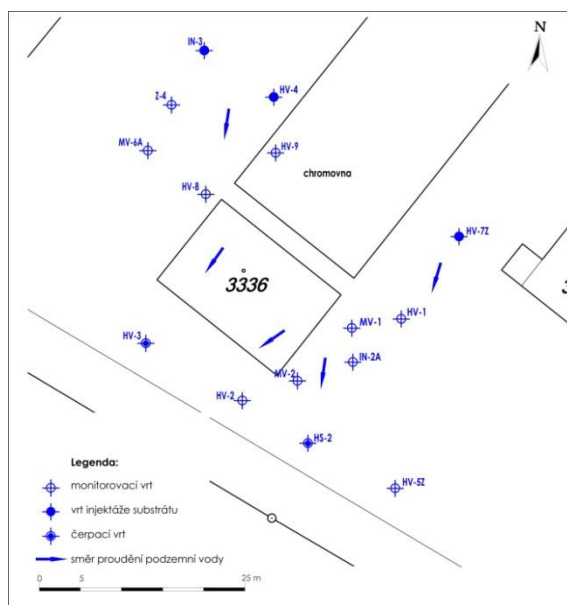
Uspořádání zkoušky

Vyvíjený systém je testován na lokalitě znečištěné chlorovanými etheny (CIU-Eth). Jedná se o dobře propustný kvartérní štěrkopískový kolektor mocný 4 m, překrytý cca 5 m mocnou vrstvou povodňových hlín. Před zahájením poloprovozní zkoušky se koncentrace primárního kontaminantu – trichlorethenu (TCE) v podzemní vodě oblasti pohybovala v širokém rozmezí od úrovně pod mezí laboratorní stanovitelnosti ($<1,0 \mu\text{g/l}$) ve vrtech v jv. části oblasti v důsledku v minulosti proběhlé sanace in-situ až po úroveň v řádu vyšších tisíců $\mu\text{g/l}$. Výchozí stav koncentrací TCE je znázorněn na obrázku 3 nahoře vlevo.

Jako sanační technologie pro odstranění znečištění chlorovanými etheny byla zvolena metoda biologické reduktivní dechlorace (BRD), při které dochází k sekvenční hydrogenolýze, tedy substituci vodíku za atom chlóru a zároveň k redukci uhlíku v molekule chlorovaného ethenu elektronem poskytnutým donorem. Donorem elektronu (a vodíku) je molekulární vodík produkovaný fermentací organických látek přirozeně se vyskytujících nebo účelově do zvodněného prostředí aplikovaných. Jako substrát produkující donor elektronu (vodík) byla zvolena syrovátka. Testovaný automatizovaný

cirkulační systém tedy slouží k aplikaci substrátu (případně i jiných živin) do kontaminované zvodně a jeho co nejlepší distribuci.

Cirkulační systém se sestává z 2 čerpacích vrtů a 3 injektážních vrtů a dalších prvků popsanych výše. Podzemní voda byla jímána z čerpacích vrtů a po obohacení syrovátkou (v poměru 1:50) zasakována do injektážních vrtů situovaných proti směru proudění podzemních vod. Opakovaně byl scénář čerpání a vtlačení měněn (zapínání a vypínání jednotlivých vrtů). Cirkulace podzemní vody pokračovala po dobu 10 dnů i po ukončení dávkování syrovátky pro její distribuci v prostoru vymezeném cirkulačními vrtů. V roce 2015 bylo aplikováno 11,4 m³ syrovátky a odčerpáno a zpětně injektováno 3500 m³ podzemní vody (zkouška bude pokračovat i v roce 2016).



Obrázek 2: Rozmístění vrtů poloprovozní zkoušky

Během poloprovozní zkoušky jsou v pozorovacích vrtech sledovány fyzikálně-chemické parametry podzemní vody (teplota, ORP, vodivost a pH) a odebrané vzorky vod analyzovány na obsahy TOC, základní kationty a anionty, CIU-Eth a plyny (ethan, ethen, methan). Ve vzorcích vybraných vrtů jsou navíc ještě stanovovány obsahy sulfanu a formem uhličitánů.

Výsledky

Výsledky poloprovozní zkoušky lze shrnout takto:

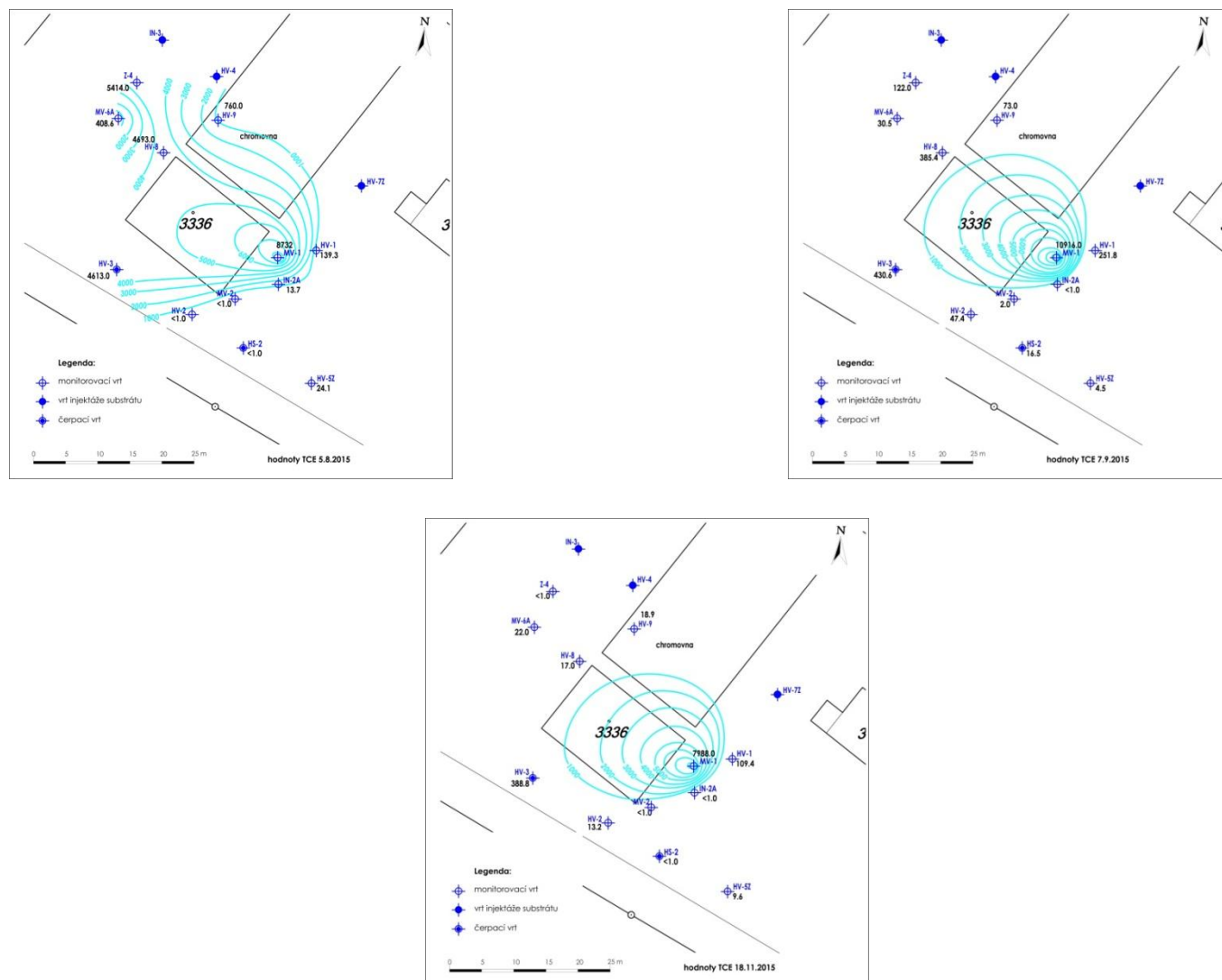
Systém v dosavadním průběhu poloprovozního testu vykázal prakticky nulovou poruchovost. Dílčí neprojektové stavy byly odstraněny při náběhu systému.

Podle výsledků prováděného monitoringu se aplikovaný substrát rozšířil v celé oblasti poloprovozní zkoušky. Pouze v prostoru vrtu MV-1 byla dotace substrátu omezená pravděpodobně v důsledku lokální heterogenity prostředí, omezené hltnosti injektážního vrtu HV-7Z a jeho pozice (optimální pozici brání existence budov a podzemních inženýrských sítí).

Distribuce substrátu se projevila ve změně celé řady sledovaných parametrů (Eh, obsah Fe, Mn, dusičnanů, síranů, methanu) detekujících posun fyzikálně-chemických poměrů zvodně do podmínek optimálních pro biologickou hydrogenolýzu CIU-Eth.

Biologickou hydrogenolýzou došlo během cca 3 měsíců k výrazné dechloraci CIU-Eth z TCE na níže chlorované etheny a dále až na nechlorované a netoxické ethen a ethan. Nejvýraznější rozklad TCE byl

pozorován v objektech Z-4 a HV-8 v západní části oblasti, kde pokles koncentrace TCE 98. den poloprovozní zkoušky činil >99,98 %, resp. 99,53 %. Významná účinnost byla pozorována i dále ve směru proudění podzemní vody v čerpacím vrtu HV-3, kde pokles koncentrace za stejné období činil 91,57 %. Minimální pokles koncentrace TCE byl zatím pozorován ve vrtu MV-1 (8,5 %) a v sousedním vrtu HV-1 (21,46 %), kam se dosud substrát nerozšířil v dostatečné míře.



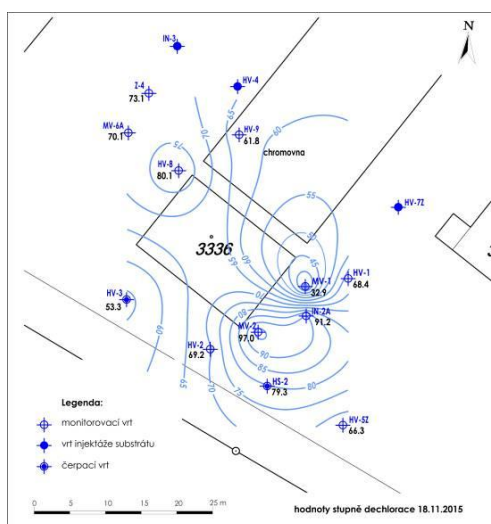
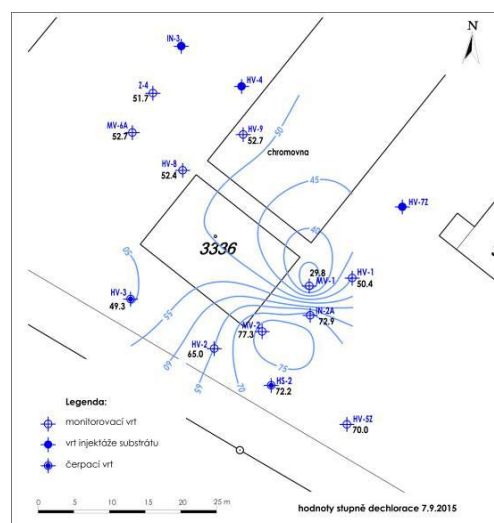
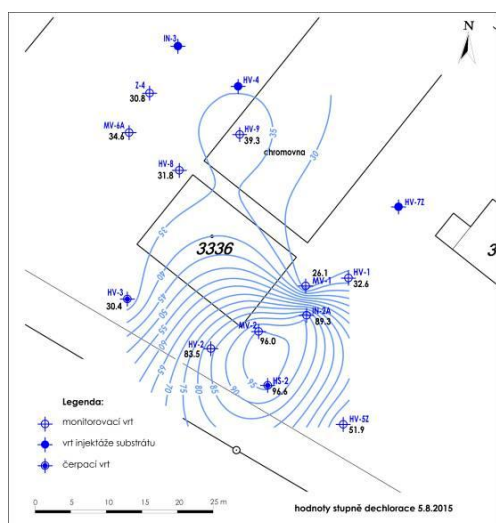
Obrázek 3: Obsah TCE v podzemní vodě před (vlevo), 26. den (vpravo) a 98. den (dole) poloprovozní zkoušky

Postupná dechlorace CIU-Eth z matečného TCE přes níže chlorované etheny až na nechlorovaný ethen a ethan je patrná na obrázku 4 vyjadřujícím vývoj stupně dechlorace, který je definován vztahem (Sinke et al. 2001):

$$\frac{[TCE] + 2[cis - DCE] + 3[VC] + 4[ethen] + 4[ethan]}{4 \times ([PCE] + [TCE] + [cis - DCE] + [VC] + [ethen] + [ethan])} \times 100\%$$

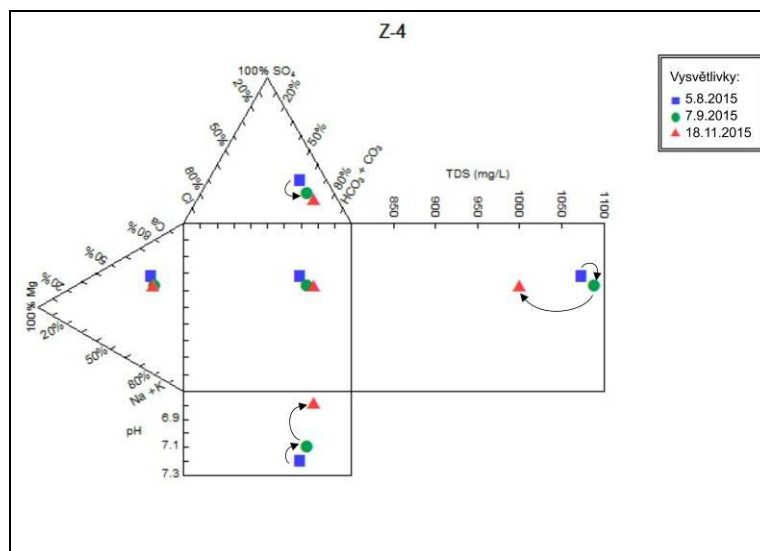
kde [kontaminant] představuje molární koncentraci (mmol/l) jednotlivých kontaminantů.

Aplikace substrátu a jeho distribuce automatizovaným cirkulačním systémem vedl k výraznému nárůstu stupně dechlorace na hodnoty převážně překračující 50 % (26. den), resp. 60 % (98. den poloprovozní zkoušky).



Obrázek 4: Stupeň dechlorace CIU-Eth v podzemní vodě před (vlevo), 26. den (vpravo) a 98. den (dole) poloprovozní zkoušky

Nebyly pozorovány výrazné změny v základním chemickém složení podzemní vody, viz Durovův graf pro podzemní vodu vrtu Z-4 na obrázku 5. Po aplikaci substrátu došlo ke změnám, které souvisí s vyvolanou intenzifikací mikrobiálních procesů – tedy k vyčerpání rozpuštěných terminálních akceptorů elektronu (především síranu) a nárůstu koncentrace některých rozpuštěných kovů (manganu, v menší míře železa) v důsledku jejich mikrobiální redukce. Tyto změny generelně způsobily pokles celkové mineralizace podzemních vod, nedošlo však ke změně hydrochemického typu podzemní vody.



Obrázek. 5: Durovův diagram popisující vývoj hydrochemických vlastností podzemní vody ve vrtu Z-4

Závěr

Vyvíjený automatizovaný cirkulační systém sanace v dosavadním průběhu poloprovozním testu vykázal prakticky nulovou poruchovost. Dílčí neprojektové stavy byly odstraněny při náběhu systému. Během prvních cca 3 měsíců poloprovozní zkoušky došlo k distribuci substrátu prakticky v celé oblasti poloprovozní zkoušky a k navození podmínek pro biologickou hydrogenolýzu (rozklad) CIU-Eth. To bylo potvrzeno vývojem celé řady sledovaných fyzikálních i chemických parametrů. Ukazuje se, že tato technologie má potenciál uplatnění v sanační praxi s pozitivním dopadem na rychlost a trvalost dosažení cílových koncentrací sanace, množství aplikovaných reakčních činidel a na celkové náklady.

Poděkování

Předmětná technologie je vyvíjena a testována v rámci výzkumného projektu č. TA04021725. Projekt je řešen za podpory Technologické agentury v rámci programu Alfa 4.

Literatura

Sinke A.J.C., Heimovaara, T.J., Tonnaer, H., a Van Veen, J.H. (2001): Simple Natural Attenuation System – SINAS demo software . TNO Institute of Environmental Sciences, Energy Research and Process Innovation in collaboration with IWACO and TAUW. TNO-MEP, Apeldoorn, The Netherlands

Automatic circulation system of groundwater remediation

Jan NĚMEČEK¹, Petr POKORNÝ¹, Libor NOVÁK², Vladimír JANEČEK², Pavel HRABÁK³,
Lucie JIŘÍČKOVÁ³

¹ ENACON, s.r.o., nemecek@enacon.cz; ² PRO-AQUA CZ, s.r.o.; ³ Technical University of Liberec

Abstract

The circulation system being developed enables active and a remote controlled delivery of remedial agents into the subsurface. It results in homogenous distribution of the agents and finally to reduction of the rebound of contaminant concentrations. Furthermore, it results in shorter remedial time and reduction of the amounts of the remedial agents. On-line monitoring of key parameters and remote control of the remedial system enable the project manager to respond quickly to the current remedial status and make the remedial process more efficient. The whole remedial system is currently being tested at the site contaminated by chlorinated solvents. The circulation system is used for delivery of a substrate for enhancement of biological reductive dechlorination of chlorinated ethenes. Results of the field test show very good efficiency and a potential for use of this technology in a remedial practise.

Key words: in-situ remediation, distribution of the remedial agents, circulation, automation, groundwater contamination, chlorinated solvents

Nástroje pro predikci produkce a složení komunálních odpadů

Radovan ŠOMPLÁK, Martin PAVLAS, Veronika SMEJKALOVÁ

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav procesního inženýrství, Technická 2, 616 69 Brno, Česká Republika;

e-mail: somplak@upef.fme.vutbr.cz

Souhrn

Príspevok prezentuje metodiku odhadu složení a budoucí produkce komunálního odpadu na základě kombinace regresních modelů a rozborů v různých typech zástavby. Pomocí dat týkajících se tříděného sběru jsou odhady složení verifikovány a korigovány. Pro potřeby plánování v odpadovém hospodářství byla provedena prognóza produkce a složení komunálního odpadu do roku 2020 (tříděný sběr) a 2024 (směsný komunální odpad). Prognóza byla založena na analýze trendů historických dat. Výsledky jsou vzájemně bilancovány, aby odpovídaly hmotnostní toky jednotlivých typů odpadů v rámci územního rozdělení (např. součet produkce odpadu ve všech krajích odpovídá produkci v ČR).

Klíčová slova: Odpadové hospodářství, prognóza produkce odpadů, třídění odpadu, nástroj Justýna, komunální odpad.

