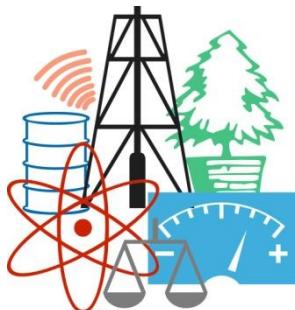


WASTE FORUM



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 2020

No. 2

Pages 61 – 116

Patron od the issue / Patron čísla

Týden výzkumu a inovací pro praxi a životní prostředí 2020
zahrnující
symposium ODPADOVÉ FÓRUM 2020 a konferenci APROCHEM 2020
11. – 13. 11. 2020, Hustopeče, www.tvip.cz

OBSAH / INDEX

Úvodní slovo šéfredaktora / Editorial	63
Pro autory / For authors	64
Stabilization and solidification of hazardous waste by using cementation	65
Stabilizace a solidifikace nebezpečných odpadů použitím cementace	
<i>Lucia ROZUMOVÁ</i>	
Verification of ecological safety of waste tires	73
Ověření ekologické nezávadnosti odpadních pneumatik	
<i>Klára KOBETIČOVÁ, Jan FOŘT, Martin BÖHM, Jana NÁBĚLKOVÁ, Robert ČERNÝ</i>	
Review of Possible Fillers and Additives for Geopolymer Materials	78
Přehled možných plnív a aditiv pro geopolymerní materiály	
<i>Martina NOVOTNÁ, Ivana PERNÁ, Tomáš HANZLÍČEK</i>	
Energy grass research in the Beskydy region in connection with non-food land use	90
Výzkum trav pro energetické účely v oblasti Beskyd v souvislosti s nepotravinářským využitím půdy	
<i>Jan FRYDRYCH, Lucie JEZERSKÁ, Jiří ZEGZULKA, Lenka BRADÁČOVÁ</i>	
Polybromované zpomalovače hoření v diferentních skupinách tonerových kazet v kontextu klimatických změn	99
Polybrominated flame retardants in different groups of toner cartridges	
<i>Pavel HRDLIČKA, Lucie SEVEROVÁ</i>	
Komerční prezentace/Commercial presentations	
Týden výzkumu a inovací pro praxi a životní prostředí TVIP 2020 v novém termínu	114

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

Vychází od roku 2008, od roku 2017 je indexován v databázi SCOPUS..

Ročník 2020, číslo 2

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

Adresa redakce: CEMC, ul. 28. pluku 524/25, 101 00 Praha 10, ČR, fax: (+420) 274 775 869

Šéfredaktor: Ing. Ondřej Procházka, CSc., tel.: (+420) 723 950 237, e-mail: prochazka@cemc.cz

Redakční rada: Ing. Vratislav Bednářík, CSc.; doc. Ing. Vladimír Čablík, Ph.D.; prof. Dr. Ing. Miroslav Černík, CSc.; prof. Ing. Tomáš Havlík, DrSc.; prof. Ing. František Hrdlička, CSc.; Ing. Slavomír Hredzák, CSc.; doc. Ing. Emília Hroncová, PhD.; prof. Ing. Dagmar Juchelková, Ph.D.; prof. Ing. František Kaštánek, CSc.; prof. Ing. Mečislav Kuraš, CSc.; prof. Mgr. Juraj Ladomerský, CSc.; prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.; prof. Norbert Miskolczi; prof. Ing. Lucie Obalová, Ph.D.; Ing. Miroslav Punčochář, CSc., DSc.; Ing. Klára Slezáková, PhD.; Ing. Lenka Svecová, Ph.D.; doc. Ing. Miroslav Škopán, CSc.; prof. Ing. Lubomír Šooš, PhD.; prof. dr. hab. inž. Barbara Tora.

Web-master: Ing. Vladimír Študent

Redakční uzávěrka: 8. 4. 2020. Vychází: 15. 6. 2020



Úvodní slovo šéfredaktora

Vážení čtenáři,

v poslední době začínají přicházet do redakce i články zahraničních autorů. (Jako starší generace nepovažuji Slovensko za cizinu, ostatně hned od začátku v některých číslech příspěvky slovenských autorů i převažují.) První dojem je radostný, že se WASTE FORUM i po autorské stránce stává mezinárodním časopisem. Nicméně když se člověk koukne, kde působí autoři zaslaných článků, dojem se trochu pokazí a výsledek recenzního řízení to zatím vždy potvrdíl.

Konkrétně k datu redakční uzávěrky tohoto čísla byla z došlých příspěvků celá polovina ze zahraničí, jenže nakonec v čísle není ani jeden. Dva z nich jsem na základě doporučení recenzentů musel odmítnout zcela a dva se možná po přepracování objeví v příštím čísle (pokud bude recenzent s úpravou spokojen).

Dále bych si zde dovolil apelovat na recenzenty, kteří mají naopak to štěstí, že recenzovaný článek se jim líbí a nemají k němu žádné připomínky: „Najděte v něm prosím alespoň nějaké překlepy, ať vím, že jste jej četli!“ Doporučení bez jakýchkoli připomínek totiž působí nevěrohodně.

Na závěr si dovoluji všechny čtenáře pozvat na [Týden výzkumu a inovací pro praxi a životní prostředí TVIP 2020](#), v rámci kterého se koná symposium Výsledky výzkumu a vývoje pro průmyslovou a komunální ekologii ODPADOVÉ FÓRUM 2020. Jak nejspíš víte, museli jsme jej v důsledku koronavirové pandemie v původním březnovém termínu zrušit a přesunuli jsme jej na 11. – 13. listopad 2020. Místo konání v Hustopečích v hotelu Amande se nemění a naprostá většina dříve vystaveného [programu](#) by měla být zachována (autoři příspěvků již potvrdili svou účast). Dokonce je možné, že bude program i ještě obohacen o pár nově přihlášených příspěvků. Více informací najdete jednak v podrobnějším textu na konci tohoto čísla, jednak a hlavně na stránkách www.tvip.cz.

Ondřej Procházka

Pro autory

WASTE FORUM je časopis určený pro publikování původních vědeckých prací souvisejících s průmyslovou a komunální ekologií. Tj. nejen z výzkumu v oblasti odpadů a recyklace, jak by mohl naznačovat název časopisu, ale i odpadních vod, emisí, sanací ekologických zátěží atd. Vychází pouze v elektronické podobě a čísla jsou zveřejňována na volně přístupných internetových stránkách www.WasteForum.cz.

Do redakce se příspěvky zasílají v kompletně zalomené podobě i se zabudovanými obrázky a tabulkami, tak zvané „**printer-ready**“. Pokyny k obsahovému členění a grafické úpravě příspěvků spolu s přímo použitelnou **šablonou grafické úpravy** ve WORDu jsou uvedeny na www-stránkách časopisu v sekci **Pro autory**. Ve snaze dál 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. Preferována je angličtina a v tom případě je nezbytnou součástí článku na konci název, kontakty a abstrakt v českém či slovenském jazyce, přičemž rozsah souhrnu není shora nijak omezen.

Vydávání časopisu není nikým dotované. Proto, abyhom příjmově pokryli náklady spojené s vydáváním časopisu, vybíráme publikační poplatek ve výši 500 Kč za každou stránku (bez DPH). V případě nepublikování příspěvku v důsledku negativního výsledku recenzního řízení je tato částka poloviční.

Uzávěrka nejbližšího čísla časopisu WASTE FORUM je 8. července 2020, další pak 8. října.

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. 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. **More information [HERE](#)**.

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**.

Revenue to cover at least the costs associated with the issuance of the magazine, we select a publication fee **500 CZK per each new page of the paper**.

The deadline of the next issue is on July 8, 2020, more on October 8, 2020.

Stabilization and solidification of hazardous waste by using cementation

Lucia ROZUMOVÁ

*Centrum výzkumu Řež s.r.o., Hlavní 130, 250 68, Husinec – Řež, Czech Republic
e-mail: lucia.rozumova@cvrez.cz*

Abstract

Waste from chemical industry represents a big danger for people and the environment. Mainly because of its complicated composition and significant amount of heavy metals. Manipulation of industrial waste has to fully fulfil one basic aim, which is the safety of all liquidation processes. The most common way of disposing of chemical waste in the Czech Republic is to incinerate it.

The waste from incinerators, such as ash, slag, fly ash and active carbon, contains dangerous substances. Fly ash is a waste material generated during combustion. It is a heterogeneous material consisting of particles having various properties, both physical, chemical, mineralogical, morphological and technological. It is a suitable material for construction purposes, for their significant pozzolanic properties. Fly ashes are processed by bituminization, vitrification, and cementation.

Fly ash sample was subjected to process of stabilization by using cementation. For stabilization process of cementation was used cement, which was successfully used to stabilize of soils. Stabilization of fly ash was assessed applying three different amounts of cement admixture and four distinct solidification periods in order to decrease the amount of leachable harmful elements or compounds the waste. The assessment of the observed parameters was performed according to the EU standard 2003/33/EC for waste acceptable at landfills for hazardous waste.

The aim of stabilization of processes were to assess, whether it is a suitable method for treatment of fly ash from incinerators and hazardous waste if it will reduce their danger.

Keywords: *fly ash, cementation, stabilization of waste.*

Introduction

A growing number of human populations leads to increasing amount of waste. This fact leads to a reflection on the re-use, disposal or changing their chemical and physical properties in order to reduce the hazards and impact on the environment. Disposal site does not represent an environmentally friendly method of waste disposal because of possible pollution to the environment. Therefore, appropriate management is required in order to reduce its adverse impact on human population and ecosystems. Due to limited sites, cost, technology and strict environmental standards for landfilling, waste disposal has become a major concern in most industrial countries. Application of thermic methods represents one of the possible ways of waste disposal, with efficient way of hazardous waste disposal being its controlled incineration in oxidative environment^{1,2}.

Waste incineration has been widely adapted as an effective means to sanitize and reduce the volume of waste before landfilling. During the incineration process, their heat of combustion is utilized, and their volume is significantly reduced. However, also resulting flue gases must undergo purification: product of flue gases purification (fly ash) is collected from electrostatic precipitators or bag filters; another product of combustion is a solid incombustible material (bottom ash). Both materials are evaluated according to the relevant waste legislative, usually as hazardous materials because of their content of heavy metals and other substances that are known to be toxic¹⁻⁴.

Only recently, in 2003, bottom ash was included on the list of dangerous waste materials according to the Council of the European Union; while fly ash had been listed as a dangerous waste material (code 19.01.13)⁷. Such a waste is necessary to be stabilized as well as evaluated for its toxicity with all the necessary analysis being carried out in order to assess and minimize the leaching of its possibly environmentally harmful components when disposed^{5,6}.

Stabilization and solidification (S/S) of metals from fly ash by conventional methods is not only challenging and cost-demanding task, but it is also eco-unfriendly and often technically very difficult to implement. In view of these constraints, bioremediation of metals from fly ash is thought to be an alternate technology which is self-sustainable, eco-friendly and cost effective. The main used S/S technologies include the removal of the contaminated layers, in-situ solidification and stabilization of reduction in-situ by chemical conversion. The secondary usage of bottom or fly ash from waste has been suggested as for use as a construction material by cementation or vitrification, but a large portion of the ash is still disposed of in waste landfill sites⁷⁻¹¹.

Various technologies have been developed to make the waste non-toxic or to reduce the potential for the release of toxic compounds into the environment. S/S techniques serve as means of prevention and/or minimization of leaching of potentially harmful compounds or elements from the combustion product. Generally, it is the process of conversion of a toxic waste to a physically and chemically more stable form. Cement is the most adaptable binder currently available for the immobilization of heavy metals¹⁴. This is done by production of a solidification product that improves handling characteristics, decreases the surface area (decreasing the contaminant transport and reducing the mobility of the contaminant as well as its bonding into a non-toxic form). Solidification products also act as a barrier to the migration of ions¹²⁻¹⁹.

Solidification of the bottom ash by its mixing together with cement material also has proven to be an easy and relatively low-cost way of reduction of its toxicity¹⁸. Recently, the addition of chemical reagents into cement mortar mixed with ash has been considered a viable alternative¹⁹.

Cementation was employed to stabilize wastes. This technology is recognized as one of the solutions to fix contaminants. Fixation of heavy metals of hazardous waste by cementation solidification/stabilization has been a subject of study.

Experimental part

Materials and methods

Fly ash

The sample of fly ash was taken from a hazardous waste incinerator. Fly ash is dangerous waste originated from incinerating chemical waste. The sample was homogenous, and grains were fine dust particles of grey color. This particular material originated through the medical waste combustion. According to EU standard 2000/532/EC, list of hazardous waste, this waste belongs to the category of waste from incineration or pyrolysis of waste; in the European Waste List, it is listed as 19 01 13 – fly ash containing hazardous substances²².

Cement

For the stabilization was used cement GEOROC DOROSOL C50 from Czech company, Holcim a.s. This cement has been successfully used for the stabilization of contaminated soils. The cement is made from hydraulic components, Portland cement and quick lime (50%).

Analytical methods

The chemical composition of the solid sample was determined by X-ray fluorescence spectroscopy (energy disperse spectrometer SPECTRO X-LAB), the morphology and shape of waste particles were studied by electron microscopy (PHILIPS XL-30 raster electron microscope with RTG spectrometer EDAX). The phase compositions were determined by X-ray diffraction analysis (ID3003/URD-6 diffraction unit). The concentrations of metals were determined by GF-AAS (UNICAM 989), by FA-AAS (UNICAM 969) and by AES-ICP (Spectro Ciros Vision). The proportion of mercury was determined using an AAS (AMA 254). The concentrations of selected anions in the leachate was determined by ionic chromatography (WATERS 431). Loss of Ignition was determined according to ČSN EN 15935.

Cementation

Samples were mixed with cement with an amount of cement in the final product being 10%, 20% and 30% of the total mass of dry products (cement + fly ash). Water was then added to the mixture to create a sludgy compound (50 g of the mixture with 25 ml of water). Afterwards, the mixture was stirred for 10 minutes and placed to plastic forms to solidify. The solidification period was set to 1 day, 4 days, 7 days and 28 days at laboratory temperature²⁴. After individual time intervals of solidification, the determination of humidity (at 105 °C) was verified for each sample, according to which the amount of water for the preparation of aqueous extracts was determined. The resulting humidity value of all stabilized samples was already around 1% after 24 hours of solidification time, and therefore it was not determined for further time intervals.

Preparation of Leachate

The water extracted from the samples studied prior to and after process of stabilization was prepared in accordance with European Committee for Standardization (2002) characterizing wastes^{21,22}.

From the fly ash and stabilization products, the water leachate was prepared according to EN 12457-4^{21,22} in two parallels. Fly ash sample was sieved by sieving machine to remove major inhomogeneities. For further experiments, the fraction with the largest proportion (≤ 1 mm) was selected.

Solid and liquid phase ratio was 1:10, demineralized water was used. After 24 hours of shaking using flap shaker, the solid phase was separated by vacuum filtration by a membrane filter with 0.45 µm pore size²¹⁻²³. Parameters of the water leachate were set according to EU standard 2003/33/EC for waste acceptable at landfills of hazardous waste²⁰ which sets the Criteria for waste acceptable at landfills of hazardous waste.

Results and discussion

Characterization of fly ash before stabilization

The chemical composition of the original fly ash sample and cement is shown in Table 1. The fly ash contained typical elements such as Si, Ca, S, Na etc. but there were toxic elements present as well, for example As, Cd, Cr, Hg, and Pb.

Determined parameters of the water leachate according to 2003/33/EC standard for waste acceptable at landfills for hazardous waste are shown in Table 2. After the comparison of the chemical characterization of the water leachate samples (concentration limits according to 2003/33/EC standard), concentrations of Cd and Zn exceeded the limit value in the fly ash sample.

The results of phase analysis are shown in Table 3, where the amorphous phase is the predominant phase in the samples.

Scanning electron microscopy (SEM) images are presented in Figure 1. The particles of fly ash consisted of particles of various sizes and shapes.

Table 1: Content of observed parameters in the solid phase

Components	Unit	Fly ash	Cement	Components	Unit	Fly ash	Cement
Na ₂ O	[%]	14.8	< 6	As	[mg.kg ⁻¹]	40	0.20
MgO	[%]	2.30	0.8	Ba	[mg.kg ⁻¹]	1890	3.29
Al ₂ O ₃	[%]	4.10	4.1	Cd	[mg.kg ⁻¹]	1300	1.54
SiO ₂	[%]	19.1	< 9	Cr	[mg.kg ⁻¹]	2020	0
P ₂ O ₅	[%]	0.94	< 0.07	Cu	[mg.kg ⁻¹]	7500	1.12
SO ₃	[%]	9.40	3.9	Hg	[mg.kg ⁻¹]	330	0.05
Cl	[%]	7.30	11.0	Mo	[mg.kg ⁻¹]	561	0.13
K ₂ O	[%]	2.84	11.9	Ni	[mg.kg ⁻¹]	990	0.43
CaO	[%]	8.00	39.4	Pb	[mg.kg ⁻¹]	4000	2.90
TiO ₂	[%]	1.89	0.45	Sb	[mg.kg ⁻¹]	588	0.09
MnO	[%]	0.11	0.023	Se	[mg.kg ⁻¹]	8.8	0.87
Fe ₂ O ₃	[%]	3.79	14.0	Zn	[mg.kg ⁻¹]	10400	1.90
LOI [†]	[%]	20.2	14.0	V	[mg.kg ⁻¹]	<50	0.94

[†]LOI - Loss on Ignition

Table 2: Content of observed parameters in the water leachate

Components	Unit	Water extract from fly ash	Leaching limit
As	[mg.kg ⁻¹]	<0.10	25
Ba	[mg.kg ⁻¹]	7.90	300
Cd	[mg.kg ⁻¹]	280	5
Cr	[mg.kg ⁻¹]	12.2	70
Cu	[mg.kg ⁻¹]	77.3	100
Hg	[mg.kg ⁻¹]	0.02	2
Mo	[mg.kg ⁻¹]	28.6	30
Ni	[mg.kg ⁻¹]	9.60	40
Pb	[mg.kg ⁻¹]	1.30	50
Sb	[mg.kg ⁻¹]	0.83	5
Se	[mg.kg ⁻¹]	0.16	7
Zn	[mg.kg ⁻¹]	950	200

Table 3: Mineralogical composition of waste studied

Phase	Formula	Fly ash [%]
amorphous	---	75
calcite magnesium	(Ca, Mg)CO ₃	3
C ₃ A cubic	---	6
hematite	Fe ₂ O ₃	7
plagioclase	NaAlSi ₃ O ₈ –CaAl ₂ Si ₂ O ₈	3
quartz	SiO ₂	3
sanidine	(K, Na)(Si, Al) ₄ O ₈	3

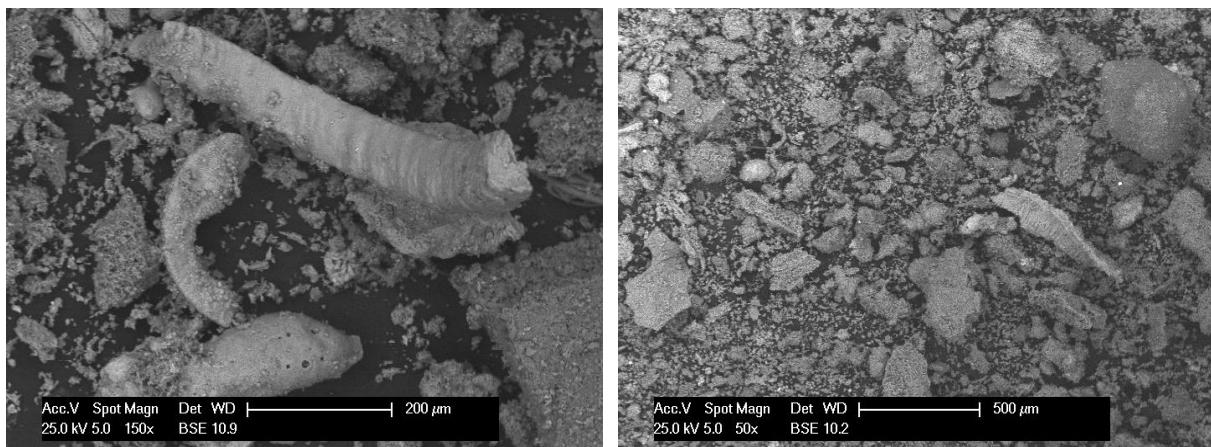


Figure 1: SEM images of fly ash particles

Efficiency of the cementation process

The effect of cement addition was evaluated by leaching test. The concentrations of Cd and Zn in leachate are presented in Figure 2 and 3, respectively, where the dependencies of the metal leaching on the solidification period are shown. These figures indicate that – according to the determined solidification period for Cd and Zn – the solidification period of 28 days is inappropriate in the case of 10% addition of cement, because it is above the limit value of leaching limit.

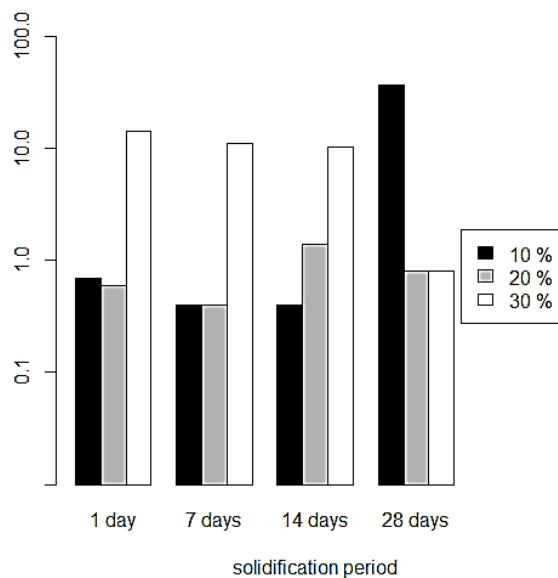


Figure 2: Cd content in leachate [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] prepared from cementation product with 10%, 20%, 30% of added cement depending on solidification period. Data are logarithmically transformed

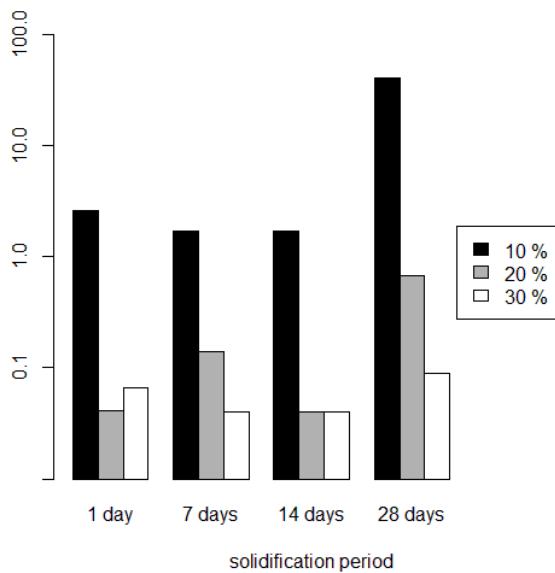


Figure 3: Zn content in leachate [mg.kg⁻¹] prepared from cementation product with 10%, 20%, 30% of added cement depending on solidification period. Data are logarithmically transformed

When the cement amount in the mixture was 10% and the solidification period 28 days, rapid increase of Cd in leachate was observed (40.4 mg.kg^{-1}) which is significantly over the limit of 5 mg.kg^{-1} . When the cement amount was 20% and 30%, distinct decrease (under the limit value) was observed in all the solidification periods.

Similarly, when 10% of cement was applied and solidified for 28 days, increase of leached Zn was observed (37.4 mg.kg^{-1}). When the cement amount was 20%, no significant change in all the solidification periods was observed, thus are all appropriate for this cement amount. 30% cement addition leads to rapid decrease of the leached metal with prolonged solidification period.

