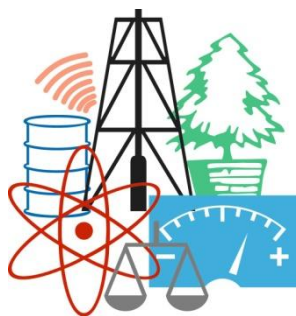


WASTE FORUM



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

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

YEAR 2016

No. 3

Pages 115 – 166

Patron čísla / Patron od the issue

Inspekční orgán [CEMC ETV CZ](#),
jediný akreditační orgán v ČR a SR
pro ověřování inovativnosti environmentálních technologií
a dalších technologií přínosných pro životní prostředí

OBSAH / INDEX

Úvodní slovo šéfredaktora / Editorial	117
Pro autory / For authors	118
Injection of hot water into a confined aquifer – alternative theoretical model for thermal tracer testing at contaminated sites	119
Zasakování teplé vody do napjaté zvodně – alternativní teoretický model pro tepelné stopovací testy na kontaminovaných lokalitách	
<i>Radek ŠKAROHLÍD, Marek MARTINEC</i>	
Využití odpadního materiálu z výroby minerální vlny do stavebních materiálů a produktů	129
Utilization of Waste Material from the Mineral Wool Production to Building Materials and Products	
<i>Ivana CHROMKOVÁ, Pavel LEBER, Petr BIBORA, Jiří JUNEK, Michal FRANK</i>	
Možnosti zjišťování korundu ve struskách pomocí gravitačního rozduřování na splavech	141
The detection of corundum in slags using gravity separation on vibration table	
<i>Michal KRATOCHVÍL, Jiří BOTULA, Aneta LANDECKÁ</i>	
Srovnání sodných a vápenatých sorbentů pro suché čištění spalin ze zařízení na energetické využití odpadu	148
Comparison of sodium and calcium based sorbents for dry sorption of acidic compounds from flue gas from municipal solid waste incineration plants	
<i>Boleslav ZACH, Michael POHOŘELÝ, Michal ŠYC, Karel SVOBODA, Miroslav PUNČOCHÁŘ</i>	
Fentonova degradace antibiotik a jiných léčiv v odpadních vodách – vliv železnatých spinelů	154
Fenton degradation of antibiotics and other drugs in waste water – effect of ferrous spinels	
<i>Dana POKORNÁ, Petra CUŘÍNOVÁ, Hana ŠNAJDAUFOVÁ, Tomáš KŘENEK, Michal POLA, Libor NOVÁK, Vladimír JANEČEK, Josef POLA</i>	

Nerecenzované a komerční příspěvky / Not peer-reviewed and commercial papers

První česká ověřená technologie v programu EU ETV	166
The first Czech verified technology in EU ETV programme	
<i>Evžen ONDRÁČEK</i>	

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

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

Ročník 2016, číslo 3

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

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

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

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

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

Web-master: Ing. Vladimír Študent

Redakční uzávěrka: 8. 7. 2016. Vychází: 14. 9. 2016

Patronem tohoto čísla je CEMC ETV CZ – jediný akreditační orgán v ČR a SR pro ověřování inovativnosti environmentálních technologií



Úvodní slovo šéfredaktora

Termín oznámení klíčového rozhodnutí se blíží! Nejpozději v říjnu bychom se měli dozvědět, zda byl časopis WASTE FORUM zařazen do databáze SCOPUS či nikoli. Podle mého mínění by tomu nemělo nic bránit, všechny oficiálně deklarované podmínky časopis splňuje.

Minule před pěti lety jako důvod hlavní důvod uvedli: „The key issues for this journal are that although it has papers of some practical merit they will have a limited readership as they are in Czech and are often very focussed on regional interests. This seems likely to lead to low citation rates.“ Měli v podstatě pravdu.

Od té doby se počet článků v angličtině zvýšil a hlavně články se již nezabývají pouze tématy regionálního významu. Jenže člověk nikdy neví. Tak vyjádření netrpělivě očekáváme.

Nyní je před vámi letošní již třetí číslo. Zdá se, že letošní zrušení angličtiny jako jediného publikačního jazyka pomohlo a tak v čísle vedle třech příspěvků založených na přednáškách ze symposia ODPADOVÉ FÓRUM 2016 najdete i další dva články. Ale hlavně mám v redakci již připravené dva články do příštího čísla a další avizované se připravují.

Na závěr připomínám, že nejbližší redakční uzávěrka je 8. října, další pak 8. ledna příštího roku. A neškodí zopakovat, že je již opět možné publikovat i v českém nebo slovenském jazyce a že tematický záběr časopisu se rozšířil z odpadů na celou oblast průmyslové a komunální ekologie.