1. Úvod

V souladu s platným *Plánem odpadového hospodářství (POH)* [1] bude v následujících letech nutné provést řadu změn v oblasti odpadového hospodářství (OH). Mimo jiné bude nutné modernizovat současnou zpracovatelskou infrastrukturu. Pro efektivní plánování v OH je důležitý kvalitní odhad produkce odpadů. Přístup, který byl využit v rámci POH, byl představen v [2]. Vyprodukované množství odpadu souvisí s hospodářským růstem jednotlivých států. Tento vliv byl diskutován v rámci článku [3]. Prognózou vývoje nakládání s komunálními odpady (KO) se zabýval také text [4]. Další vývoj OH budou ovlivňovat především ekonomické aspekty. Vliv těchto faktorů na produkci odpadů ve Slovenské republice byl prezentován v [5]. Potenciál změny k efektivnějšímu nakládání s KO je možné odvozovat z vyspělých států západní Evropy. Využití analogie s historickým vývojem ve vybraném regionu Německa při návrhu cílů separace pro ČR je zpracováno v [6]. Aktuální mírou účinnosti separace KO v podmínkách ČR se zabývala práce [7]. Ve studii [8] jsou prezentovány ukázky efektivního nakládání s KO v rámci ČR v případě několika měst a obcí. Jedním z hlavních témat OH jsou ekonomické dopady na producenty odpadů. Hodnocení nákladů na zpracování KO je uvedeno v [9]. Novým proudem z pohledu separace KO je bioodpad. Od roku 2014 je povinností každé obce zajistit možnost separace bioodpadů. Touto problematikou se zabývala studie [10].

V roce 2015 se autorský kolektiv podílel na řešení rozsáhlé studie pro MŽP s názvem *Příprava podkladů pro oblast podpory odpadového hospodářství 2014 až 2020*. Dílčím a podstatným výstupem projektu byl dokument *Návrh optimální sítě zařízení v krajích a v ČR*. Jedním z klíčových úkolů bylo vypracování návrhu optimální sítě nakládání s nebezpečnými odpady (NO), biologicky rozložitelnými odpady (BRO) a zbytkovými odpady vhodnými pro energetické využití (zejména směsné komunální odpady – SKO). Byla zohledněna environmentální a ekonomická kritéria. Výpočet probíhal na úrovni obcí s rozšířenou působností (ORP) s využitím nástroje *NERUDA* (výpočtový nástroj byl detailně představen v [11]). Nezbytným vstupem byla prognóza produkce klíčových toků na úrovni ORP.

Tento příspěvek sumarizuje přístup k prognózování produkce a složení odpadu. Vzhledem k rozsáhlosti a omezenému prostoru příspěvku jsou ukázány výsledky pro SKO a odděleně sbíraný papír a plast.

2. Datová základna – odpady

Základem prognózy byla analýza trendu historických dat z období 2009 až 2013. V tomto příspěvku je shrnut:

- i) Odhad složení SKO v období 2009 – 2013
- ii) Prognóza produkce do sledovaného období 2020 a 2024 založená na analýze trendu
- iii) Odhad produkce SKO a tříděných složek KO (papír, plasty) v období 2020 a 2024

Analýza produkce vybraných KO popsanych v tomto textu se věnuje následujícím typům odpadů:

- 1) Směsný komunální odpad – systém obce (odpad produkováný obcemi a občany obce).
- 2) Směsný komunální odpad – produkce firem (mimo systém obce).
- 3) Vybrané tříděné složky komunálního odpadu – SEP-PAP, SEP- PLAST (systém obce).

Základní vstupní datové sady:

- veřejně dostupná databáze VISOH (data z období 2009 až 2013, bez rozlišení původce). Produkce jednotlivých odpadových sub-toků byla vypočítána na základě principu metodiky Zpracování matematického vyjádření výpočtu "soustavy indikátorů OH". Do produkce jednotlivých odpadových sub-toků byly uvažovány kódy způsobu nakládání A00, BN30, AN60.
- data poskytnutá agenturou CENIA na základě požadavku autorů (data do roku 2013, odpad produkováný obcemi a občany obce). Jednalo se o kódy způsobu nakládání A00 a BN30.

Pro body 1 a 3 byla provedena rozsáhlá analýza založená na odhadech složení směsného komunálního odpadu (SKO). Jako zdroj informací byla využita datová sada zahrnující pouze produkci ze systému obce (viz výše). U bodu 2 byla provedena pouze analýza založená na historických datech (analýza trendu). Jako zdroj dat byla použita data o produkci bez rozlišení původce a také data ze systému obce. Za produkci firem byl považován rozdíl produkci příslušných katalogových čísel (všichni původci minus systém obce).

Z důvodu udržení řešitelnosti celé prognózy byla katalogová čísla rozdělena do skupin kódů (sub-toků) označených pro účely této studie jako „SEP-PAP“ separovaný papír a „SEP-PLA“ separovaný plast, které zahrnovaly následující katalogová čísla (odpad produkováný obcemi a občany obce, viz tabulka 1).

Tabulka 1: Katalogová čísla zahrnutá do prognózy

Tok	Zahrnutá katalogová čísla
SEP-PLA	20 01 39 Plasty
	15 01 02 Plastové obaly
SEP-PAP	20 01 01 Papír a lepenka
	15 01 01 Papírové a lepenkové obaly

Pro ostatní katalogová čísla produkováná v rámci systému obce (jako např. Dřevěné obaly 15 01 03, Kovové obaly 15 01 04, Kompozitní obaly 15 01 05, Směsné obaly 15 01 06, Skleněné obaly 15 01 07, Textilní obaly 15 01 09, Sklo 20 01 02, Biologicky rozložitelný odpad z kuchyní a stravoven 20 01 08, Kovy 20 01 40, biologicky rozložitelný odpad 20 02 01) z důvodu jejich charakteru (vysoká variabilita v datech, velké množství extrémních hodnot, atd.) a celkově malému procentu zastoupení ve zbytkovém SKO není detailní analýza realizovatelná a ani nutná vzhledem k cílům vlastního projektu.

3. Odhad složení SKO ze systému obce – použitý přístup

Postup analýzy (odhadu) se skládá z několika kroků:

- 1) Odhad složení SKO v roce 2009 (dostupné rozborů).
- 2) Odhad složení pro období 2010 – 2013 (dostupná data z ISOH).
- 3) Analýza trendu do roku 2024.

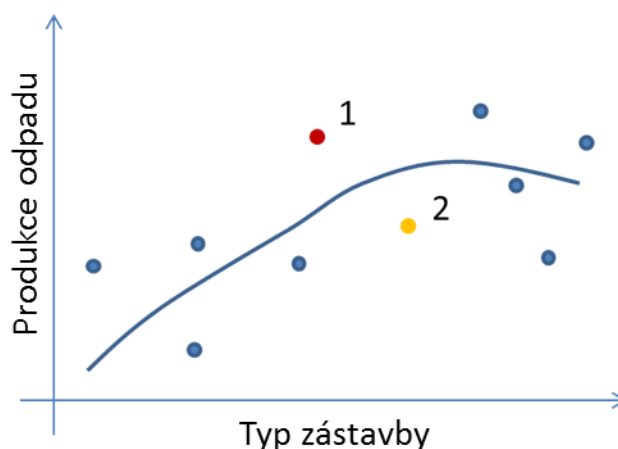
Prvním krokem je odhad složení SKO v roce 2009 pro jednotlivé ORP. V tomto časovém okamžiku začíná hodnocená časová řada a současně z tohoto období pochází většina dostupných analýz složení SKO (aktuálnější data nemají autoři k dispozici). K odhadu složení SKO byla využita regresní analýza. Nezávislou proměnnou bylo množství obyvatel v uvažovaných typech zástavby. Data byla agregována pro ORP jako nejmenší uvažovanou územní jednotku v představenou v analýze. Agregovaná data o zastoupení různých typů zástavby pro celou ČR jsou zobrazena v tabulce 2.

Tabulka 2: Typ zástavby (území celé ČR)

Typ zástavby (počet obyv. na jedno č. p.)	0–8	8–30	30–60	60–1200
Procentuální zastoupení	51,7 %	20,3 %	17,8 %	10,3 %

Zdroj: Vlastní analýza VUT v Brně

Z důvodu, že vytvořený regresní model (závislost produkce odpadu na typu zástavby) popisuje průměrnou obec (s daným typem zástavby), reálné hodnoty pro jednotlivé obce se od regresního modelu různě odklání. Situace je znázorněna na motivačním obrázku 1. Červený bod (1) představuje obec, kde je zastoupena sledovaná frakce více než předpovídá regresní model. Naopak žlutý bod (2) prezentuje obec se zastoupením dané frakce nižším než udává vytvořený model.



Obrázek 1: Motivační princip tvorby modelů produkce předmětných typů odpadů

Variabilitu v datech je možné korigovat na základě informace o množství separovaných složek v jednotlivých ORP. Úvaha vychází z předpokladu, že čím více se separuje, tím méně daného typu odpadu zůstává v SKO. Bylo tedy stanoveno pravidlo, že podobné obce z pohledu rozložení typu zástavby mají podobnou produkci jednotlivých frakcí KO (tříděný sběr plus obsah v SKO) na obyvatele. Aby bylo možné pracovat dohromady se složením SKO a údaji o výtěžnosti tříděného sběru, bylo nutné pro obě části vytvořit stejné modely (odhady produkce průměrné obce s danou zástavbou). U SKO byl odhad stanoven na základě dat z rozborů odpadů, které mělo VUT v Brně v době zpracování analýzy k dispozici: Jedná se o následující rozborů:

- tři typy zástavby, 12 rozborů pro každou zástavbu v období 11/2008 až 10/2009, VaV/SP/2f1/132/08
- čtyři typy zástavby, Hl. m. Praha, dva rozborů pro každou zástavbu v období 11/2007 až 04/2008
- městská zástavba, město A (region severní Morava), dva rozborů v období 2/2012

- dva typy zástavby, město B (region jižní Čechy), tři rozborů pro každý typ zástavby v roce 2008
- tři typy zástavby, Plzeň, čtyři rozborů pro každý typ zástavby v roce 2009, TIC
- tři typy zástavby, Olomouc, výsledná hodnota ze série 24 měření pro každý typ zástavby v období 09/2008 až 08/2010, VaV SP/2f1/166/08
- dva typy zástavby, Jihlava, rozbor pro každou zástavbu v roce 2012, EAV- BOKU Vídeň.

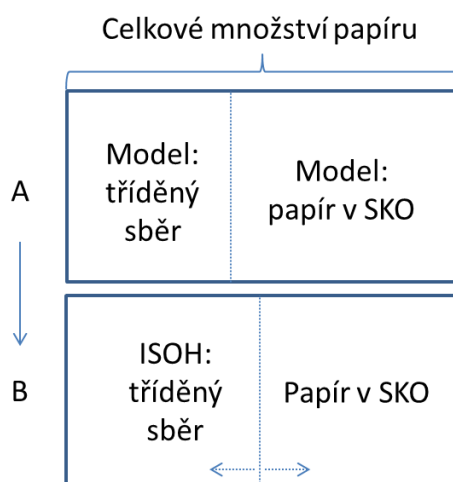
V případě lokalit A a B (viz předchozí výčet bodů) nebyl získán souhlas se zveřejněním bližších údajů.

Ukázka složení SKO pro různé typy zástavby je uvedena v tabulce 3.

Tabulka 3: Zastoupení složek SKO ve frakci nad 40 mm (% hm. celého vzorku SKO), 2009 (zdroj: VaV/SP/2f1/132/08)

Frakce nad 40 mm	Centrálně vytápěná zástavba	Lokálně vytápěná zástavba	Smíšená zástavba
Papír	16,2	6,4	18,6
Plast	14,1	7,9	14,4
Sklo	6,4	2,3	6,7
Kovy	2	2,4	2,2
Biologický	21	12,6	24,7
Textil	6,3	2,5	4,6
Minerální	2	5,6	0,8

U tříděného sběru byla datovou základnou informace z databáze ISOH (systém obce). Obrázek 2 ukazuje princip odhadu produkce papíru v průměrné obci v roce 2009.



Obrázek 2: Schéma principu odhadu potenciálu papíru

Pozn.: Potenciál složky = výtěžnost v rámci tříděného sběru + obsah v SKO

V prvním kroku (A) se vytvoří dva regresní modely – výtěžnost tříděného sběru papíru a množství papíru v SKO (produkce je dána součtem modelu produkce a modelu odhadu složení). Pro oba modely je nezávislou proměnnou množství obyvatel v uvažovaných kategoriích zástavby (viz analogické údaje pro každou ORP jako v tabulce 2). Součet těchto modelů udává odhad množství produkce papíru v uvažovaném územním celku (ORP, kraj, ČR). V dalším kroku (B) je zohledněna aktuální výtěžnost separace v jednotlivých ORP. Z celkové produkce je odečten papír z tříděného sběru, zbytek vyprodukovaného papíru se nachází v SKO (potenciál pro možnou budoucí separaci). Stejným způsobem byl odhad vytvořen i pro plast.

Dříve než je možné přistoupit k tvorbě regresních modelů, je nezbytné zkontrolovat kvalitu dat a eliminovat případné chyby. S ohledem na povahu dat byl zvolen pro identifikaci chybných údajů Dixonův test (hladina významnosti byla nastavena v souladu s 1% pravděpodobností selhání testu). Celkově bylo identifikováno: papír – 16 hodnot, plast – 9 hodnot a SKO – 13 hodnot jako odlehlých. Ukázka odhalené chyby prostřednictvím zmíněného testu je uvedena v tabulce 4. Jednalo se o ORP Mladá Boleslav, typ odpadu SKO.

Tabulka 4: Ukázka odlehlé hodnoty v datech z databáze ISOH Cenia

2009	2010	2011	2012	2013	Testovací hodnota	Kritická hodnota	Závěr
120 908	26 809	21 863	24 645	25 561	0,95	0,78	chyba

Pozn.: zvýrazněná hodnota byla identifikovaná jako chybný údaj.

Odlehlé hodnoty byly nahrazeny sousední hodnotou (pro rok 2009 se v ORP Mladá Boleslav uvažovala produkce SKO 26 809 tun). V případě, že se odlehlá hodnota nacházela uprostřed časové řady, byla nahrazena průměrem okolních hodnot.

Z příkladu v tabulce 4 jednoznačně plyne nutnost verifikovat dostupná data z databáze ISOH. Přidanou hodnotou využití metodiky je automatizovaná identifikace podezřelých odlehlých hodnot. Detailní posouzení příčin a důsledků těchto chybných údajů, popř. jejich oprava představuje aktivitu, která přesahuje rámec tohoto textu. Může však představovat zajímavou dlouhodobější výzkumnou aktivitu vedoucí ke zkvalitnění datové základny.

Druhým krokem v celkové metodice je časový posun odhadů z roku 2009 do roku 2013. Vzhledem k tomu, že nejsou informace o složení SKO z posledního období, byly využity dva scénáře určení potenciálu klíčových frakcí separovaného sběru:

- Produkce je konstantní;
- Produkce se mění v souladu s celkovou změnou KO (zde myšleno jako součet vybraných složek KO).

První scénář uvažuje změnu složení SKO v závislosti na změně separovaných složek ve sledovaném období (o co se navýší separace, sníží se množství dané frakce v SKO). Druhý scénář bere v úvahu tlak na prevenci proti vzniku odpadu, kdy je uvažováno se stejným podílem změny pro všechny složky obsažené v KO (když klesá produkce KO, klesá adekvátně také daná složka, přičemž její podíl je zachován). Uvažované scénáře je možné chápat jako hraniční směry, které budou dále využity pro následné analýzy.

Odhady pro roky 2010 až 2013 byly vytvořeny pro územní celky ORP, kraje a ČR. Následně se všechny modely bilancovaly pomocí nástroje *JUSTÝNA*, který je na VUT Brno dlouhodobě vyvíjen v rámci projektu TAČR Centrum kompetence pro energetické využití odpadů (WtE CC). Tím vznikl jediný verifikovaný model produkce separovaných složek a složení SKO ve sledovaném období (nástroj *JUSTÝNA* aplikován poprvé). Díky časové řadě 2009 – 2013 je možné pro oba scénáře analyzovat existenci trendu pro jednotlivé složky KO. Na tomto základě byly vytvořeny scénáře vývoje do roku 2024 (viz následující kapitola). Celkově byla provedena analýza trendů pro tyto typy sub-toků:

- separovaný papír (SEP-PAP) – na základě dat z ISOH,
- separovaný plast (SEP-PLA) – na základě dat z ISOH,
- zbytkový papír v SKO (PAP v SKO) – na základě odhadů,
- zbytkový plast v SKO (PLA v SKO) – na základě odhadů,
- SKO – na základě dat z ISOH,
- Celkový uvažovaný odpad (SKO + SEP-PAP + SEP-PLA) – na základě odhadů,
- Separované složky celkem (SEP-PAP + SEP-PLA) – na základě odhadů,
- Separovatelné složky v SKO (PAP v SKO + PLA v SKO) – na základě odhadů,
- Separovatelné složky celkem (SEP-PAP + SEP-PLA + PAP v SKO + PLA v SKO) – na základě odhadů,
- papír celkem (SEP-PAP + PAP v SKO) – na základě odhadů,
- plast celkem (SEP-PLA + PLA v SKO) – na základě odhadů,
- Míra separace papíru (SEP-PAP / (SEP-PAP + PAP v SKO)) – na základě odhadů,

- Míra separace plastu (SEP-PLA / (SEP- PLA + PAL v SKO)) – na základě odhadů.

V závorkách jsou uvedeny vztahy, které bylo nutné bilancovat nástrojem JUSTÝNA (tzn. nástroj JUSTÝNA byl aplikován podruhé). Analýzu je možné provést pro libovolně zvolený rok.

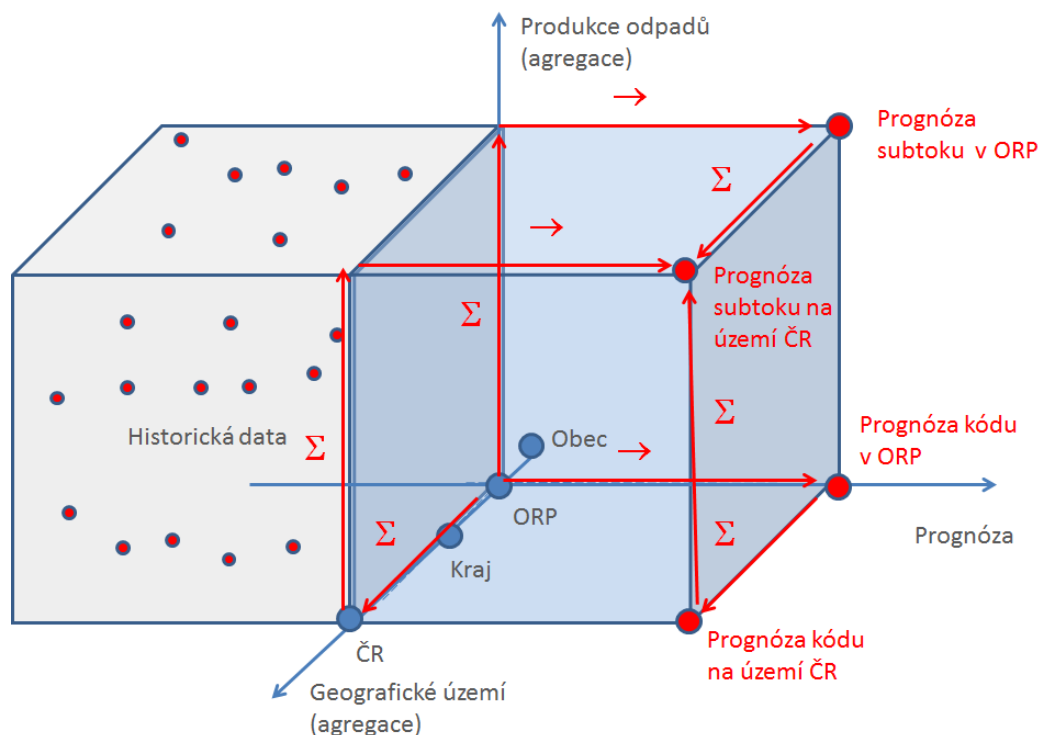
4. Analýza trendu s následným vybilancováním pomocí nástroje JUSTÝNA

Pro menší územní celky (území ORP, popř. obce) se obecně vyskytuje velká variabilita v historických datech produkce odpadů. V kombinaci s krátkou časovou řadou (obvykle data od roku 2009, důvodem je změna metodiky zpracování historických dat) rozkolísanost dat limituje aplikaci jednoduché analýzy trendu pomocí běžných nástrojů. Z tohoto důvodu je vhodné detailní analýzy prováděné na nižších územních celcích (ORP) korigovat agregovanými daty na vyšších územních celcích (kraje, ČR).