Conclusion

The aim of the study was to verify the efficiency of the stabilization process and to evaluate the possibilities of fly ash stabilization by cementation when the fly ash originates from incineration of medical waste.

According to analyses of the water leachate, the sample under study falls into the category of hazardous waste because it exceeds concentration limits of Cd and Zn listed in the 2003/33/EC standard for waste acceptable at landfills for hazardous waste. Efficiency of stabilization by added cement in 10%, 20% and 30% was evaluated by analysis of the stabilized product water leachate after 1, 4, 7 and 28 days of solidification.

Results demonstrate that 10% of cement addition is sufficient only for Cd and Zn immobilization in the short period (up to 14 days). When 20% and 30% of cement was added, the immobilization of both Cd and Zn was successful.

For the immobilization of Cd and Zn, the solidification period of 28 days was satisfactory at both 20 and 30%. However, for the immobilization of metals, the amount of cement (20%, 30%) and the solidification period (1 – 28 days) is very important.

A comparison of the stabilization efficiency after 1, 4, 7 and 28 days showed that there is a gradual decrease in the concentrations of the individual monitored indicators, while sufficient insulation occurred already after 1 day of solidification.

Waste processed in this way fitted the Criteria for waste management for waste acceptable at landfills for hazardous waste (2003/33/EC) in the observed parameters; the selected process is therefore suitable for this type of waste originated from incinerating chemical waste.

Acknowledgement

The presented work was financially supported by the Ministry of Education, Youth and Sport Czech Republic - project LQ1603 Research for SUSEN. This work has been realized within the SUSEN Project (established in the framework of the European Regional Development Fund (ERDF) in project CZ.1.05/2.1.00/03.0108.

References

1. Rozumova L.: Adv. Sci. Focus 1, 1 (2013).
2. Drobikova, K.: Chem. Pap. 69, 1193 (2015).
3. Saikia, N.: Constr. Build. Mat. 96, 76 (2015).
4. Youcai, Z.: J. Hazard. Mater. 95, 47 (2002).
5. Woolley G.R.: Waste Manage. 21, 211 (2001).
6. Akyildiz, A.: Construct. Building Mater. 138, 326 (2017).
7. Ferreira C.: J. Hazard. Mater. 96, 201 (2003).
8. Yao J.: Fuel 89, 616 (2010).
9. Belevi H.: Environ. Sci. Technol. 34, 2501 (2000).
10. Anastasiadou, K.: J. Hazard. Mater. 207, 165 (2012).
11. Agamuthu, P., Mal. J. Sci. 28, 241 (2009).
12. Chen Q.Y.: Waste Manage. 29, 390 (2009).
13. Al-Futaisi A.: J. Hazard. Mater. 141, 557 (2007).
14. Zhou Q.: J. Hazard. Mater. 136, 120 (2006).
15. Park J.S.: Waste Manage. 27, 1207 (2007).
16. Hekal E. E.: Construct. Building Mater. 25, 109 (2011).
17. Sabbas T.: Waste Manage. 23, 61 (2003).
18. Filipponi P.: Waste Manage. 23, 145 (2003).
19. Lim T.T.: Waste Manage. 26, 1294 (2006).
20. COUNCIL DECISION 2000/532/EC establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant, (2003).
21. European Committee for Standardization (2002). European Standard: Characterisation of waste – Leaching – Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. EN 12457-4. Brussels, Belgium.
22. Czech Office for Standards, Metrology and Testing (2003). Česká technická norma: Charakterizace odpadů–Vyluhování–Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti. CSN EN 12457-4. Prague, Czech Republic. (in Czech).
23. Rozumová L: Termické zpracování odpadů ve spalovně Fecupral, s.r.o. Master thesis, VŠB-Technical University of Ostrava, Ostrava, Czech Republic (2010).
24. Kubečka J.: Stabilizace odpadů ze spaloven nebezpečných odpadů. Master thesis, VŠB-Technical University of Ostrava, Ostrava, Czech Republic (2012).

Stabilizace a solidifikace nebezpečných odpadů použitím cementace

Lucia ROZUMOVÁ

Centrum výzkumu Řež, s.r.o., Hlavní 130, 250 68, Husinec – Řež, Česká republika

e-mail: lucia.rozumova@cvrez.cz

Souhrn

Odpad z chemického průmyslu představuje velké nebezpečí pro lidi a životní prostředí. Hlavní důvod představuje jeho složení, a tedy hlavně vysoké koncentrace těžkých kovů. Manipulace s průmyslovým odpadem musí plnit jeden základní cíl, kterým je bezpečnost všech likvidačních procesů. Nejběžnějším způsobem zneškodňování chemického odpadu v České republice je spalování.

Odpady ze spaloven, jako jsou popely, strusky, popílky a aktivní uhlí, obsahují nebezpečné látky a dle toho je pak nutné s nimi zacházet a nakládat. Popílek je odpadní materiál vznikající při spalování. Je to heterogenní materiál sestávající z částic majících různé vlastnosti, jak fyzikální, chemické, mineralogické, morfologické, tak technologické. Je to vhodný materiál pro stavební účely, pro své významné působení vlastnosti. Popílek se zpracovává bitumenací, vitrifikací a cementací.

V této práci byl vzorek popílku podroben procesu stabilizace využitím cementace. Pro stabilizační proces cementace byl použit cement, který byl úspěšně použit ke stabilizaci zemin. Stabilizace popílku byla hodnocena použitím tří různých množství cementové směsi a čtyř odlišných dob tuhnutí, aby se snížilo množství vyluhovatelných škodlivých prvků nebo sloučenin odpadu. Komplexní posouzení všech sledovaných parametrů bylo provedeno podle normy EU 2003/33 / ES pro odpady zařazující se na skládky nebezpečných odpadů.

Cílem stabilizace bylo posouzení, zda je cementace vhodný způsob zpracování popílků ze spaloven nebezpečného odpadu, pro pokles koncentrací těžkých kovů, a tedy snížit jejich nebezpečí.

Klíčová slova: popílek, cementace, stabilizace odpadu.

Verification of ecological safety of waste tires

Klára KOBETIČOVÁ^a, Jan FOŘT^a, Martin BÖHM^a, Jana NÁBĚLKOVÁ^b, Robert ČERNÝ^a

^a Department of Materials Engineering and Chemistry, Faculty of Civil Engineering, Czech Technical University in Prague, Czech Republic;
e-mail: Klara.Kobeticova@fsv.cvut.cz

^b Department of Sanitary and Ecological Engineering, Faculty of Civil Engineering, Czech Technical University in Prague, Czech Republic

Summary

Waste tires can be recycled and used as a supplementary material for the preparation of new building materials. Therefore, the ecotoxicity of waste tire debris was tested in this study. The debris was tested as a 10% leachate on aquatic organisms and as a 10% tire-reference matrix mix on soil organisms in accordance with Regulation No. 94/2016 Sb. HP 14 - Ecotoxicity. Based on the results of tests with freshwater daphnids and algae, the tested waste tire debris can be classified as a material with a Hazardous property HP 14.

Key words: ecotoxicity, wastes, tires

Introduction

Old, used tires become a waste and pose a problem to deal with. During their burning there is a leakage of toxic substances, their landfilling is also not a suitable and environmentally friendly way of solution. One possibility is their reuse in construction. In the form of pulp and granules of various sizes they are used for the production of pavements and sports grounds^{1,2}. However, in the treatment and recovery of any wastes, consideration should be given to their use and the suitability of their various applications for health and environmental reasons. Sooner or later, there will be a long-lasting release of waste particles into the environment, and gradually increasing them in the environment should not cause unwanted environmental burdens.

Methodologically, the ecological safety of tires can be verified using ecotoxicity tests. There are many guidelines under which these tests can be performed. More than one test has to be performed, otherwise the conclusion about ecotoxic effects on the environment may not be satisfactory. The so-called battery of ecotoxicity tests is used, which includes producers, consumers and destructors. Producers include plants that use sources of organic and inorganic nutrients released from the environment due to micro-organisms (destructors). Consumers subsequently feed on producers or other consumers and the natural cycle is thus closed.

In Czech legislation, ecotoxicity and waste concern Regulation No. 383/2001 Coll. on the conditions of depositing waste in landfills, as amended (Regulation No. 61/2010 Coll.)³ or Regulation No. 94/2016⁴ on the evaluation of hazardous properties of waste (the property HP 14). The first regulation does not interest us in this study. Regulation No. 94/2016 is related to European legislation (REACH legislation, as amended). The aim of this study was therefore to test a 10% leach or 10% mixture of tires on 5 ecotoxicological tests (Daphnia immobilization test, chronic duckweed test, acute algae test, seed growth and prolonged test with plants, earthworm reproduction test). The obtained ecotoxicological data were compared with the limit criteria of Regulation No. 94/2016 Coll.

Experimental part

Materials

Mix of waste tires from personal transports were used as tested material. The rubber parts of the tires were crushed to less than 10 mm particles and kept in a plastic sample container under laboratory conditions prior to testing. Agricultural land referred to as loamy sand LUFA 2.2 soil (Speyer Ltd., Germany) was used as the reference matrix. This soil has been used as a control soil in some ecotoxicological studies^{5,6}.



Figure 1: Tire particles (left picture) and control LUFA 2.2 soil (right picture).

Preparation of the extract

100 g of rubber particles were used to prepare 1 L of leachate. The prepared mixture was stirred for 24 hours on a head-to-heel shaker Reax 20/4. After 24 hours, the extract was filtered through paper filter (Whatman, grade 6) and used for the determination of chemical properties or for ecotoxicity tests.

Determination of leachate properties

Oxygen was measured on the oximeter Greisinger GOX 20 and pH values on the multimeter PC 70+ at the start and at the end of experiments. Agilent Technologies 5110 SVDV Inductively Plasma Optical Emission Spectrometer (ICP-OES) was used for chemical analysis of selected inorganic elements in tire leachate.

Ecotoxicological tests

Toxicity tests were performed according to relevant international or Czech methodologies. The conditions of the individual organism tests are given in Table 1.

Evaluation of results

Ecotoxicological data were expressed as inhibition of measured endpoint of 10% eluate or 10% solid mixture in comparison to control value according to the following equation:

$$I (\%) = ((C-N)/C) \times 100$$

where I ... inhibition, C ... measurable value for control medium, N ... measurable value for medium containing tire particles or for leachate.

Table 1: Overview of ecotoxicological tests.

Organism (species)	Duration (hours)	Medium	Endpoint	Guideline
algae <i>(D. subspicatus)</i>	72	eluate (10 %)	specific growth rate, biomass	7
duckweed <i>(L. minor)</i>	168	eluate (10 %)	specific growth rate biomass	8
crustacea <i>(D. magna)</i>	48	eluate (10 %)	immobilization, mortality	9
lettuce <i>(L. sativa)</i>	72	solid mixture (10 %)	root growth of seeds	10
earthworm <i>(E. foetida)</i>	1,440	solid mixture (10 %)	mortality, production of cocoons and juveniles	11

Results and discussion

The results of all ecotoxicological tests were analyzed in accordance with the legislation^{7,8,9,10,11} and they are valid because the validity criteria in the control groups were not exceeded. The resulting inhibition of the measured parameters compared to the control groups is shown in Table 2.

Table 2: Results of individual ecotoxicological tests expressed as inhibition (%).

Organism	Inhibition (%) ± SD	Comparison with criteria for toxicity
<i>E. foetida</i>	0 (mortality) and 18 (cocoons) and 100 (juveniles)	ecotoxicity
<i>L. sativa</i>	23 ± 16	partially meets criteria
<i>D. magna</i>	100 ± 0	ecotoxicity
<i>D. subspicatus</i>	44 ± 6 (specific growth rate) and 69 ± 16 (biomass)	ecotoxicity
<i>L. minor</i>	22 ± 1 (specific growth rate) and 28 ± 13 (biomass)	ecotoxicity

Table 3: Relevant criteria for selected ecotoxicological tests with tested tires from the point of view of the hazardous property „ecotoxicity – HP 14“.

Species	Duration (hours)	Criteria for exclusion of tested tires as a ecotoxicological waste of hazardous property (HP 14 property)
<i>D. magna</i>	48	The percentage of daphnia immobilization in the test must not exceed 20%
<i>D. subspicatus</i>	72	No inhibition or stimulation of algae growth of more than 20% in comparison with the control
<i>L. sativa</i>	120	No inhibition or stimulation of lettuce root growth greater than 30% in the test is demonstrated
<i>D. magna</i>	48	$EC_{50} \leq 10 \text{ ml/l}$
<i>D. subspicatus</i>	72	$IC_{50} \leq 10 \text{ ml/l}$

The most sensitive organism to the tested samples appeared to be the freshwater crustacean *Daphnia magna*, which has not survived the 24-hour exposure. The other aquatic sensitive organisms were *D. subspicatus* (growth rate: 44%, biomass: 69% inhibition), followed by duckweed *L. minor* (dry matter: 28%, number of leaves: 22% inhibition). The inhibition was negligible compared to control in the test with lettuce *L. sativa* (23%). All earthworms survived exposition to tire granulates, an inhibition of their reproduction was different: production of cocoons was negligible (18% inhibition) but any juveniles were not born in tire samples (100% inhibition).

In the present study, we tested only 10% leachate or 10% solid matrix with reference soil and decided to use the possibility of limit values how to assess ecotoxicity for purposes of Regulation No. 94/2016 Coll. We did not test several leachate or solid concentrations and for these reasons, we did not apply assessment based on LC/IC/EC₅₀ values (Table 3).

The calculated inhibition values are compared with the criteria for ecotoxicity assessment in Table 3. The comparison indicated that leachates of tires were toxic for *D. magna* and *D. subspicatus*. *L. minor* is not included in a battery of ecotoxicological tests for purposes of HP 14 property⁴ but this species belongs to very spread organisms in aquatic ecotoxicology as a representative of plants flowing on the surface of ponds and reservoirs. For this reason, we included this bioassay into our test battery. Earthworms are also not in the mentioned Regulation⁴ but they belong to the very important decomposers in soil environment. Results indicated that 10% mixture was not a problem for old earthworms but the reproduction was reduced. Earthworms produced cocoons but young earthworms were not born during the test period¹¹. However, there is a question if some juveniles will turn out of cocoon in far future (50% tire mixture caused total mortality of old earthworms during 28 days of exposure, unpublished results). Values for *L. sativa* were under limits and were not so essential for ecotoxicity assessment in this study. In a summary, results of daphnia and algae tests led to the decision of tire granulates meeting the requirements for the recognition of the ecotoxicity property (HP 14).

And what can be the reason for toxic properties of tested tire granulates? It is generally known that different organisms are of varying sensitivity and the overall toxicity is also influenced by properties of environment. We added needed nutrients into 10% leachate from tires according to the appropriate guidelines^{7,8,9,10}. Oxygen levels in the test with daphnia were in a norm and also pH values of eluates and solid materials were in the range from 6 to 7. Therefore, these parameters were not limiting factors for model organisms.

The most probable reason for ecotoxicity of studied mixture seems to be the presence of potential pollutants. Individual inorganic and organic substances interact with each other in the mixture, resulting in synergistic, antagonistic or additive effects leading to the overall toxicity of the mixture. Tires can contain various polycyclic aromatic hydrocarbons or metals. Polycyclic aromatic hydrocarbons belong to persistent organic pollutants but can be less or more volatile and metals are not degradable in the environment. Organic substances were not analyzed in the present study. The leachate was analyzed after filtration by ICP-OES method. The following inorganic elements were detected by ICP in decreasing order: Ca, Na, Zn, K, Cr, Mg, Ba, B, Si in tens or units of mg/l. The biogenic elements (C, O, N, P, H, S) were not determined by this analytical method. Many scientific papers analyzed ecotoxicity of individual heavy metals or their mixtures¹². However, tested eluate or 10% matrix in the present study must be evaluated as a complex environment. Two papers were published about ecotoxicity of tires before. Tested conditions of these results were different, but results from these studies correspond to our conclusions that aquatic algae and crustacean are very sensitive organisms to such materials^{1,2}.

Conclusions

10% leachate prepared from tire granulates and 10% mixture of tire granulates with reference LUFA soil were tested on five ecotoxicological bioassays. Results from the tests with daphnids (*D. magna*) and algae (*D. subspicatus*) exceeded the permitted criteria for ecotoxicity. The tested waste tires in the present study can thus be classified as a waste material with a hazardous property HP 14 – ecotoxicity.

Acknowledgements

This research has been supported by the Ministry of Industry and Trade of the Czech Republic under project No. FV 40054.

References

1. Krüger O., Kalbe U., Richter E., Egeler P., Römbke J., Berger W.: Environ. Pollut. 175, 69 (2013).
2. Khan F. R., Halle L. L., Palmquist A.: Aquatic Toxicol. 213, 105216 (2019).
3. Vyhláška č. 61/2010 Sb., kterou se mění vyhláška č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady, ve znění vyhlášky č. 341/2008 Sb., a vyhláška č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady, ve znění pozdějších předpisů. Sbírka zákonů 2010, částka 21, str. 1.
4. Vyhláška č. 94/2016 Sb. *Vyhláška o hodnocení nebezpečných vlastností odpadů*, ve znění vyhlášky č. 185/2001 Sb., o odpadech a o změně některých dalších zákonů, ve znění zákona č. 169/2013 Sb. a zákona č. 223/2015 Sb. Sbírka zákonů 2016, částka 94, str. 1.
5. Römbke J, Amorim M.: J. Soils Sediments 4, 276 (2004).
6. Kobeticová K., Hofman J., Holoubek I.: Environ. Pollut. 157, 704 (2009).
7. ČSN EN 28692 (757740): Jakost vod. Zkouška inhibice růstu sladkovodních řas *Scenedesmus subspicatus* a *Selenastrum capricornutum* (říjen 1995).
8. ČSN EN ISO 20079 (757745): Jakost vod - Stanovení toxicitních účinků složek vody a odpadní vody na okřehek (*Lemna minor*) - Zkouška inhibice růstu okřehku (červen 2007).
9. ČSN EN ISO 6341 (757751): Jakost vod - Zkouška inhibice pohyblivosti *Daphnia magna* Straus (*Cladocera, Crustacea*) - Zkouška akutní toxicity (leden 1998).
10. OECD 2006, OECD Terrestrial Plant Test: Seedling Emergence and Seedling Growth Test: OECD Publishing, Paris. <https://www.oecd-ilibrary.org/docserver/9789264070066-en.pdf?expires=1580332734&id=id&accname=guest&checksum=50CD792BB11D824F6B15F779235F395A>, staženo 29. 1. 2020.
11. OECD 2015, OECD Earthworm Reproduction Test (*Eisenia fetida/Eisenia andrei*): draft, OECD Publishing, Paris. <https://www.oecd.org/env/ehs/testing/Draft-Updated-Test-Guideline-222-Earthworm-reproduction-Test.pdf>, staženo 29.1. 2020.
12. <https://mjl.clarivate.com/search-results>, staženo 29. 1. 2020.

Ověření ekologické nezávadnosti odpadních pneumatik

Klára KOBETIČOVÁ^a, Jan FOŘT^a, Martin BÖHM^a, Jana NÁBĚLKOVÁ^b, Robert ČERNÝ^a

^a Katedra materiálového inženýrství a chemie, Fakulta stavební ČVUT v Praze;
e-mail: Klara.Kobeticova@fsv.cvut.cz

^b Katedra zdravotního a ekologického inženýrství, Fakulta stavební ČVUT v Praze

Souhrn

Odpadní pneumatiky mohou být recyklovány a využívány jako doplňkový materiál pro přípravu nových stavebních materiálů. V této studii proto byla testována ekotoxicita odpadní pneumatikové drti. Drť byla testována jako 10% výluh na vodních organismech a jako 10% pneumatiková směs namíchaná s referenční půdou na půdních organismech v souladu s vyhláškou č. 94/2016 Sb. pro posouzení nebezpečné vlastnosti HP 14 - ekotoxicita. Na základě výsledků testů se sladkovodními korýši a řasami lze námi testovanou odpadní pneumatikovou drť označit za odpad s nebezpečnou vlastností – HP 14.

Klíčová slova: ekotoxicita, odpady, pneumatiky

Review of Possible Fillers and Additives for Geopolymer Materials

Martina NOVOTNÁ^{a,b}, Ivana PERNÁ^{a,*}, Tomáš HANZLÍČEK^a

^a Department of Material Structure and Properties, Institute of Rock Structure and Mechanics, The Czech Academy of Sciences, V Holešovičkách 41, 182 09 Prague 8, Czech Republic,

* Corresponding author, e-mail: perna@irsm.cas.cz

^b Department of Glass and Ceramics, University of Chemistry and Technology Prague, Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic

Abstract

Worldwide attention is currently focused on the ecological use of secondary and waste materials because the amount of waste continues to grow up despite the development of new technologies. This paper comprehensively summarizes different types of materials that could be utilized as additives and fillers in the production of new composites based on geopolymers. These materials can be of natural origin or some type of industrial waste (coal fly ash, blast-furnace slag, waste from used tires, etc.), and geopolymer binder technology enables the inhibition of their potential negative influence on the environment. The materials mentioned in this article could be incorporated into 3D geopolymer networks and they could create hard and water-insoluble solids for a wide range of applications (fire resistance, sound insulation and construction materials).

Keywords: recycling, geopolymer, filler, additive, waste material, raw material.

1. Introduction

Geopolymers are amorphous, solid and water-insoluble materials forming 3D networks. They are formed by the polycondensation reaction of thermally activated clay precursors (aluminosilicates) with alkaline silicates in an aqueous medium. The reaction principle has been described in many research articles.^{1,2,3} Aluminosilicates can be primary raw materials or materials classified as waste or secondary materials containing a high clay proportion.⁴ The properties of the formed geopolymer matrix are affected especially by the type of aluminosilicate.

The technology of geopolymer materials is based on two-layered minerals (e.g. kaolinite) with a defined $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio, which are thermally activated (with defined temperature and dwell), and their reaction with alkaline activators. This reaction of geopolymers (i.e. solidification of the mixture) is influenced by the type and the particle size of clay, increasing temperature, and by the type and concentration of the alkaline activator.^{5,6}

Geopolymer matrices could encapsulate and inhibit a large amount of different (natural or waste) materials by incorporating them into the 3D network⁷ and form durable, water-insoluble materials. The choice of the fillers and additives predetermines or modifies the resulting properties of the geopolymer composites.^{8,9}

2. Fillers and additives

As mentioned above, geopolymers could incorporate various types of materials in their structure. These materials can be used as fillers, which are permanently encapsulated in a three-dimensional aluminosilicate network (e.g. sand, aggregates in general),¹⁰ or additives, which are involved in the reaction and become an integral part of the formed 3D network (e.g. slags, fly ashes).^{11,12} Whether the materials are fillers or additives depends especially on the content of aluminosilicates, particle size, morphology and mineralogy.¹³ Fillers and additives can be divided according to the chemical composition and nature into inorganic, organic and specific cases.