Ondřej Procházka

Editorial

The deadline for announcing of the key decision is coming. By October we will know whether the Waste forum is included in Scopus database or not. In my opinion our journal meets all the demands declared by Scopus.

Five years ago the following reason for our rejection was mentioned: „The key issues for this journal are that although it has papers of some practical merit they will have a limited readership as they are in Czech and are often very focused on regional interests. This seems likely to lead to low citation rates.“ It was true in fact. Since then, the number of English papers in our journal has increased and most articles do not deal only with issues of local importance.

Since English has not been the only language of our journal, we have five new articles, 3 of them are based on talks from symposium Waste forum 2016. And we have already prepared 2 more articles for the next issue.

Lastly I want to remind you that the next editorial deadlines are October 8 and 8 January next year. As mentioned Czech and Slovak languages are allowed and the thematic range of the journal covers the whole area of industrial and municipal ecology.

Ondřej Procházka

Pro autory

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

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

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

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

Uzávěrka dalšího čísla časopisu WASTE FORUM je 8. října 2016, další pak 8. ledna 2017.

For authors

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

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

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

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

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

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

The deadline of the next issue is on October 8, more on January 8, 2017.

Injection of hot water into a confined aquifer – alternative theoretical model for thermal tracer testing at contaminated sites

Radek ŠKAROHLÍD, Marek MARTINEC

Department of Environmental Chemistry, University of Chemistry and Technology Prague (UCT Prague), Technická 5, 166 28, Prague 6 – Dejvice,

e-mail: Radek.Skarohlid@vscht.cz

Abstract

An alternative theoretical model using discrete morphological elements as the porous medium approximation was developed for the process of hot water injection into an aquifer, which could be used to reliably estimate aquifer characteristics in the close proximity of an injection borehole. Here, hot water is considered as a cheap and an easily available tracer, whose application might be advantageous prior to the application of in-situ remediation techniques, such as in-situ chemical oxidation. Illustrative theoretical simulations were carried out demonstrating the injection hot water into the coarse sand confined aquifer under the selected conditions (temperature, input volumetric flow). It was concluded that the importance of an injected water temperature was significantly lower compared to an injected volumetric flow rate.

Keywords: injection, heat, tracer, morphology, porous medium

Introduction

Heat transport processes running in groundwater are of the great interest in many different applications, whose non-limiting examples include surface water infiltration into the subsurface [1-3], study of geothermal energy in connection to a large-scale groundwater flow [1,4,5], formulation of groundwater flow models [6], or basin-scale studies [7,8].

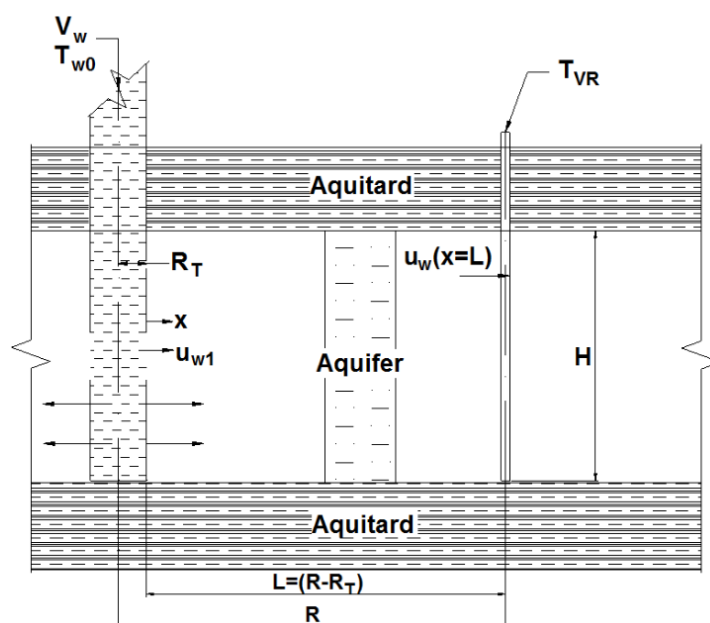


Figure 1: Geometrical concept of a model: V_w - volumetric flow rate of injected hot water, T_{w0} - temperature of the injected water, R_T - injection borehole casing of an outside radius, x - distance from a borehole surface, u_{w1} - velocity of input water, R - borehole distance of a temperature sensor, T_{VR} - temperature sensor in distance R , H - length of a borehole casing

Specific attention, within groundwater heat transport, is then directed to the field of thermal tracer testing which may facilitate understanding of hydraulic parameters and flow distribution within the aquifer. Thermal tracer tests generally provide the advantage of cost-effective observation of the aquifer parameters with an easily available tracer [9-13]. Such tests are well feasible from the technical point of view and may be now supported by a broad range of relatively inexpensive and reliable temperature sensors, which enable remote and continuous measurements.