Navržená metodika tedy současně zahrnuje:

- Prognózu katalogových čísel, resp. skupiny katalogových čísel (např. plast, papír) ve všech ORP.
- Prognózu katalogových čísel, resp. skupiny katalogových čísel na území všech krajů.
- Prognózu katalogových čísel, resp. skupiny katalogových čísel na území ČR,

přičemž je zajištěn soulad mezi prognózami na úrovni ORP, kraje, ČR (součet prognóz ORP v kraji je roven prognóze na základě dat krajských a analogicky pro ČR). Obecně splnění souladu prognóz při různém okamžiku provedení agregace dat (územní nebo kódů, viz obr. 3, označeno symbolem „ Σ “, resp. okamžiku provedení analýzy trendu (symbol „ $\rightarrow$ “) není z matematického pohledu (analýzy trendů, viz dále) zaručeno.



Obrázek 3: Možné přístupy k prognóze produkce odpadů

Pozn.: Prognózou katalogových čísel se rozumí např. dle výše uvedeného prognóza SKO, původci obec (jedno katalogové číslo). Prognózou sub-toku se rozumí např. dle výše uvedeného prognóza PAP (více katalogových čísel).

Zdroj: vlastní tvorba VUT v Brně

Tohoto požadavku je dosaženo aplikací optimalizačního nástroje JUSTÝNA. Výsledky analýzy trendu na všech úrovních (ORP, kraj, ČR) jsou korigovány tak, aby byla splněna podmínka konzistence výsledků prognózy (je jedno jakou cestou půjdeme, výsledek musí být vždy stejný, viz obrázek 3).

Již na úrovni analýzy trendu je obecně velmi obtížné formulovat jednotný extrapolační model, který by věrně popsal situaci ve všech ORP, krajích i ČR. S ohledem na povahu dat proto byly uvažovány tři možné modely pro produkci všech prognózovaných katalogových čísel a skupin v roce 2020 a 2024. Uvažované modely jsou následující:

- Poslední uvedená hodnota – rok 2013 (model 1);
- Hodnota z analýzy trendu pro rok 2024 (model 2 a 3).

Pro trend (model 2 a 3) byla uvažována mocninná funkce, která je tvaru:

$$y = a + bx^c,$$

kde koeficienty a , b , c vychází z minimalizace čtverců odchylek (rozdíl mezi daty a modelem – metoda nejmenších čtverců MNČ). Tvar funkce je odůvodněn nereálností lineárního růstu po dlouhou dobu. Model 2 a 3 se liší pořadím provedení prognózy:

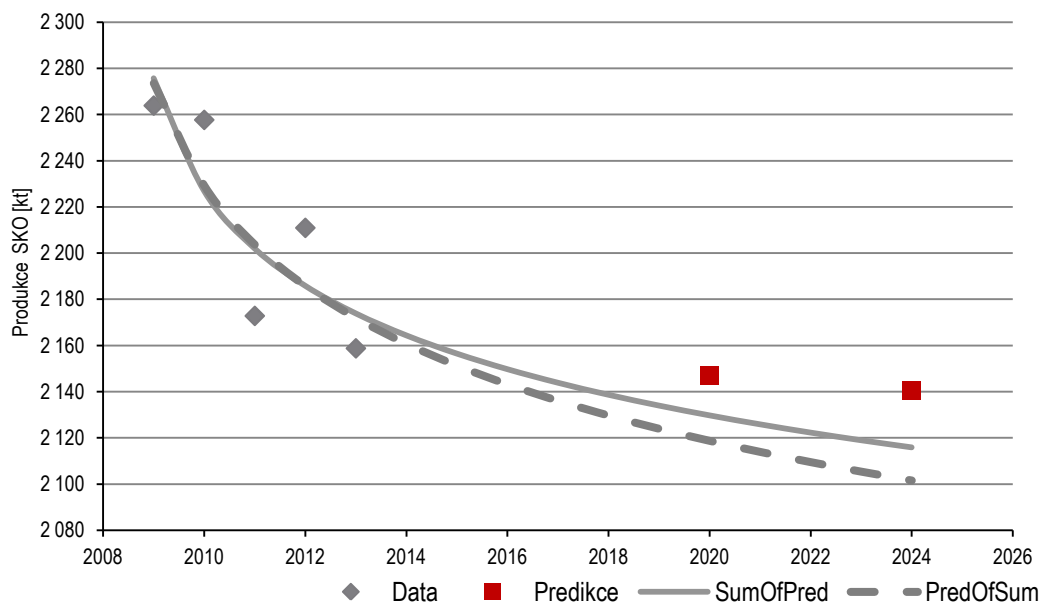
- Model 2 (označeno PredofSum) – nejdříve je provedena územní agregace produkce celého kraje, resp. ČR a následně na těchto datech provedena prognóza (symbolicky „ $\Sigma_G, \rightarrow$ “).
- Model 3 (označeno jako SumofPred) – nejdříve jsou provedeny prognózy jednotlivě pro všechny ORP, které jsou poté sečteny (symbolicky „ $\rightarrow, \Sigma_G$ “).

V rámci provedených výpočtů byla nejnižší územní jednotkou ORP. Metodiku lze v budoucnu rovněž využít pro analýzy na úrovni obcí.

5. Analýza budoucí produkce

5.1 SKO ze systému obce

Produkce SKO v ČR (ze systému obce) a její výhled do roku 2024 z pohledu analýzy trendu je uveden na grafu 1.



Graf 1: Výhled produkce SKO v ČR ze systému obce

Pozn.: PredofSum – nejdříve je provedena sumace produkce celé ČR a následně na těchto datech provedena prognóza; SumofPred – nejdříve jsou provedeny prognózy za všechny ORP zvlášť, které jsou poté sečteny.

Z grafu je patrný mírně klesající trend produkce. Uvažované modely (PredofSum a SumofPred) jsou ve velmi dobrém souladu, což značí vyhlazení chyb v rámci velkého územního celku. Drobná korekce výsledných predikovaných hodnot nástrojem JUSTÝNA (červené body posunuté nad křivky) je dána modelem 1 (poslední hodnota z roku 2013) a bilancováním nižších územních celků (krajů, ORP).

Z grafu 1 lze vyvodit závěr, že agregované prognózy produkcí pro kraje a ORP jsou vyšší, než prognóza pro ČR. Proto nástroj zkoriguje data na všech úrovních tak, aby hmotnostní bilance platila. Dalším vlivem na konečnou predikci jsou predikce ostatních složek (např. prognóza skupin spadajících pod tříděný sběr – musí totiž platit rovnice: $KO = SKO + SEP$ separované složky).

Výsledkem výpočtu nástroje *JUSTÝNA* je model produkce SKO na území ČR, krajů a jednotlivých ORP. Součet produkcí v ORP odpovídá produkci kraje, součet produkce v krajích odpovídá prognóze ČR.

5.2 Prognóza produkce vybraných tříděných složek (SEP-PAP, SEP-PLA)

Potenciální nárůst separace materiálů využitelných složek tak, jak jej předpokládá POH, je mimo jiné dán obsahem těchto složek v SKO. Seriózní diskuse nad cílovými hodnotami budoucí míry separace a tedy i výtěžnosti separovaného sběru může být vedena pouze na základě dlouhodobého a systematického sledování složení zbytkových odpadů. To prokáže skutečný potenciál pro další separaci a vytvoří základ reálného nastavení cílů.

Efektivitu třídění je možné kvantifikovat tzv. *mírou separace (MS)*, která udává, kolik procent z celkové produkce daného typu odpadu se podařilo vyseparovat. Tato hodnota s sebou dále nese informaci o možném zvýšení množství vytríděného odpadu. Vzorec udávající míru separace vypadá následovně:

$$MS = \frac{m_{vytríděno}}{m_{vytríděno} + m_{SKO}},$$

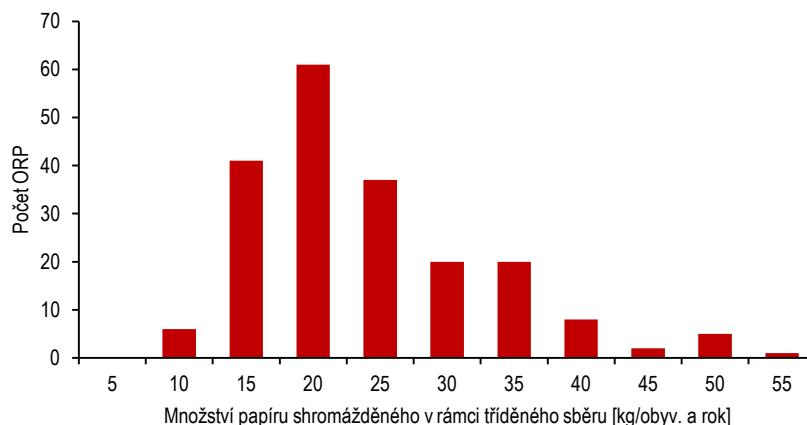
kde $m_{vytríděno}$ udává množství vytríděného odpadu daného druhu a m_{SKO} množství, které zbylo v SKO. Součet obou hodnot představuje potenciál dané složky (celkovou produkci bez ohledu na to, v jakém hmotnostním toku skončí).

Účinnost separace (%) je více vypovídající než čistě výtěžnost separovaného sběru (kg), protože se výtěžnost vztahuje k celkovému potenciálu.

Bohužel výsledky analýzy odpadů jsou k dispozici jen velmi sporadicky, jsou z různého časového období a velmi často navíc není zaručeno použití jednotné metodiky. Pro odhad složení SKO v jednotlivých ORP bylo využito cca 15 rozborů. I přes vědomou nejednotnost představuje každý údaj cennou informaci, která může být využita s různou vahou. Pro použití v navrženém přístupu není nezbytně nutné dodržovat jednotnou metodiku. I samotné rozborů jsou zatíženy určitou nepřesností a jsou platné v okamžiku jejich provedení na konkrétní svozové trase. Obecně žádný z výsledků rozborů nelze považovat za přesnou průměrnou hodnotu charakterizující dané území, ale spíše za indicii, která teprve společně s dalšími informacemi o daném území a produkci odpadů v něm popisuje současný stav. Předpokladem je, že jednotlivé rozborů s určitou přesností pouze kopírují skutečné složení. Vzniklé chyby v jednotlivých rozbořech by měly být bilancovány pomocí regresního modelu, který rozpory v datech vyhladí (zprůměruje). Kvalita odhadu složení pomocí tohoto přístupu je dána množstvím dostupných dat (rozborů SKO).

6. Separace papíru (systém obce)

Současné množství vytríděného papíru v jednotlivých ORP je uvedeno v grafu 2. Průměrné množství na osobu v ČR v roce 2013 bylo přibližně 23 kg.

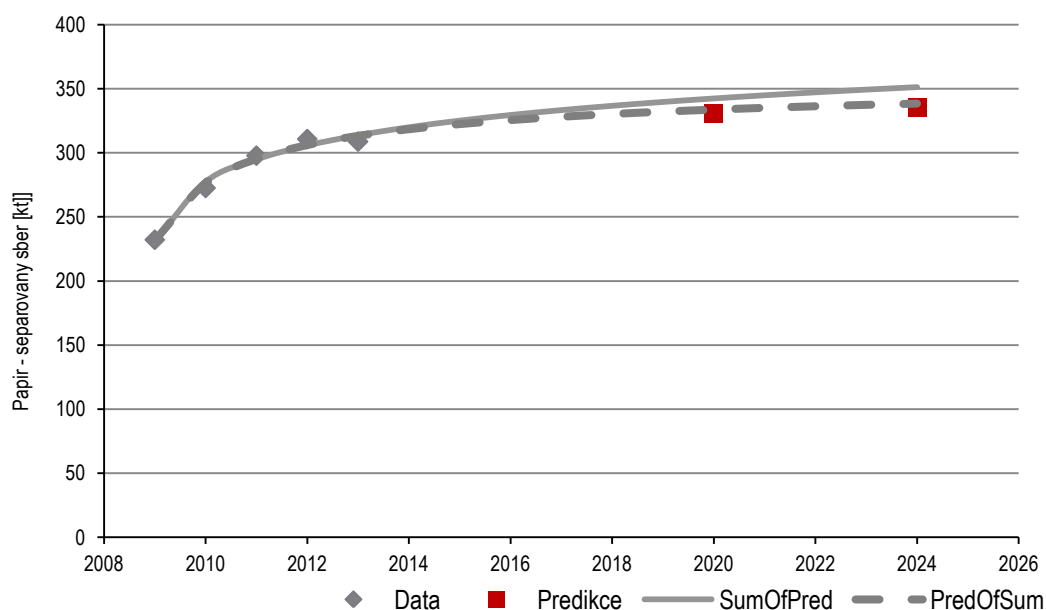


Graf 2: Histogram výtěžnosti separovaného papíru pro ORP v ČR v roce 2013 (systém obce)

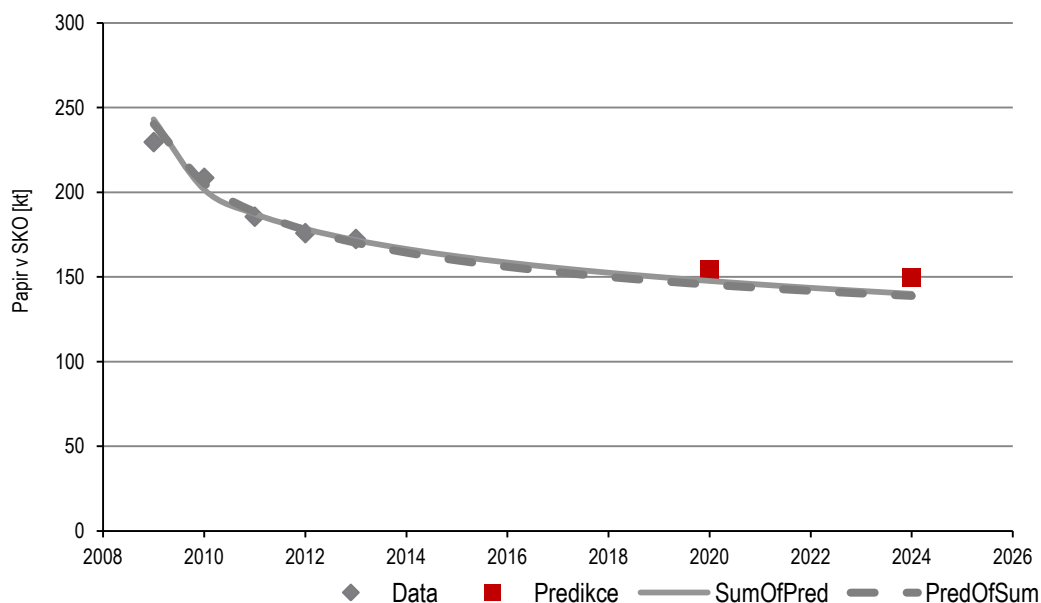
Odhad průměrného množství vytríděného papíru na osobu v ČR v roce 2024, jako výsledek výše popsané analýzy, je přibližně 27 kg. Histogram pro všechny ORP v ČR pro rok 2024 má podobný tvar jako z roku 2013 (viz graf 2), jen jsou data mírně posunuta doprava (nárůst vyseparovaného množství papíru).

Rozdíl se nezdá být příliš významný, je třeba si ale uvědomit, kolik se vyprodukuje celkově papíru (jaký je potenciál pro třídění).

Celkové množství papíru je dáno separovaným sběrem (viz graf 4, analýza trendu založena na datech z ISOH) a zbytkovou frakcí v SKO (analýza trendu založena na odhadnutých datech vybalancováním pomocí nástroje JUSTÝNA). Výsledky analýzy trendu pro zbytkové množství papíru v SKO jsou ukázány v grafu 5. Výhled celkové míry separace (MS) pro ČR naznačuje mírný růst k 70 %.



Graf 3: Výhled množství vytríděného papíru v ČR (systém obce)

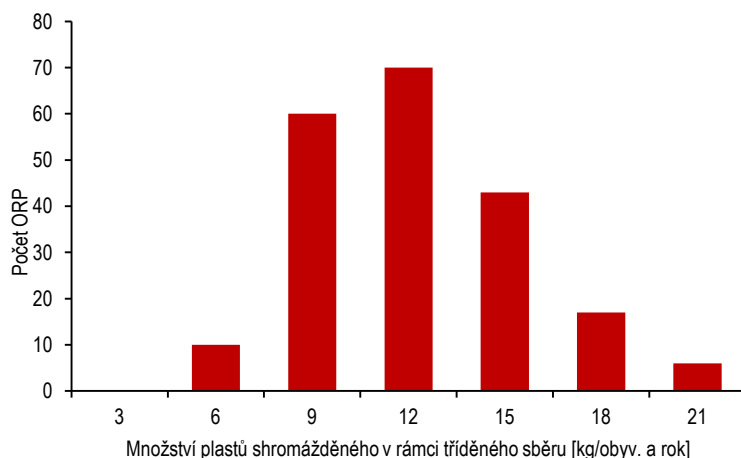


Graf 4: Výhled zbytkového množství papíru v SKO v ČR (systém obce)

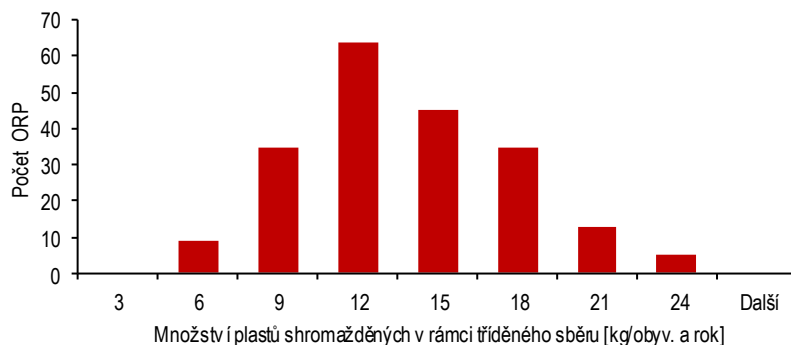
Z grafů 3 a 4 vyplývá celkový nárůst produkce papíru v roce 2024 oproti roku 2013 v průměru o asi 0,4 kg/obyv.