2.1. Inorganic fillers and additives

2.1.1. Natural materials

Pumice

Pumice stone is a structural designation for generally light, volcanic foam glass with low water content. An igneous material was quickly cooled by the presence of an enormous amount of volcanic gases and the fused mass solidified in a foamed state. It is characterized by a porous structure which forms rocks lighter than water.¹⁴

This material could be successfully used as an additive in a geopolymer matrix. The idea is supported by the presence of free SiO₂ particles, which are probably involved in a polycondensation reaction.¹⁵ The content of simple foamed silica glasses gives a good prospect in the thermal insulation properties of the formed geopolymers and for the production of a light geopolymer building material.^{16,17}

Volcanic tuffs

Tuffs are rocks of volcanic origin that were formed by layers of ash deposited with other erupted materials of different particle sizes. Tuffs are generally found on the slopes of a volcano or sometimes at a great distance from it, carried away by wind and gradually deposited. Depending on the age, the method of deposition and the possibility of weathering (by water and by temperature changes), tuffs may be loose or compact. Compact tuffs are still used as building blocks.¹⁸

The characteristic properties of tuffs are high porosity and low bulk density (1000–1600 kg/m³). They contain a large amount of silica and usually also aluminosilicates (feldspars). The composition of a particular tuff depends on the magma and the character of the eruption.¹⁹ The utilization of loose or lightly compact tuffs in the construction industry has been known since ancient Rome. Their specific properties have been mentioned in Vitruvius's work *De architectura* [Ten Books on Architecture].²⁰ Volcanic tuffs could react with alkaline solutions and create geopolymer composites due to their pozzolanic properties.²¹

Quartz sand

The quartz sand extracted for building production (concrete, plaster, mortar) can be, for the purposes of geopolymer reactions, complemented by sands from the extraction of other raw materials. Quartz sand is often formed as a secondary raw material, e.g. during kaolin washing. However, it is not always possible to use such sand for classic purposes, i.e. for the production of glass, porcelain or construction industry. A major role in the glass and ceramic industry is played by the content of coloring oxides in quartz sand. For example, the high iron oxide content gives greenish or brownish color to glass and yellowish to brown dots or an overall gray shade to porcelain.²²

Generally, three fractions of quartz sand (pebbles) are needed in the construction industry; perfect concrete requires sand without clay residues.²³ If different kinds and types of sand are applied in the geopolymer matrix, the contamination of sand is insignificant. Residual aluminosilicates, mica or calcium aggregates are also encapsulated in the 3D geopolymer network.²⁴

Simultaneously, the resulting solid is not negatively affected by the presence of mono-fractioned quartz grains. The geopolymer composition could be filled by sand up to 75–80 wt.% of the total volume of the resulting mass.²⁵ This makes it possible to produce artificial (manmade) sandstones or to repair damaged natural sandstone fragments of buildings or statues. It is possible to imitate the grain-size distribution, porosity and structure of the original material in the case of repair and replacement.²⁶

Desert sand

In areas with lack of water and thus also of river sands, geopolymer could incorporate desert sand as a filler. Desert sand is a material unsuitable for use in the construction industry because of its high salinity and unique grain size. Desert sand is usually very fine-grained and mono-fractioned, with grains of 0.1 mm forming more than 50 wt.% and having rounded edges.²⁷ Desert sand comprises approximately 85 wt.% of silica sand, 10 wt.% of calcite and 5 wt.% of other minor phases (NaCl, KCl, CaSO₄·2H₂O, CaSO₄, etc.).²⁸

The previously mentioned negatives are unimportant for the composites made by the geopolymer technology. The high salinity of desert sand disrupts neither the geopolymer reaction nor hardening and solidification. Its granulometry does not have a negative influence on the resultant composites. It is thus possible to produce composite materials containing up to 75 wt.% of mono-fractioned desert sand.²⁹

Marlstone

Marlstone is a calcareous rock formed by the sedimentation and consolidation of calcareous and sandy-clay material in the Mesozoic Era. It is characterized by a whitish to sandy yellow-gray color. Marlstone is lightweight and it can be easily shaped. Therefore, it has previously been used as a building material (St. George's Basilica at Prague Castle, the rotunda of Saints George and Adalbert on Říp). At present, it is mainly used in stone sculpture, the tiling of indoor and outdoor fireplaces, the construction of ponds and fountains.³⁰

The extraction and subsequent processes generate waste in the form of dust and pulp of various fractions. The secondary material could be easily utilized in geopolymers. A new possibility is the use of marlstone dust or pulp as a filler in the preparation of geopolymer composites containing up to 35 wt. % of marlstone. The fine to clayey nature of the marlstone ensures a good connection between the geopolymer matrix and the filler. Depending on the expected use, it is possible to adjust the porosity and thus the mechanical properties of the future product can be adjusted by means of the appropriate selection of the grain size.^{31,32}

Limestone

Limestone is a sedimentary rock composed mainly of calcite, or calcite combined with clay components (Barrandien, Kaisergebirge).^{33,34} This material is widely used in the production of lime and Portland cement. Limestone is also utilized for sculptural work (marble, shelly limestone) and decorative purposes because of its easy workability.³⁵

Geopolymer matrices offer the possibility to recycle waste generated during the extraction and processing of stone. Older materials used as façade cladding could also be utilized in geopolymer composites. These composites containing up to 35 wt.% of dust or various fractions of pebble limestone could be used as artificial limestone stones in construction or sculpture.^{31,36}

Shale

Shale, layered claystone, is a raw aluminosilicate formed as an overburden of coal beds (Pilsen, West Bohemian coal basin). Natural shale is produced by the extraction of clay overburden, when the extracted coal relic in claystone is slowly burned on contact with air.³⁷ Shale is a porous material with various strength, color and chemical composition. The chemical composition is monitored with an

emphasis on the presence of undesirable impurities. The application of natural shale is very limited due to its porosity, color change and content of combustible residues. This limits its application as a bolstering of roads or as a material for the ceramic industry.³⁸

Composite materials made of geopolymer and shale can replace some refractory materials. The porosity of shale opens an area for the production of different types of insulated materials. Some disadvantage could be seen in higher water absorption, which excludes shale composites for use in exteriors.^{39,40}

Vermiculite

From the mineralogical point of view, vermiculite belongs to the phyllosilicate group. Vermiculite appears in the form of green-brown flakes, plates or columns. It significantly expands its volume (8 – 30x) when heated. It is used in the construction as a sound and thermal insulation and as a filler in paint and plaster.⁴¹ Simultaneously, it could be applied as a filter medium.⁴² A geopolymer matrix filled by vermiculite could be used as thermal and sound insulation materials.⁴³

2.1.2. Industrial waste materials

Fly ash from coal combustion

Fly ash is produced in the combustion of brown and black coal in boilers with conventional or fluid type of combustion. Fly ash is an inhomogeneous material. Its composition depends on the quality of the burnt coal and the combustion technology, especially on the combustion temperature, which is significantly higher in conventional boilers than in the fluid ones. The temperature of combustion determines ash and slag types and classes. The conventional-boiler ash has residual aluminosilicates in the form of spinels and mullites and SiO₂ occurs in the form of tridymite and cristobalite. This ash contains a small amount of calcium and sulfur and a higher quantum of iron.⁴⁴

Fluidized bed combustion ash (with the combustion temperature of 820 °C) includes crystalline components (SiO₂, CaO, CaSO₄, MgO, etc.) and about 30–50 % of the amorphous (aluminosilicate) phase.⁴⁵ Occasionally, it is possible to find a trace concentration of heavy metals from the coal used.⁴⁶ Because of its composition, fluid fly ash is strongly reactive and has hydraulic properties.⁴⁵

In the Czech Republic, the annual production of the fly ash from the conventional and fluid combustion is approximately 8.6 million tons, which constitutes 71 wt.% of all Czech energy by-products. Only about 8.3 wt.% of this amount is industrially used in construction (concrete, bricks, cement). The fly ash from conventional combustion is mainly used in the concrete industry and the production of building materials (autoclaved aerated concrete). For these purposes, the fly ash can only be used if it meets Czech and European standards, which strictly determine the limits of chemical composition. Unsatisfactory or unusable ashes are treated as waste.⁴⁷

One possibility of utilizing the fly ash and preventing landfilling is its application in the geopolymer-based materials. According to its properties, e.g. chemical composition, mineralogy, particle size and ability to react, fly ash can be used as a filler, an additive or source material for preparation of geopolymer matrix.^{48,49} Consequently, the resulting materials have high strength and are resistant to the acidic and alkaline environments.⁵⁰

Fly ash from biomass combustion

When compared to coal ash, this ash contains more alkalis (sodium and potassium) and very little aluminum oxide. A specific type of cereal-straw ash, in whose case the proportion of potassium and silicon is almost equal and simple glass is formed on the grates during the combustion. Their chemical composition is quite diverse, and it depends mainly on the type of crop and the conditions under which it grew.^{44,51} In the Czech Republic, biomass combustion is mainly used for heat and hot water production.⁵²

The sources of biofuels include fast-growing crops (poplar, willow, sorrel, oilseed rape, sunflower, sugar beet) and waste biomass, for instance from crop production (straw), animal waste (excrement, feed residues), degradable industrial and municipal waste, and waste from logging and wood processing (bark, sawdust, shavings or defective products).⁵² Abroad, the waste biomass includes, apart from the already mentioned types, also e.g. rice husk with high silicon content.⁴⁴

Because of their content of alkalis, many of these ash types have similar properties to ash from fluidized bed coal combustion. Biomass ash can be successfully used as an additive in geopolymers.^{53,54} Partial replacement of precursors by biomass ash improves mechanical strength, but the amount of its addition is limited to about 35 wt.% relative to the ash particle size. Since the resulting materials are strong, with low thermal conductivity, they can also be used as a thermal insulation material.⁵⁵

Slag

Slag is a by-product of many thermal and combustion processes. Its chemical composition is very variable. This paper focuses only on blast-furnace slag and steel slag that are produced during the processing of iron and steel. Steel slag plays an essential role in metallurgical processes; therefore, their chemical composition changes depending on the principle of the metallurgical process.⁵⁶

Blast-furnace slag is formed by the perfect melting of the mixture for iron production (iron ore, limestone, coke). The emergent proportions of the crystalline phases and their occurrence are strictly related to the type of raw materials and fusing temperature. Slag is usually sprinkled with water when it leaves the furnace to form slag granulate or slag wool. These products retain a certain glass phase content.⁵⁷ Some slag can be used in the production of building materials, especially in the production of slag blocks or as an additive to cement. Another possible use is in the transport and engineering construction as part of the stabilizing bottom layer of roads. It could also be applied as a gritting material for winter maintenance of roads and pavements and the production of fired brick products.⁵⁸

However, some types of slag, e.g. deposited, contaminated, with content of water-soluble or heavy-metal compounds, cannot be used for these purposes. These slags must be stored in special watertight repositories.^{47,59} Geopolymers are capable of forming composites with all types of slag. According to particle size, slag can be applied as a filler, an additive or source material for preparation of geopolymer matrix. Potential heavy metals are incorporated into the three-dimensional network, and they will not leach. The resulting geopolymer materials containing up to 50 wt.% of slag have better pore structure and high mechanical strength.^{60,61}

Waste rock dust

The working (crushing, sorting, milling, cutting) of various types of stones produces many tons of waste. This waste, which often contains fine particles, is mostly disposed of in landfills because its economically favorable treatment is not known yet. Waste stone dust must be thoroughly dried before use to avoid disruption of solidification reactions with higher water content.⁶² This paper mentions only a few possible examples of the use of the most common types of stone dust.

Feldspar dust belongs to the group of aluminosilicates with tectosilicate structure. It is a significant raw material for the glass and ceramic industry, used as a flux in the ceramic mixture or glass batch and as a base material for glazes and enamels.⁶³ Fine-grained feldspar dust could be successfully incorporated into the geopolymer matrix to form solid and resistant materials.⁶⁴

Granite dust is also suitable for geopolymer reaction. Granite is a granular rock made from magma with different grain sizes, consisting mainly of feldspar, mica, and quartz. Granite is strong, durable and easy to polish. An incorporation of granite dust into the geopolymer matrix could create a material with a high strength, low shrinkage and excellent ability to copy mold details. It can be used in the production of anti-slip tiles, interlocking pavers or embossed panels.^{65,66}

Another option is to use **marble dust**. Marble is a metamorphic rock formed by calcite grains. Geopolymers prepared from the mixture with marble could show a higher mechanical compressive strength and lower water absorption.^{67,68}

Mica dust is a special case. Mica belongs to aluminosilicates with a specific layered structure. It is fissile, and it has excellent electro-insulating and thermal properties. It is flexible and chemically stable. Nowadays, mica is used as an insulating material in the electrical and electronics industries, in optical filters, pyrometers, temperature controllers, etc. The technology of layered mica creates special electro-insulating paper and ground mica is suitable as a filler for cements, plasters, paints, and rubbers.⁶⁹ Geopolymer matrices filled with mica dust, which is very light and fine, form solid and dense composites with minimal porosity. These materials have exceptional thermal insulation properties at temperatures exceeding 1000 °C.⁷⁰

Porcelain

Every ceramics industry produces some porcelain waste. This waste material is used in the production of refractory materials, in construction, or it is disposed of in landfills. Nevertheless, porcelain waste is a high-quality material with minimal water absorption and porosity, which could be used as an excellent filler in geopolymers after technological adjustments (crushing, grinding, sorting).^{32,71}

It could be assumed that crushed porcelain will improve the mechanical properties of geopolymer composites because crushed porcelain is sharp-edged when compared to the rounded grains of quartz sands.³¹

Burned red clay

Burnt red clay is produced by milling fragments of baked clay products (tiles, bricks) to defined grain size. Initially, the debris of demolished houses was used in this manner. After that, scrap in brick production was utilized. Now, with increasing demand, brick shards are made on purpose. Burnt red clay was formerly used as a porous aggregate, but nowadays, it is primarily utilized for the surface treatment of sports fields (with the grain size of 0–3 mm). It is an established practice to export old clay, partially disintegrated by weather, to landfills when the clay surfaces of the sports grounds are being repaired.³²

An innovation could be the incorporation of used burnt red clay waste into geopolymers, which are not negatively affected by the content of fine fractions or any inorganic- and organic-type impurities.³¹

Waste glass

Despite the efforts of ecologists to recycle as many glass fragments as possible, some proportion of glass waste is still landfilled, for instance as a result of incorrect glass sorting by consumers, or it is waste glass that is difficult to recycle. Moreover, some glass cannot be landfilled but must be treated as hazardous waste. This includes glass from fluorescent lamps, solar panels, television screens, monitor glass, etc., containing a large amount of luminescent substances (Ag, Al, Cu, ZnS, Eu, Au, Tb, Zn₃(PO₄)₂, Gd₂O₃, Y₂O₃, Y₂O₂S, YVO₄, etc.).⁷²

There is an option to use glass waste in geopolymer materials. This method does not require sorting glass into colored and clear; potential colored oxides will be incorporated into the geopolymer structure. A prerequisite is the treatment of the material, particularly its crushing and sorting into individual fractions. Glass fragments will be incorporated easily into the geopolymer three-dimensional aluminosilicate network and it could be expected that fine glass dust will take part in the geopolymer matrix because of its pozzolanic properties.^{55,73}

2.2. Organic materials

2.2.1. Organic natural materials

Wood

Waste wood chips, shavings and sawdust are already used in composite materials. The binding material is either an epoxy-based organic binder or an inorganic binder, in particular cement.^{74,75} Firstly, there is a big danger in the case of fire because most organic adhesives, including epoxide resin, are highly flammable and produce hazardous and toxic fumes when burned.⁷⁶ Another risk is the possible decomposition of the incinerated material. When burning wood composites based on inorganic binders, especially cement (sawdust-concrete, splits-concrete, and wood-concrete), there is no problem with the formation of hazardous fumes, but there is still a risk of fire and possible breakdown of material (at 300 °C).⁷⁷

Geopolymer composites with wood waste will not produce any hazardous gaseous substances during combustion, namely because of the inorganic composition of the geopolymers used. The heating of geopolymers first leads to dehydration, at higher temperatures to the glazing of the surface, and finally to crystallographic transformations into mullite and cristobalite phases.^{77,78}

Straw

Straw is a term for dried stems and stalks from all field crops (cereal, corn, rapeseed, etc.). Nowadays, straw is used as bedding and for feeding livestock as well as for handicraft (mats, brooms, ornaments), or in the preparation of alternative fuels, etc.⁷⁹ It used to be mixed with clay for the production of lightweight bricks and tiles.⁸⁰

The use of geopolymers to recycle these agricultural waste products opens a wide variety of possible end products. The materials will resist fire and could be used in thermal and acoustic insulation applications. In addition, these composites could also be used as building materials in non-load-bearing structures (interior partitions, protective walls, reinforcement of trade routes).⁸¹

2.2.2. Organic waste material

Tires – rubber waste

Tires are difficult to recycle because they contain synthetic elastomers (27 wt.%), natural elastomers (14 wt.%), carbon black (28 wt.%), steel reinforcement (15 wt.%), fabric and other additives (16 wt.%).⁸² Used tires can no longer be landfilled in the Czech Republic, because they are subject to take-back.⁸³ Moreover, they contain heavy metals (Ba, Cd, Cr, Pb, Se, Zn) and other substances that could be released into the groundwater. Possibility of old tires utilization can be energy recovery, retreading or recycling. The recycled granulate obtained is used in tire and rubber production, namely the production of carpet mats for playgrounds, car fenders, and other rubber products. Recycled tires can also be used in asphalt roadway mixtures for their excellent weathering resistance and partial noise-damping properties. They could also be utilized as a partial aggregate replacement in concrete.^{83,84,85}

The addition of the recycled steel reinforcement into geopolymers increases their strength because of the bond adhesion forces between the reinforcement and geopolymer matrix.⁸⁶ Rubber fibers have low reactivity; they do not absorb water easily, and are low in density. Geopolymers with these fibers are characterized by higher toughness, impact resistance, and good sound insulation. These products can be used in heavily stressed floors, in the production of railway buffers and in bridge approach slabs.^{87,88}

2.3. Special cases

Paper

Paper has such versatile properties and possible application that it cannot be classified into one of the above categories. Its composition and origin make it an organic material, but based on its use, it can be

classified among fibrous materials. Paper can be recycled only about 5 to 6 times because of the gradually decreasing length of its fibers. The use of paper as a filler in composites, it depends on the form of the paper used: paper dust, pulp, thin tapes (e.g. from paper shredders), thin sheets, cardboard, etc.⁷⁴

Paper geopolymer composites could find application as heat and sound insulation materials.^{89,90} Another possibility is the formation of layered materials with higher flexural strength and the production of light and thin inner partitions. In a particular case, paper geopolymer composites could create putty by means of the pâte de papier technique, which produces materials like the papier-maché technique.³¹

Fibrous materials

It is generally assumed that, like current fibrous composites, also geopolymer materials made with fiber addition should have higher elasticity, flexural strength, and, because of the properties of the primary geopolymer matrix, higher heat resistance as well. For the sake of simplicity, fibrous materials can be divided into organic and inorganic.^{91,92}

Organic fibers can be subdivided into natural vegetable (cotton, cellulose, shives), natural animal (leather, wool) and synthetic (nylon, carbon fibers). The advantage is the possible use of old or recycled fibers.⁹³

Geopolymers can form composites with most of the current inorganic materials in the form of fibers or wool. It is possible to produce panels reinforced by only one fiber layer or multi-layered composites. Glass, ceramic, slag and basalt fibers are particularly suitable from today's production. In special cases, the geopolymer composites may also be formed from carbon fibers.⁹⁴

3. Conclusions

The development of geopolymer binder technology has opened the possibility to use materials that have been referred to as secondary or directly waste materials for many years. The industrial practice of the geopolymer technology means that large amounts of generated waste can be processed into useful products. This could reduce the use of new and raw materials. There is also a real presumption that recycled deposited industrial waste (slag, building rubble and debris, etc.) could be used by means of geopolymer synthesis.⁹⁵ Another source material could be the so-called waste clay, which does not comply with the conditions of commercial manufacture because of its grain-size distribution, color or chemical composition (pollution by iron oxides or clay with a high content of quartz). This also applies to secondary clay raw materials obtained by the working of sandstone, where the main product is glass sand.²⁴

The utilization of the above-mentioned raw materials does not generate much new waste but creates new, fully-fledged materials with a number of properties that directly reflect the quality of the kind and type of additive. This results in an extremely wide range of applications, including materials with high resistance to high temperatures and their changes as well as materials for sports grounds (the use of crushed rubber residues). Not only are these materials able to replace the ones currently used, but in some cases they are even superior to them and could open new possibilities for energy saving and environmental protection.

Acknowledgment

This work was carried out thanks to the support of the long-term project for the conceptual development of the research organization No. 67985891 and the Strategy AV21, activity of the Czech Academy of Sciences, the research program VP23 – City as a Laboratory of Change: Historical Heritage and Place for Safe and Quality Life. This work was also supported from the grant of Specific university research – grant No. A1_FCHT_2020_009.

References

1. Davidovits J.: *First International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, str. 131. Institute on Binders and Materials, Kiev 1994.
2. Matveev G. M., Mchedlov-Petrosian O. P. (ed.): *Thermodynamics of Silicates*, 1 vyd. Springer-Verlag, Berlin 1985.
3. Duxson P., Fernández-Jiménez A., Provis J. L.: *J. Mater. Sci.* 42, 2917 (2007). doi: 10.1007/s10853-006-0637-z.
4. Xu H., Van Deventer J. S. J.: *Int. J. Miner. Process.* 59, 247 (2000). doi: 10.1016/S0301-7516(99)00074-5.
5. Alonso S., Palomo A.: *Mater. Lett.* 47, 55 (2001). doi: 10.1016/S0167-577X(00)00212-3.
6. Živica V., Palou M. T., Križma M.: *Building Research Journal* 61, 85 (2015). doi: 10.2478/brj-2014-0007.
7. Hanzlíček T., Steinerová M.: *Acta Geodyn. Geomater.* 1, 23 (2004).
8. Davidovits J.: *Geopolymer Chemistry and Applications*, 4. vyd. Institut Géopolymère, Saint-Quentin 2008.
9. Van Jaarsveld J. G. S., Van Deventer J. S. J., Lorenzen L.: *Miner. Eng.* 10, 659 (1997). doi: 10.1016/S0892-6875(97)00046-0.
10. Kuenzel C., Vandeperre L. L., Boccaccini L., Cheeseman C. R.: *Constr. Build. Mater.* 66, 442 (2014). doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.05.058.
11. Hajimohammadi A., Van Deventer J. S. J.: *Waste Biomass Valorization* 8, 225 (2017). doi: 10.1007/s12649-016-9582-5.
12. Provis J. L., Palomo A., Shi C.: *Cem. Concr. Res.* 78, 110 (2015). doi: 10.1016/j.cemconres.2015.04.013.
13. Luukkonen T., Abdollahnejad Z., Yliniemi J., Kinnunen P., Illikainen M.: *Cem. Concr. Res.* 103, 21 (2018). doi: 10.1016/j.cemconres.2017.10.001.
14. Hobart M. K.: <https://geology.com/rocks/pumice.shtml>, staženo 11. 12. 2019.
15. Allahverdi A., Mehrpour K., Najafikani E.: *Ceram.-Silik.* 52, 16 (2008).
16. Wongsa A., Sata V., Nuaklong P., Chindaprasirt P.: *Constr. Build. Mater.* 188, 1025 (2018). doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.08.176.
17. Top S., Vapur H.: *J. Mol. Struct.* 1163, 10 (2018). doi: 10.1016/j.molstruc.2018.02.114.
18. Zou C.: *Volcanic Reservoirs in Petroleum Exploration*. Petroleum Industry Press, Beijing 2013.
19. Al-Ajlouni M. G., Ayad J. Y., Othman Y. A.: *HortTechnology* 27, 223 (2017). doi: 10.21273/HORTTECH03585-16.
20. Rowland H. I. (ed.): *Vitruvius: The Ten Book on Architecture*. Cambridge University Press, 1999.
21. Firdous R., Stephan D., Djobo J. N. Y.: *Constr. Build. Mater.* 190, 1251 (2018). doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.09.191.
22. Zach J.: *Diplomová práce*. Univerzita Karlova v Praze, Praha 2012.
23. Mulder E., de Jong T. P. R., Feenstra L.: *Waste Manag.* 27, 1408 (2007). doi: 10.1016/j.wasman.2007.03.013.
24. Hanzlíček T., Perná I., Steinerová M., Straka P.: *23rd International Mineral Processing Congress* (Önal G., Acarkan N., Çelik M. S., Arslan F., Atesok G., Güneş A., Sirkeci A. A., Yüce A. E., Perek K. T. ed.), str. 2273 YMVG, Istanbul 2006.
25. Steinerová M.: *Ceram.-Silik.* 55, 362 (2011).
26. Hanzlíček T., Steinerová M., Straka P., Perná I., Siegl P., Švarcová T.: *Mater. Des.* 30, 3229 (2009). doi: 10.1016/j.matdes.2008.12.015.
27. Luo F. J., He L., Pan Z., Duan W. H., Zhao X. L., Collins F.: *Constr. Build. Mater.* 47, 131 (2013). doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.05.005.
28. Jin B. H., Song J. X., Liu H. F.: *Appl. Mech. Mater.* 174-177, 604 (2012). doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.174-177.604.