Thermal tracer tests may be extraordinary useful at the localities facing the problem of the subsurface contamination, more specifically in the starting period of the remediation process. Tracer tests are actually imperative for all in-situ remediation techniques, where application of chemicals into the subsurface is supposed. Relatively large amounts of hazardous substances are often applied to the subsurface, such as for example potassium permanganate, hydrogen peroxide, and the precise knowledge of aquifer characteristics is crucial.

The above referenced studies typically use the continuum numerical models as MT3DMS [14], SEAWAT [15] or FEFLOW [16] for description of heat transfer in saturated porous media. In this paper we present an alternative theoretical model that describes a process of hot water injection into the confined aquifer using discrete morphologic elements as the porous medium approximation. Basic geometrical concept of the model is shown in Figure 1. Homogenous confined aquifer is situated between two aquitards with an injection borehole and measuring probe. Distance R is considered to be only a few meters. This geometrical concept well fit in with small polluted areas typical for instance for degreasing facilities. Here pollutants are commonly represented by chlorinated ethylenes which tend to accumulate of bottom part of aquifers.

Theoretical framework and numerical tests

The equations of incompressible but thermally expanding fluid flow [17], appropriate analogy between both flows in tubes and in a porous medium, the semi-empirical similarity relations and the energy equation in the Fourier-Kirchhoff form are used. These describes the flow and thermal processes in the close vicinity of an injection borehole, as follows. The vectorial Navier-Stokes equation:

$$\rho_w \cdot \frac{D\vec{u}_w}{Dt} = -\vec{\nabla}p + \mu_w \cdot \vec{\nabla}^2 \vec{u}_w + \rho_w \cdot \vec{g} \quad (1)$$

(I) (II) (III) (IV)

where: ρ_w - density of water, t - time, u_w - velocity of water, p - pressure, μ_w - dynamic viscosity of water, g - gravitational acceleration.

The continuity equation:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{u}_w = 0 \quad (2)$$

The general formula of pressure drop Δp_l in a tube:

$$\Delta p_l = \xi(Re) \cdot \frac{l}{d_h} \cdot \frac{u_w^2(r)}{2} \cdot \rho_w \quad (3)$$

where: l - length in direction of the flow, d_h - hydraulic diameter, ξ - friction coefficient ($\xi = \zeta \frac{l}{d_h}$, ζ - coefficient of fluid resistance), Re - Reynolds number, r - radius in 1D radial symmetrical coordinate systems, $u_w(r)$ - velocity of water dependent on the radius r .

$$p_{C2} = p_{C1} - \sum_{1-2} \Delta p_{1-2} \quad (4)$$

where: p_{C1} , p_{C2} - local pressures at position 1 and 2, Δp_{1-2} - pressure difference in the flow at the streamline between position 1 - 2, where the condition of potential flow at the streamline is valid.

Terms in Eq. (4) belong to the Bernoulli's equation of a water flow through the row-arranged sequence of identical pores:

$$p_B = p_s + \frac{u_w^2(r)}{2} \cdot \rho_w + \rho_w \cdot g \cdot h \quad (5)$$

where: h - height coordinate, p_s – static part of pressure. Eq. (5) in fact expresses the Navier-Stokes equation in a simplified way.

The thermal process is described by the energy balance equation in the Fourier-Kirchhoff form:

$$\rho_w \cdot c_w \cdot \frac{DT}{Dt} = \kappa_w \cdot \vec{\nabla}^2 T + \sum_n W_{T,n} \quad (6)$$

where: c_w – specific heat of water at constant pressure, T – temperature, κ_w - thermal conductivity of water, W_T – heat production.

The boundary condition of Eq. (6) can be simplified by use of Newton approximation:

$$p^* = \alpha \cdot (T_w - T_m) \quad (7)$$

where: p^* – heat flux density, α – heat transfer coefficient, T_w – temperature of water, T_m – temperature of subsurface material.