7. Separace plastu (systém obce)

Současné množství vyříděného plastu v jednotlivých ORP je uvedeno v grafu 5. Průměrné množství na osobu v ČR v roce 2013 bylo přibližně 10,3 kg. Na základě analýzy trendů by mohlo dojít k nárůstu množství vyříděného papíru v roce 2024 v průměru na 11,3 kg na osobu (viz histogram v grafu 6).

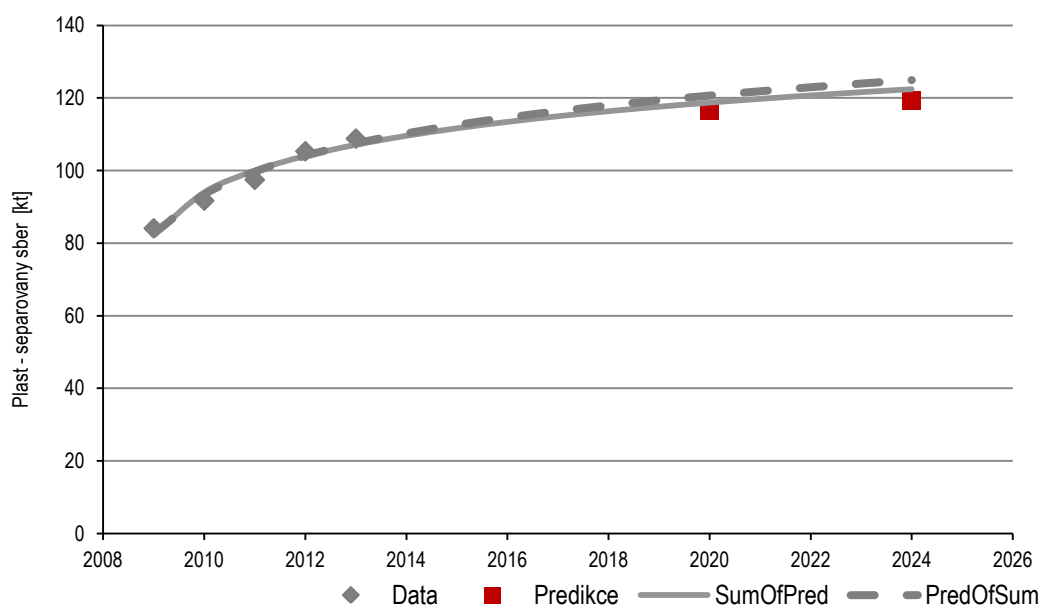


Graf 5: Histogram separovaného plastu pro ORP v ČR v roce 2013 (systém obce)

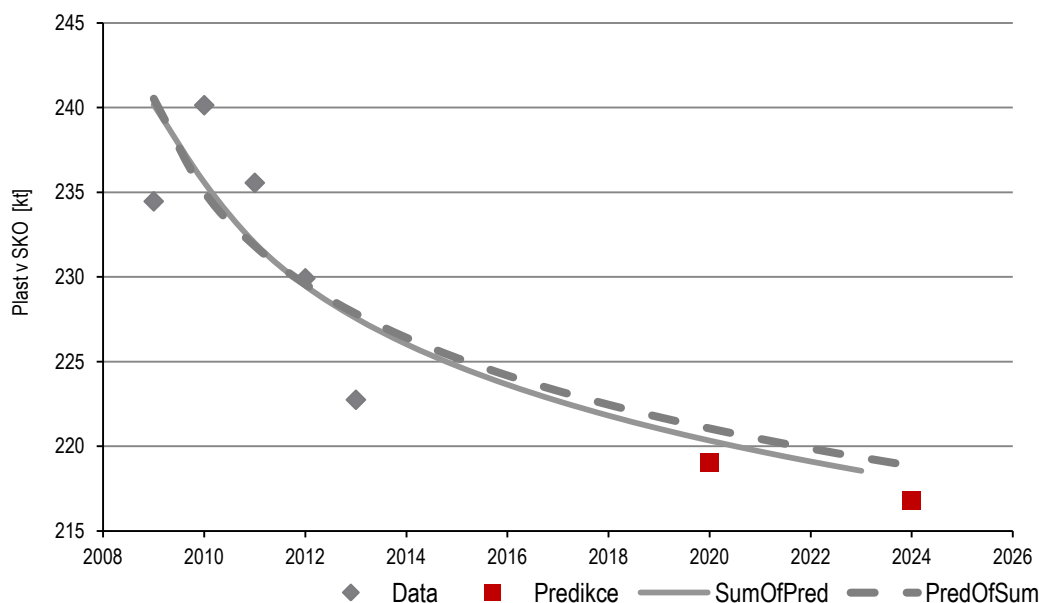


Graf 6: Histogram separovaného plastu pro ORP v ČR v roce 2024 (systém obce)

Predikce množství vytríděného plastu je uvedena v grafu 7. Nárůst je kompenzován snížením množství zbytkového plastu v SKO, viz graf 8. Celkové množství vyprodukovaného plastu (součet separovaného sběru a zbytku v SKO) je tedy dle uvedené analýzy relativně konstantní.



Graf 7: Výhled množství vytríděného plastu v ČR (systém obce)



Graf 8: Výhled množství plastu v SKO v ČR (systém obce)

Celkově produkce plastu (separovaný sběr plus plast v SKO) dle analýzy vzroste do roku 2024 oproti roku 2013 o 0,4 kg/obyv. Vývoj MS naznačuje mírný nárůst k 35 %.

8. Souhrn výsledků analýzy

Výsledné hodnoty prognózy založené na analýze trendu s následným vybilancováním pro různé územní celky jsou uvedeny v tabulce 5. Současne je zobrazena hodnota z roku 2013, tj. poslední dostupný údaj v době zpracování analýzy.

Tabulka 5: Sumarizace výsledků analýzy vybraných složek KO – produkce vybraných sub-toků

	2013 [kt]	2013 [kg/obyv.]	2024 [kt]	2024 [kg/obyv.]
SKO	2 158,8	205,6	2 140,4	203,5
SKO (firemní)	748,3	71,2	624,9	59,4
SEP-PAP	308,9	29,4	335,7	31,9
PAP v SKO	172,4	16,4	149,5	14,2
PAP celkem	481,3	45,8	485,3	46,1
MS PAP	64,2 %	-	69,2 %	-
SEP-PLA	108,8	10,3	119,3	11,3
PLA v SKO	222,7	21,2	216,7	20,6
PLA celkem	331,5	31,5	336,1	31,9
MS PLA	32,8 %	-	35,5 %	-

Pozn.: Pokud není uvedeno jinak, jedná se o produkci ze systému obce

Výsledky analýzy trendu s následným vybilancováním představené v tomto příspěvku lze chápat jako scénář „business-as-usual“, tzn. pokračování současného stavu bez významného vnějšího impulsu, který původce odpadu (občany) donutí změnit své chování.

Přínos navrženého postupu

Popsaný způsob analýzy pro vybrané složky KO dává do souvislostí hierarchii územního rozdělení ČR, kde jsou dodržovány hmotnostní bilance (tj. to, co se vyprodukuje v jednotlivých územních celcích je po agregaci rovno celkové produkci v ČR). Zároveň je na všech úrovních územního rozdělení a pro všechny zahrnuté typy odpadu brán v úvahu trend historických dat (např., i když celková produkce SKO v ČR mírně klesá, v některých ORP produkce roste). Díky analýze trendů je možné odhadovat potenciál pro navýšení míry separace jednotlivých složek tříděného sběru v budoucnosti (obsah vytříditelných složek KO v SKO). Obecně je velký problém veškerých analýz v oblasti odpadového hospodářství (OH) nedostatečná datová základna. Představený přístup je možné opakovaně používat pro pravidelné aktualizace, do kterých budou zaneseny nové informace v rámci sběru dat v OH.

Další práce

Představeným přístupem je možné odhady produkce aktualizovat v případě nových vstupních dat (aktuálně data z roku 2014). Vyšší přesnosti bude možné dosáhnout rozšířením analýzy o nižší územní celky (obce). Ke kvalitnějším regresním modelům pro odhady produkce odpadů dojde zapracováním dalších nezávislých proměnných v podobě socio-ekonomických dat (v současnosti je nezávislou proměnnou pouze typ zástavby).

Poděkování

Příspěvek vznikl na základě projektu „Příprava podkladů pro oblast podpory odpadového hospodářství 2014 až 2020“, který byl spolufinancován z Fondu soudržnosti z Prioritní osy 8 – Technická pomoc. Vývoj použitých nástrojů a metodiky byl financován z finanční podpory poskytnuté Technologickou agenturou České republiky v rámci výzkumného projektu TAČR č. TE02000236 "Waste-to-Energy (WTE) Competence Centre".

Literatura

- [1] Ministerstvo životního prostředí: Plán odpadového hospodářství ČR pro období 2015 – 2024. Vydáno 2014. Dostupné na [www: http://www.mzp.cz/cz/plan_odpadoveho_hospodarstvi_cr](http://www.mzp.cz/cz/plan_odpadoveho_hospodarstvi_cr)
- [2] Jiří Kalina, Jiří Hřebíček, Gabriela Bulková: Prognóza produkce komunálních odpadů do roku 2024. Waste forum ročník 2014, číslo 3, str. 114 – 122. České ekologické manažerské centrum, Praha, 2014. Dostupné na [www: http://www.wasteforum.cz/cisla/WF_3_2014.pdf](http://www.wasteforum.cz/cisla/WF_3_2014.pdf)
- [3] Hrabčák, M. (2011): Prekročímě odpadový Rubikon?: O determinizme v odpadovom hospodárstve, Kuznetsových krivkách, ekonomickom raste atď. Odpadové fórum, 2011.
- [4] Bohumil Černík, Libuše Benešová, Markéta Doležalová: Prognóza vývoje odpadového hospodářství v České republice. Waste forum ročník 2010, číslo 5, str. 461 – 472. České ekologické manažerské centrum, Praha, 2014. Dostupné na [www: http://www.wasteforum.cz/cisla/WF_5_2010.pdf](http://www.wasteforum.cz/cisla/WF_5_2010.pdf)
- [5] Miroslav Rusko, Marek Hrabčák: Ekonomické aspekty odpadového hospodářstva v SR. Týden vědy, výzkumu a inovací pro praxi 2013: Sympozium Odpadové Fórum 2013. Dostupné na [www: www.odpadoveforum.cz/DVD/dokumenty/prezentace/219.ppt](http://www.odpadoveforum.cz/DVD/dokumenty/prezentace/219.ppt)
- [6] Bifa Environmental Institute: Separate Waste Collection – Feasible Separation Targets, Market Analysis and Examples of Good Practice. Výzkumná zpráva zpracovaná pro VUT v Brně. Augsburg, únor 2015.
- [7] Ing. Pavel Novák s.r.o.: Analýza potenciálu produkce a účinnosti separace papíru, skla a plastů ze směsných KO v obcích nad 3000 obyvatel. Výsledky výzkumného projektu TD020304. Praha, 2014. Dostupné na [www: http://www.ingpavelnovak.cz/veda/municipalni/vystup1/](http://www.ingpavelnovak.cz/veda/municipalni/vystup1/)
- [8] Ing. Pavel Novák s.r.o.: Případové studie dobré praxe v odpadovém hospodářství měst a obcí. Výsledky výzkumného projektu TD020304. Praha, 2014. Dostupné na [www: http://www.ingpavelnovak.cz/veda/municipalni/studie1/](http://www.ingpavelnovak.cz/veda/municipalni/studie1/)

- [9] Institut pro udržitelný rozvoj měst a obcí, o.p.s.: Hodnocení nákladů na hospodaření s komunálními odpady v obcích ČR – AKTUALIZACE 2015 (data za rok 2014). Vydáno 2015. Dostupné na [www: http://www.institut-urmo.cz/cz/projekty/18-odpadove-hospodarstvi/137-hodnoceni-nakladu-na-hospodareni-s-komunalnimi-odpady-v-obcich-2015](http://www.institut-urmo.cz/cz/projekty/18-odpadove-hospodarstvi/137-hodnoceni-nakladu-na-hospodareni-s-komunalnimi-odpady-v-obcich-2015)
- [10] Institut pro udržitelný rozvoj měst a obcí, o.p.s.: PŘÍRUČKA – Realizace systémů odděleného soustředování biologicky rozložitelných odpadů v obcích. Vydáno 2015. Dostupné na [www: http://www.institut-urmo.cz/images/PRUKA-Realizace%20system%20oddlenho%20soustedovn%20bioodpad%20v%20obcch.pdf](http://www.institut-urmo.cz/images/PRUKA-Realizace%20system%20oddlenho%20soustedovn%20bioodpad%20v%20obcch.pdf)
- [11] Šomplák R., Pavlas M., Kropáč J., Putna O., Procházka V., 2014, Logistic model-based tool for policy-making towards sustainable waste management, Clean Technologies and Environmental Policy, Volume 16, Issue 7, p. 1275 – 1286.

Tools for Municipal Solid Waste Production and Composition Forecasting

Radovan ŠOMPLÁK, Martin PAVLAS, Veronika SMEJKALOVÁ

Brno University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering,

Institute of Process Engineering, Technická 2, 616 69 Brno, Czech Republic.

e-mail: somplak@upef.fme.vutbr.cz, tel.: +420 541 144 908.

Summary

The paper presents a methodology for future production and composition of municipal solid waste estimating based on a combination of regression models and composition analysis in various types of urban and rural settlements. The estimated municipal solid waste (MSW) composition are verified and corrected using data on separate collection. MSW production and composition in year 2020 (separate collection) and 2024 (residual waste) was forecasted for purposes of waste management planning. The prognosis was based historical data trend analysis. The results are mutually balanced to match the corresponding mass flows of individual types of waste within the territorial distribution (eg. the total waste production in all regions corresponding to production in the Czech Republic).

Keywords: *Waste management, waste production forecasting, waste sorting, JUSTINE tool, municipal solid waste.*

Moderní trendy předúprav pro ekonomicky rentabilní biorafinerie

Lukáš KRÁTKÝ, Tomáš JIROUT

České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, Ústav procesní a zpracovatelské techniky, Technická 4, Praha 6, Lukas.Kratky@fs.cvut.cz

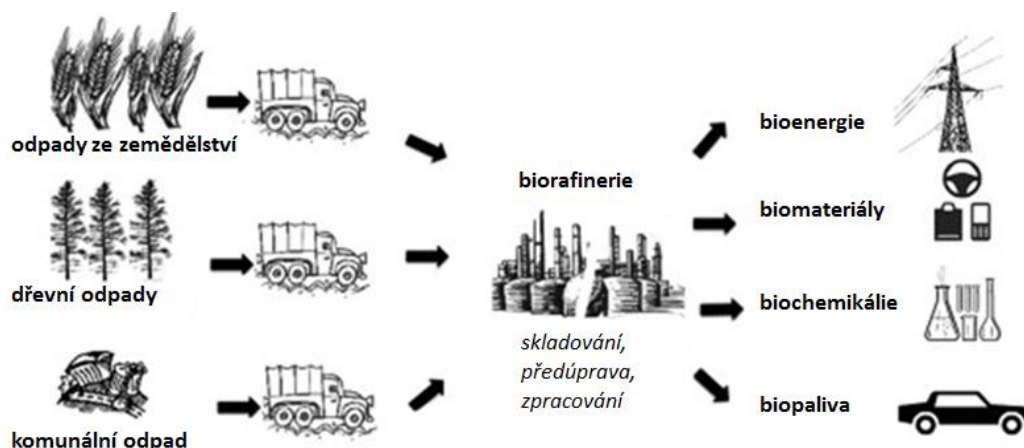
Souhrn

Příspěvek představuje koncept zpracování odpadů v biorafinériích a shrnuje nejnovější poznatky v oblasti technologií předúprav při termochemickém a biochemickém zpracování odpadů. Předúprava suroviny patří mezi klíčové kroky k dosažení maximální účinnosti transformace odpadů na bioprodukty, a proto se práce zabývá možnostmi využití jednotlivých metod předúprav suroviny v průmyslovém měřítku. Prezentovány jsou výhody a nevýhody jejich průmyslového využití. Detailněji jsou diskutovány technologie mechanické dezintegrace a hydrotermického zpracování.

Klíčová slova: biorafinérie, biomasa, předúprava

1 Úvod

Jednou z největších vědecko-technických výzev jedenadvacátého století v oblasti energetiky, průmyslové sféry a infrastruktury je uspokojit rostoucí poptávku po energiích pro dopravu, vytápění, průmyslové procesy, a zajistit udržitelnost suroviny pro chemický průmysl. Odpadní biomasa představuje jeden z nejvíce energeticky bohatých a nevyužitých obnovitelných surovin nejen pro výrobu alternativních zdrojů energií (biometan, biovodík, bioetanol, pyrolýzní olej, syntézní plyn), ale také i pro přípravu cenných chemických látek (oligosacharidy, furany, vícesytné alkoholy, organické kyseliny, celulózová vlákna, přírodní antioxidanty, esenciální látky, oleje), které nalézají své uplatnění např. při výrobě ekoinovativních materiálů (bioplasty, kompozity s biosložkou). Jen v Evropě vzniká každý rok více než $1,8 \cdot 10^9$ t_{TS} odpadů, v čemž jsou zahrnuty zemědělské odpady z rostlinných a živočišných výrob, odpady z potravinářského a zpracovatelského průmyslu, komunální odpady, odpady z údržby zeleně, kaly z čistíren odpadních vod, odděleně sbíraný komunální biologicky rozložitelný odpad z domácností a zahrad, nebo o odpady z restaurací a jídelen, důlní a povrchové těžby a z výroby energie (Biom, 2015). Cílem politiky EU je zásadně zredukovat objem vznikajících odpadů a jejich škodlivost pro životní prostředí a lidské zdraví. Tříděný komunální odpad se proto také řadí mezi perspektivní obnovitelné suroviny pro výrobu paliv. V současné době končí na skládkách až 80 % biologicky rozložitelného odpadu, nicméně dle legislativy EU 99/31/ES "o skládkování odpadů" musí být do roku 2020 ukládáno o 65 % méně biologicky rozložitelných odpadů než v roce 1995.