29. Chuah S., Duan W. H., Pan Z., Hunter E., Korayem A. H., Zhao X. L., Collins F., Sanjazan J. G.: Mater. Des. 92, 571 (2016). doi: 10.1016/j.matdes.2015.12.070.
30. Vítek J.: Vesmir 90, 704 (2011).
31. Perná I., Hanzlíček T.: *Utilization of Waste in Production of Building Materials and Application of Geopolymer Composites for Purposes of Renovation and Restoration of Relics*, The Czech Development Agency o.p.s., Praha 2007.
32. Kreníková V.: *Odpady a druhotné suroviny II.*, Univerzita J. E. Purkyně v Ústí nad Labem, Ústí nad Labem 2014.
33. Halavínová M., Melichar R., Slobodník M.: Geological Quarterly 52, 309 (2008).
34. Toschek P. H.: Recent Dev. Carbonate Sedimentol. Cent. Eur. 1968, 219. doi: 10.1007/978-3-642-88052-0_26.
35. Bliss J. D., Hayes T. S.: *Limestone - A Crucial and Versatile Industrial Mineral Commodity* (Hendley J. W. ed.), U.S. Geological Survey 2008.
36. Qian J., Song M.: *1st. International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete* (Scrivener K., Favier A. ed.), str. 253 Springer, Lausanne 2015. doi: 10.1007/978-94-017-9939-3_31.
37. Žáček V., Skála R. v knize: *Coal and Peat Fires: A Global Perspective* (Stracher G. B., Prakash A., Sokol E. V. ed.), kapitola 5, str. 109. Elsevier 2015.
38. ZUD a.s.: Vznik lupku. ZUD, Zbůch. <https://www.zud.cz/tezba-lupku>, staženo 8. 1. 2020.
39. Perná I., Hanzlíček T., Šupová M.: Appl. Clay Sci. 102, 213 (2014). doi: 10.1016/j.clay.2014.09.042.
40. Yavuz H.: Bull. Eng. Geol. Environ. 70, 187 (2011). doi: 10.1007/s10064-010-0302-2.
41. Rashad A. M.: Constr. Build. Mater. 125, 53 (2016). doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.08.019.
42. Li M., Zhou Q., Tao M., Wang Y., Jiang L., Wu Z.: J. Environ. Sci. 22, 127 (2010). doi: 10.1016/S1001-0742(09)60083-8.
43. Medri V., Papa E., Mazzochi M., Laghi L., Morganti M., Francisconi J., Landi E.: Mater. Des. 85, 266 (2015). doi: 10.1016/j.matdes.2015.06.145.
44. Ahmaruzzaman M.: Prog. Energy Combust. Sci. 36, 327 (2010). doi: 10.1016/j.pecs.2009.11.003.
45. Sokolář R., Nguyen M.: <https://stavba.tzb-info.cz/cihly-bloky-tvarnice/18458-vlastnosti-fluidnich-elektrarenskych-popilku-s-ohledem-na-jejich-pouzitevnost-ve-vyrobe-palenych-staviv>, staženo 10. 3. 2020.
46. Goodarzi F.: Fuel 85, 1418 (2006). doi: 10.1016/j.fuel.2005.11.022.
47. Ministerstvo Průmyslu a Obchodu: *Analýza současného stavu vybraných komodit druhotných surovin a jejich zdrojů včetně vize rozvoje daného odvětví*. Praha, 2018. <https://www.mpo.cz/cz/prumysl/politika-druhotnych-surovin-cr/>, staženo 19. 11. 2019
48. Van Jaarsveld J. G. S., Van Deventer J. S J., Lukey G. C.: Mater. Lett. 57, 1272 (2003). doi: 10.1016/S0167-577X(02)00971-0
49. Palomo A., Grutzeck M. W., Blanco M. T.: Cem. Concr. Res. 29, 1323 (1999). doi: 10.1016/S0008-8846(98)00243-9.
50. Škvára F., Jílek T., Kopecký L.: Ceram.-Silik. 49, 195 (2005).
51. Vassilev S. V., Baxter D., Andersen L. K., Vassileva Ch. G.: Fuel 105, 40 (2013). doi: 10.1016/j.fuel.2012.09.041.
52. Kašínský J., Wagner V.: <http://www.osel.cz/10370-jaky-je-potencial-vyuuziti-biomasy-v-cesku-a-ve-svetu.html>, staženo 15. 1. 2019.
53. Candamano S., De Luca P., Frontera P., Crea F.: Environments 4, 74 (2017). doi: 10.3390/environments4040074.
54. Perná I., Šupová M., Hanzlíček T., Špaldoňová A.: Constr. Build. Mater. 228, v tisku (2019). doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.116765.
55. Toniolo N., Boccaccini A. R.: Ceramics International 43, 14545 (2017). doi: 10.1016/j.ceramint.2017.07.221.

56. Vacková P., Katoušová A., Valentin J.: Waste Forum 1, 60 (2018).
http://www.wasteforum.cz/cisla/WF_1_2018.pdf, staženo 7. 1. 2020.
57. Özbay E., Erdemir M., Durmuş H. I.: Constr. Build. Mater. 105, 423 (2016). doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.12.153.
58. U.S. Geological Survey: Iron and Steel Slag Statistics and Information, Mineral Commodity Summaries 2019. <https://www.usgs.gov>, staženo 17. 2. 2020.
59. Giergiczny Z.: Cem. Concr. Res. 124, 105826 (2019). doi: 10.1016/j.cemconres.2019.105826.
60. Huang X., Huang T., Li S., Muhammad F., Xu G., Zhao Z., Yu Y., Li D., Jiao B.: Ceramics International 42, 9538 (2016). doi: 10.1016/j.ceramint.2016.03.033.
61. Yunsheng Z., Wei S., Qianli Ch., Lin Ch.: J. Hazard. Mater. 143, 206 (2007). doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.09.033.
62. Almeida N., Branco F., Santos J. R.: Build. Environ. 42, 810 (2007). doi: 10.1016/j.buildenv.2005.09.018.
63. Dietrich R. V.: <https://www.britannica.com/science/feldspar>, staženo 10. 2. 2020.
64. Xu H., Van Deenter J. S. J.: Colloids Surf., A 216, 27 (2003). doi: 10.1016/S0927-7757(02)00499-5.
65. Tchadjié L. N., Djobo J. N. Y., Ranjbar N., Tchakouté H. K., Kenne B. B. D., Elimbi A., Njopwouo D.: Ceram. Int. 42, 3046 (2016). doi: 10.1016/j.ceramint.2015.10.091.
66. Monteiro S. N., Peçanha L. A., Vieira C. M. F.: J. Eur. Ceram. Soc. 24, 2349 (2004). doi: 10.1016/S0955-2219(03)00638-1.
67. Ruiz-Sánchez A., Sánchez-Polo M., Rozalen M.: Constr. Build. Mater. 224, 99 (2019). doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.07.031.
68. Thakur A. K., Pappu A., Thakur V. K.: J. Cleaner Prod. 230, 11 (2019). doi: 10.1016/j.jclepro.2019.05.081.
69. Dolley P., v knize: Minerals Yearbook: Metals and Minerals 2008, kapitola Mica, str. 49.1. U.S. Geological Survey, Reston 2010.
70. Keane P. F., Kutyla G. P., Wight J. F., Rickard W., Kriven W. M.: 40th International Conference on Advanced Ceramics and Composites (Kriven W. M., Wang J., Zhou Y., Zhu D., Costa G. ed.), str. 123 The American Ceramic Society, Florida 2017.
71. Acchar W., Dultra E. J. V.: *Ceramic Materials from Coffee Bagasse Ash Waste*, Springer International Publishing, 2015.
72. Dvořáček M.: Bakalářská práce. VŠB - Technická Univerzita Ostrava, Ostrava 2009.
73. Shi C., Wu Y., Riefler C., Wang H.: Cem. Concr. Res. 35, 987 (2005). doi: 10.1016/j.cemconres.2004.05.015.
74. Mehmood S., Khalid A., Ranjha S. A.: Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste, str. 8 Cisa Publisher, Venice 2010. doi: 10.13140/2.1.1921.3128.
75. Sellers Jr. T.: For. Prod. J. 51, 12 (2001).
76. Klein D.: *Organic Chemistry*, 3. vyd. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken 2015.
77. Lahoti M., Tan K. H., Yang E. H.: Constr. Build. Mater. 221, 514 (2019). doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.06.076.
78. Rahmadina A., Ekaputri J. J.: MATEC Web Conf. 138 (2017). doi: 10.1051/matecconf/201713801022.
79. Lujia H., Guanghui T., Xiangyang L., Qiaojuan Y.: Nongye Gongcheng Xuebao 18, 87 (2002). doi: 10.13031/2013.13903.
80. Snoeck D., De Belie N.: Constr. Build. Mater. 95, 774 (2015). doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.07.018.
81. Matalkah F., Soroushian P., Balchandra A., Peyvandi A.: J. Mater. Civ. Eng. 29, 1 (2017). doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001801.
82. Martínez-Barrera G., del Coz-Díaz J. J., Martínez-Cruz E., Martínez-López M., Ribeiro M. C. S., Velasco-Santos C., Lobland H. E. H., Brostow W.: Constr. Build. Mater. 204, 327 (2019). doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.01.177.

83. Procházka O.: Odpadové forum 1, 10 (2004). <http://www.odpadoveforum.cz/upload/pageFiles/1-2004-pdf.pdf>, staženo 18. 5. 2020.
84. Siddique R., Naik T. R.: Waste Manag. 24, 563 (2004). doi: 10.1016/j.wasman.2004.01.006.
85. Badida S., Dzuro T, Badidová A., Moravec M., Sobotová L.: Waste Forum 1, 12 (2019). http://www.wasteforum.cz/cisla/WF_1_2019.pdf, staženo 10. 2. 2020.
86. Musci G., Szenczi Á., Nagy S.: J. Cleaner Prod. 178, 429 (2018). doi: 10.1016/j.jclepro.2018.01.018.
87. Aly A. M., El-Feky M. S., Kohail M., Nasr E. S. A. R.: Constr. Build. Mater. 207, 136 (2019). doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.02.121.
88. Luhar S., Chaudhary S., Luhar I.: Constr. Build. Mater. 204, 740 (2019). doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.01.185.
89. Yan S., Sagoe-Crentsil K.: J. Environ. Manage. 112, 27 (2012). doi: 10.1016/j.jenvman.2012.07.008.
90. Sutcu M., Akkurt S.: Ceram. Int. 35, 2625 (2009). doi: 10.1016/j.ceramint.2009.02.027.
91. Fangueiro R. (ed.): *Fibrous and composite materials for civil engineering applications*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge 2011.
92. Silva G., Kim S., Aguilar R., Nakamatsu J.: Sustainable Mater. Technol. 23, (2020), v tisku. doi: 10.1016/j.susmat.2019.e00132.
93. Yan L., Kasal B., Huang L.: Composites, Part B 92, 94 (2016). doi: 10.1016/j.compositesb.2016.02.002.
94. Natali A., Manzi S., Bignozzi M. C.: Procedia Eng. 21, 1124 (2011). doi: 10.1016/j.proeng.2011.11.2120.
95. Perná I., Hanzlíček T.: J. Cleaner Prod. 84, 657 (2014). doi: 10.1016/j.jclepro.2014.04.043.

Přehled možných plnív a aditiv pro geopolymerní materiály

Martina NOVOTNÁ^{a,b}, Ivana PERNÁ^{a,*}, Tomáš HANZLÍČEK^a

^a Oddělení struktury a vlastností materiálů, Ústav struktury a mechaniky hornin, v.v.i., V Holešovičkách 41, 182 09 Praha 8, Česká Republika,

* Korespondenční autor, e-mail: perna@irsm.cas.cz

^b Ústav skla a keramiky, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika

Souhrn

V současné době je celosvětová pozornost zaměřena na ekologické využívání materiálů, které jsou označovány jako sekundární nebo jako odpadní, protože množství odpadů i přes vývoj nových technologií neustále roste. Tento článek přehledně shrnuje nejrůznější typy přísad, které by mohly být použity buď ve funkci plníva, nebo aditiva při přípravě nových kompozitů na bázi geopolymérů. Tyto materiály mohou být přírodního původu nebo se může jednat o některé druhy průmyslových odpadů (popíalky ze spalování uhlí, vysokopevní strusku nebo odpad z použitých pneumatik atd.). Technologie geopolymerních pojiv umožňuje inhibici jejich potenciálního negativního vlivu na životní prostředí. Materiály uvedené v tomto článku je možné zabudovat do 3D geopolymerní sítě a vytvořit tak pevné a ve vodě nerozpustné kompozity pro širokou škálu aplikací (požárně odolné, zvukově izolační a stavební materiály).

Klíčová slova: recyklace, geopolymer, plnívo, aditivum, odpadní materiál, přírodní materiál.

Energy grass research in the Beskydy region in connection with non-food land use

Jan FRYDRYCH^a, Lucie JEZERSKÁ^{b*}, Jiří ZEGZULKA^b, Lenka BRADÁČOVÁ^a

^a OSEVA Development and Research Ltd., Hamerská 698, 756 54 Zubří, Czech Republic, e-mail: frydrych@oseva.cz

^b VSB-Technical University of Ostrava, ENET Centre, Bulk Solids Centre, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava, Czech Republic

* Corresponding author, e-mail: lucie.jezerska@vsb.cz

Abstract

The research of grass for energy utilisation purposes is aimed to find a suitable substitute for derelict land of the so-called spontaneous fallow land in the Beskydy region using grass for industrial (energy producing) purposes. It has been found that the most suitable grass types for this purpose under the conditions of the Czech Republic are Rožnovský black bent, the Kora tall fescue, and Rožnovský oat grass. An average yield of dry matter, or green mass respectively, in the above-specified grass types for three harvest years fluctuates from 7.54 – 9.72 t.ha⁻¹, or from 15.96 – 19.61 t.ha⁻¹ (with a minimum amount of fertiliser doses). The highest yield of dry matter in a fertilised option with common black bent amounting to 9.72 t.ha⁻¹ corresponds (based on converted calorific value) to the equivalent of 6.09 t.ha⁻¹ of hard coal. The grass calorific value fluctuated in the range from 16 987 – 19 066 kJ.kg⁻¹ in 100% dry matter. At fallow land, dry matter yields fluctuate varied in low values, namely from 0.78 to 1.35 t.ha⁻¹, which corresponds to the equivalent of 0.65 t.ha⁻¹ hard coal. Spontaneous fallow is a negative phenomenon in agriculture, landscape, and even economic terms. As another grass type suitable for energy utilisation purposes under the conditions of the Czech Republic, the reed Canary grass was found, namely the Chrastava variety cultivated in OSEVA PRO Ltd., Grassland Research Station, Rožnov – Zubří. In addition, it is pointed out in the article that the most suitable time for grass harvesting for energy utilisation is the period harvesting for seed, where thrash-out straw is used for energy producing purposes.

Keywords: grass, dry matter yield, calorific value, net heat value, energy utilisation

Introduction

In the year 2006, 18% of the world's produced energy came from renewable sources. Out of this (13% of total consumption), a major part originated in traditional biomass (mostly wood combustion). Hydroelectric power, accounting for 3% of primary energy consumption, was the second highest renewable source. Modern technologies using geothermal energy, wind energy, solar energy, and ocean energy accounted for only about 0.8% of the total production. In March 2007, the representatives of the European Union agreed that by 2020, 20% of the energy produced by the EU member states would come from renewable sources in order to limit CO₂ emissions, which are considered to be a cause of global warming. Petříková¹ specifies that the lack of fossil sources leads to searching for new unconventional sources, among which biomass belong in the first place. Biomass is suitable for both power generation as well as alternative heat source. Grass biomass is an important contributor of renewable energy sources. One of the possibilities of grass (biomass) utilisation for energy-producing purposes is its combustion in industrial facilities. The research dealing with the grass utilisation has a widespread support in the Nordic countries and Germany. Cultivation of reed Canary grass for energy purposes prefers fast-growing trees because of the significantly lower costs of plantation².

Strašil³ claims that one of the alternative crops, about which enhanced growing for industrial and/or energetic purposes is now considered, is the tall fescue. In energy producing term, the tall fescue can be used either for direct combustion or for combined heat and power generation (co-generation)^{4,5,6,7} or, as the case may be, for biogas production⁸.

The possibilities for energy utilisation of the tall fescue and reed Canary grass were compared also by Strašil⁶. Reed Canary grass is used for fuel briquettes and pellet production⁹. The objective of this research was to evaluate the factors influencing the carbon content of reed Canary grass. The field trials were conducted using the cultivars Marathon and Bamse sown in a sod–podzolic loam soil in August 2008 (Marathon) and April 2009 (both cultivars). The carbon content of harvested samples averaged 0.37 g.kg⁻¹ dry matter. Generally, the older the plant, the greater was the carbon content. Of all the factors investigated (cultivar, nitrogen fertilizer rates and sowing time), the cultivar had the greatest impact on the yield and chemical content of reed Canary grass. The sowing time and nitrogen fertilizer rate influenced the yield, as well as the ash and carbon content.

Martyn¹⁰ assessed and compared the energetic properties of selected varieties of energy crops: reed Canary grass hay and basket willow (*Salix viminalis*) wood. The basic properties of biomass power and heat: heat of combustion, calorific value, ash content, potassium, sodium, chlorine and sulphur, were determined in laboratory analysis. The analysis of energy properties of biomass revealed that biomass of basket willow is characterized by better energy properties with comparison to reed Canary grass hay. The hay from reed Canary grass was a less powerful fuel compared with basket willow because of its chemical composition and poor energy properties.

Other possibilities of utilisation for energy-producing purposes are offered by the Chinese silvergrass (*Miscanthus sinensis*), with which Strašil¹¹ dealt with in the Czech Republic. In last twenty years, experiments with large-area growing the Chinese silvergrass started in Europe. At present, about 500 hectares of the Chinese silvergrass are planted in Europe, out of which 80% of this acreage is in Germany and Netherlands. Under favourable cultivation conditions, the Chinese silvergrass may yield about 30 t.ha⁻¹ of dry matter of the plant shoot phytomass and year¹¹.

Slepets¹² presents some experimental results with Chinese silvergrass in Lithuania. Field trials were conducted in Dotnuva, Lithuania (55°24' N, 23°52' E) on Giant Miscanthus (*Miscanthus x giganteus*) cultivation for bioenergy. The plant was tested for tolerance of climate and environmental conditions: over winter survival, growth rate and development characteristics in the first four cultivation years, biomass potential, and the effect of nitrogen (N) fertilisers on the productivity. Chinese silvergrass seedlings (2-leaf stage) were introduced from Austria and were planted at a rate of 2 seedlings per m². Biomass yield and its chemical composition were determined at the end of each growing season. The Chinese silvergrass persistence after 4 years of cultivation was 54%. Chinese silvergrass biomass yield increased from on average 6 t.ha⁻¹ dry matter (DM) in the second year to 11 t.ha⁻¹ (DM) in the third year. Due to the cold and snowy winter of 2009–2010, the 3-year-old Chinese silvergrass stand severely thinned out and the yield declined in the fourth year of growth to 7.2–7.8 t.ha⁻¹. The concentrations of N, carbon (C) and sulphur (S) in Chinese silvergrass biomass was more dependent on the stand age rather than on the level fertilisation. The hybrid *Miscanthus* can be recommended for growing in Lithuania for bioenergy purposes.

In the framework of research works performed on the territory of the Czech Republic, the issues of biomass production, its utilisation for energy-producing purposes, and connected economic aspects were studied by a wide range of research establishments.

OSEVA Development and Research Ltd. is located in the marginal area of the Beskydy Mountains. Marginal areas can be characterized as areas with a higher altitude (above 400 m), lower soil fertility, higher slope and thus erosion risk or higher share of permanent grassland (over 30%). The profitability of production is lower. Due to the decrease in the number of sheep and cattle, especially in the Beskydy region, and the decline of agricultural production, a part of the previously intensively-used agricultural land remained fallow. All negative phenomena in terms of the landscape and agriculture (the presence of weeds, diseases and pests) spontaneously occurred on this land. Further extensification in marginal areas would lead to the devastation of the landscape and the spread of negative phenomena such as fallow land, especially in terms of agriculture and farming. It was, therefore, necessary to find a suitable

solution to the situation. In the Czech Republic, the expectation is to use part of the land temporarily excluded from intensive agricultural production for non-food purposes. A combination of food and non-food land use leads to an optimal solution of the situation. Non-food land enables the cultivation of plants for energy production. Non-food land needs to be maintained in a cultivatable state due to it being eventually used for agriculture use again and thus is reserved for the production of food. A form of organic matter balance in the soil can be supported, for example, by plowing the torified biomass. Biochar can be applied to modify soil properties. Fallow soil is a source of weeds, diseases and pests. The cultural condition of the landscape is also important.

Grasses seem very suitable for cultivation in marginal areas¹³. At present, the protection of soil and the maintenance of soil fertility and its potential increase are becoming more and more important. Arable land and permanent grasses significantly contribute to soil protection and soil fertility. The grasses themselves, combined with various types of legumes, meet the basic requirements for permanent soil cover, reduce the risk of erosion, reduce secondary weeds, improve the physical and chemical condition of the soil, promote biological life in the soil and last, but not least, provide a ready condition to enable the return to common agricultural production. Andert¹⁴ states that increasing the level and productivity of agricultural production also increases the area of land not used for food production. These areas can be used for growing energy crops, including grasses. Grass for energy purposes broadens the usability of grass use for agricultural and non-agricultural purposes to industrial use in a field such as phytoenergy¹⁵.

The aim of the research was to point out a suitable substitution of unused soil in marginal areas of Beskydy with a suitable cultivation, i.e. grass. Unused grass on fallow land was also compared and assessed from botanical, economical and landscape perspectives. Three groups of grasses were examined, cultivation grasses, marginally used grasses and wild grasses⁴.

Material and methods

The proposed groups of grasses for research are:

- Cultivation grass – tall fescue (*Festuca arundinacea*), oat grass (*Arrhenatherum elatius*), black bent (*Agrostis gigantea*), Hungarian brome (*Bromus inermis*). These three are illustrated in Figure 1.
- Marginally used grass – reed Canary grass (*Phalaris arundinacea*), Chinese silvergrass (*Miscanthus sinensis*), proso millet (*Panicum miliaceum*), Canary grass (*Phalaris canariensis*).
- Wild grass species – bush grass (*Calamagrostis epigeios*), common reed (*Phragmites australis*), erect brome (*Bromus erectus*), purple moor grass (*Molinia arundinacea*).



Figure 1: Representatives of cultivation grasses. On the left – tall fescue (*Festuca arundinacea*), in the middle – oat grass (*Arrhenatherum elatius*), on the right – black bent (*Agrostis gigantea*)

Experiment methodology

The grasses were methodically compared in two fertilization variants, i.e. without fertilization and with a minimum amount of nutrients in mineral fertilizers. Overall, the crops were evaluated from economic, ecological and landscape perspectives. Biomass production on fallow soil was observed. Crops were

analyzed for combustion heat and calorific value (Mendel University Brno). Values were attained at the laboratory and are given in 100% of the dry matter. It is the heat of combustion and the calorific value of 100% of the dry matter. Dry matter samples for laboratory analyses showed an average dry matter content of 92 – 95%. Samples were taken from whole plants prior to harvest ripeness from both non-fertilized and minimum fertilized land and analyzed for combustion heat and calorific values. The yield calculated per hectare of biomass of whole plants was found. Whole plant samples were taken from cultivational and marginal crops. The plants were threshed with a harvester. The seed yield and straw production were recorded. The straw was sent for combustion heat and calorific value analysis. The amount of biomass production was recorded for wild grasses and analyzed for combustion heat and gross calorific value.

The results of fallow observation were compared with the results of cultivation crops of the proposed 3 grass groups (Tables 1, 2). Crops with the highest biomass production at the given fertilization level were selected with the highest heat production values of combustion heat and calorific values and those most economically suitable for cultivation as a substitute for spontaneous fallows in marginal areas. Crops were assessed from three points of view, economical, ecological and landscape.

The experiment consisted of two types, without fertilizer with a minimum input of mineral fertilization (50 kg N, 36 kg P₂O₅ and 40 kg K₂O for 1 ha). A size of 10 m² plots for fertilized and unfertilized variants was repeated four times. The number of rows in a plot was 9; the width between rows was 14 cm (Figure 2). Before sowing, 44 kg of N, 48 kg of P₂O₅ and 48 kg K₂O·ha⁻¹ were used as fertilizer. The grass was fertilized during the course of the harvest years with a dose of 50 kg N·ha⁻¹ per year.



Figure 2: Example of a plot for grass research

Research results

Evaluation of fallow land

The evaluation of fallow land from a botanical view was done using the Braun-Blanquet method. Couch grass, creeping thistle, curly dock, broad-leaved dock and clustered dock are the most commonly found plants on all fallow land. The fight against these weeds costs the agricultural industry the most in helping to protect plants using agrotechnical elimination methods. These weeds cause a loss in yield in all crops and problems in agrotechnology and harvesting. These weeds have a very dominant position on spontaneous fallows, which are their source. There is a decrease of fertility due to the drawing of energy from the soil by these plants. It is important to consider the danger of the transfer of spontaneous fallow to adjoining land in terms of landscape and agriculture.

Fallows, which today are the source for these weeds, usually border agriculturally farmed land. The likelihood of the spread of these "outbreaks" to a distance of more than a few kilometers is great. Apart from this negative phenomenon, there is the presence of a number of diseases and pests on these spontaneous fallows. It is well known that weeds are great bearers of diseases and pests affecting crops, enabling their development and further spread. Weeds such as couch grass and creeping thistle

deprive the soil of moisture and nutrients. Some weeds can even be poisonous for humans and animals (the seeds of devil's snare, henbane, black nightshade, corncockle). Deep-rooted perennial weeds (reed, field horsetail and coltsfoot) grow in the bottom layers of the drainage and clog them. Sorrel has a negative effect on forage crops (especially for drying) and reduces the shelf-life of the forage. The yield of dry matter and energy is very low on spontaneous fallow. Compared to the proposed grass species, this yield is up to 8–9 times lower.

The results of the determination of dry matter yield and energy value of spontaneous fallows in the third year of the research are shown in Table 1. The yield results of the proposed grass species in the three harvest years of the first phase of research (average results over three years) are shown in Table 2. The results of determined combustion heat and calorific value of 100% dry matter (average of 3 harvest years) in grasses in the first phase of research are shown in Table 3. The given equivalent of black coal in tons of production of dry matter from 1 ha that would be needed to replace the given amount of black coal.

Table 1: Results of determination of dry matter yield and energy value of spontaneous fallows in the third year of research

Variant of fallow-habitat	Type of fallow	Green mass yield ($t.ha^{-1}$)	Dry matter yield ($t.ha^{-1}$)	Yield of dry matter ($t.ha^{-1}$) 100%	Combustion heat Total ($MJ.ha^{-1}$)	Calorific value Total ($MJ.ha^{-1}$)	Equivalent amount of black coal (t)
1	N	1.38	0.99	0.92	18 031	16 894	0.57
2	F	1.97	1.44	1.34	27 493	25 841	0.88
3	N	1.22	0.93	0.87	17 668	16 597	0.56
4	F	1.70	1.21	1.12	22 052	20 675	0.70
5	F	1.63	1.23	1.14	22 561	21 156	0.72
6	N	1.20	0.84	0.78	15 046	14 083	0.48
Average yield	F	1.77	1.29	1.20	24 035	22 557	0.77
Average yield	N	1.27	0.92	0.86	16 915	15 858	0.54
Average yield	Total	1.52	1.11	1.03	20 475	16 863	0.65

Note: N – Not used pasture, F – Fertile land

Discussion

The greatest yields out of the cultivation grass were attained by black bent, bush grass and oat grass on average for three harvest years of the first phase of research, as can be seen in Table 2. The purposeful cultivation of grass for energy-producing purposes appears to be an alternative for farming on fallow land. This was dealt with¹⁷ similar conclusions for the black bent.

As regards the tall fescue, the phytomass dry-matter yields were in the region of 5–13 $t.ha^{-1}$ under the conditions of the Czech Republic³. Similarly, the same conclusions for the tall fescue were achieved in our study (Table 2). However, this is given most probably by the wide range of yields. Concrete data for an average yield of the tall fescue published Fiala¹⁸, for three harvests, at the level of 8.42 $t.ha^{-1}$. Frydrych⁴ indicate the average hectare yield of dry matter of the tall fescue under suitable conditions in the Czech Republic in the first utility year in the full ripeness at 5.29 $t.ha^{-1}$, while in the second utility year 10.11 $t.ha^{-1}$. For the conditions in the Germany, Wellie-Stephan¹⁹ presented phytomass dry-matter yields in the range from 11.4 to 13.1 $t.ha^{-1}$, which is also in a good agreement. Lower values were reported by Kryzeviciene²⁰, who studied poorer localities in Lithuania (the phytomass dry-matter yields of **grass types intended** for energy-producing purposes amounted per one harvest a year to approx. 7 $t.ha^{-1}$).

For the Chinese silvergrass, the comparative data are available from Troubsko near Brno¹¹, where an average yield of the Chinese silvergrass in the third utility year was 16.7 $t.ha^{-1}$. In our study, lower values were obtained in both fertilised and unfertilised modes (10 respectively 13 $t.ha^{-1}$, Table 2).

Table 2: Yield results of proposed grasses and millet in the first three years of harvest (average results over a three-year period)

Types of grass	Intensity	Green mass yield ($t.ha^{-1}$)	Dry matter yield ($t.ha^{-1}$)	Yield of dry matter ($t.ha^{-1}$)	Combustion heat Total ($MJ.ha^{-1}$)	Calorific value Total ($MJ.ha^{-1}$)	Equivalent amount of black coal (t)
Tall fescue	Unfertilized	13.59	6.56	6.14	114 239	110 056	3.73*
	Fertilized	19.61	9.41	8.76**	161 052	156 646	5.31
Oat grass	Unfertilized	12.00	5.93	5.59	100 574	96 679	3.28
	Fertilized	15.96	8.05	7.54	135 741	130 469	4.42
Black bent	Unfertilized	13.23	7.82	7.33	140 040	135 043	4.57
	Fertilized	17.34	10.41	9.72**	186 081	155 077	6.09
Hungarian brome	Unfertilized	9.43	4.67	4.37	81 181	78 520	2.66
	Fertilized	13.79	6.83	6.37	118 335	114 456	3.88
Chinese silvergrass	Unfertilized	10.04	4.91	4.67	91 514	88 197	2.99
	Fertilized	13.29	6.65	6.29	123 186	118 803	4.03
Reed Canary grass	Unfertilized	10.33	5.12	4.57	83 410	80 283	2.72
	Fertilized	12.83	6.38	5.95	104 255	100 414	3.40
Canary grass	Unfertilized	1.48	0.76	0.71	12 765	12 326	0.45
	Fertilized	2.17	1.11	1.04	18 809	18 157	0.66
Proso millet	Unfertilized	11.42	6.77	6.33	119 997	116 123	3.94
	Fertilized	12.17	7.26	6.74	127 770	123 645	4.19
Bush grass	Unfertilized	1.20	0.90	0.86	15 443	14 923	0.50
	Fertilized	1.67	1.27	1.21	21 819	21 068	0.98
Common reed	Unfertilized	8.34	4.50	4.28	80 604	77 714	2.64
	Fertilized	10.23	5.65	5.34	100 307	96 897	3.28
Erect brome	Unfertilized	7.48	3.90	3.63	69 111	66 336	2.25
	Fertilized	9.85	4.83	4.47	85 179	81 659	2.76
Purple moore grass	Unfertilized	1.80	1.29	1.23	21 616	20 805	0.70
	Fertilized	2.59	1.84	1.76	30 885	29 774	1.00

* Hard coal equivalent in tons – dry matter production out of 1 ha replaces the specified hard coal quantity.

** The highest dry-matter yield does not mean, at the same time, the highest green mass yield, for instance with the common black bent and the tall fescue. The yield is influenced by the dry-matter content in the grass during harvesting, where the dry-matter content was at the black bent 56.06%, while at the tall fescue 44.70%.

Table 3: Results of determination of combustion heat and calorific value in 100% dry matter (average of 3 harvest years) for grasses included in the first phase of research¹⁶

Grass	Combustion heat ($kJ.kg^{-1}$)	Calorific value ($kJ.kg^{-1}$)		
		Average	MAX	MIN
Black bent	19 270	18 661	18 825	18 432
Bush grass	18 895	18 281	18 745	17 958
Canary grass	17 979	17 361	18 005	17 065
Chinese silvergrass	19 669	19 066	19 186	18 830
Common reed	18 469	17 852	18 154	17 542
Erect brome	18 516	17 890	18 056	17 468
Hungarian brome	18 577	17 968	18 205	17 654
Oat grass	17 596	16 987	17 356	16 354
Proso millet	19 321	18 716	19 078	18 510
Purple moore grass	18 233	17 625	17 890	17 357
Reed Canary grass	18 120	17 504	17 905	17 085
Tall fescue	18 849	18 245	18 554	17 984

The greatest yield of dry matter and energy values in comparison with marginal grass was attained by proso millet. Out of the group of wild grass, most dry matter and energy was yielded from common reed. The tested types of grass as substitutes for spontaneous fallows in marginal areas are analyzed on two levels of fertilization, unfertilized and with a minimal dose of industry fertilizer, i.e. 50 kg N.ha⁻¹. Greater yields are always attained in the fertilized variant. The greatest dry matter yield out of all tested grass and the greatest energy values of a given equivalent of black coal was attained by oat grass in the fertilized variant.

Data from bibliographic sources show the values comparable with the results specified in Table 3 that were measured in the course of the energetic grass research focused to the determination of their calorific values and net heat values.

The energy options of the use of tall fescue and reed Canary grass are also compared by Strašil⁶. In year-old crops, the greatest production of dry matter is from proso millet. The highest energy value of combustion heat and calorific value of marginally used grasses was Chinese silvergrass in the second harvest year. The energy value was recalculated to production of black coal from one ha as a replacement for harvested amount of biomass. The calorific value of dry wood pellets is 18 MJ.kg⁻¹ and a calorific value of black bent is about 16.8 MJ.kg⁻¹ (Andert²¹). Frydrych²² states the calorific value of meadow hay is around 15.88 MJ.kg⁻¹. Strašil⁷ gives an average energy value of tall fescue dry matter of 17.77 MJ.kg⁻¹, which is equivalent to the values of brown coal used for domestic heating. Combustion heat is strongly dependent on the humidity of phytomass. At 50% humidity there is only 9.5 MJ.kg⁻¹. At humidity of up to 20% it is suitable for direct combustion in most boilers with lower output, the combustion heat of the fescue is 14.7 MJ.kg⁻¹.

The literature^{23,24} state values of calorific value of dried grasses to be in the range of 15 489 – 18 180 kJ.kg⁻¹. The average value of the combustion heat of energy grass in dry matter state was 16 167 kJ.kg⁻¹, which is consistent with our findings. The values of sampled humidity in grass was in the range 32.31 – 54.84%. The average value of grass humidity was 48.9%. The combustion heat value of freshly collected grass samples was in the range 5 855 – 11 487 kJ.kg⁻¹. The average value of the combustion heat of freshly collected grass was 7 173 kJ.kg⁻¹. It is evident that humidity lowers the combustion heat of grass, which is why it is more suitable to dry it.

For perennial grasses, after being sown in a given year, the first year of the harvest is the following year, since perennial grasses have a heading stage and only form a full-grown crop in the following year (the first harvest year). The next year is the second harvest year and then there is a third harvest year. With this first year of sowing and the first, second and third harvest years, the grass is present in the habitat for four years. The optimal time for growing grass for energetic purposes in the habitat in our conditions is 4 – 5 years. On the basis of the results, i.e. the yield of green matter, dry matter, combustion heat and calorific value in the designed group of grass, black bent Rožnovský, tall fescue Kora and oat grass Rožnovský seem to be the most suitable. The economics of grass cultivation for energy purposes in this study is based on the assumption of the use of the proposed grass species in the first two years of cultivation for seed purposes and the use of straw for combustion. For the next two years, grass is used for biomass production. The overall use of the proposed grass species would be 4 – 5 years. Another possibility is to torify the straw after harvesting and improve the quality of the soil to which the torified straw would return.

In the case of cultivated grass types (common black bent, tall fescue, and oat grass), there is possible to achieve the dry-matter yields as shown in Table 2 for the grass tapes cultivated for seed in agricultural businesses with the result that the seed material is normally sold on the market and the straw from thresh-out grass vegetation is used for combustion. By this, the economy of grass cultivation technology for seed can be significantly influenced.

As another grass type suitable for energy utilisation purposes under the conditions in the Czech Republic is the reed Canary grass, Chrastava variety. This variety has been cultivated in OSEVA PRO Ltd., Grassland Research Station, Rožnov – Zubří especially for energy producing purposes. The Chrastava is the first Czech variety of grass intended for energy utilisation purposes, mainly for direct combustion. Yields of green and dry matter are comparable with yields of energy-producing grass, the common black bent and the tall fescue. However, at permanently waterlogged meadows, this variety can

be used also for fodder purposes. The Chrastava is a perennial plant intended for multiannual crops. If cultivated for seed, it will be necessary to take into account its significant tendency to seed shedding.

Conclusion

In the first stage of the research, the proposed grasses were evaluated for green matter, dry matter and dry matter yield. They were analyzed for the heat of combustion and calorific value. At the same time, the "spontaneous" fallow was also assessed. A botanical evaluation was performed on this soil. The dry matter yield of these spontaneous fallows was determined. Based on the results, three types of grasses most suitable for energy use were identified (black bent Rožnovský, tall fescue Kora and oat grass Rožnovský). The average yield of these three grass species averaged 7.54 – 9.72 t.ha⁻¹ of dry matter in the conditions of the Zubří area in the fertilized variant in three harvest years. An average green mass yield under the minimum fertilising conditions fluctuated, for the three cultivated grass types, in the range from 15.96 – 19.61 t.ha⁻¹. The yield of dry matter at the spontaneous fallow was very low (up to 2 t.ha⁻¹). It is necessary to eliminate spontaneous fallow land and to reduce its area in our landscape, especially in terms of negative phenomena from the agricultural and landscape viewpoint. The system of grass harvesting for seed seems the most beneficial in growing grasses for energy purposes and using grass hay for combustion. In particular, the commercial exploitation of seed enables a favorable economy for grass growing for energy purposes.

The aim of further research in cooperation with VSB-Technical University of Ostrava and the Research Institute of Agricultural Technology in Prague will be to verify the combustion of grass biomass in energy facilities, to find out the properties of grass biomass during combustion and to identify energy equipment suitable for grass combustion.

Acknowledgments

This paper was supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic under OP RDE grant number CZ.02.1.01 / 0.0 / 0.0 / 16_019 / 0000753 "Research Center for Low-Carbon Energy Technologies" and based on financial support from the Ministry of Agriculture within institutional support for the development of the research organization OSEVA Development and Research Ltd. based in Zubří MZe RO-1820.

References

1. Petříková, V., Weger, J.: Pěstování rostlin pro energetické a technické využití. Profi Press 2015.
2. Hovi, M.: REUR Technical Series 38, Sbor. FAO, Weihest Stephan, 58 (1994).
3. Strašil, Z.: Úroda 12, 87 (2015).
4. Frydrych, J., Cagaš, B., Macháč, J.: Zemědělské informace, 23, 35 (2001).
5. Kára, J., Strašil, Z., Hutla, P., Andert, D., Jevič, P., Šedivá, Z., Adamovský, R., Polák, M.: Technologické systémy pro využití biopaliv z energetických plodin. VÚZT Praha (2004).
6. Strašil, Z.: Proceedings Energetické a průmyslové rostliny VIII., Chomutov, 42 (2002).
7. Strašil, Z., Weger, J.: Acta Pruhoniana, 96, 19 (2010).
8. Gerber, U.: Grass and Forage Science, 4, 389 (2002).
9. Poiša, L., Adamovič, A., Stríkáuská, S.: Proceeding of the 24th General Meeting of the European Grassland Federation, Lublin, Poland, 3-7 June 2012, 3.1, 490.
10. Martyn, W., Niemczuk, B.: Proceeding of the 24th General Meeting of the European Grassland Federation, Lublin, Poland, 3-7 June 2012, 3.1, 481.
11. Strašil, Z.: Základy pěstování a možnosti využití ozdobnice (*Miscanthus*), Metodika pro praxi. VÚZT, VÚZT (2009).

12. Slepety, J., Kryzeviciene, A., Kadziuliene, Z., Sarunaite, L., Tilvikienel, V., Dabkeviciu, Z.: Proceeding of the 24th General Meeting of the European Grassland Federation, Lublin, Poland, 3-7 June 2012, 3.1, 496.
13. Nilsson, D., Rosenqvist, H., Bernesson, S.: Biomass Bioenerg. 83, 159 (2015).
14. Andert, D., Frydrych, J., Gerndtová, I., Hanzlíková, I.: Book of Abstracts. International Occasional Symposium European Grassland Federation Brno, Czech Republic 7-9 September 2009, 38.
15. Havlickova, K., Suchy, J.: Renew. Sust. Energ. Rev. 14, 1925 (2010).
16. Frydrych, J., Gerndtová, I., Volková, P., Andert, D.: Agromanuál, 7, 76 (2017).
17. Cagaš, B., Macháč, J., Šrámek, P.: Využití kulturních a planých druhů rostlin jako zdroje uvádění orné půdy do klidu. Závěrečná zpráva (1995).
18. Fiala, J., Tichý, V.: Rostl. výr., 11, 1005 (1994).
19. Wellie-Stephan, O.: Proceedings paper. 10th European Konference – Biomass for Energy and Industry, 8–11 June 1998, Wurzburg, Germany, 1050.
20. Kryzeviciene, A.: Proceedings – Globalisation and integration challenges to rural development in eastern and central Europ, 62 (2005).
21. Andert, D., Frydrych, J., Juchelková, D., Gerndtová, I.: Energetické využití trav a travních směsí. VÚZT, 110 (2007).
22. Frydrych, J., Andert, D., Juchelková, D.: <http://www.agritech.cz/clanky/2009-2-2.pdf>
23. Zajonc, O., Frydrych, J.: <http://www.agritech.cz/clanky/2012-2-9.pdf>
24. Jezerska, L., Drozdova, J., Rozbroj, J., Zegzulka, J., Frydrych, J.: Int. J. Green Energy 16, 1278 (2019).

Výzkum trav pro energetické účely v oblasti Beskyd v souvislosti s nepotravinářským využitím půdy

Jan FRYDRYCH^a, Lucie JEZERSKÁ^{b*}, Jiří ZEGZULKA^b, Lenka BRADÁČOVÁ^a

^a OSEVA vývoj a výzkum s.r.o., Hamerská 698, 756 54 Zubří, e-mail: frydrych@oseva.cz

^b Vysoká škola báňská-Technická univerzita Ostrava, ENET Centre, Bulk Solids Centre, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava

* Korespondenční autor, e-mail: lucie.jezerska@vsb.cz

Souhrn

Výzkum trav pro energetické využití si klade za cíl nalézt náhradu ladem ležící půdy tzv. spontánních úhorů v oblasti Beskyd, travou využitelnou pro průmyslové (energetické účely). Bylo zjištěno, že nejvhodnější trávy pro tento účel jsou v podmírkách České republiky – psineček veliký Rožnovský, kostřava rákosovitá Kora a ovsík vyvýšený Rožnovský. Průměrný výnos sušiny, resp. zelené hmoty, uvedených trav za tři sklizňové roky se pohybuje 7,54–9,72 t.ha⁻¹, resp. 15,96–19,61 t.ha⁻¹ (min. dávka hnojení). Nejvyšší výnos sušiny ve hnojené variantě u psinečku velikého 9,72 t.ha⁻¹ odpovídá ekvivalentu černého uhlí 6,09 t.ha⁻¹ na základě přepočtené výhřevnosti. Výhřevnost trav se pohybovala od 16 987–19 066 kJ.kg⁻¹ ve 100% sušině. Výnos sušiny na ladem ležící půdě se pohyboval v nízkých hodnotách, a to 0,78 – 1,35 t.ha⁻¹, což představuje ekvivalent 0,65 t.ha⁻¹ černého uhlí. Spontánní úhory na ladem ležící půdě jsou negativním jevem z hlediska zemědělského, krajinařského i ekonomického. Jako další tráva vhodná pro energetické využití v podmírkách České republiky byla doporučená chrastice rákosovitá odrůda Chrastava vyšlechtěná v OSEVĚ PRO, s.r.o. Výzkumné stanici travinářské Rožnov – Zubří. V článku je dále také poukázáno, že nejvhodnější pro sklizeň trav pro energetické účely je období sklizně na semeno s využitím vymlácené slámy pro energetiku.

Klíčová slova: tráva, výnos sušiny, spalné teplo, výhřevnost, energetické využití

Polybromované zpomalovače hoření v diferentních skupinách tonerových kazet v kontextu klimatických změn

Pavel HRDLIČKA, Lucie SEVEROVÁ

Česká zemědělská univerzita v Praze, Provozně ekonomická fakulta, Kamýcká 129, 165 21 Praha 6, e-mail: hrdlicka@pef.czu.cz

Souhrn

Příspěvek se zabývá skutečným obsahem pentabromdifenyl etherů, oktabromdifenyl etherů a dekabromdifenyl etheru ve dvou definovaných skupinách tonerových kazet – originálních tonerových kazetách a kompatibilních tonerových kazetách a provádí komparaci zjištěných výsledků s maximální povolenou koncentrací v zemích Evropské unie. Příspěvek dále určuje rizika dopadů na životní prostředí v případě překračování stanovených limitů a dále dopadů na klimatické změny. Výsledky výzkumu slouží jako vstupní data pro dozorové orgány. Dopadem aplikace opatření k zamezení překračování maximálních povolených limitů je snížení zátěže životního prostředí.