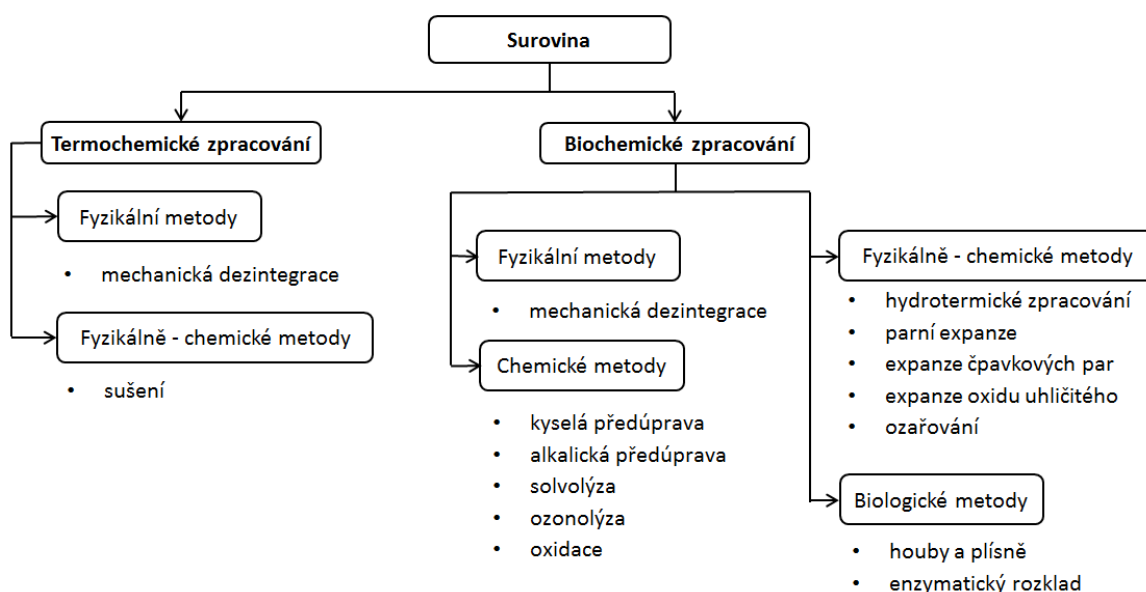
Obrázek 1: Zpracování odpadů v biorafinerii (Kurian et al., 2013)

Technologie účinné transformace odpadů na biopaliva či cenné chemicky látky jsou však stále ve vývoji. Celosvětově již byly provedeny stovky studií výroby bioproduktů z různých odpadů, a to jak v laboratorním, tak i v poloprovozním měřítku. V současné době stále existuje velká propast mezi projektovanými a skutečnými průmyslovými výrobami biopaliv, a to především z ekonomických důvodů. Doposud nebyly vyvinuty takové technologie zpracování, které by zaručily možnost energeticky efektivního, ekonomicky rentabilního a ekologicky šetrného komplexního velkoobjemového zpracování biomasy na kapalná a energeticky hodnotná biopaliva a bioprodukty (Hughes et al., 2013). Biopaliva a bioprodukty proto nejsou schopny konkurovat konvenčním palivům či petrochemickým produktům zejména z hlediska výrobních nákladů. Hlavním úkolem pro odbornou veřejnost je proto nalézt slibné bioprodukty, které budou produkovány současně s alternativními zdroji energií. Jedině tak je možné výrazně zlepšit ekonomiku provozu a snížit i zátěž na životní prostředí (Hughes et al., 2013). Poslední léta se proto z hlediska výroby biopaliv a bioproduktů upřednostňuje koncept tzv. biorafinerie. Biorafinerie je flexibilním multitechnologickým provozem, který je schopen pružně reagovat jak na poptávku produktů, tak se přizpůsobit i typům vstupního materiálu z hlediska jeho efektivního zpracování, viz obrázek 1. Princip zpracování surovin je zpravidla založen na kombinaci termochemických, biochemických a termických metod zpracování. Výstupními produkty jsou pak chemicky cenné látky a kapalná biopaliva. Díky vyšším výkupním cenám produktů a maximálnímu využití odpadní suroviny i emisních plynů lze dosáhnout pozitivní ekonomické bilance procesu (Naik et al., 2010).

Jakákoliv perspektivní technologie zpracování odpadů, tj. zplyňování, pyrolýza, anaerobní fermentace, alkoholové zkvašení, musí pracovat na principu biorafinerie. Při projektování technologií je velmi důležité nalézt taková řešení, která zajistí efektivní, energeticky nenáročnou, ekonomicky přívětivou a ekologicky šetrnou transformaci odpadní suroviny na alternativní zdroje energií a chemické látky. Současný stav lidského poznání však není schopen zajistit úplné splnění všech těchto požadavků jak při provozu a modernizaci stávajících, tak i při projektování nových provozů. Jednou z klíčových oblastí, jak zajistit vysokou účinnost transformace odpadů na požadované bioprodukty v biorafinerii, je předúprava suroviny. Tato práce proto představuje perspektivní metody předúprav suroviny pro biorafinerie z hlediska jejich využití v průmyslovém měřítku.

2 Technologie předúpravy odpadních materiálů

V laboratorní i průmyslové praxi bylo testováno mnoho metod prvotního zpracování odpadní biomasy. Principiálně lze metody předúpravy rozdělit do několika skupin, a to na metody fyzikální, chemické, fyzikálně-chemické a biologické, viz obrázek 2. Často se v technické praxi uplatňují i různé kombinace dvou nebo více těchto postupů.



Obrázek 2: Metody předúprav při termo- a biochemickém zpracování (Krátký, 2015)

V technologiích termochemického zpracování suroviny (zplyňování, pyrolýza) se nejvíce uplatňují mechanická dezintegrace a sušení. Uvádí se, že optimální velikost částic z energeticky-ekonomického hlediska a z hlediska účinnosti procesu by se měla pohybovat v rozmezí 1 – 100 mm (Pohořelý et al., 2012) při zplyňování a do 3 mm (Zámstný a Kurc, 2011) při pyrolytickém zpracování v reaktorech s fluidním ložem. Takováto velikost částic zaručí snadné dosažení vznosu částice, účinný přenos tepla mezi částicí a zplyňovacím / pyrolyzním médiem, a tím urychlení procesu termochemického zpracování. S kratší dobou zpracování se tak zmenšují rozměry reaktorů, a tím klesají i investiční náklady na jejich pořízení.

- Kombinací drcení a mletí lze dosáhnout výsledné velikosti částic 10 – 30 mm při drcení a 0,2 – 2 mm při mletí (Sun a Cheng, 2002). Při volbě vhodného drtiče, nebo mlýnu, je nutné upřednostnit ta zařízení, která vykazují pro rozpojení daného typu suroviny na požadovanou velikost a výkonnost nejnižší hodnoty rozpojovací energie. Ta závisí na typu použité dezintegrační jednotky a její konfiguraci, na poměru počáteční a požadované výstupní velikosti částic a na charakteristice biomasy (složení, vlhkost, zpracovávané množství). Úderové a nožové mlýny jsou energeticky nejméně náročné při mletí suroviny s obsahem vlhkosti do 15 hm. %. Energetická náročnost rozpojení se řádově pohybuje v jednotkách či desítkách kWh t⁻¹ TS. Extrudéry a koloidní mlýny se používají pro dezintegraci biomasy s vlhkostí vyšší jak 15 hm. %. Mezi největší nevýhody jejich použití však patří mletí v cyklech, ucpávání mlecí mezery vlhkým materiálem a vysoká energetická náročnost, která se pohybuje ve stovkách až tisících kWh t⁻¹ TS (Krátký a Jirout, 2015a).
- Z hlediska účinnosti a energetické efektivity termochemického zpracování je rovněž nutné, aby vlhkost suroviny nebyla vyšší než 30 – 40 hm. % (Krátký a Jirout, 2015a). Odstraňování vlhkosti z materiálu probíhá vypařováním přívodem tepla prostřednictvím sušícího média, kterým mohou být spaliny, ohřátý vzduch, odpadní nebo jiné inertní plyny. Tento proces však zpravidla vyžaduje vstup energie z vnějšího zdroje. To znamená zvýšení provozních nákladů technologie, a proto se doporučuje co nejvyšší možná míra využití technologického odpadního tepla. K vlastnímu aktivnímu sušení odpadní suroviny se pak využívají konvektivní pásové, bubnové, nebo fluidní sušárny.

Při biochemickém zpracování suroviny je nutné zmenšit velikost částic a rozvláknit lignocelulózovou strukturu takovým způsobem, aby celulóza a hemicelulóza byly maximálně přístupné mikrobiálnímu rozkladu. Proto zde nacházejí své uplatnění metody mechanické dezintegrace, kyselé předúpravy, alkalické předúpravy, solvolýza, ozonolýza, parní expanze, hydrotermické zpracování, oxidace suroviny, metoda expanze oxidu uhličitého nebo čpavkových par, ozařování, enzymatický rozklad nebo rozklad pomocí hub a plísní, více viz Krátký a Jirout (2015a).

- Při kyselé předúpravě je odpadní biomasa máčena v roztocích kyseliny sírové, chlorovodíkové, dusičné nebo trihydrogenfosforečné. Zpracování probíhá v různých typech reaktorů, a to jak za vysokých teplot a krátkých dob zdržení (např. 180 °C a 5 min), tak i za nízkých teplot a dlouhých dob zdržení (tj. nejčastěji 30 – 90 min při teplotě 120 °C).
- Princip alkalické předúpravy je založen na máčení suroviny v roztocích hydroxidu sodného, vápenatého nebo amonného. Zpracování biomasy obvykle probíhá při pokojových teplotách s dobou zdržení od několika sekund až po dny. Tento způsob zpracování patří mezi ty nejlevnější a ve srovnání s předúpravou pomocí hydroxidu sodného nebo draselného je jeho odstranění ze substrátu velmi snadné.
- Další chemickou metodou předúpravy je solvolýza, při které jsou odpady v reaktoru smíchány s vodou a organickým rozpouštědlem na bázi alkoholu, glykolu, organických kyselin, fenolů nebo éteru. Takto připravená vsádka je pak zahřívána na teploty v rozmezí 150 – 200 °C a je temperována po dobu výdrže, která se pohybuje od několika minut do několika hodin v závislosti na teplotě zpracování. Rozpouštědlo se pak z hydrolyzátu odstraní např. odpařením a následnou kondenzací, čímž je umožněno jeho další použití a zároveň snížení provozních nákladů.
- Při ozonolýze se využívá účinku ozonu jako katalytického oxidačního činidla k rozkladu ligninu a částečně i hemicelulózy. Zpracování biomasy probíhá při pokojových teplotách za atmosférického tlaku. Výhodou této metody je, že nevznikají žádné inhibitory. Účinnost rozkladu závisí na složení substrátu, velikosti částic a koncentraci ozónu v nosném plynu.

- Oxidace vlhké biomasy „wet oxidation“ je založena na principu působení oxidačního média (kyslík, vzduch) na vlhkou surovinu. Zpracování probíhá standardně ve vsádkově pracujícím reaktoru při teplotách 170 – 200 °C a krátké době výdrže 10 – 15 min, nejčastěji v kyslíkové atmosféře při přetlaku 1,0 – 1,2 MPa. Při těchto podmínkách dochází k exotermické reakci suroviny s oxidačním médiem, vznikají karboxylové kyseliny a hemicelulóza je kompletně rozštěpena na monosacharidy.
- Další fyzikálně-chemickou metodou, která využívá oxidační činidla, v tomto případě v kapalně formě, je technologie alkalické oxidace suroviny „*alkaline peroxide treatment*“. Oxidačním činidlem nejčastěji bývají peroxid vodíku a kyselina peroctová. Princip této metody je založen na máčení suroviny v alkalickém vodném roztoku s pH 10 – 12 při teplotě okolí po dobu 6 – 24 h. Při porovnání vlivu alkalické oxidace a samotné alkalické předúpravy platí, že alkalická oxidace má daleko vyšší degradabilní účinky na rostlinnou biomasu, neboť účinek oxidačního činidla umocňuje proces rozkladu.
- Při termického zpracování je biomasa vyvážena v horké tlakové vodě o teplotě 200 – 230 °C po dobu přibližně 15 min. Výstupem je pak rozpuštění 40–60 hm. % celkové hmotnosti biomasy a z toho 4 – 22 hm. % celulózy, 35 – 60 hm. % ligninu a přes 90 hm. % hemicelulózy je přeměněno na monosacharidy.
- Pro technologii předúpravy parní expanzí je charakteristický přímý kontakt páry se substrátem, během kterého dochází k rozpouštění hemicelulózy a tím i k zlepšení přístupnosti celulóзовých svazků. Během druhé fáze procesu, expanze substrátu do zásobníku s atmosférickým tlakem nebo do vakua, dochází díky příslušné objemové změně kapalina–pára k intenzivnímu rozrušení struktury materiálu. Zpracování suroviny obvykle probíhá při teplotách v rozmezí 160 – 260 °C, tlacích 0,69 – 4,83 MPa a s dobami výdrže od několika sekund, typicky 3–5 s, do několika minut, zpravidla 10 – 20 min. Termická předúprava je v porovnání s parní expanzí účinnější metodou prvotního zpracování, a to díky intenzivnějšímu rozkladu polysacharidů a minimální tvorbě inhibitorů hydrolýzy.
- Na stejném principu je založena i metoda AFEX neboli „*ammonia fiber/freeze explosion*“. Biomasa je máčena v kapalném čpavku o teplotě 60 – 100 °C při vysokých tlacích po dobu přibližně 30 min a po uplynutí doby výdrže následuje okamžitá dekomprese. Tím dochází k fázové změně čpavku z kapalně na plynnou a s tím související objemová změna způsobí intenzivní rozmělnění substrátu. Důležitými parametry, které celý proces ovlivňují, jsou koncentrace amoniaku a vody, pracovní teplota, přetlak, doba výdrže a počet cyklů této předúpravy.
- Další z používaných fyzikálně-chemických metod prvotního zpracování biomasy je předúprava pomocí oxidu uhličitého. Princip tohoto zpracování je založen na využití oxidu uhličitého v nadkritické oblasti. V první fázi dochází k natlakování pracovního prostoru se surovinou plynným oxidem uhličitým nad kritický bod (31 °C; 7,4 MPa), čímž dochází k jeho zkapalnění. Kapalným oxidem uhličitým penetruje do pórů biomasy a reaguje tak s hemicelulózou a ligninem za vzniku karboxylových kyselin. Po uplynutí doby výdrže dochází k náhlému odtlakování pracovního prostoru a s tím související objemová změna z kapalného oxidu uhličitého na plynný způsobí intenzivní narušení rostlinné struktury. Kvůli velikosti molekul oxidu uhličitého však dochází velmi těžko k jeho penetraci do porézní struktury biomasy a tak i vliv samotné expanze na strukturu biomasy je nízký.
- Mezi fyzikálně-chemické metody zpracování je možné zařadit i ozařování vodné suspenze suroviny mikrovlnami a ultrazvukem. Mikrovlnný ohřev odpadní biomasy je založen na adsorpci mikrovln v surovině, kterou tím prohřívají. Účinnost mikrovlnného ohřevu primárně závisí na teplotě zpracování suroviny. Předúprava ultrazvukem je považována za účinnější metodu ozařování. Během působení ultrazvukového vlnění na kapalinu dochází k jejímu lokálnímu přehřívání a vzniku parních bublinek, které jsou postupným průchodem dalších vln dále přehřívány až do okamžiku dosažení kritického bodu, kdy dochází k okamžité implozi. A právě díky tomuto mechanismu dochází k intenzivní destrukci porézní struktury materiálu. Účinnost předúpravy suroviny ultrazvukem závisí na vlnové délce, intenzitě ultrazvukového vlnění, pH

a koncentraci substrátu. Běžně používaná frekvence ultrazvuku se pohybuje v rozmezí 20 – 40 kHz s dobu ozařování 5 – 20 min při teplotě vody 50 °C.

- Speciálním případem předúpravy biomasy s lignocelulózovým základem je biologická metoda využívající různé druhy plísní a hub. Houby působením enzymů peroxidázy a lakázy rozkládají lignin, hemicelulózu a pouze malou část celulózy. Běžně se používají kmeny hnědých a bílých hub, přičemž nejvyšších výtěžností je dosahováno při použití kmenů bílých hub.
- Novým trendem v oblasti biologických metod předúprav lignocelulózových plodin je enzymatická hydrolýza. Její princip spočívá v rozkladu celulózy a hemicelulózy celulotickými enzymy, tj. speciálními katalyckými bílkovinami, které jsou produkovány mikroorganismy. Enzymatická hydrolýza nejčastěji probíhá při nízkých teplotách do 50 °C v mírně kyselém prostředí s pH 4 – 5.

Porovnání výhod a nevýhod jednotlivých metod předúprav, které jsou vhodné pro biochemickou cestu zpracování, je uvedeno v tabulce 1.

Tabulka 1: Výhody a nevýhody metod předúprav (Krátký a Jirout, 2015a)

Metoda předúpravy	Výhody	Nevýhody
mechanická dezintegrace	narušení krystalické struktury celulózy	vysoká energetická náročnost
kyselé předúprava	vysoká účinnost rozkladu zpracování při teplotě okolí	finančně náročná recyklace kyselin silně korozivní účinky vznik inhibitorů
alkalická předúprava	zpracování při teplotě a tlaku okolí účinný rozklad ligninu a hemicelulózy	časově náročná
solvolýza	rozklad ligninu a hemicelulózy	finančně náročná recyklace rozpouštědel
ozonolýza	minimalizuje obsah ligninu nevznikají toxické látky	vysoká cena množství potřebného ozonu
oxidace	účinné odstranění ligninu nízká produkce inhibitorů minimální energetické požadavky	vysoká cena kyslíku a alkalických katalyzátorů
alkalická oxidace	úplné odstranění hemicelulózy a ligninu	silně korozivní prostředí tvorba toxických sloučenin
hydrotermická předúprava	vysoká účinnost netřeba používat chemikálie nevznikají toxické látky, inhibitory	zpracování při vysokých teplotách, tlacích energeticky náročná
parní expanze	narušení ligninu, rozpuštění hemicelulózy ekonomicky výhodná při dvoufázové metodě vysoká účinnost	tvorba toxických sloučenin částečná degradace hemicelulózy
AFEX	zvýšení mezifázového povrchu nízká produkce inhibitorů	neúčinný rozklad pro plodiny s vysokým obsahem ligninu finančně náročné (velká spotřeba čpavku)
CO ₂ exploze	zvýšení mezifázového povrchu finančně nenáročná nevznikají toxické látky	nepůsobí na hemicelulózu a lignin vysokotlaké podmínky zpracování
mikrovlny, ultrazvuk	narušení mikrostruktury biomasy	vysoká energetická náročnost obtížně použitelné v průmyslovém měřítku
houby a plísně	rozložení ligninu a hemicelulózy nízká energetická náročnost	nízká účinnost časově náročné
enzymatický rozklad	energeticky nenáročná ekologicky šetrná	nízká účinnost vysoká cena enzymů

Mezi nejúčinnější a do budoucna i perspektivní technologie prvotního zpracování lze jednoznačně zařadit mechanickou dezintegraci v kombinaci s kyselou, alkalickou, termickou předúpravou, oxidací nebo parní expanzí. Jedině těmito metodami zpracování lze zaručit rozvláknění lignocelulózové struktury a zpřístupnění všech živin mikrobiálnímu rozkladu. Vhodně zvolená technologie předúpravy tak zajistí zvýšení biodegradability suroviny, zvýšení výtěžnosti biopaliva řádově v desítkách procent, což s sebou samozřejmě přináší i pokles v produkci odpadu ve formě tuhého fermentačního zbytku, ale zpravidla i snížení doby vyhnívání v reaktoru.

Chemické či fyzikálně chemické postupy zpracování jsou však náročné nejen z hlediska investičních nákladů (vysokotlaké aparáty, korozivzdornost materiálů, nutnost instalace dalších technologií pro odstranění vedlejších popř. separaci produktů), tak i z hlediska provozních nákladů (Wyman, 2013).