Klíčová slova: dekabromdifenyl ether, globální oteplování, klimatické změny, oktabromdifenyl ethery, odpad, pentabromdifenyl ethery, perzistentní organické látky, polybromované difenyl ethery, REACH, RoHS, skleníkové plyny, skládkování, spalování, tonerové kazety, zdravotní rizika, životní prostředí

Úvod

Používání perzistentních organických látek v průmyslových výrobcích je silně limitováno mezinárodními smlouvami na úrovni úplného zákazu či omezení maximální koncentrace podílu hmotnosti v homogenním materiálu. Důvodem pro existenci těchto zákazů a omezení je uvolňování perzistentních organických látek do životního prostředí a jejich akumulace v životním prostředí, mimo další i v průběhu životního cyklu výrobku, včetně uvolňování ve fázi likvidace výrobku skladováním či spalováním. Cílem příspěvku je identifikovat skutečnou existující koncentraci retardérů hoření perzistentní organické látky pentabromdifenyl etherů, oktabromdifenyl etherů a dekabromdifenyl etheru v jednotlivých definovaných typech tonerových kazet vyskytujících se v dodavatelském řetězci České republiky a komparace zjištěných výsledků s platnými limity užití.

Perzistentní organické látky

Perzistentní organická látka (POPs) je „chemická látka, které přetravává v životním prostředí, bioakumuluje se prostřednictvím potravinové sítě a představuje riziko způsobující nepříznivé účinky na lidské zdraví a životní prostředí“. (1) Perzistentní organické látky jsou vysoce odolné vůči degeneraci v prostředí biologickými, fotolytickými nebo chemickými procesy. (2)

Typickou vysoce rizikovou vlastností perzistentních organických látek je schopnost transportu na dlouhé vzdálenosti a schopnost biaoakumulace v organismech.

V procesu bioakumulace dochází k hromadění látek v organismu. Organismem přijímané látky jsou z organismu vylučovány či katabolismem ztráceny. Tento proces je v případě perzistentních látek pomalejší, než je rychlosť jejich příjmu. Perzistentní organické látky se vyznačují velmi nízkou mírou rozpustnosti ve vodě a současně vysokou schopností rozpustnosti v tucích. Nedochází tak k jejich úplnému vylučování z těl živočichů, látky se trvale kumulují v tukových tkáních. Prostřednictvím tukových tkání hospodářských zvířat dochází k jejich zpracování v rámci potravinářského průmyslu a ke kontaminaci potravin s obsahem tuků a jejich kumulací na nejvyšším stupni potravního řetězce, typicky lidského organismu. (3)

Perzistentní organické látky jsou schopné v návaznosti na teplotu vstupovat do plynné fáze za současné rezistence vůči rozkladu ve vzduchu. V plynné fázi jsou schopny transportu na velké vzdálenosti a kumulace v místech jiných, než je místo původu. Mohou být vázány na povrchu pevných částic nebo mít formu atmosférické páry. (4)

Zamezení používání perzistentních organických látok

Postupné poznávání rizik spojených s používáním perzistentních organických látok vedla k potřebě eliminace jejich používání. Rada guvernérů Programu Organizace svobodných národů (dále jen OSN) pro životní prostředí (dále jen UNEP) koordinující environmentální činnost OSN vyzvala v roce 1995 k přijetí účinných opatření eliminujících globální používání perzistentních organických látok.

Dne 22. května 2001 došlo k podpisu mezinárodní smlouvy o životním prostředí, tzv. Stockholmské úmluvy o perzistentních organických znečišťujících látkách, jejímž hlavním cílem je zamezení nebo podstatné omezení výroby perzistentních organických látok. (5) Mezinárodní smlouva byla postupně přijata 184 stranami, v platnost vstoupila k 17. květnu 2004. (5) (6)

Dekabromdifenyl ether

Stockholmská úmluva závazkem smluvních stran omezuje použití dekabromdifenyl etheru (decaBDE) jako jedné z vysoce rizikových perzistentních organických látok. Dekabromdifenyl ether je syntetická látka bez známého přirozeného výskytu, která se používá jako samozhásecí látka (retardér hoření) v plastových polymerech a elektronice (zhruba 90 % globální spotřeby před zákazem používání) a dále v textiliích, stavebních materiálech, logistických pomůckách. (7) Retardéry hoření jsou látky aktivované přítomností zdroje zážehu. Účelem těchto látok je podstatné zpomalení nebo úplné zabránění dalšího vývoje zážehu a vzniku ohně. Typicky se využívají organohalogenové sloučeniny (dekabromdifenyl ether), organofosforové sloučeniny, organické sloučeniny a minerální látky. (8)

Dekabromdifenyl ether je uvolňován do životního prostředí v procesu jeho výroby z výrobků, které jej obsahují, i při likvidaci výrobků, které jej obsahují. Dle řady výzkumů se jeho velké koncentrace vyskytují v půdě, prachu, vodě, usazeninách, v potravě, ale i v mateřském mléce žen. Z dlouhodobých měření koncentrací bylo zjištěno, že koncentrace dekabromdifenyl etheru má v životním prostředí rostoucí charakter. (9)(10)

Lidská populace přijímá tyto látky zejména ve stravě. Vysoká koncentrace byla zjištěna v mase savců, zejména v mase s vysokým obsahem tuku, v mase rybím, kde je také prokázána souvislost mezi tučností a koncentrací dekabromdifenyl etheru, v mléce a mléčných výrobcích. (11) K příjmu dekabromdifenyl etheru dochází dále dýchacími cestami, kdy je dekabromdifenyl ether vázán na poletující prach zejména ve vnitřním prostředí. (12)

Negativní dopady dekabromdifenyl etheru jsou doloženy řadou studií prováděných na zvířatech. (13) Účinky na morfologii štítné žlázy, zvětšení jater a ledvin u dospělých zvířat jsou pozorovány od koncentrace 80 mg.kg^{-1} tělesné hmotnosti jedince. Počet červených krvinek ovlivňuje až 10x vyšší koncentrace, tedy 800 mg.kg^{-1} tělesné hmotnosti. (14) Ve studiích realizovaných na myších a potkanech byl pozorován výskyt nádorů – souboru samostatně rostoucích buněk bez řízení organismem – při vystavení chronické expozici dekabromdifenyl etheru prostřednictvím stravy po dobu více než 100 týdnů. (15) (16) Ve studiích na krysách, vystavených dávkách v rozsahu $1200 - 2500 \text{ mg.kg}^{-1}$ tělesné hmotnosti byla prokázána souvislost s koncentrací podávané dávky a výskytem jaterních adenomů a dále adenomů pankreatu. Dále byl pozorován zvýšený výskyt adenomů a karcinomů štítné žlázy. (17) (13) Adenom je nezhoubný nádor vznikající ze žlázového epitelu, který vytvářejí žlázy a jednotlivé buňky sliznic. Karcinom je kategorie typů rakoviny, která se vyvíjí z epitelových buněk, dochází ke změně v DNA buňky nebo k poškození buňky. Dochází k nekontrolovatelnému množení buňky. (19) (20)

Pentabromdifenyl ethery

Pentabromdifenyl ethery jsou bromované sloučeniny patřící do skupiny polybromovaných difenyl etherů používané jako zpomalovače hoření. (21) Na základě provedených experimentů na zvířatech bylo zjištěno ovlivnění vývoje štítné žlázy, vývoje jater a neurobehaviorálního vývoje jedince. (9) Pentabromdifenyl ethery se akumulují zejména v tělesném tuku. (22) Významné riziko představuje jejich bioakumulace ve vodě. Základní skupenství pentabromdifenyl etherů je kapalné, konzistencí připomínají olej. Základní vlastností je nerozpustnost ve vodě. Jsou toxicke pro vodní organismy. Mají dlouhodobé negativní dopady do vodního prostředí. (23)

Oktabromdifenyl ethery

Jedná se o bromované sloučeniny ze skupiny polybromovaných difenyl etherů používaných jako zpomalovače hoření. (21) Oktabromdifenyl ethery se vyznačují vysokým bioakumulačním potenciálem. (22) Shodně s pentabromdifenyl ethery jsou prokázány dopady na vývoj jater, štítné žlázy a neurobehaviorální vývoj u zkoumaných zvířat. (9)

Zákaz používání polybromovaných difenyl etherů a dekabromdifenyl etheru v zemích Evropské unie

Uskutečněným dopadem Stockholmské úmluvy je zákaz používání v rámci zemí Evropské unie. Omezení použití dekabromdifenyl etheru s dopadem na zařízení, jehož správná funkce závisí na elektrickém proudu nebo na elektromagnetickém poli s napětím nepřesahujícím 1 000 voltů pro střídavý proud a 1 500 voltů pro stejnosměrný proud bylo zakotveno Směrnicí Evropského parlamentu a Rady 2002/95/ES ze dne 27. ledna 2003 o omezení používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních. Omezení vychází z naplňování strategie pro nakládání s odpady ze dne 30. července 1996 s cílem snížit obsah nebezpečných látek v odpadech a dále z nezbytnosti zmírnění problémů v nakládání s odpady spojenými s dotyčnými retardéry hoření dle směrnice Evropského parlamentu a Rady 2002/96/ES ze dne 27. ledna 2003 o odpadních elektrických a elektronických zařízeních, která naplňuje závazky Stockholmské úmluvy. (24) (5)

Nařízení ukládá členským státům povinnost zajistit, že nová elektrická a elektronická zařízení uváděná na trh nebudou obsahovat polybromované difenyl ethery (PBDE) v koncentraci vyšší než 0,1 % hmotnosti v homogenních materiálech. (24) Polybromované difenyl ethery (PBDE) jsou skupinou bromovaných organických látek příbuzných strukturou a vlastnostmi, která je tvořena 209 chemickými látkami. Nejčastěji používanými polybromovanými difenyl ethery jsou pentabromdifenyl ether (pentaBDE) obsahující 5 atomů bromu, oktabromdifenyl ether (octaBDE) obsahující 8 atomů bromu a dekabromdifenyl ether (decaBDE) obsahující 10 atomů bromu. (25) Suma pentabromdifenyl etherů, oktabromdifenyl etherů a dekabromdifenyl etheru v elektrických a elektrozařízeních nesmí být vyšší než 0,1 % hmotnosti homogenního materiálu. (24) Rozhodnutím Komise ze dne 13. října 2005 (2005/717/ES), kterým se mění příloha směrnice Evropského parlamentu a Rady 2002/95/ES o omezení používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních došlo k vynětí dekabromdifenyl etheru z požadavků směrnice 2002/95/ES. (26)

Rozsudek Soudního dvora (velkého senátu) ze dne 1. dubna 2008 (2008/C 116/04) rozhodnutím o žalobě na neplatnost nařízení 2005/717/ES o vyjmutí dekabromdifenyl etheru z požadavků směrnice 2002/95/ES zrušil. (27) Následné přepracování dle Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2011/65/EU ze dne 8. června 2011 o omezení používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních tuto koncentraci nemění, zavádí směrnici RoHS¹. (28)

Česká národní legislativa upravuje používání těchto látek Nařízením vlády ze dne 20. prosince 2012 o omezení používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních. Elektro

¹ směrnice zavádí pojem „Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment“ – RoHS. Směrnice platí pro výrobce sídlící v zemích Evropské unie a pro dovozce výrobků pocházejících ze zemí mimo Evropskou unii. (28)

zařízení uváděná na trh nesmí obsahovat nebezpečné látky ve vyšších koncentracích, než je uvedeno v příloze číslo 1 Nařízení, přičemž příloha číslo 1 Nařízení stanovuje maximální koncentraci polybromovaných difenyl etherů (sumu všech polybromovaných difenyl etherů) na 0,1 % homogenní směsi a současně definuje elektrická a elektronická zařízení shodně s legislativou Evropské unie. Účinnost nařízení je od 2. ledna 2013. (35)

Vzhledem k nabývacím dobám účinnosti rozhodnutí **nesmí nově uváděné elektro produkty na trh Evropského společenství dle směrnice po 1. červenci 2008 obsahovat sumu pentabromdifenyl etherů, oktabromdifenyl etherů a dekabromdifenyl etheru v koncentraci překračující 0,1 % hmotnostní v homogenním materiálu.** (29) Výjimkou jsou náhradní díly pro opravy nebo pro opětovné použití elektrických a elektronických zařízení **uvedených na trh před 1. červencem 2006**, na které se nařízení nevztahuje. (24) V národní legislativě je zakotven zákaz všech polybromovaných difenyl etherů v souhrnné koncentraci převyšující 0,1 % od 2. ledna 2013. (35)

Nařízením Komise EU 2017/227 ze dne 9. února 2017 mění přílohu XVII nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 o registraci, hodnocení, povolení a omezování chemických láték. Dne 19. prosince 2012 byl dekabromdifenyl ether zařazen na kandidátský seznam láték vzbuzujících mimořádné obavy s ohledem na možné zařazení do přílohy nařízení REACH². Vzhledem k získaným vědeckým poznatkům o dekabromdifenyl etheru Komise dochází k závěru, že výroba této látky a její uvádění na trh samostatně nebo jakou součástí výrobků představuje neakceptovatelnou míru rizika pro životní prostředí a lidské zdraví a musí být řešeno na úrovni celé Evropské unie a přijímá nařízení závazné v celém rozsahu ve všech členských zemích Evropské unie, ve kterém stanoví zákaz vyrábět a ani uvádět na trh dekabromdifenyl ether (položka 67 přílohy XVII nařízení REACH) jako samotné látky po 2. březnu 2019, zákaz používání ve výrobě a uvádění na trh jako složku jiné látky či ve směsi a naposledy omezuje maximální koncentraci v předmětu nebo v jeho části na maximální podíl hmotnosti ve výši 0,1 %. Tato směrnice umožňuje některé dílčí výjimky pro aplikaci v leteckém průmyslu, u motorových zemědělských a lesnických vozidel a jejich náhradních dílů a elektrická a elektronická zařízení dle směrnice 2011/65/EU vycházející ze směrnice 2002/95/ES. S účinností od 2. března 2019 tato položka zakazuje použití dekabromdifenyl etheru jako látky a omezuje obsah dekabromdifenyl etheru ve výrobcích na 0,1 %. (31)

Produkty vyjma elektro produktů³ uváděné na trh po 2. březnu 2019 nesmí obsahovat dekabromdifenyl ether v koncentraci vyšší než 0,1 % hmotnosti

Nařízení Evropského parlamentu a Rady (EU) 2019/1021 ze **dne 20. června 2019** o perzistentních organických znečišťujících látkách z důvodu jasnosti a souladu s ostatními právními předpisy zavádí jednoznačné limity pro polybromované difenyl ethery s platností 20. dne po publikování v Official Journal of European Union, k uveřejnění došlo 25. 6. 2019, platnost je od 16. 7. 2019.

Uvádění na trh a používání většiny perzistentních organických látok bylo v Evropské unii omezeno mimo jiné v nařízeních Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 (the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals – REACH) a dalšími předpisy. Z důvodů splnění závazků Evropské unie a za účelem minimalizace úniků perzistentních organických látok je nezbytné a vhodné zakázat výrobu perzistentních organických látok a omezit výjimky na minimum tak, aby platily pouze, pokud látka plní nezbytnou funkci při zvláštním použití.

Článek 3 Nařízení zakazuje používání látok uvedených v Příloze číslo I nařízení, a to jak samotných, tak ve formě směsí nebo předmětů. Příloha číslo I, část A, látky uvedené v úmluvě a v protokolu, jakož

² Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 z 18. prosince 2006 – "the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals", nařízení vztahující se na veškeré chemické látky, jehož účelem je zlepšení ochrany lidského zdraví a životního prostředí. Reach nahradil desítky do té doby samostatných právních předpisů, naplňuje činnost Evropské agentury pro chemické látky v Helsinkách (ECHA), u které musí být vyráběné nebo chemické látky registrovány. Agentura posuzuje soulad registrovaných látok s nařízením. Směrnice dává spotřebitelům právo na informace o výskytu nebezpečných látok ve výrobcích a rizicích těchto látok prostřednictvím bezpečnostních listů (SDS – Safety Data Sheets). (30)

³ s výjimkou pro letecký průmysl, motorová zemědělská a lesnická vozidla a jejich náhradních dílů

i látky uvedené pouze v úmluvě, stanovuje zvláštní výjimku pro tetrabromdifenyl ethery, pentabromdifenyl ethery, hexabromdifenyl ethery, heptabromdifenyl ethery a dekabromdifenyl ether do celkové koncentrace maximálně 500 mg.kg^{-1} (koncentrace 0,05 %), pokud jsou přítomny ve výrobcích. Komise je zavázána provést přezkum limitu do 16. července 2021. Tento přezkum mimo jiné vyhodnotí všechny relevantní dopady na zdraví a životní prostředí.

Příloha IV. Seznam látek podléhajících ustanovením článku 7 o nakládání s odpady stanový limit pro sumu koncentrací tetrabromdifenyl etherů, pentabromdifenyl etherů, hexabromdifenyl etherů, heptabromdifenyl etherů a dekabromdifenyl etheru na $1\,000 \text{ mg.kg}^{-1}$, tedy na koncentraci 0,1 %, přičemž nejpozději do 16. července 2021 Komise přezkoumá tento koncentrační limit a v případě potřeby přijme snížení této hodnoty na 500 mg.kg^{-1} . Výjimkou je Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2011/65/EU ze dne 8. června 2011 o omezení používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních. Dále jsou stanoveny výjimky pro letecký a automobilový průmysl⁴. (32)

Produkty vyjma elektro produktů⁵ uváděné na trh po 16. červenci 2019 smí obsahovat tetrabromdifenyl ethery, pentabromdifenyl ethery, hexabromdifenyl ethery, heptabromdifenyl ethery a dekabromdifenyl ether do celkové koncentrace maximálně 500 mg.kg^{-1} .

Alternativou k využití dekabromdifenyl etheru jako zpomalovače hoření jsou přirozeně nehořlavé plasty, intumescentní systémy, expandovatelný grafit, polymerové směsi, využití technologií vrstvení či využití jiných, zejména minerálních látek. Technologicky je možné dekabromdifenyl ether zcela nahradit a vyloučit z výrobků. (7) (8)

Tonerové kazety

Je možné definovat dva základní druhy tonerových kazet. Originální tonerové kazety (OEM), jejichž obchodní název je shodný s obchodním názvem výrobce samotného tiskového zařízení, do kterého jsou určeny. Kompatibilní tonerové kazety (nonOEM), jejichž obchodní název je odlišný od obchodního názvu tiskárny, pro které jsou určeny.

Originální tonerové kazety je možné na konci životního cyklu kazety opětovně použít procesem renovace. Životní cyklus originální tonerové kazety může být lineární, kdy je tonerová kazeta použita jednorázově, nebo může být cirkulární, kdy je tonerová kazeta kompletně renovována a znova použita ke stejnemu účelu. Kompatibilní tonerové kazety nelze technologicky renovovat a v současné době neexistuje technologie recyklace materiálů z kompatibilních tonerových kazet. Po skončení životního cyklu jsou skládkovány nebo spalovány.

Výroba jedné průměrné tonerové kazety dle studie Dr. Markuse Hiebela, vedoucího Oddělení udržitelnosti a řízení zdrojů Fraunhoferova institutu pro životní prostředí, bezpečnost a energetiku UMSICHT, spotřebuje 9 390 gramů primárních přírodních zdrojů a vytvoří 4 490 gramů všech typů skleníkových plynů. (46) Skleníkový plyn absorbuje a uvolňuje energie záření v tepelné infračervené oblasti. Skleníkové plyny způsobují skleníkový efekt, jehož dopadem jsou klimatické změny způsobené činností člověka a průmyslové výroby. (47) Klimatické změny představují neustálé, trvající a současně významné změny ve statistickém rozložení povětrnostních poměrů, které probíhají v rozmezí deseti až milionu let. (48) Příspěvek každého plynu ke skleníkovému efektu je určen charakteristikami tohoto plynu, jeho koncentrací a dále jakýmkoli nepřímými účinky, které může způsobit. Potenciálem globálního oteplování (GWP), vedoucím ke klimatickým změnám, je závislý na účinnosti molekuly plynu jako plynu skleníkového a atmosférické životnosti toho plynu. Skleníkové plyny s vysokou pozitivní radiační sílou kombinovanou s krátkou životností se vyznačují vysokým potenciálem globálního oteplování v měřítku nižších desítek let. Molekuly s dlouhou životností mají negativní dopad na klimatické změny v období vyšších desítek až stovek let i při nízké radiační síle. (49) (50) Plyny s nejvýznamnějším dopadem k celkovým klimatickým změnám vedoucím k oteplování globálního klimatu jsou vyjma vodní páry oxid uhličitý (CO_2) s příspěvkem tvorby skleníkových plynů ve výši 9 – 26 %,

⁴ obecně nazývané POPs regulation

⁵ s výjimkou pro letecký průmysl, motorová zemědělská a lesnická vozidla a jejich náhradních dílů

metan s příspěvkem ve výši 4 – 9 %, ozón s příspěvkem 3 – 7 %. (47). Originální tonerová kazeta může být produktem cirkulární ekonomiky a předcházet negativním dopadům klimatickým změn, zatímco kompatibilní tonerová kazeta je produktem lineární ekonomiky a vždy vede k emisím skleníkových plynů a přispívá ke globálním klimatickým změnám. (51)

Typem tonerových kazet se rozumí značení konkrétního modelu originální tonerové kazety. Toto značení je považováno za primární, výrobcí a dovozci kompatibilních tonerových kazet označují obchodní kazety vlastním obchodním názvem doplněným shodným typem originální tonerové kazety. Směrnice o omezení používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních 2011/65/EU definuje elektrická a elektronická zařízení (EEE) jako zařízení závislá na elektrických proudech nebo elektronických magnetických polích, napětím nepřesahujícím 1 000 voltů pro střídavý proud a 1 500 voltů pro stejnosměrný proud a současně zařízení vyžaduje elektrický proud nebo elektromagnetické pole, pokud má plnit alespoň jednu z funkcí, pro kterou je určeno. (28) Dle stanoviska mimo jiné Ministerstva životního prostředí České republiky jsou tonerové kazety obsahující elektronické součásti, tedy nikoliv samotné nádoby na toner bez elektronických součástí, jejichž funkce závisí na elektrickém proudu, považovány za elektrozařízení dle § 37g písm. a) zákona č. 185/2001 Sb., o odpadech. Tonerová kazeta závislá na elektrickém proudu náleží do skupiny č. 3 „*Zařízení informačních technologií a telekomunikační zařízení*“ dle přílohy č. 7 zákona o odpadech. (33) RoHS Guide určuje povinnost plnění směrnice RoHS v případě, že tisková kazeta obsahuje elektrické součásti, které vyžadují fungování prostřednictvím elektrického napětí nebo elektromagnetických polí. Tiskové kazety, které se skládají pouze ze schránky a náplně, bez elektrických částí, RoHS nepodléhají. (35)

Kniha „*IT Essentials: PC Hardware and Software Companion Guide*“, uvádí na straně 510, bod číslo 2, v kapitole popisující princip fungování laserových tiskáren, princip nabíjení optického válce, který je součástí tonerové kazety. Ten je prostřednictvím kabelu, mřížky (primární korona) nebo válce (kondiční válec) rovnoměrně nabíjen na náboj zhruba o napětí 600 voltů stejnosměrného proudu (DC), přičemž primární korona je součástí tonerové kazety vybavené optickým válcem. Nabity optický válec na 600 voltů stejnosměrného proudu je osvícen laserovým paprskem, osvícená místa snižují povrchové napětí o zhruba 100 voltů stejnosměrného proudu. Dle typu je pak tonerový prach přenesen na osvícená nebo neosvícená místa optického válce a tím dojde k vykreslení obrazu na papír. Tonerová kazeta tedy pracuje s elektrickým napětím v řádech stovek voltů. (36) Z výše uvedeného plyne, že tonerová kazeta vybavená optickým válcem spadá pod nařízení RoHS, tonerová kazeta bez optického válce a současně bez komunikačního čipu (elektronického zařízení pro řízení funkce tonerové kazety a řízení komunikace s tiskárnou napájeného přímo z tiskárny) spadá pod nařízení REACH. V praxi jsou tonerové kazety posuzovány dozorovými orgány dle přítomnosti čipu. Za elektrozařízení je považována tonerová kazeta vybavená komunikačním čipem (37). Pokud je tonerová kazeta považovaná za elektrozařízení, vztahuje se na ni směrnice RoHS, pokud se nejedná o elektrozařízení, vztahuje se na ni nařízení REACH.