Jednou z možných cest, jak snížit finanční nároky a zachovat vysokou účinnost rozkladu substrátu, je použití mechanické dezintegrace a termické předúpravy suroviny. Při zpracování suroviny těmito metodami nevznikají, v porovnání s ostatními způsoby předúpravy, téměř žádné vedlejší produkty, nepoužívají se žádné chemikálie a tím pádem se snižují požadavky na korozivzdornost použitých materiálů a klesá i cena aparátů.

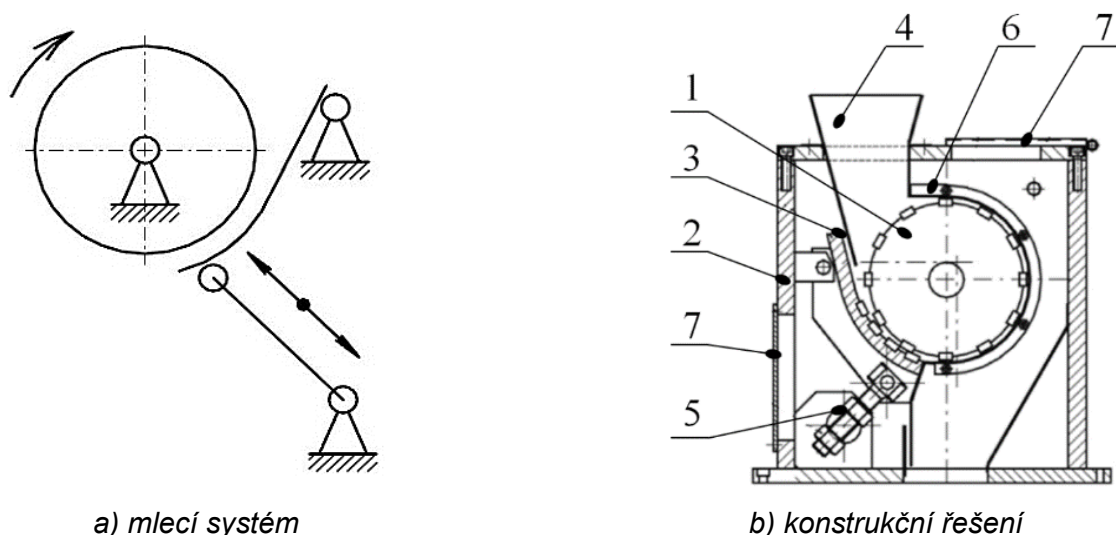
3 Mechanická dezintegrace vlhkých vláknitých materiálů

Termochemické a biochemické postupy zpracování odpadních materiálů vyžadují z hlediska jejich účinnosti velikost částic suroviny řádově v jednotkách, maximálně v desítkách milimetrů. Současný celosvětový trh nabízí široké spektrum strojů pro dezintegraci různých odpadů. Technologie mechanické dezintegrace suchých odpadů, tj. odpadů s vlhkostí do 15 hm. %, je již technicky vyřešena.

Při požadavku drcení nebo mletí suchých odpadů jsou klíčovou součástí technologie buď nožové, nebo úderové mlýny, které v kontinuálním režimu zpracování zajistí minimální energetické nároky vzhledem k požadované výstupní velikosti částic a výkonnosti.

V případě dezintegrace vlhkých odpadů, tj. odpadů s vlhkostí nad 15 hm. %, již není volba správné dezintegrační jednotky tak jednoznačná. Do mnohých provozů vstupují odpadní vláknité materiály ve vlhkém stavu, a proto se nabízí implementovat do technologie mechanické dezintegrace taková zařízení, jejichž princip rozpojování je založen na otěru, tj. instalace koloidního mlýnu nebo dezintegrační jednotky, tvořené extrudérem a koloidním mlýnem. Tato zařízení jsou schopna rozpojit vlhké vláknité materiály na požadovanou velikost, nicméně pouze v cyklech. Velmi často u nich dochází k ucpávání mlecí mezery vlhkým materiálem a tato zařízení vykazují, v porovnání s nožovým či úderovým mlýnem, velmi vysoké hodnoty měrných rozpojovacích energií.

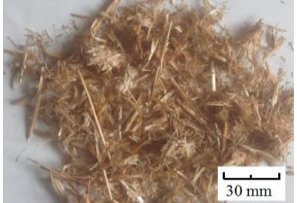
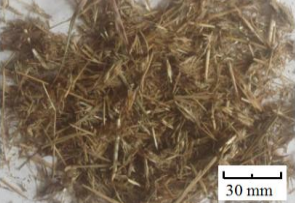
V současné době neexistuje na trhu dezintegrační jednotka, která by byla schopna v kontinuálním režimu zpracování efektivně a za minimálních energetických nároků rozpojit vlhké vláknité odpady na úroveň vhodnou k jejich dalšímu zpracování. Proto se autoři tohoto příspěvku, v kooperaci s firmami Prokop Invest, Aivotec a 3VTEch, podíleli na vývoji zcela unikátní koncepce nové dezintegrační jednotky pro rozpojování vlhkých vláknitých materiálů v kontinuálním režimu, která nalezne své uplatnění v technologiích termo- (zplyňování, pyrolýza) a biochemického (anaerobní fermentace, alkoholové kvašení, kompostování) zpracování vlhkých vláknitých materiálů.



Obrázek 3: Macerační mlýn (Aivotec, 3V Tech, 2013)
1–rotor; 2–skříň; 3–mlecí deska; 4–hrdlo vpádu; 5–stavěcí šrouby; 6–síto; 7–kontrolní víko

Základní konstrukční uspořádání nového typu dezintegrační jednotky, maceračního mlýnu, je uvedeno na obrázku 3. Mlecí systém maceračního mlýnu je tvořen válcem a deskou s osazenými mlecími segmenty. Systém uspořádání válec–deska byl zvolen z toho důvodu, že zjednodušuje celkovou konstrukci stroje a snižuje i jeho pořizovací náklady. Po vstupu do mlecí komory je surovina mezi mlecími segmenty vystavena primárně účinku tlakových sil a dochází k jejímu stříhu. Zmenšené částice jsou dále vedeny do štěrbin mezi válcem a zakřivenou částí desky, kde jsou namáhány smykovými silami, otírány a rozvlákněny. Koncept zakřivené desky je použit z důvodu prodloužení délky mlecí mezery, což zajistí dostatek prostoru pro instalaci několika řad mlecích segmentů a intenzivnější účinek smykových sil na surovinu.

Tabulka 2: Porovnání velikosti částic biomasy před a po dezintegraci v macerátoru (Krátký, 2015)

	pšeničná sláma	senáž	štěpky z topolu	směs BPS
před				
po				

Tabulka 3: Procesní charakteristiky dezintegrace různých odpadů v macerátoru (Krátký, 2015)

Surovina	Pšeničná sláma	Senáž	Štěpky z topolu	Směs BPS
vlhkost (hm. %)	84,0 ± 0,6	82,1 ± 0,5	91,4 ± 2,6	73,0 ± 1,2
výkonnost drtiče ($\text{kg}_{\text{TS}} \text{h}^{-1} \text{m}^{-1}$)	190,5 ± 8,1	283,7 ± 15,8	60,6 ± 3,1	280,0 ± 14,0
rozpojovací energie ($\text{kWh t}^{-1} \text{TS}$)	19,6 ± 1,3	13,3 ± 0,7	142,2 ± 8,4	16,4 ± 1,4
výtěžnost biometanu	surová	205,0 ± 3,0	netestováno	netestováno
Y_{CH_4} ($\text{Nm}^3 \text{t}^{-1} \text{TS}$)	drcená	247,0 ± 4,0		
zvýšení výtěžnosti (obj. %)	35	21	-	-
snížení doby vyhnívání (%)	24	19	-	-

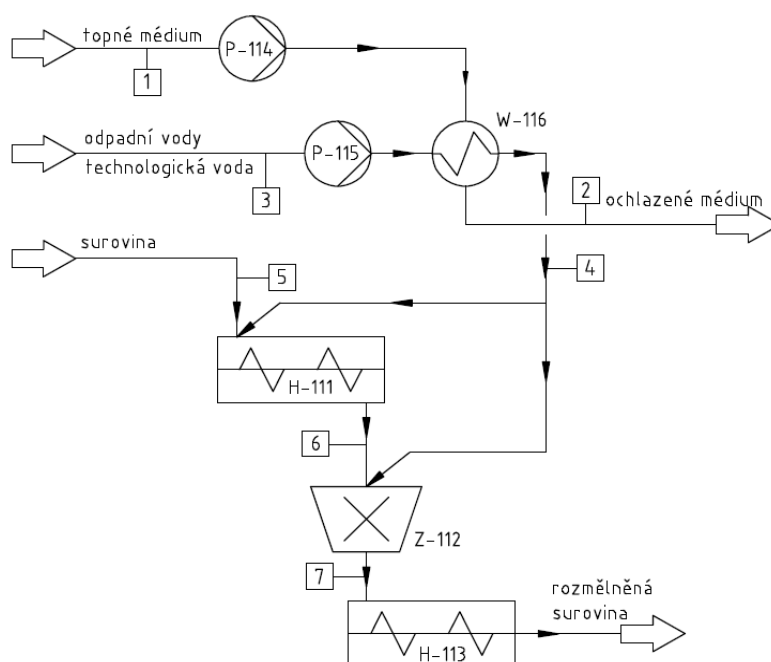
Vlastní testy efektivity dezintegrace suroviny macerátorem byly provedeny jak s velmi měkkými materiály typu vlhká senáž, nebo se směsí surovin pro bioplynovou stanici (tráva, listí, podestýlka), tak i s tvrdými materiály jako byly štěpky z rychle rostoucího topolu a jiné dřevnaté komunální zeleně. Macerátor prokázal schopnost výrazně zmenšit velikost částic a rozvláknit lignocelulózovou strukturu, viz tabulka 2.

To, zda je surovina v macerátoru rozvlákněna nebo zda je zmenšena její velikost, je ovlivněno složením, strukturou a počáteční velikostí materiálu. Na základě systematických experimentů bylo zjištěno (Krátký, 2015), že při dezintegraci vlhkých slamnatých odpadů převažuje otěr nad stříhem a surovina je více rozvlákněna. V případě drcení vlhkých kompaktnějších materiálů, typu dřevěné štěpky, je pak dominujícím principem stříh, a proto se macerátor se svou měrnou rozpojovací energií přibližuje těmito hodnotami nožovým a úderovým mlýnům. V kontinuálním režimu zpracování bylo dosaženo pro dané průtoky suroviny velmi nízkých hodnot rozpojovacích energií, řádově v desítkách $\text{kWh t}^{-1} \text{TS}$, viz tabulka 3. Energetická náročnost dezintegračních jednotek pro rozmělnění vlhkých vláknitých materiálů se pohybuje řádově ve stovkách až tisících $\text{kWh t}^{-1} \text{TS}$. Tak např. Silva et al. (2010) stanovili pro rozpojení třtinové slámy o hmotnostním poměru ve vodné suspenzi 1: 15 pro velikost částic z 2 mm na 0,125 mm v koloidním mlýnu rozpojovací energii 13 300 $\text{kWh t}^{-1} \text{TS}$. Datta a jeho tým (1981) pak publikují rozpojovací energii 2 860 $\text{kWh t}^{-1} \text{TS}$ při dezintegraci komunálního odpadu na velikost 2 mm pomocí kulového mlýnu.

U stroje, který kombinuje extrudér a koloidní mlýn, pak Andritz (2008) uvádí energetickou náročnost rozpojení v rozmezí 100 – 200 $\text{kWh t}^{-1} \text{TS}$ v závislosti na typu materiálu a procesních podmínkách zpracování. Energetická náročnost rozpojení materiálu macerátorem je řádově nižší, než je tomu u běžně používaných komerčních zařízení pro rozpojování vlhkých vláknitých materiálů. Chyby měření měrných rozpojovacích energií a výkonností macerátoru se pohybovaly do 10 % z uvedených hodnot. Velikost pasivních odporů byla v provozním stavu rovna hodnotě měrné rozpojovací energie pro ten daný materiál.

V rámci prováděných testovacích experimentů byl posuzován vliv dezintegrace na výtěžnost bioplynu (Krátký, 2015), viz tabulka 3. Fermentační testy byly prováděny při dvojím zatížení inokula 0,3 a 0,5 $[\text{g g}^{-1}]$ (CHSKslámy, NLzž) za mezofilních podmínek při konstantní teplotě $35 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. V každé sérii byly sledovány tři paralelně nasazené kultivační baňky a výsledná produkce bioplynu byla udávána jako průměrná hodnota těchto tří pokusů.

Čistá substrátová produkce bioplynu Y_{BP} byla stanovena jako rozdíl celkové produkce a endogenní produkce bioplynu. Množství vzniklého bioplynu bylo měřeno v pravidelných intervalech 24 h pomocí volumetrické metody. Kvalita bioplynu ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) byla analyzována pomocí plynového chromatografu. Z experimentálních dat bylo pozorováno zvýšení výtěžnosti biometanu o 35 obj. % pro pšeničnou slámu, o 21 obj. % pro senáž a snížení doby vyhnívání o 24 % pro pšeničnou slámu a 19 % pro senáž vůči neupraveným stavům surovin.



Obrázek 4: Technologie mechanické dezintegrace vlhkých vláknitých materiálů (Krátký a Jirout, 2015a)

H-111 dopravník, Z-112 macerátor, H-113 dopravník, P-114 čerpadlo, P-115 čerpadlo, W-116 výměník tepla

Na základě dosažených procesně i energeticky pozitivních výsledků bylo přistoupeno k návrhu technologie mechanické dezintegrace vlhkých vláknitých materiálů prostřednictvím macerátoru, viz obrázek 4. V technologii se předpokládá, že veškeré odpady, nezávisle na jejich vlhkosti, jsou z příjmového zásobníku vedeny šnekovým dopravníkem **H-111** ke zpracování v macerátoru **Z-112**. Ke zvlhčení suroviny, k oplachu rotoru a propadového síta macerátoru jsou využity odpadní vody. Tyto odpadní vody, technologické vody či kaly jsou předehřátý ve výměníku tepla **W-116** topným médiem, kterým mohou být nezkondenzované plyny nebo ohřáté chladicí kapaliny z technologií termochemického zpracování, nebo spaliny z kogeneračních jednotek, plynových turbín, kapaliny z jejich chladicích okruhů, nebo brýdové páry z technologií biochemického zpracování materiálů. Cirkulaci topné vody v okruhu zajišťuje čerpadlo **P-114**.

Rozmělněný materiál je z macerátoru veden šnekovým dopravníkem **H-113** buď na stávající navažovací jednotku, nebo přímo do homogenizační jímky. Výhodami této linky jsou její jednoduchost, použití minimálního počtu procesních strojů a zařízení, kontinuální režim dezintegrace a velmi nízká energetická náročnost $42 \text{ kWh t}^{-1} \text{ TS}$ (Krátký, 2015). Vzhledem k tomu, že je znám vliv dezintegrace pšeničné slámy v macerátoru na výtěžnost biometanu, bylo proto pro tuto technologii provedeno detailnější posouzení ekonomické zhodnocení investice z hlediska její návratnosti (Krátký, 2015). Tento demonstrační výpočet předpokládá přímou implementaci navržené technologie do stávající průmyslové technologie výroby bioplynu o modelovém výkonu 500 kW_E , která není v současné době vybavena dezintegrační jednotkou.

Při návrhu technologie mechanické dezintegrace se tedy předpokládá zachování skladovacích zásobníků, homogenizační jímky, fermentorů a celé následné zpracování produktů. Vlastní technologie mechanické dezintegrace je pak instalována na vstupu suroviny a to mezi jejím zásobníkem a homogenizační jímkou.

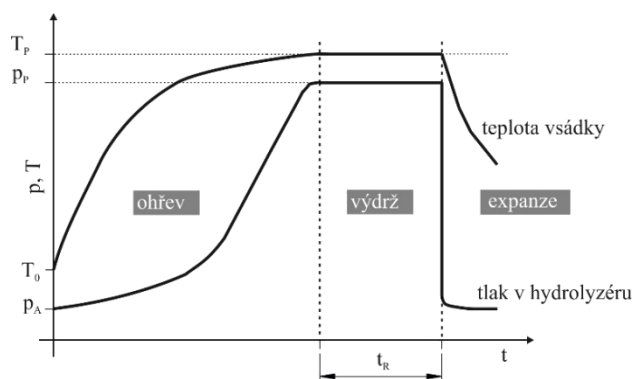
Z provedených bilančních výpočtů vyplynulo, že instalací macerátoru do technologie se zvýší elektrický výkon bioplynové stanice z 500 kW_E na 674 kW_E , tj. o 25 %, bylo pozorováno nejen zvýšení čistého zisku BPS o 22 %, ale i zvýšení nákladů na údržbu, servis a taktéž i nákladů na spotřební materiál. Prostá návratnost investice do instalace této technologie je pak pro danou modelovou bioplynovou stanici 4 roky. Vzhledem k tomu, že návratnost ekonomicky rentabilní technologie se obecně pohybuje v rozmezí 6 – 8 let, tak tato navržená technologie se jeví být jako perspektivní

předstupeň prvotního zpracování vláknitých odpadů v biochemických provozech. Díky rozemletí suroviny dochází k zmenšení velikosti částic, ke zvýšení specifického povrchu a k rozvláknění lignocelulózového svazku. Tímto prvotním zpracováním suroviny se zlepší nejen čerpatelnost, míchatelnost a homogenizovatelnost vsádky v celé technologii, ale zvýší se také konverze suroviny na požadovaný bioprodukt, zvýší se výtěžnost biopaliva nebo bioproduktu a klesne i množství produkovaného tuhého zbytku.

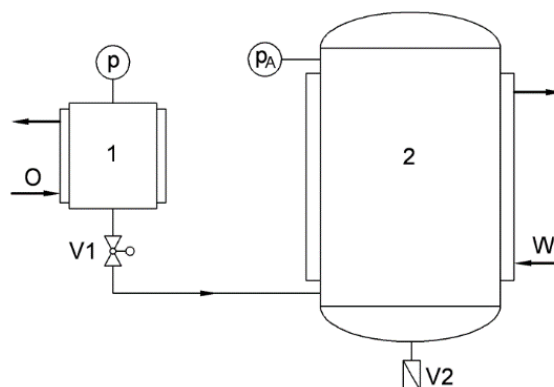
4 Termicko-expanzní předúprava

Termicko-expanzní předúprava je novým trendem při hydrotermickém zpracování, který je aplikovatelný zejména na ty odpadní materiály, které je nutné před vlastním zpracováním hygienizovat dle platné legislativy. Princip této technologie je založen na kombinaci principů zpracování termické předúpravy a parní expanze, viz obr. 5A. Základním stavebním prvkem jakéhokoliv odpadu je rostlinná nebo živočišná buňka. V první fázi procesu, kterou je termická předúprava, dochází k termochemickému rozkladu biomasy ve vodné suspenzi. Dochází k termochemické modifikaci šťávy rostlinné buňky, polysacharidické buněčné stěny se postupně rozpouští a ztrácí tak svoji pevnost. Ve vakuole, což je buněčná zásobárna vody a různých dalších organických i anorganických látek (cukry, bílkoviny, aminokyseliny, organické kyseliny, alkaloidy, třísloviny, barviva), dochází k transformaci těchto látek na oligosacharidy, alkoholy a na vyšší a nižší mastné kyseliny.