Výsledky a diskuse

Byl proveden výzkum obsahu polybromovaných difenyl etherů v tělech originálních a kompatibilních tonerových kazet stejného typu, a to metodou plynové chromatografie ve spojení s tandemovou hmotnostní spektrometrií typu trojitý kvadrupól (GC-MS [NCI]), kód použité metody KM 07, v Metrologické a zkušební laboratoři Vysoké školy chemicko-technologické v Praze, označené kódem LN 676/19, na zařízení Agilent série 7000). Byla zjištěna koncentrace polybromovaných difenyl etherů (PBDE) na vzorku kompatibilních a originálních tonerových kazet a dále byla zjištěna koncentrace pentabromdifenyl etherů, oktabromdifenyl etherů a dekabromdifenyl etheru. Na shodných tonerových kazetách byla zjištěna spektrometrální analýzou koncentrace bromu ve shodné části plastu a bylo identifikováno zastoupení polybromovaných difenyl etherů v zastoupení bromu a zastoupení dekabromdifenyl etheru, a to určením poměrných hodnot polybromovaných difenyl etherů a dekabromdifenyl etheru vůči hmotnostní spektrometrii (tabulka 1), ve které je uveden zjištěný obsah polybromovaných difenyl etherů zjištěný metodou plynové chromatografie – hmotnostní spektrometrie (GC-MS [NCI]) na 1 000 gramů homogenní směsi. Polybromované difenyl ethery se v přírodě nevyskytují. Jedná se o chemické látky syntetizované výrobci chemikálií. Látky dostupné na komerčním trhu jsou směsi různých polybromovaných difenyl etherů, k jejichž vytváření dochází v procesu syntézy komerčních směsí. (38)

Tabulka 1: Koncentrace polybromovaných difenyl etherů (PBDE) v tonerové kazetě

Označení	Skupina	Plný název	nonOEM koncentrace $\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$	OEM koncentrace $\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$
PBDE 85	pentaBDE	2,2',3,4',4-PentaBDE, 2,2',3,4',4-Pentabromdifenyl ether	< 0,5*	< 0,5*
PBDE 99	pentaBDE	2,2',4,4',5-PentaBDE, 2,2',4,4',5-Pentabromdifenyl ether	< 0,5*	< 0,5*
PBDE 100	pentaBDE	2,2',4,4',6-PentaBDE, 2,2',4,4',6-Pentabromdifenyl ether	< 0,5*	< 0,5*
PBDE 196	octaBDE	2,2',3,4,4',5,5',6-OctaBDE, 2,2',3,4,4',5,5',6-Oktabromdifenyl ether	7919	< 0,5*
PBDE 197	octaBDE	2,2',3,4,4',5,5',6-OctaBDE, 2,2',3,4,4',5,5',6-Oktabromdifenyl ether	12847	< 0,5*
PBDE 203	octaBDE	2,2',3,4,4',5,5',6-OctaBDE, 2,2',3,4,4',5,5',6-Oktabromdifenyl ether	5031	< 0,5*
PBDE 206	octaBDE	2,2',3,3',4,4',5,5',6-NonaBDE, 2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonabromdifenyl ether	134517	< 2,5*
PBDE 207	octaBDE	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-NonaBDE, 2,2',3,3',4,4',5,6,6'-Nonabromdifenyl ether	5520	< 2,5*
PBDE 209	decaBDE	Dekabromdifenyl ether	71350	< 2,5*

* koncentrace je nižší než mezi stanovitelností použitou metodou

Tabulka 2 obsahuje sumy koncentrací pentabromdifenyl etherů, oktabromdifenyl etherů a dekabromdifenyl etheru v těle tonerové kazety.

Tabulka 2: Koncentrace komerčních směsí polybromovaných difenyl etherů (PBDE) v tonerové kazetě

Označení skupiny	Celý název	nonOEM výsledek $\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$	OEM výsledek $\mu\text{g}.\text{kg}^{-1}$
pentaBDE	Pentabromdiphenyl ether	< 0,5*	< 0,5*
octaBDE	Oktabromdiphenyl ether	245168	< 2,5*
decaBDE	Dekabromdiphenyl ether	72750	< 2,5*

* koncentrace je nižší než mezi stanovitelností použitou metodou

Typicky je komerční směs penta-BDE složena z méně než 1 % tribromdifenyl etherů, 24 % – 38 % tetrabromdifenyl etherů, 50 % – 60 % pentabromdifenyl etherů a 4 % – 8 % hexabromdifenyl etherů. Komerční směs oktabromdifenyl ether je složena z méně než 10 % – 12% hexabromdifenyl etherů, 43 % – 44 % heptabromdifenyl etherů, 31 % – 35 % oktabromdifenyl etherů a 10 % – 11 % nonabromdifenyl etherů a méně než 1 % dekabromdifenyl etheru. Komerční směs dekabromdifenyl ether je složena z méně než 3 % nonabromdifenyl etherů, 97 % – 98 % dekabromdifenyl etheru. (39)

Na vzorku 11 kusů originálních tonerových kazet vybavených čipem a 11 kusů kompatibilních tonerových kazet shodného typu vybavených čipem byla zjištěna koncentrace polybromovaných difenyl etherů a dekabromdifenyl etheru využitím poměrných hodnot. Zjištěné hodnoty byly přepočítány na procentuální podíl detekované látky v homogenní směsi. Zjištěné hodnoty a srovnání zjištěné hodnoty se stanoveným limitem je uvedeno v tabulce 3. Procentuální srovnání se stanoveným limitem (P) bylo stanoveno jako

$$P = \frac{Z \times 100}{L} - 100$$

kde Z představuje zjištěnou koncentraci dané látky, L představuje maximální povolenou koncentraci dané látky, výsledkem je míra plnění limitní hodnoty v procentech. Záporné hodnoty představují výsledky nepřesahující limit stanovený příslušnou normou či směrnicí, jedná se o procentuální rezervu dosažení

Patronem tohoto čísla je Týden výzkumu a inovací pro praxi a životní prostředí TVIP 2020 (11 – 13. 11. 2020, Hustopeče)

maximálního limitu koncentrace. Kladné výsledky představují procentuální překročení limitu maximální koncentrace dané látky stanoveného příslušnou normou či směrnicí. Graf 1 je grafickým zobrazením dosahování limitních hodnot originálními tonerovými kazetami, graf 2 je grafickým zobrazením dosahování limitních hodnot kompatibilními tonerovými kazetami.

Tabulka 3: Obsah PBDE a decaBDE v tonerových kazetách vzhledem k směrnicím RoHS; REACH; POP**

Druh	Typ	Uvedení na trh ^(a)	PBDE	decaBDE	POPS ^(b)	RoHS ^(c)	REACH ^(d)	POPS ^(e)
OEM	TN-2420	2017	< LO *	< LO *	< LO *	-100,0%	-100,0%	-100,0%
nonOEM	TN-2420	2017	0,4516051%	0,1033420%	0,2160365%	351,6%	3,3%	332,1%
OEM	CF543A	2017	< LO *	< LO *	< LO *	-100,0%	-100,0%	-100,0%
nonOEM	CF543A	2017	0,2976324%	0,0681080%	0,1423799%	197,6%	-31,9%	184,8%
OEM	TN-421	2017	< LO *	< LO *	< LO *	-100,0%	-100,0%	-100,0%
nonOEM	TN-421	2017	0,0835804%	0,0191259%	0,0399828%	-16,4%	-80,9%	-20,0%
OEM	CLT-M404	2017	< LO *	< LO *	< LO *	-100,0%	-100,0%	-100,0%
nonOEM	CLT-M404	2017	0,0531581%	0,0121643%	0,0254295%	-46,8%	-87,8%	-49,1%
OEM	CF410X	2015	0,0004269%	0,0000977%	0,0002042%	-99,6%	-99,9%	-99,6%
nonOEM	CF410X	2015	0,3659729%	0,0837465%	0,1750723%	266,0%	-16,3%	250,1%
OEM	CF540A	2017	< LO *	< LO *	< LO *	-100,0%	-100,0%	-100,0%
nonOEM	CF540A	2017	0,4938487%	0,1130087%	0,2362448%	393,8%	13,0%	372,5%
OEM	CRG-046H M	2017	< LO *	< LO *	< LO *	-100,0%	-100,0%	-100,0%
nonOEM	CRG-046H M	2017	0,2519404%	0,0576522%	0,1205220%	151,9%	-42,3%	141,0%
OEM	CRG-046H Y	2017	< LO *	< LO *	< LO *	-100,0%	-100,0%	-100,0%
nonOEM	CRG-046H Y	2017	0,6113159%	0,1398890%	0,2924382%	511,3%	39,9%	484,9%
OEM	CF287X	2015	0,0004274%	0,0000978%	0,0002044%	-100,0%	-99,9%	-100,0%
nonOEM	CF287X	2015	0,4999390%	0,1144023%	0,2391583%	399,9%	14,4%	378,3%
OEM	CF217A	2015	< LO *	< LO *	< LO *	-100,0%	-100,0%	-100,0%
nonOEM	CF217A	2015	0,0317918%	0,0072750%	0,0152084%	-68,2%	-92,7%	-69,6%
OEM	CF287A	2015	< LO *	< LO *	< LO *	-100,0%	-100,0%	-100,0%
nonOEM	CF287A	2015	0,4501482%	0,1030086%	0,2153396%	350,1%	3,0%	330,7%

(a) první uvedení originální tonerové kazety na trh

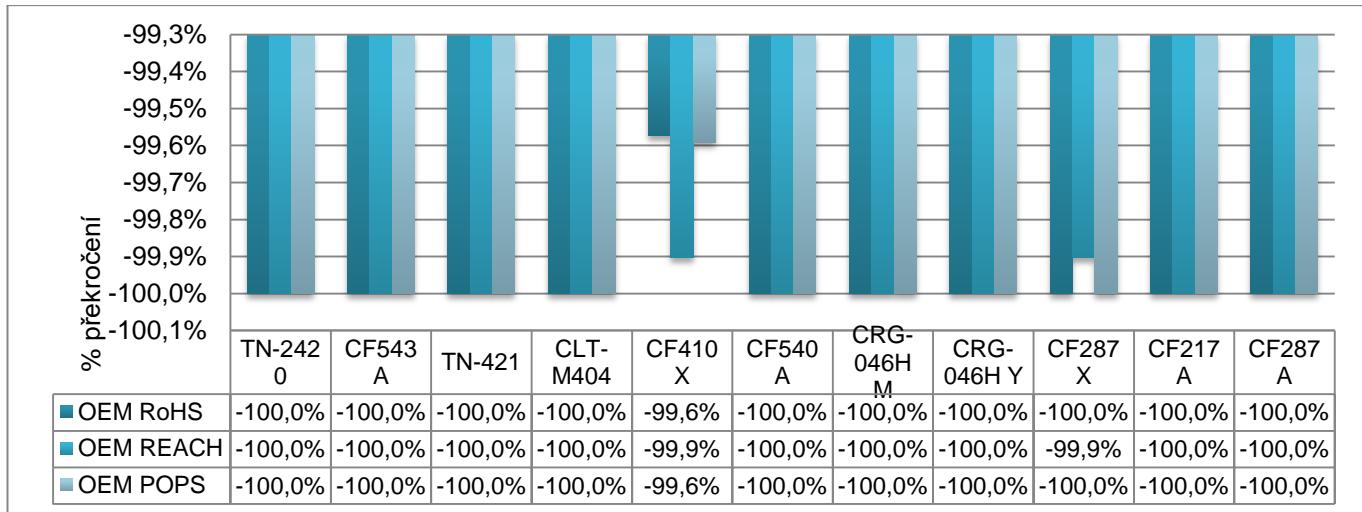
(b) suma tetrabromdifenyl etherů, pentabromdifenyl etherů, hexabromdifenyl etherů, heptabromdifenyl etherů a dekabromdifenyl etheru, ostatní polybromované difenyl ethery nezahrnutý

(c) vztaženo k povolené koncentraci 0,1 % sumy pentabromdifenyl etherů, oktabromdifenyl etherů a dekabromdifenyl etheru v homogenní směsi, kde kladné procento vyjadřuje procentuální míru překročení maximální povolené koncentrace

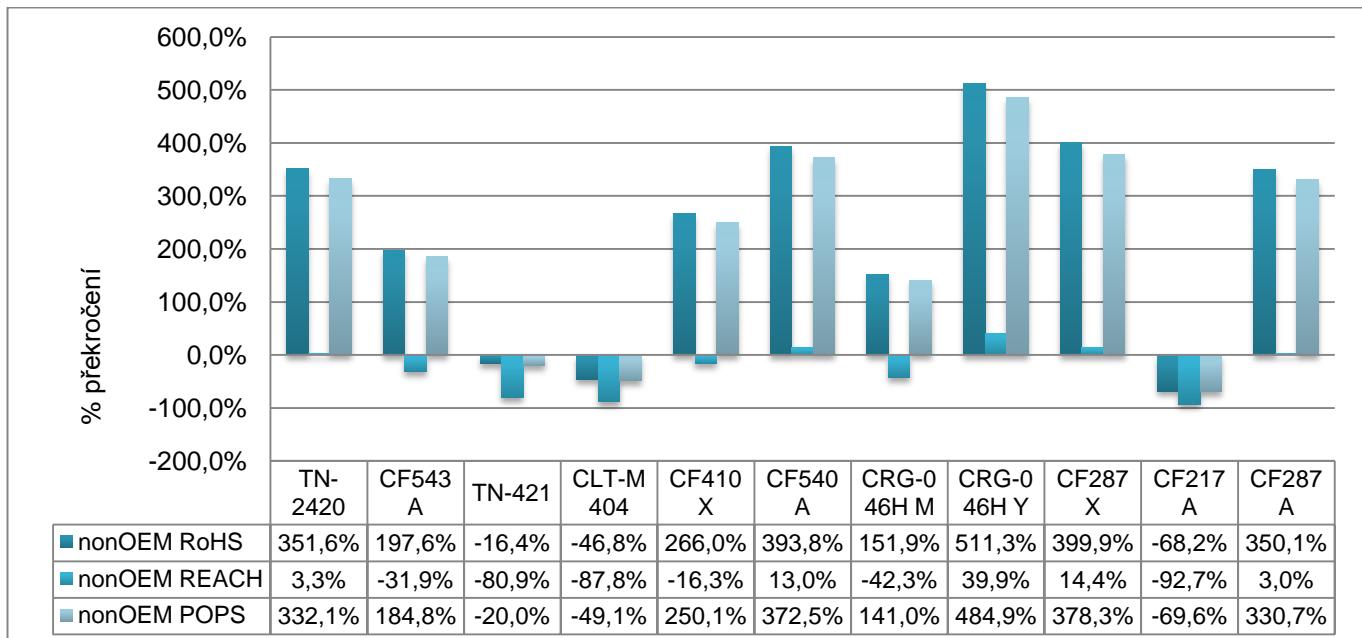
(d) vztaženo k povolené koncentraci 0,1 % dekabromdifenyl etheru v homogenní směsi, kde kladné procento vyjadřuje procentuální míru překročení maximální povolené koncentrace

(e) vztaženo k povolené koncentraci 0,05 % sumy tetrabromdifenyl etherů, pentabromdifenyl etherů, hexabromdifenyl etherů, heptabromdifenyl etherů a dekabromdifenyl etheru, ostatní polybromované difenyl ethery nezahrnutý v homogenní směsi, kde kladné procento vyjadřuje procentuální míru překročení maximální povolené koncentrace

* koncentrace je nižší než mez stanovitelnosti použitou metodou, látka nebyla detekována v rozlišovací schopnosti, látka není v testovaném vzorku obsažena



Graf 1: Míra překročení limitů polybromovaných difenyl etherů dle RoHS, REACH a POPS OEM tonerovými kazetami

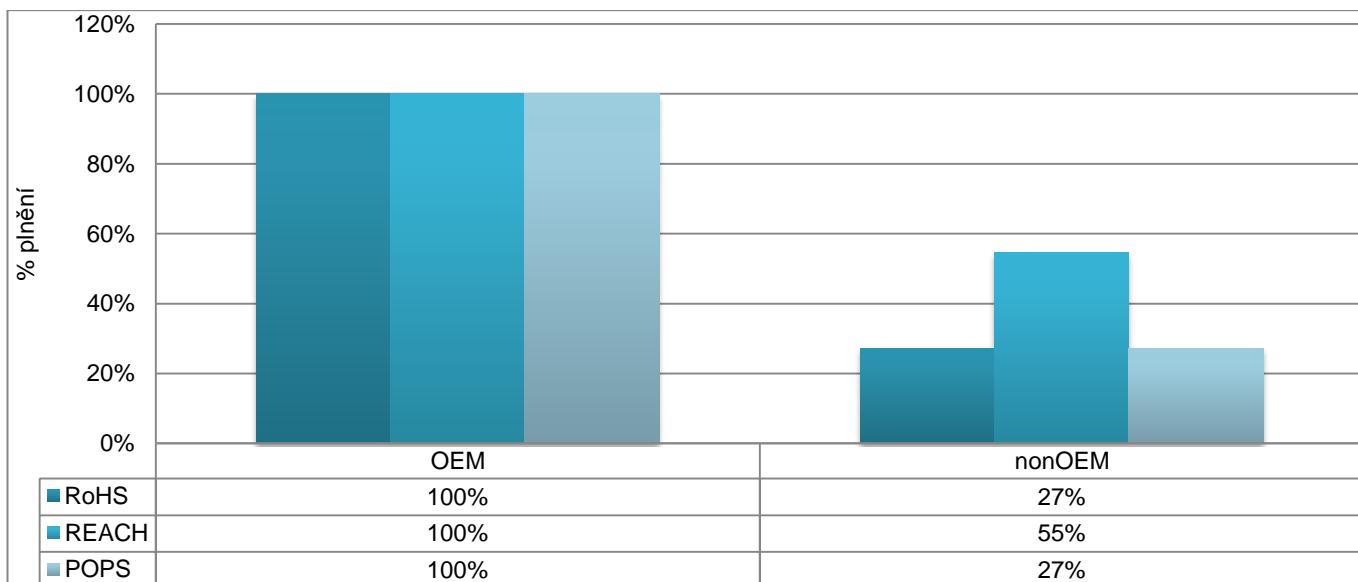


Graf 2: Míra překročení limitů polybromovaných difenyl etherů dle RoHS, REACH a POPS kompatibilními tonerovými kazetami

Graf 3 představuje procentuální zastoupení originálních a kompatibilních tonerových kazet plnících směrnice a nařízení RoHS, REACH a POPS. Procentuální zastoupení tonerových kazet plnících směrnice a nařízení (V) bylo určeno jako:

$$V = \frac{S}{O} \times 100$$

kde proměnná S představuje množství tonerových kazet daného druhu plnící stanovené limity a O představuje celkové množství testovaných tonerových kazet daného druhu.



Graf 3: Plnění RoHS, REACH a POPS jednotlivými druhy tonerových kazet

Polybromované difenyl ethery jsou obvykle smíchány s dominantním materiélem nebo jsou v tomto materiálu rozpuštěny. V polymeru jsou zapracovány obvykle po jeho polymerizaci, nejsou k polymeru kovalentně vázány a nestávají se jeho nedílnou součástí. Z vyrobeného plastu se mohou uvolňovat do okolí v procesu používání výrobku a zejména v rámci jeho likvidace. (40) (41) Dochází k jejich akumulaci v globálním životním prostředí. Celkové hladina polybromovaných difenyl etherů v životním prostředí trvale roste. (42) Polybromované difenyl ethery se nacházejí ve velmi vzdálených místech od místa jejich původu, použití či likvidace. Přítomnost byla zjištěna mimo jiné i v Arktidě. Přenos je možný atmosféricky a oceánskými proudy. (40)

Předpokládaným způsobem emisí polybromovaných difenyl etherů do prostředí je spalování výrobků obsahujících tyto látky. Metodou spalování je jak likvidace ve spalovnách, tak likvidace mimo spalovny odpadu. (41). Při spalování může docházet k tvorbě výrazně více toxickejších látek, typicky polybromovaných dibenzo-p-dioxinů (PBDD) či polybromovaných dibenzo-p-furanů (PBDF). Skládkování výrobků obsahujících polybromované difenyl ethery je spojováno s vysokým rizikem vyplavování látek do okolí. (43) Skládkováním může dále docházet k dálší degradaci na nižší bromované sloučeniny. Ty mohou být více těkavé, více rozpustné ve vodě a více bioakumulativní. Jejich toxicita může být vyšší, než byla toxicita původních polybromovaných difenyl etherů. (41) (44)

Použité kompatibilní tonerové kazety mohou být využity jako vstupní surovina pro jiné odvětví. Na bázi odpadních plastů mohou s vekou perspektivou sloužit, mimo další, k výrobě stavebních dílců. Reálnému použití brání zjištěná kontaminace polybromovanými zpomalovači hoření. (45)

Závěry

Skupina testovaných vzorků byla složena z 11 kusů originálních tonerových kazet a 11 kusů kompatibilních tonerových kazet. 100 % z testovaných originálních tonerových kazet splnilo limit obsahu sumy pentabromdifenyl etherů, oktabromdifenyl etherů a dekabromdifenyl etheru v homogenní směsi. 82 % neobsahovalo žádné identifikované polybromované difenyl ethery, nebo je obsahovalo v koncentraci nižší než detekovatelné. 18 % z testovaných originálních tonerových kazet obsahovalo polybromované difenyl ethery v detekovatelné míře, avšak výrazně pod stanovenou maximální koncentrací. 100 % testovaných vzorků originálních tonerových kazet splňuje směrnice RoHS a REACH i regulaci POPS.

Druhá skupina testovaných vzorků byla složena z 11 kompatibilních tonerových kazet shodného typu s originálními tonerovými kazetami. U 73 % tonerových kazet z této skupiny bylo zjištěno překročení

maximální povolené koncentrace sumy komerční směsi pentabromdifenyl etherů, oktabromdifenyl etherů a dekabromdifenyl etheru dle směrnice RoHS. Nejvyšší zjištěné překročení této hodnoty bylo o 511,3 %, tedy byla zjištěna více než šestinásobná koncentrace oproti maximální povolené koncentraci. Průměrná hodnota překročení limitu u kompatibilních tonerových kazet byla o 327,8 %, střední hodnota překročení byla 350,9 %. Směrnice REACH nesplňovalo 45 % z testovaných kompatibilních tonerových kazet. Maximální překročení směrnice REACH bylo o 39,9 %. Regulaci POPS nesplnilo 73 % testovaných kompatibilních tonerových kazet, nejvyšší překročení bylo o 484,9 %, tedy došlo k téměř pětinásobnému překročení limitu.

Byl zjištěn signifikantní rozdíl mezi skupinou originálních a kompatibilních tonerových kazet. Zatímco skupina originálních tonerových kazet splňovala předpisy RoHS a REACH bezezbytku, pouze 27 % z testovaných kompatibilních tonerových kazet splňovalo směrnici RoHS a 55 % kompatibilních tonerových kazet nařízení REACH a pouze 27 % kompatibilních tonerových kazet splnilo regulaci POPS.

K uvolňování polybromovaných difenyl etherů dochází v procesu likvidace výrobků obsahujících polybromované difenyl ethery spalováním i skládkováním. (43) Překračováním povolených limitů dochází v procesu likvidace výroků k uvolňování nadlimitního množství rizikových látek do životního prostředí. Zatímco testovaná skupina originálních tonerových kazet polybromované difenyl ethery prakticky neobsahovala, ve skupině kompatibilních tonerových kazet byly detekovány u 100 % vzorků, z toho zhruba ½ vzorků překračovala maximální povolený limit koncentrace.