Druhá fáze předúpravy, náhlá dekomprese vsádky, využívá mechanismu fázové změny kapalina–plyn způsobené skokovou změnou tlaku. Voda v kapalném stavu difunduje do porézní struktury částice. Během expanze vsádky pak dochází k fázové změně, voda mění své skupenství z kapalného na plynné a s tím související tisíci násobná změna objemu způsobí intenzivní narušení struktury částice. Expanze buněčných šťáv proto způsobí popraskání pevnostně oslabených buněčných stěn a vyplavení buněčného obsahu z vakuol do kapalně fáze hydrolyzátu. Produktem technologie termicko-expanzní předúpravy je hydrolyzát, který je složen z kapalně a tuhé fáze.



A) princip technologie



B) schéma laboratorní jednotky

Obrázek 5: Technologie termicko-expanzní předúpravy v laboratorním měřítku (Krátký a Jirout, 2015a)

1–hydrolyzátor; 2–expanzní nádoba; V1–kulový kohout; V2–vypouštěcí klapka; O–topný okruh; W–chlazení

V současné době neexistují informace o vlivu termicko-expanzní předúpravy na jakost hydrolyzátu, a proto byla provedena sada vlastních experimentů s cílem posoudit vliv předúpravy vybraných druhů odpadních materiálů na jakost hydrolyzátu a prokázat tak její vysokou účinnost z hlediska rozkladu suroviny. Jako modelové materiály byly při vlastních experimentech použity pšeničná sláma a kukuřičná siláž. Testovací experimenty byly provedeny s vodnou suspenzí slámy o koncentraci 5 hm. % při teplotách zpracování 170 – 200 °C s dobou výdrže 0 – 60 min (Krátký a Jirout, 2015b). Kukuřičná siláž byla zpracována za stejných procesních podmínek (Krátký, 2015).

Na základě detailního rozboru vlivu termicko-expanzní předúpravy na jakost tuhé fáze hydrolyzátu bylo zjištěno, že konverze celkové sušiny biomasy do kapaliny roste s rostoucí teplotou zpracování

a dobou výdrže. S rostoucí teplotou zpracování a dobou výdrže dochází k rozvláknování lignocelulózové struktury, vsádka se stává více kašovitou a čerpatelnou. Pro pšeničnou slámu bylo dosaženo maximální konverze 52 hm. %, pro kukuřičnou siláž pak 90 hm. %.

Při rozboru kapalně fáze hydrolyzátu bylo zjištěno, že CHSK, koncentrace glukózy a kyseliny octové rostou se zvyšující se teplotou zpracování a dobou výdrže, a že hodnota pH naopak klesá. Z hlediska stanovení vhodných procesních parametrů je však velmi důležité kontrolovat hodnoty CHSK a pH kapalně fáze hydrolyzátu. Při určitých hodnotách teplot zpracování a doby výdrže byl pozorován pokles hodnoty CHSK. Důvodem tohoto chování byly strukturální modifikace makromolekul, při nichž dochází k tvorbě špatně oxidovatelných sloučenin, případně inhibičních sloučenin (Hendriks a Zeeman, 2009). Pokud navíc hodnota pH vsádky není udržována v rozmezí 4 – 7, je zde potenciální hrozba degradace primárních produktů hydrolýzy a jejich transformace na látky, které působí inhibičně na fermentační bakterie (Hendriks a Zeeman, 2009).

Tabulka 4: Vliv termické a termicko-expanzní předúpravy na jakost tuhého zbytku (Krátký, 2015)

	termická	termicko-expanzní
pšeničná sláma 185 °C / 40 min		
dřevní štěrpa 200 °C / 30 min		

V dalším kroku byly provedeny experimenty s cílem objasnit, zda změny v lignocelulózové struktuře nejsou způsobeny pouhým hydrotermickým rozkladem, tj. rozvařením suroviny, a zda není vliv expanze vsádky na jakost hydrolyzátu zanedbatelný. Proto byly provedeny experimenty a porovnány výsledky termicko-expanzně a čistě termicky předupraveného jednoho typu vsádky při zachování totožných podmínek zpracování. První sada experimentů byla provedena s vodnou vsádkou s 5 hm. % slámy při teplotách zpracování T_p v rozmezí 170 – 200 °C a dobách výdrže t_R v rozmezí 0 – 60 min (Krátký a Jirout, 2015c). Druhá sada experimentů byla provedena s vodnou vsádkou s 10 hm. % štěrpy při teplotách zpracování T_p v rozmezí 135 – 200 °C s jednotnou dobou výdrže t_R 30 min (Krátký, 2015).

Na základě detailního rozboru vlivu termické a termicko-expanzní předúpravy na jakost tuhé a kapalně fáze hydrolyzátu bylo zjištěno, že hodnoty konverze sušiny biomasy, CHSK a pH vsádky byly pro obě metody zpracování shodné. Koncentrace kyseliny octové v hydrolyzátu z termické předúpravy byla vždy vyšší než koncentrace kyseliny octové v hydrolyzátu po termicko-expanzním zpracování. To znamená, že při expanzi vsádky dochází k jejich odpaření, sníží se tak jejich koncentrace v kapalně fázi hydrolyzátu, zvýší se pH a poklesne např. i koncentrace kyseliny octové. Proto je velmi důležité technologicky využít kondenzát brýdových par, protože je velmi bohatý právě na tyto těkavé organické látky.

Při analýzách makrostruktury tuhé fáze hydrolyzátu bylo zjištěno, že termicko-expanzně předupravená surovina vždy vykazovala vyšší míru rozvláknění vůči termicky předupraveným vzorkům,

viz tabulka 4. Během termického vyvážení suroviny docházelo k rozpouštění části hemicelulózy a ligninu do kapaliny, a tím docházelo k zeslabení pevnosti lignocelulózové matrice. Tato fáze je společná pro obě metody zpracování, a proto při zachování procesních parametrů bylo dosaženo stejných výsledků jakosti hydrolyzátů. Nicméně v případě termicko-expanzního zpracování následovala prudká dekomprese vsádky, která způsobila destrukci pevnostně oslabené lignocelulózové matrice a vyšší míru jejího rozvláknění.

Pro reprezentativní vzorky pšeničné slámy, které byly termicky a termicko-expanzně zpracovány při teplotě 185 °C a době výdrže 40 min, byly provedeny testy výtěžnosti biometanu a to dle metodiky uvedené v kapitole 2. Termickou předúpravou slámy byla zvýšena výtěžnost metanu o 33 %, v případě termicko-expanzně předupravené vsádky bylo pozorováno zvýšení výtěžnosti metanu o 34 %. Z uvedených hodnot specifických výtěžností metanu a zvýšení produkce bioplynu vůči neupravenému stavu je tedy jasné, že vliv dekomprese vsádky je z hlediska výtěžnosti bioplynu zanedbatelný.

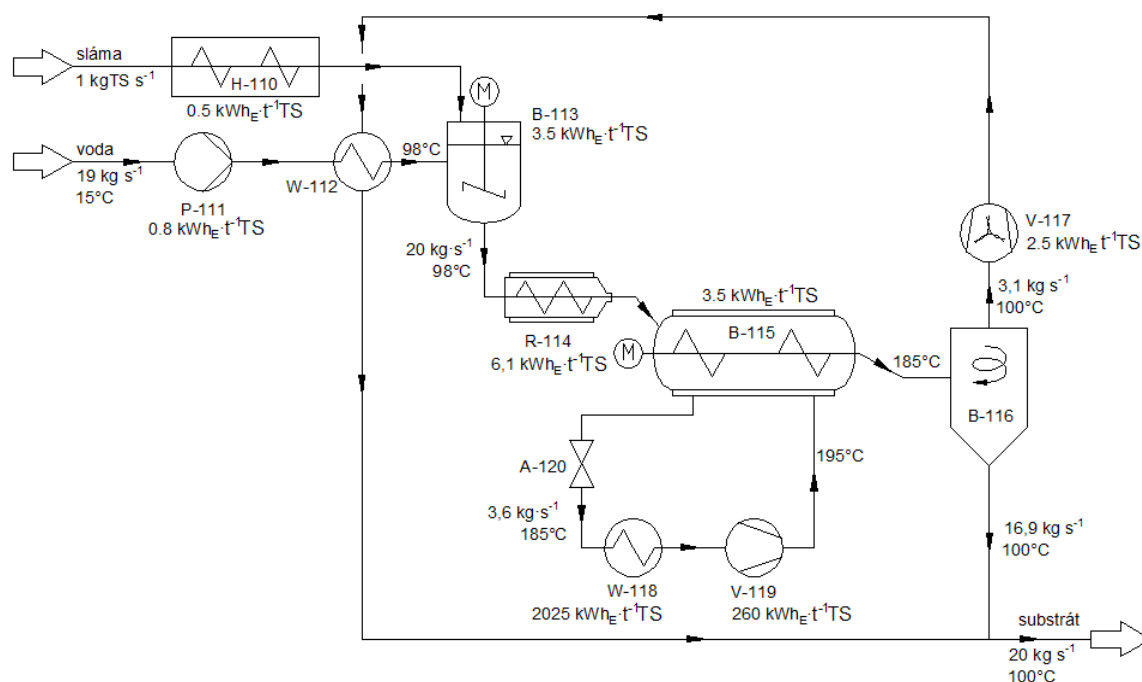
Na základě dosažených experimentálních výsledků bylo konstatováno (Krátký, 2015), že účinnost termicko-expanzní předúpravy materiálů s lignocelulózovým základem je totožná s účinností termického zpracování. Kvůli vysokým teplotám zpracování v kombinaci s dlouhou dobou výdrže docházelo k rozpouštění polysacharidických buněčných stěn, oslabení jejich pevnosti a k vyplavení obsahu buňky do kapalné fáze hydrolyzátu. Samotná dekomprese vsádky pak způsobila pouze rozvláknění termicky narušené a pevnostně oslabené lignocelulózové matrice, vyšší konverzi suroviny do kapaliny, lepší čerpatelnost a míchatelnost substrátu. Tyto vlastnosti zaručí snížení energetické náročnosti míchání reaktorů a dosažení homogenity koncentračního a teplotního pole.

Nutno však připomenout, že během termicko-expanzního zpracování dochází ke ztrátám v kapalině rozpuštěných těkavých organických látek, které během dekomprese přecházejí do plynného stavu. Z tohoto důvodu je proto velmi žádoucí využít tento kondenzát buď pro následné rozředění hydrolyzátu, nebo pro jiné vhodné technologické zpracování. Do technologie biochemického zpracování surovin mohou také vstupovat suroviny typu dřevo, kosti, tj. suroviny, které jsou špatně „rozvařitelné“. A proto v případě zpracování těchto špatně hydrotermicky rozložitelných surovin je velmi výhodné využít mechanismus expanze, který zaručí jejich rozvláknění a narušení struktury. Do budoucna je proto nutné hledat možnosti využití technologie termicko-expanzní předúpravy na takové materiály, které jsou odolné vůči samotnému termickému rozkladu, nebo optimalizovat procesní podmínky pro její využití při zpracování vláknitých materiálů, tj. např. při nižších teplotách zpracování a krátkých dobách výdrže, což by zaručilo i nižší energetické nároky na samotné zpracování.

S využitím experimentálních dat a provozních zkušeností bylo navrženo proudové technologické schéma termicko-expanzní předúpravy, viz obrázek 6, pro které byla provedena látková a energetická bilance předpokládající teplotu zpracování 185 °C a dobu výdrže 40 min (Krátký a Jirout, 2015a). V rámci bilance bylo uvažováno jednotkové množství vstupujícího substrátu, tj. pšeničné slámy o jednotkovém hmotnostním průtoku sušiny 1 kg s⁻¹. Sláma je při vstupu do technologie přímo dávkována dopravníkem **H-110** do míchaného zásobníku **B-113**, kde dochází k jejímu promíchání s procesní vodou a k přípravě vsádky o hmotnostní koncentraci slámy 5 % TS. Procesní voda je však před vlastním využitím ohřáta ve výměníku tepla **W-112** na teplotu 98 °C, protože díky jejímu přehřátí dochází k účinné hydrataci stébel a zabrání se tak jejich plování na hladině vsádky v zásobnících a hydrolyzéro. Takto připravená vsádka je z míchaného zásobníku **B-113** vedena přes extrudér s plnicí hlavou **R-114** do tlakového prostoru v hydrolyzéro **B-115**, kde je zpracována při požadované teplotě zpracování po danou dobu výdrže. Po jejím uplynutí dochází k prudké dekompresi vsádky do expanzní nádoby **B-116**, přičemž dochází ke vzniku brýdových par a hydrolyzátu kapalina–tuhý zbytek. Technologická voda je ohřívána ve výměníku tepla **W-112** kondenzací brýdových par, které vznikají při dekompresi vsádky do expandéru **B-116**. K dohřátí vsádky na požadovanou teplotu zpracování je zapotřebí externího zdroje tepla. Potřebné teplo pro dosažení teploty je proto získáváno ve výparníku **W-118**, ve kterém dochází k odpařování teplotosného média. V dalším kroku je teplotní hladina syté páry zvýšena stlačením v kompresoru **V-119**.

Na základě tohoto modelového výpočtu pro reálný průmyslový provoz vyplývá, že z hlediska energetické bilance je technologie termicko-expanzní předúpravy nesoběstačný proces. Tento proces musí být dotován teplem, získávaným přeměnou elektrické energie na teplo. V modelovém výpočtu bylo

stanoveno, že pro dané procesní podmínky musí být technologie dotována elektrickou energií o hodnotě $2285 \text{ kWh t}^{-1}\text{TS}$ (výparník s kompresorem). Tím tedy zákonitě dochází ke zvýšení spotřeby elektrické energie celé technologie kvůli nutnosti instalace výparníku s kompresí brýdových par. Nicméně tímto topným systémem je možné zajistit dostatek tepla pro dosažení jakýchkoliv teplot zpracování a zároveň i pokrýt jakékoliv výkyvy z hlediska produkce brýdových par nebo spalin. Energetickou bilanci procesu je ovšem možné podstatně zlepšit regenerací tepla výstupního proudu hydrolyzátu v komplexních technologiích.



Obrázek 6: Technologie termicko-expanzní předúpravy (Krátký a Jirout, 2015a)

H-110 dopravník, P-111 čerpadlo, W-112 výměník tepla, B-113 míchaný zásobník, R-114 extrudér, B-115 hydrolyzátor, B-116 expandér, V-117 ventilátor, W-118 výparník, V-119 kompresor, A-120 expanzní ventil

5 Závěr

Předúprava patří mezi klíčové kroky při zpracování odpadních materiálů termochemickými a biochemickými metodami. V příspěvku byly diskutovány principy, výhody a nevýhody jednotlivých fyzikálních, fyzikálně-chemických, chemických a biologických metod předúprav ve vztahu k jejich průmyslovému využití. Mechanická dezintegrace zpravidla představuje první krok před jakýmkoliv zpracováním odpadních materiálů. Jedná se však o jednu z energeticky nejnáročnějších operací prvotního zpracování. V současné době neexistuje energeticky nenáročná dezintegrační jednotka, která by byla schopna v kontinuálním režimu rozmělnit vlhké vláknité odpady, a proto byl představen unikátní koncept energeticky nenáročného drtiče využitelného k dezintegraci právě těchto druhů materiálů. Zároveň byl představen i nový trend v oblasti hydrotermického zpracování suroviny, tzv. termicko-expanzní předúprava. Technologie termicko-expanzní předúpravy má velký potenciál stát prvotním krokem při zpracování odpadů v biorafineriích. Zpracování suroviny touto metodou zajistí hygienizaci vsádky, vysokou konverzi organických látek do kapaliny, rozvláknění lignocelulózové matrice a tím i možnost zpracování širokého spektra obtížně rozložitelných materiálů. Separovaná celulózová vlákna a jiné cenné chemické látky mohou být využity při výrobě ekoinovativních materiálů a zbytek lze využít k biochemické konverzi na biopalivo. Díky vyšší výkupní ceně těchto ušlechtilých produktů a komplexnímu zpracování suroviny se proto předpokládá její implementace do konceptu biorafinerie.

Poděkování

Tato práce byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ČVUT č. SGS16/149.

Seznam symbolů

AFEX	technologie předúpravy suroviny expanzí čpavku	[-]
CHSK	chemická spotřeba kyslíku	[g l ⁻¹]
NLzž	organický podíl nerozpuštěných látek	[g l ⁻¹]
p	tlak	[Pa]
p_A	atmosférický tlak	[Pa]
pH	kyselost nebo zásaditost kapaliny	[-]
p_P	tlak par při teplotě zpracování	[Pa]
t	čas	[s]
T	teplota vsádky	[°C]
T_0	počáteční teplota vsádky	[°C]
T_P	teplota zpracování vsádky	[°C]
t_R	doba výdrže	[s]
TS	celková sušina	[-]
Y_{BP}	průměrná výtěžnost bioplynu	[Nm ³ t ⁻¹ TS]
Y_{CH_4}	průměrná výtěžnost metanu	[Nm ³ t ⁻¹ TS]

Seznam literatury

- AIVOTEC a 3V TECH. *Macerační mlýn*. Vynálezce: F. Slabý, J. Nalezenec, L. Krátký, J. Maroušek. Příhl. 24. 7. 2013. MPT: B 02 C 4/12, Čís. Užitého vzoru: 26080. 20. 11. 2013. Úřad průmyslového vlastnictví.
- ANDRITZ, INC. High defibrization pretreatment process for mechanical refining Vynálezce: M. J. Sabourin. Příhl. 19. 11. 2007. MPT: D21B 1/12, Čís. patentu US 2008 0066877 A, 20. 3. 2008. Databáze patentů ESPACENET.
- BIOM. *Biomasa jako zdroj energie*. 2015, Dostupné z: http://biom.cz/upload/6e01d6d4c4835ec93cda508772f3bf6e/biomasa_jako_zdroj_energie.pdf
- DATTA, R. Energy requirements for lignocellulose pretreatment processes. *Process Biochemistry*. 1981, roč. 42/16, s. 16 – 19, ISSN 1359-5113.
- HENDRIKS, A. T. W. M. a G. ZEEMAN. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*. 2009, roč. 100, č. 1, s. 10 – 18. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.05.027.
- HUGHES, S.R., W.R. GIBBONS, B.R. MOSER a J.O. RICH. Sustainable multipurpose bi-refineries for third generation biofuels and value-added co products. In Fang, Z. *Biofuels – Economy, Environment and Sustainability*. CC BY, 2013, pp. 245 – 267, ISBN 978-953-51-0950-1.
- KRÁTKÝ, L. a T. JIROUT. *Moderní trendy předúprav biomasy pro intenzifikaci výroby bio-paliv druhé generace*. 1. vyd. Praha: Česká technika – nakladatelství ČVUT, ČVUT v Praze, 2015a. 190 s. ISBN 978-80-01-05720-9.
- KRÁTKÝ, L. and T. JIROUT. The effect of a rapid batch decompression after hydrothermal pretreatment of wheat straw on hydrolysate quality. *Chemical Papers*. 2015c, roč. 69, č. 12, s. 1563 – 1572. DOI:10.1515/chempap-2015-0188.
- KRÁTKÝ, L. and T. JIROUT. The effect of process parameters during the thermal-expansionary pretreatment of wheat straw on hydrolysate quality and biogas yield. *Renewable Energy*. 2015b, roč. 77, s. 250 – 258. DOI: 10.1016/j.renene.2014.12.026
- KRÁTKÝ, L. Technologie a zařízení pro intenzifikaci termo- a biochemické konverze odpadů na ušlechtilé chemické látky a biopaliva. Praha: ČVUT, 2015. *Habilitační práce*. ČVUT v Praze, Fakulta strojní, Ústav procesní a zpracovatelské techniky.
- KURIAN, J.K., G.R. NAIR, A. HUSSAIN a G.S.V. RAGHAVAN. Feedstocks, logistics and pretreatment processes for sustainable lignocellulosic biorefineries: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013, roč. 25, s. 205 – 219. DOI: 10.1016/j.rser.2013.04.019

- NAIK, S.N., V.V. GOUD, P.K. ROUT a A.K. DALAI. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, 14, s. 578 – 597. DOI: 10.1016/j.rser.2009.10.003.
- POHOŘELÝ, M., M. JEREMIÁŠ, P. KAMENÍKOVÁ, S. SKOBLIA, K. SVOBODA a M. PUNČOCHÁŘ. Zplyňování biomasy. *Chemické Listy*, 2012, roč. 106, s. 264 – 274. ISSN 0009-2770.
- SILVA, A., H. INOUE, T. ENDO, S. YANO and E.P.S. BON. Milling pretreatment of sugarcane bagasse and straw for enzymatic hydrolysis and ethanol fermentation. *Bioresource Technology*. 2010, roč. 101, č. 19, s. 7402 – 7409. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.05.008.
- SUN, Y. and J. CHENG. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*. 2002, roč. 83, č. 1, s. 1 – 11. DOI: 10.1016/S0960 524(01)00212-7.
- WYMAN, Ch. E. *Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals*. Singapore: Markono Print Media, 2013. ISBN 978-0-47097-202-1.
- ZÁMOSTNÝ, P. a L. KURC. Vliv podmínek a složení suroviny na pyrolýzu dřevní hmoty. *Chemické Listy*. 2011, roč. 105, s. 458 – 466, ISSN 0009-2770.

Modern trends of waste pretreatment for economically feasible bio-refineries

Lukáš KRÁTKÝ, Tomáš JIROUT

Czech Technical University in Prague, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Process Engineering, Technická 4, 166 07 Prague 6, Czech Republic, Lukas.Kratky@fs.cvut.cz

Summary

Paper introduces the concept of waste treatment in bio-refineries and summarizes the latest findings in the field of pretreatment technologies during thermochemical and biochemical processing of lignocellulosic waste. Pretreatment of raw materials is the key step to achieve maximum efficiency for waste transformation into bio-products. Various pretreatment methods are reviewed and compared in the term of their industrial usage. Novel trends in size reduction technologies and hydrothermal treatment are discussed in detail.

Keywords: *bio-refinery, biomass, pretreatment*

Recycling of rejected refrigerators and capturing of ODS substances

Petr BURYAN¹, Pavel SCHUSTR²

¹ Institute of Chemical Technology, Technická 5, Prague 6, 166 28, Czech Republic, petr.buryan@vscht.cz,

² ATEKO, Resslova 13, Hradec Kralove 2, 501 01, Czech Republic, pavel.schustr@ateko.cz

Abstract

Paper describes the technology for Recycling of rejected fridges and low temperature capturing of the ODS (Ozone Depleting Substances). This technology corresponds to Czech and EU standards and is operating since the year 2005. Technology consists of two stages:

1st stage – dismantling of the fridges, capturing & elaborating of the working fluids (CFC, HCFC, Freons or hydrocarbons refrigerants and oil),

2nd stage – insulation box destroying and capturing of the foaming agents (CFC, HCFC, Freons or hydrocarbons).

Low temperature ODS capturing process is described from the points of technology, emission limits and explosion safety. Captured ODS of the recycled fridges and application of the recycled materials are discussed.

Keywords: recycling, refrigerators, ODS substances, capturing, freons

1. Introduction

Ozone Depleting Substances are step by step replaced by the substances environmentally more acceptable. Rejected refrigerators contain a big amount of the ODS which has to be captured and elaborated in the sense of existing legislative standards by corresponding technology.

2. Existing national standards

Recovery and destruction of used controlled substances are mandatory in all Member States of the European Union through the Regulation (EC) No 1005/2009 of the European Parliament and of the Council on substances that deplete the ozone layer and its Article 22: "Controlled substances contained in the refrigeration, air-conditioning and heat pump equipment containing solvents or fire protection systems and fire extinguishers shall, during the maintenance or servicing of equipment or before the dismantling or disposal of equipment, be recovered for destruction, recycling or reclamation". Approved technologies to be used for destroying of controlled substances and products containing them are listed in the annex to the Regulation. Any enactment does not specify the process of controlled substances recovery.

According to the Article 22, paragraph 5, all the Member States are required to adopt measures to promote the recovery, recycling, reclamation and destruction of controlled substances and to define minimum qualification requirements for the personnel involved.

On the international level International standard ISO 11650 Performance of refrigerant recovery and/or recycling equipment [1] exist and can be implemented in national legislation and standards of the Member States (e.g. Italy and its Presidential Decree from 15 February 2006, No. 147 – Manners of control and recover of controlled substances leakages from refrigerant equipment, air conditioning and

heat-pumps) [2]. The [1] specifies the test apparatus, test gas mixtures, sampling procedures and analytical techniques used to determine the performance of refrigerant recovery and/or recycling equipment.

Treatment of ODS and F-gases in the Czech Republic are established by two fundamental legislative prescripts [3,4]:

1. Act No. 86/2002 Coll., Air Protection Act, Section III: specifies conditions of legal persons and its personnel certification according to the Regulation (EC) No 842/2006, obligate persons to report controlled substances.

2. Decree No. 279/2009 Coll. on the prevention of emissions of controlled substances and fluorinated greenhouse gases specifies mandatory procedures for the recovery of controlled substances and fluorinated greenhouse gases from the collected refrigerant devices which are similar to the RAL German standards. Decree sets the conditions for treatment of refrigerant devices in 2 levels (stages) technology:

- Level I: suction of operating substances (F-gases and oils) from cooling circuit,
- Level II: releasing and capturing of foaming agents from heat-insulating foam material using appropriate technical equipment.

In the 1st level all operating substances have to be sucked without losses and the separated oil must contain less than 0.1 % (by weight) of ODS substances at the end.

In the 2nd level heat insulation boxes contain usually outer steel sheets cover, inner polystyrene (PS) box and insulation foam situated between inner/outer casings. Heat-insulating foam (PUR) containing controlled substances foaming are separated from the appliance casing by grinding, which is performed at under-pressure conditions in a closed manufacturing facility. Controlled substances are caught in separation processes (e.g. freezing or adsorption).

Grinding destroys the casing and the insulation PUR foam. Pores of the matrix of heat-insulating foam material, containing controlled substances (or similar gases), and casing material must be degassed as well.

- the residual contents of ODS (or F-gases) in destroyed heat-insulating foam must be less than 0,2 % by weight.
- the residual contents of ODS captured in oil must be less than 0,1 % by weight.
- the air exhausted from the technology must be cleaned by ODS capturing process. A mass flow rate of ODS must be less than 5 grams per hour and it must be checked by analytical continuous measurement.

All the material and ODS received by both stages of recycling technology must be classified for next use or disposal.

10 years ago, RAL Quality Assurance and Test Specifications for the Demanufacture of Refrigeration Equipment Containing CFCs was issued by German Institute for Quality Assurance and Certification [5].

RAL is based on ODS captured amounts specification corresponding to the various types of rejected fridges. These captured amounts were described in 2003 by RAL:

1st stage: CFC extraction facilities shall achieve a minimum recovery level of 115 g of the CFC R12 per appliance, residual content of CFC R12 in the refrigerator oil shall be less than 0,1 % w/w.

2nd stage: PUR foam extraction facilities shall achieve a minimum recovery level of 283 g of the CFC R11 per appliance, residual content of CFC R11 in the grinded PUR foam shall be less than 0,2 % by weight. A mass flow rate of ODS in 2nd stage technology exhausted waste air have to be less than 5 g of R11 per hour at a maximum permissible concentration ODS 20 mg/m³. The residual quantity of polyurethane foam adhering to the metal or plastic material fractions after all processing steps have been carried out shall not exceed 0,5 % w/w.

CFC R11 recovered from both steps shall be shown to have a purity of 99%.

Methodologies used in Hungary result from RAL standard, but there are no national standards.

Italian national standard and conditions of two stages technology specifies Regulation of the Ministry of the Environment and the Environment Protection from 2002 step of the technology (grinding process) of rejected appliances shall be less than [6,7]:

- 25g per hour of controlled ODS (CFC and HCFC),
- 5 mg/m³ for the R11 PUR foaming gas,
- 100 mg/m³ for pentane foaming gas.

Residual content of controlled ODS in the degassed PU foam (dust) shall not exceed 0,5% weight.

3. Captured and recycled ODS substances – system ISPRR

Czech Republic

In almost half of refrigeration equipment in 2004 (excluding home refrigeration and natural refrigerants) the refrigerant R 22 was used, what was in total approximately 1008 tonnes. The remaining equipment contained different kinds of F-gases.

According to the [3,4] since 2010 the information about management of ozone depleting substances are electronically collected through system ISPRR (Integrated System of Performance Reporting Requirements) as follows:

- ODS recovery
- ODS recovery at the end of the life cycle of the equipment
- ODS recycling
- ODS reclamation
- ODS destruction

In 2009 were reported to ISPRR these data (in kg):

- ODS recovery: All ODS – 20 240.1
- ODS recovery at the end of the life cycle of the equipment: All ODS – 33 793.4, R 22 – 1341.27, R 11 – 29 306, R 12 – 3 146.13
- ODS recycling: All ODS – 255.4, R 22 – 251.35
- ODS reclamation: All ODS – R 22 – 4132

In last five years (2006 – 2010) was the total amount of recovered CFCs and HCFCs by Czech company PRAKTIK system, s.r.o. over 110 000 kg.

The data of ODS destruction, which is effected by two facilities in the Czech Republic, are also reported directly by companies to the European Commission. In 2009 were destructed amounts as follows (in kg): R 11-15 299, R 12 – 4 384, R 22 – 1 365, BCM – 2 843, CTC – 205 820 [8].

European Union

According to the Art. 7 of the Montreal protocol data [10] on production, export, import and destruction of ODS are reported to the UNEP Ozone secretary every year. Data on destruction as reported for 2009 in metric tons: (R 11 – 380 536, R 12 – 366 335, R 22 – 209 050, CTC – 13 401 475).

In 2009 member countries reported 30 existing destruction facilities. Except two of them they dispose CFCs, 13 of them also halons and 23 of them also other matters, mainly HCFCs and HFCs. From 12 countries no facilities were reported. The main concentration of facilities is in Germany, United Kingdom, Hungary, Denmark and France. Two years later, at the beginning of 2011, another 9 destruction facilities were registered in the EU.

4. Demanufacturing technologies used in Czech Republic

There are two demanufacturing (recycling) technologies operating in Czech Republic. Both of two stages technologies in CZ are using low temperature capturing of ODS. They are operating with temperatures under $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ to be able to correspond to the whole technology emission limit 5 g/hour [9]. Technologies PRAKTIK is possible to see in the following picture 1, 2:



Picture 1: First stage of the technology



Picture 2: Second stage of the technology

5. Discussion

1st stage – problematic part of this stage of the technology is the quality of the inert gases released this stage, especially mass content of the ODS. Second problem is content of the ODS in separated oil. That is the reason why the technology PRAKTIK compress the capturing refrigerant from refrigeration circuit to the pressure 0,8 MPa and ODS is then condensed at temperature – 120 °C. Separated oil is heated at under-pressure 40 kPa to reduce the content of ODS to the level 0.1 % w/w.

2nd stage – problems of this stage are following:

- To fulfil the whole technology ODS emission limit 5 g/h (20 mg/m³) it is necessary to operate in low temperature condensing technology with temperature under -150 °C applying the liquid nitrogen.
- To keep the content of the ODS in PUR dust under 0.2 % (mass) it is necessary to mill the PUR foam into the dust.
- To prevent explosion of the PUR dust in mill it is necessary to control the content of the O₂ in mill atmosphere to be under 9 % (mass).

Nitrogen vapours released by the low temperature ODS capturing technology are used for the mill inertization. The measuring of the O₂ content is very complicated because of the atmosphere in mill contains instead of ODS also some amount of corrosive chlorine parts. The second problem of O₂ measuring is the response time of the O₂ measuring device. Technology control system has to be completed by process technology state prediction to be able to evaluate actual situation of the atmosphere in the mill.

6. Conclusions

After elaboration (recycling) of few millions of rejected fridges in described two Czech recycling technologies it is possible to say that most of captured ODS was destroyed. PUR dust was recycled only partially, rest is deposited in land fields. PS chips (from inner box material) the same as outer steel cover were fully recycled. Captured oil was used as fuel. Motor /compressor units were elaborated separately.

Recycling of the rejected fridges is also problem of economy. There are some expenses (collection of the rejected fridges, energy, ODS destruction, deposition of PUR,...) and profits (price of PS chips, steel,...).

Literature

1. International Standard ISO 11650, Performance of refrigerant recovery and/or recycling equipment 1999, Geneva, 16 p.
2. Presidential Decree from 15 February 2006, No 147, Manners of control and recover of controlled substances leakages from refrigerant equipment, air conditioning and heat-pumps.(Dpr 15 febbraio 2006, n. 147 (Gazzetta ufficiale 11 aprile 2006 n. 85), Regolamento concernente modalità per il controllo ed il recupero delle fughe di sostanze lesive della fascia di ozono stratosferico da apparecchiature di refrigerazione e di condizionamento d'aria e pompe di calore, di cui al regolamento (Ce) n. 2037/2000)
3. Act of the Government of the Czech Republic No 86/2002 Coll. from 14 February 2002, Air Protection Act.
4. Decree of the Czech Ministry of the Environment No 279/2009 Coll. from 18 August 2009, Prevention of controlled substances and fluorinated greenhouse gases emissions.
5. Quality Assurance and Test Specifications for the Demanufacture of Refrigeration Equipment Containing CFCs 2003. RAL Deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung e.V., Sankt Augustin, 22 p, (<http://www.ral-online.org>) (03.11.2014).

6. Regulation of the Ministry of the Environment and the Environment Protection from 20 September 2002 No 230. Implementation of Art. 5 of Act No 549 from 28 December 1993, measures for ozone layer protection. (Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio, Decreto 20 settembre 2002, (Gazzetta ufficiale 1° ottobre 2002 n. 230), Attuazione dell'articolo 5 della legge 28 dicembre 1993, n. 549, recante misure a tutela dell'ozono stratosferico.)
7. Petrák, J., Achrer, J. Ozone layer protection in the Czech Republic. 20 years after Montreal protocol signature. Ministry of the Environment, Inf. (2007), p. 69-74.
8. Data reporting form of the Czech Republic on ozone depleting substances, reporting period 2009.
9. Demanufacture of Refrigeration Equipment – ATEKO project of the technology PRAKTIK 2004.
10. 2009 European Union ODS data reporting under Article 7 – update (2011). Annex to the report of the European Union under Article 7 of the Montreal Protocol (2011).

Recyklace vyřazených ledniček a zachyt látek poškozujících ozonovou vrstvu

Petr BURYAN¹, Pavel SCHUSTR²

¹ Vysoká škola chemicko-technologická Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, petr.buryan@vscht.cz,

² ATEKO, a.s., Resslova 13, 501 01 Hradec Králové, pavel.schustr@ateko.cz

Souhrn

Článek popisuje technologii zaměřenou na recyklaci vyřazených chladicích a mrazicích zařízení o rozdílných chlazených objemech a nízkoteplotní zachycení látek poškozujících ozonovou vrstvu. Realizovaná čs. technologie respektuje všechna pravidla odpovídající normám EU a její konstrukce umožňuje neustále zdokonalování vzhledem k postupně zpřísnujícím se normám. Kontinuálně pracující technologie se skládá ze dvou fází:

1 stupeň – demontáž chladnic a chladicích zařízení, odsátí zachycení a zpracování pracovních kapalin (CFC, HCFC, freony nebo uhlovodíky, chladiva a oleje),

2 stupeň – izolační box, destrukce kovových, umělohmotných a polyuretanových izolačních vrstev, separace destrukcí vzniklých směsí, zachycení plyných pěnových komponent (CFC, HCFC, freony nebo uhlovodíky). Zvláštní pozornost je věnována zachytu destrukcí vzniklých plyných kyselých komponent z freonů.

V textu je popsána realizovaná nízkoteplotní technika zachycování látek poškozujících ozonovou vrstvu za dodržování přísných emisních limitů a pravidel vylučujících možnosti výbuchů spojených s manipulací velmi jemných částic vznikajících drcením recyklovaných polyuretanů.

Klíčová slova: recyklace, chladicí technika, zachyt chladiv, freony

3. ROČNÍK NÁRODNÍ KONFERENCE

PŘEDCHÁZENÍ VZNIKU ODPADŮ

24. - 25. ŘÍJNA 2016  PRAHA

POŘÁDÁ ČESKÉ EKOLOGICKÉ MANAŽERSKÉ CENTRUM / WWW.PREDCHAZENIODPADU.CZ / FORUM@CEMC.CZ

 Úvodní stránka  Mapa stránek  Tisk  RSS

Tretiruka  cz

Hledat:

TVIP 2014 ODPAD CHLP VODA OVZDUŠÍ EIA/SEA ISO 14001 **PRÁVO** **AUKCE** DISKUSE ENERGIE PRODUKTY HRA MY



Legislativní novinky:

- Účinnosti předpisů
- Přípímnkové řízení
- Zákony v procesu
- Provádění předpisů v procesu
- CTN pro management ŽP
- Legislativa EU
- Novinky - archiv

Vyhledej si právní předpis:

Číslo předpisu (např. 361/2003): Částka sbírky (např. 121/2003):

Název předpisu - zadejte část názvu předpisu:

Rychlá navigace:

- Zákony v procesu
- Provádění předpisů v procesu
- Plán legislativních prací vlády na rok 2013
- Plán přípravy vyhlášek ústředními orgány státní správy na rok 2013
- Předpisy - ČR
- Předpisy EU (EUR-LEX)
- Věstník EU

Přípímnkové řízení:

Název	Termín
Návrh zákona o integritě a transparentnosti velkoobchodního trhu s energií, více ZDE	28.11.2013
Návrh vyhlášky, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, více ZDE	27.11.2013
Návrh vyhlášky - zpětný odběr pneumatik a obsah roční zprávy, více ZDE	18.11.2013
Návrh zákona, kterým se mění zákon o podmínkách obchodování s povolenkami na emise skleníkových plynů, více ZDE	20.11.2013

Legislativní novinky: listopad 2013



více času na podstatné