Seznam symbolů

decaBDE – dekabromdifenyl ether

EEE – elektrická a elektronická zařízení

GWP – potenciál globálního oteplování

octaBDE – oktabromdifenyl ether

OEM – originální tonerová kazeta

nonOEM – kompatibilní tonerová kazeta

pentaBDE – pentabromdifenyl ether

PBDE – polybromované difenyl ethery

PBDE 85 – pentabromdifenyl ether

PBDE 99 – pentabromdifenyl ether

PBDE 100 – pentabromdifenyl ether

PBDE 196 – oktabromdifenyl ether

PBDE 197 – oktabromdifenyl ether

PBDE 203 – oktabromdifenyl ether

PBDE 206 – oktabromdifenyl ether

PBDE 207 – oktabromdifenyl ether

PBDE 209 – dekabromdifenyl ether

PBDD – polybromovaný dibenzo-p-dioxin

PBDF – polybromovaný dibenzo-p-furan

POPs – Perzistentní organická látka

REACH – Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 z 18. prosince 2006 – "the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals", nařízení vztahující se na veškeré chemické látky, jehož účelem je zlepšení ochrany lidského zdraví a životního prostředí

RoHS – směrnice Rady 2011/65/EU ze dne 8. června 2011 „*Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment*“, platí pro výrobce sídlící v zemích Evropské unie a pro dovozce výrobků pocházejících ze zemí mimo Evropskou unii

Literatura

- (1) United Nations Environment Programme (UNEP). *Stockholm Convention on persistent organic pollutions (POPs). Text and Annexes revised in 2017*. Geneva: United Nations, 2018. UNEP/BRS/2018/1.
- (2) RASHED, M.N. *Organic pollutants – monitoring, risk and treatment*. London: Intech, 2013.
- (3) DEWAN, Jain V; GRUPTA P; BANERJEE BD. *Organochlorine pesticide residues in maternal blood, cord blood, placenta, and breastmilk and their relation to birth size*. Chemosphere. 90 (5): 1704 – 1710. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.09.083. PMID 23141556.
- (4) EL-SHAHAWI, M.S; HAMZA, A; BASHAMMAKHB, A.S; AL-SAGGAF, W.T. *An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants*. Talanta, 2010. doi:10.1016/j.talanta.2009.09.055.
- (5) Secretariat of the Stockholm Convention. *History of the negotiations of the Stockholm Convention*. [online]. Dostupný z WWW: <<http://www.pops.int/TheConvention/Overview/History/Overview/tabid/3549/Default.aspx>>.
- (6) United Nations, Treaty Collection. *Chapter XXVII, Environment. 15. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, Stockholm, 22 May 2001*. [online]. Dostupný z WWW: https://treaties.un.org/Pages/ViewDetails.aspx?src=IND&mtdsg_no=XXVII-15&chapter=27&clang=_en.
- (7) Secretariat of the Stockholm Convention. *Decabromodiphenyl ether (commercial mixture, c-decaBDE)*. [online]. Dostupný z WWW: <<http://chm.pops.int/Implementation/Alternatives/AlternativestoPOPs/ChemicalslistedinAnnexA/cdecabDE/tabid/5985/Default.aspx>>.
- (8) WEIL, E; Levchik, S. *Flame Retardants for Plastics and Textiles: Practical Applications*. Munich: Carl Hanser Verlag, 2015, 97 s. ISBN 9781569905784.
- (9) Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Toxicological Profile for Polybrominated Biphenyls and Polybrominated Diphenyl Ethers (PBBs and PBDEs)*. Atlanta: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2004.
- (10) LAZDA R., HAJŠLOVÁ J., POUSTKA J., ČAJKA T.: *Determination of polybrominated diphenyl ethers in human milk samples in the Czech Republic comparative study of negative chemical ionisation mass spectrometry and time-of-flight high-resolution mass spectrometry*. Analytica Chimica Acta 520, 2004, 237-243.
- (11) SJÖDIN, A., PATTERSON, D., BERGMAN, Å. *A review on human exposure to brominated flame retardants – particularly polybrominated diphenyl ethers*. Environ Inter, 2003, 829-839.
- (12) DE WIT C. *An overview of brominated flame retardants in the environment*. Chemosphere 2002, 46, 583-624.
- (13) DARNEUD P.O.: *Toxic Effects of Brominated Flame Retardants in Man and in Wildlife*. Environment International 29, 2003, 841-853.
- (14) International Program on Chemical Safety. *Environmental Health Criteria no. 162. Brominated diphenyl ethers*. World Health Organization, Geneva, 1994.
- (15) National Toxicology Programme. *Toxicology and carcinogenesis studies of decabromodiphenyl oxide (CAS No. 1163-19-5) in R344/N rats and B6C3F1 mice (feed studies)*. NTP Technical Report Series No. 309, 1986.
- (16) PETRUŽELKA, L., KONOPÁSEK B. *Klinická onkologie*. Praha: Karolinum, 2003. 274 s. ISBN: 9788024603957.
- (17) KOCIBA, R.J., FRAUSON L.O., HUMISTON C.G., NORRIS, J.M., WADE, C.E., LISOWE, R.W., et al. *Results of a two-year dietary feeding study with decabromodiphenyl oxide (DBDPO) in rats*. Midland, MI: Dow Chemical, 1975.
- (19) WEINBERG, R. A. *The biology of Cancer*. New York, 2013, 960 s. ISBN 9780815345282.
- (20) KLENER, P. a kolektiv. *Vnitřní lékařství*. 3. vyd. Praha: Galén, 2006, 1158 s. ISBN 9788072624300.

- (21) LA GUARDIA, M. J., R. C. Hale, E. Harvey. *Detailed Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Congener Composition of the Widely Used Penta-, Octa-, and Deca-PBDE Technical Flame-retardant Mixtures*. Wahsington: Environmental Science & Technology, 2006. 6247 – 6254.
- (22) KELLY, B. C., M. G. Ikonomou, J. D. Blair, A. E. Morin, F. A. P. C. Gobas at al. *Food Web-Specific Biomagnification of Persistent Organic Pollutants*. 2007, 317, Issue 5835, 236-239. DOI: 10.1126/science.1138275.
- (23) PELTOLA J., L. Ylä-Mononen. *Pentabromodiphenyl ether as a global POP*. Finnish Environment Institute. Chemicals Division. TemaNord 2000.
- (24) EVROPA. *Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2002/95/ES ze dne 27. ledna 2003 o omezení používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních*. Úřední věstník Evropské unie L 37, 13.2.2003, 19 s.
- (25) OPPERMANN, U., EGELKRAUT-HOLTUS M., GEISSLER, M., HESPER, J. *The Determination of Hazardous Substances According to RoHS and WEEE Directives*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2005, 04. Berlin: Springer Verlag, 2005.
- (26) EVROPA. *Rozhodnutí Komise ze dne 13. října 2005, kterým se pro účely přizpůsobení technickému pokroku mění příloha směrnice Evropského parlamentu a Rady 2002/95/ES o omezení používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních*. Úřední věstník Evropské unie L 271/48, 15.10.2005.
- (27) EVROPA. *Rozsudek Soudního dvora (velkého senátu) ze dne 1. dubna 2008 – Evropský parlament (C-14/06), Dánské království (C-295/06) v. Komise Evropských společenství. (Spojené věci C-14/06 a C-295/06)*. (Směrnice 2002/95/ES - Elektrická a elektronická zařízení - Omezení používání některých nebezpečných látek - Polybromovaný difenylether („DekaBDE“) - Rozhodnutí Komise 2005/717/ES - Vyjmutí DekaBDE ze zákazu používání - Žaloba na neplatnost - Prováděcí pravomoci Komise - Porušení zmocňovacího ustanovení). Úřední věstník Evropské unie C 116/2, 09.05.2008.
- (28) EVROPA. *Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2011/65/EU ze dne 8. června 2011 o omezení používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních*. Úřední věstník Evropské unie L174/88, 01.07.2011.
- (29) Evropská komise. *Omezení nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních*.
- (30) EVROPA. *Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 ze dne 18. prosince 2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek, o zřízení Evropské agentury pro chemické látky, o změně směrnice 1999/45/ES a o zrušení nařízení Rady (EHS) č. 793/93, nařízení Komise (ES) č. 1488/94, směrnice Rady 76/769/EHS a směrnic Komise 91/155/EHS, 93/67/EHS, 93/105/ES a 2000/21/ES*. Document 02006R1907-20140410.
- (31) EVROPA. *Nařízení komise (EU) 2017/227 ze dne 9. února 2017, kterým se mění příloha XVII nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek, pokud jde o bis(pentabromfenyl)ether*. Úřední věstník Evropské unie L 35/6, 10.02.2017.
- (32) EVROPA. *Nařízení Evropského parlamentu a Rady (EU) 2019/1021 ze dne 20. června 2019 o perzistentních organických znečišťujících látkách (přepracované znění)*. Úřední věstník Evropské unie L169/45, 25. 06. 2019.
- (33) ČESKO. Ministerstvo životního prostředí. *Informace k nakládání s použitými tonerovými kazetami*. Odbor odpadů MŽP ČR, 19. dubna 2016.
- (34) RoHS Guide. RoHS Compliance FAQ. [online]. Poslední aktualizace 12. 02. 2020. Dostupný z: <<https://www.rohsguide.com/rohs-faq.htm>>
- (35) ČESKO. *Nařízení vlády ze dne 20. prosince 2012 o omezení používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních*. Sbírka zákonů č. 481 / 2012, částka 183, 2012.
- (36) IT Essentials: PC Hardware and Software Companion Guide. Indianapolis: Cisco Press, 2014. ISBN: 9780132874038.
- (37) Česká inspekce životního prostředí. *Posuzování tonerových a inkoustových kazet*. Směrnice.

- (38) KOVACEVIC, A., C. O'DELL. Minnesota Pollution Control Agency. *Decabromodiphenyl Ether (Deca-BDE). A Report to the Minnesota Legislature, January 15, 2008.* Minnesota, 2008.
- (39) World Health Organization.. *Environmental Health Criteria 162: Brominated Diphenyl Ethers.* Geneva: World Health Organization, 1994.
- (40) DE WIT, C.A., D. Herzke, K. Vorkamp. *Brominated flame retardants in the Arctic environment - trends and new candidates.* Science of The Total Environment Levels, trends and effects of legacy and new persistent organic pollutants in the Arctic: An AMAP Assessment, 2010. 408, 15. 2885 – 2918.
- (41) DE BOER. J., K. de Boer, J. Boon. *Polybrominated Biphenyls and Diphenylethers.* Volume 3, Anthropogenic Compounds Part K. 2000. 61 – 96.
- (42) SEGEV, O., A. Kushmaro, A. Brenner, *Environmental Impact of Flame Retardants (Persistence and Biodegradability).* International Journal of Environmental Research and Public Health, 2009. 6, 2. 478 – 491.
- (43) WANG, Y. ,F. S. Zhang. *Degradation of brominated flame retardant in computer housing plastic by supercritical fluids.* Journal of Hazardous Materials, 2012. 156 – 163.
- (44) WATANABLE I., Sakai S. *Environmental release and behavior of brominated flame retardants.* Environment International The State-of-Science and Trends of BFRs in the Environment, 2003. 29, 6. 665 – 682.
- (45) ČERMÁK, J., JOHN, J., ŠŤASTNÍK, S. *Možnosti využití odpadních termoplastů ve stavebnictví.* Waste Forum. [online]. 2016, 9, 4. 202/208. Dostupné z: <http://www.wasteforum.cz/cisla/WF_4_2016.pdf>. ISSN 1804-0195>.
- (46) INTERSEROH – zero waste solutions. *Reuse of toner cartridges: Study proves concrete environmental benefit.* [online]. Poslední revize 29. 01. 2019. Dostupné z WWW: <<https://www.interseroh.de/nc/en/latest-news/detail/reuse-of-toner-cartridges-study-proves-concrete-environmental-benefit/>>.
- (47) KIEHL, J. T., TRENBERTH, Kevin, E. Trenberth. Earth's annual global mean energy budget. Bulletin of the American Meteorological Society. 78 (2), 1997. 197 – 208. doi:10.1175/1520-0477.
- (48) KASTING, J. F., J. L. SIEFERT. *Life and the Evolution of Earth's Atmosphere.* Science. 296 (5570). 1066 – 1068. doi:10.1126/science.
- (49) SHINDELLI, Drew T. *An emissions-based view of climate forcing by methane and tropospheric ozone.* Geophysical Research Letters, 32 (4): L04803, 2005. doi:10.1029/2004GL021900.
- (50) RAMANUJAN, Krishna. Nasa. Goddard Space Flight Center . Methane's Impacts on Climate Change May Be Twice Previous Estimates. [online]. Poslední revize 18. 07. 2005. Dostupné z: WWW: <<https://www.nasa.gov/vision/earth/lookingatearth/methane.html>>.
- (51) GEISSDOERFER, Martin; Paulo SAVAGET, Nancy M. P. BOCKEN, Erik Jan HULTINK. *The Circular Economy – A new sustainability paradigm?.* Journal of Cleaner Production, 143: 757 – 768. doi:10.1016/j.jclepro.2016.12.048.

Polybrominated flame retardants in different groups of toner cartridges

Pavel HRDLIČKA, Lucie SEVEROVÁ

Czech University of Life Sciences Prague, Faculty of Economics and Management, Czech Republic

e-mail: hrdlicka@pef.czu.cz

Summary

The paper determines the actual content of pentabromodiphenyl ether, octabromodiphenyl ether and decabromodiphenyl ether in two defined groups of toner cartridges - original toner cartridges. The paper compares the observed results with the maximum permitted concentration in the European Union countries. The paper determines the risks of environmental impacts in case of exceeding the set limits and impacts on climate change. The research results serve as input data for supervisory authorities. The application of measures to avoid exceeding the maximum permitted limits has the effect of reducing the environmental burden.

Keywords: climate change, decabromodiphenyl ether, environment, global warming, greenhouse gases, health hazards, incineration, octabromodiphenyl ether, landfilling, pentabromodiphenyl ether, persistent organic pollutants, polybrominated diphenyl ethers, REACH, RoHS, toner cartridges, waste

Dedication

This work was supported by the Faculty of Economics and Management, Czech University of Life Sciences in Prague under Grant "The impact of climate change on the economic performance of the viticulture and wine-making sector in the Czech Republic" number 2020B0002.

České ekologické manažerské centrum, z.s. a časopis WASTE FORUM

zvou na

Týden výzkumu a inovací pro praxi a životní prostředí (TVIP 2020)

který se koná v náhradním termínu

11. – 13. 11. 2020 (netypicky středa-pátek) v Hustopečích, hotel Amande.

V rámci TVIP se spolu s konferencí APROCHEM koná tradičně symposium

Výsledky výzkumu a vývoje pro průmyslovou a komunální ekologii ODPADOVÉ FÓRUM 2020

Symposium je určeno:

- k prezentaci výsledků (především) aplikovaného výzkumu z celé oblasti průmyslové a komunální ekologie,
- pro zástupce podnikatelské sféry a veřejné správy, aby se seznámili s výzkumnými tématy a projekty s cílem eventuálního převzetí nebo rozvinutí dosažených výsledků v praxi,
- k seznámení představitelů výzkumné obce s potřebami reálného „podnikového života“ a případnému navázání spolupráce.

Původně vyhlášený **program** po vynuceném přesunu termínu konání **zůstává v naprosté většině v platnosti a až do 30. 9. je možné jej doplnit o nově přihlášené příspěvky** (v případě přednášek v omezeném, u vývěsek v téměř neomezeném rozsahu).

Původní přihlášky k účasti automaticky zůstávají v platnosti (pokud účastník sám svou účast nezruší), nově se k účasti lze přihlásit do **1. 11. 2020**.

K tradičním problémovým okruhům:

Odpady:

- Systémové otázky odpadového hospodářství
- Materiálové, biologické a energetické využití odpadů
- Nebezpečné odpady, odstraňování odpadů
- Sanace ekologických zátěží a následků havárií

Voda:

- Čištění průmyslových odpadních vod
- Získávání cenných látek z odpadních vod
- Recyklace vody
- Nakládání s kaly, kapalné odpady

Ovzduší:

- Čištění odpadních plynů a spalin
- Snižování a měření emisí
- Doprava a lokální zdroje
- Kvalita ovzduší a zdravotní rizika

Věda a výzkum pro oběhové hospodářství:

- Šance a bariéry cirkulární ekonomiky
- Nové zdroje surovin a energie
- Inovativní technologické postupy a inovativní technologie
- Nové materiály a jejich aplikace (bio- a nanomateriály)

je po dvou letech ve spolupráci s Centrem výzkumu Řež letos opět zařazeno téma **Radioaktivní odpady**.

INFORMACE PRO AUTORY

Přihlášky příspěvků lze zasílat do naplnění kapacity – přihlašovací formulář naleznete [ZDE](#). Úspěšné odeslání přihlášky je automaticky potvrzeno. Zhruba měsíc před konáním konference bude na www.tvip.cz zveřejněn aktualizovaný program. Autoři příspěvků budou požádáni, aby zkontovali správnost informací uvedených v programu.

Abstrakta (souhrn) přednášek – stručný souhrn obsahu přednášky i vývěsky je nedílnou součástí [přihlášky příspěvku](#), rozsah textu max. 500 znaků (včetně mezer). Abstrakt bude zahrnut do tištěného programu konference.

Plné texty přednášek – autory všech příspěvků, tj. **přednášek i vývěsek**, žádáme o včasné předání graficky upraveného plného textu příspěvku v **elektronické podobě** (MS Word) **nejpozději do 15. 10. 2020**. Po tomto termínu nemůžeme garantovat jejich zařazení do sborníku na CD-ROM, který obdrží účastníci konference při registraci.

Grafická úprava textu - příspěvky před zařazením do sborníku konference neprocházejí redakční ani grafickou úpravou, při jejich psaní můžete s výhodou využít šablonu, kterou spolu s detailním popisem formátování najdete na www.tvip.cz v sekci [Informace pro autory](#).

Prezentace – je nutné předat přítomné obsluze nejpozději 5 minut před začátkem sekce, do které je zařazena přednáška. Pokud prezentaci obdržíme do 15. 10. 2020, bude rovněž zařazena do sborníku na CD-ROM.

Pro vlastní prezentaci přednášky mají přednášející (pokud není uvedeno jinak) k dispozici **15 minut a 5 minut je vyhrazeno pro diskusi**. Ve spolupráci s předsedajícími sekcí se budeme snažit o maximální dodržování vyhlášeného časového rozvrhu.

Přednáškové místnosti budou vybaveny **dataproyektory**, včetně **notebooků**. Použití vlastního notebooku je možné, funkčnost propojení je třeba na místě předem ověřit ve spolupráci s technikem a současně je nezbytné poskytnout prezentaci obsluze pro další zpracování na DVD.

Vývěsky – formátu **A0** (na výšku) budou přichyceny lepicí páskou na tvrdý podklad (sklo, dřevěné obklady). Vystaveny budou po celou dobu konference v chodbě před hlavním sálem nebo přímo v sále. V programu bude vymezen časový prostor („Autorská prezentace vývěsek“), kdy by autoři měli být přítomni u své vývěsky.

Účast autorů: Autoři se rovněž přihlašují k účasti, na konferenci musí být přihlášen a **osobně přítomen alespoň jeden z autorů** příspěvku, anebo jím pověřená osoba. Jednacím jazykem je **čeština a slovenština**. **Zahraniční hosté** jsou srdečně zváni, tlumočení však organizátor nezajišťuje, prezentace příspěvků v angličtině je možná. **Za neodpředenou přednášku nebo nevystavený poster bude dodatečně autorovi fakturován poplatek 1000 Kč** (bez DPH) za zařazení příspěvku do programu a jeho uveřejnění ve sborníku.

Recenze: Organizátor konference nemá námitek, aby autoři nabídli svůj příspěvek z konference k uveřejnění v některém recenzovaném časopise, včetně časopisu WASTE FORUM, který je indexován v databázi **SCOPUS**.

Komerční přednášky či krátká sdělení jsou za úplatu možné. Rozsah možností firemní prezentace je široký, stejně jako cenové rozpětí ([více ZDE](#)). Rozhodně není možné komerční sdělení prezentovat jako odbornou přednášku či vývěsku. V případě porušení této zásady bude dodatečně fakturována příslušná částka podle výše zmíněného ceníku.

INFORMACE PRO ÚČASTNÍKY

Hotel Amande, kde se TVIP 2020 koná, se nalézá na adrese [Husova 8, Hustopeče](#).

Vložné na **TVIP** zahrnuje vstup na obě akce (APROCHEM i ODPADOVÉ FÓRUM), brožuru s programem a souhrny všech příspěvků a CD-ROM či flashdisk s plnými texty příspěvků a předem včas dodanými prezentacemi. Vybírat je možné ze tří typů vložného:

Plné vložné: (4 450 Kč bez DPH)

Dvoudenní vložné: (3 950 Kč bez DPH)

Jednodenní vložné: (3 450 Kč bez DPH)

Přihlášky účasti je možné zasílat **do 1. 11. 2020** (dále možné po dohodě s pořadatelem) prostřednictvím připraveného [internetového formuláře](#). V přihlášce specifikujte také veškeré požadavky na stravu a ubytování.

Ubytování a stravování zajišťuje pořadatel. Vzhledem k omezené ubytovací kapacitě [hotelu Amande Hustopeče](#) nabízíme ubytování také v těsně sousedícím [hotelu Rustikal](#) a v [Penzionu pod Radnicí](#). Ubytování je možné v jednolůžkových anebo dvojlůžkových pokojích. V případě dvojlůžkového pokoje je nutné v [přihlášce účasti](#) specifikovat jméno spolubydlícího.

Stravování během konference pro ty, kteří je mají objednáno, je zajištěno v hotelu Amande, výjimkou jsou snídaně, ty má každý účastník v tom hotelu, kde je ubytován.

Podrobnější informace, včetně cen ubytování a stravování, najdete na [www.tvip.cz](#) v sekci [Informace pro účastníky](#).

Open Innovation Matchmaking in Ecology (Waste Management) Cílem symposia je mj. napomoci setkávání a propojování účastníků za účelem navazování nových příležitostí ke spolupráci. Abychom tento aspekt podpořili, připravili jsme ve spolupráci s WASTen, z.s., tzv. „**Open Innovation Matchmaking in Ecology (Waste Management)**“. Každý, kdo bude mít zájem o asistované propojení s jiným účastníkem, může tak učinit předem prostřednictvím připraveného [formuláře](#) nebo na místě na registraci TVIP.

Exkurze proběhnou ve čtvrtek **12. listopadu** mezi cca **14,00 – 17,30 hod.** Pro rok 2020 se připravují následující exkurze:

- [**HANTÁLY, a.s.**](#) - prohlídka skládky, kompostárny a dotřídňovací linky plastů,
- [**Vetropack Moravia Glass, a.s.**](#) - odborný výklad s prohlídkou závodu předního výrobce obalového skla v Evropě.

Exkurze, včetně dopravy na místo, jsou zdarma. **Zájem o účast je nutné uvést v přihlášce účasti nebo dodatečně e-mailem na cemc@cemc.cz.**

DŮLEŽITÉ TERMÍNY na závěr:

Termín konání: 11. – 13. 11. 2020, z toho

Odpadové fórum: 11. – 13. 11. 2020

Aproc hem: 12. – 13. 11. 2020

Přihlášky příspěvků: **30. 9. 2020** (dále po dohodě s pořadateli)

Zaslání plných textů: **15. 10. 2020**

Přihlášky účasti: **1. 11. 2020**