The heat flux density p^* in Eq. (7) represents the energetic boundary condition of the simplified solution of Eq. (6). It represents the convection heat exchange between water and a material of an aquifer. Heat conduction is not considered. Heat flux depends significantly on the heat transfer coefficient $\alpha(Nu(Re_p))$, where $Re_p = (u_w \cdot d_p)/\nu_w$, Nu is Nusselt number, d_p is hydraulic diameter of a uniform pore and ν_w is kinematic viscosity of water. With regard to the practical use of the above mentioned equations (Eq. (1) – Eq. (7)) it is useful to adopt a set of simplifying assumptions as follows in Table 1.

Table 1: Summary of the key approximate assumptions and comments for Eq. (1) – Eq. (7)

Eq. (1)	The inertial term (I) can be neglected because of low velocities $\vec{u}_w$. The terms (II) and (IV) can be considered as a common pressure p_c , which implies that the pressure p_c is equal to the viscosity term (III), the term $\vec{\nabla}^2 \vec{u}$ corresponds to the continuity equation.
Eq. (2)	The continuity equation in the 2D flow satisfies Cauchy-Riemann relations, i.e. the 2D potential flow.
Eq. (3)	The continuity equation as the governing natural law determines the values of the coefficient $\xi = k/Re$, where $k = 180$ defines the upper limit of the validity of the Darcy's law (generally for non-laminar flow $\xi = \sum_i k'/Re^{n_i}$) [18]. The term l/d_h in the formula for pressure drop can be substituted by the informal operation $l_p \cdot d_p/d_p^2 = A_p/4S_p \rightarrow d_p = 4V_p/A_p$ (where l_p is length of uniform pore, A_p is surface area of pore, S_p is cross-sectional area of pore, V_p is volume of uniform pore) that enables the determination of the original ratio l/d_h by using values of a specific surface area of a porous material and its volumetric porosity. The number of pores in a bulk N_p is equal to the number of particles in the bulk $N_z \rightarrow N_p \equiv N_z$, then $A_p \equiv A_z$ and $V_p \equiv V_z \cdot (1 - \Gamma_p)$, where Γ_p is volumetric porosity.
Eqs.(4), (5)	The flow through a sequence of pores is considered as the streamline satisfying the use of the Bernoulli's equation.
Eqs. (6),(7)	The experimental data enable to apply Prandtl analogy which is valid in a range $1 < Pr < 3$.

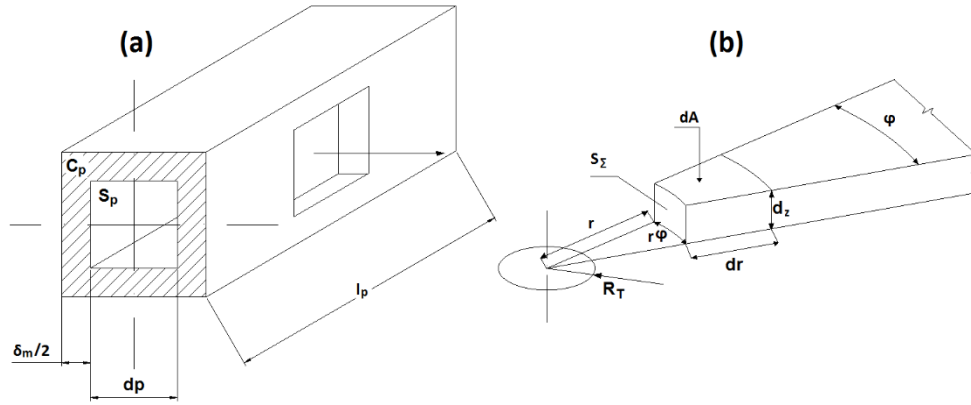


Figure 2: The arrangement of the morphological models; a tubular model of (a) single pore (MODEL A) for numerical solution, (b) circular sector model (MODEL B) for analytical solution

The Utilization of the mentioned assumptions and equations supposes forming the morphological model of a porous medium (particles + pores). Two different morphological models for two different purposes are presented. The first model (MODEL A - Figure 2a) suppose row-arranged sequence of identical pores, whereas second model (MODEL B - Figure 2b) better represents spatial filling of the bulk. Balance equations included in numerical solution are based on morphological MODEL A. MODEL B is used for defining balance equations in the case of presented analytical solution. Both morphological models including definition of fundamental parameters such as A_p, Γ_p, N_z are the attribute of a particular method and lead to the authentic results.

The fundamental energy balance equations are presented for unsteady heat exchange for MODEL A (Eqs. (8)-(10)) and MODEL B (Eqs. (11)-(13)) and definition of theta function (Eq. (14)) (allows simple explanation of the heat exchange process):

$$dP \cdot dt = 4\alpha \cdot d_p \cdot \vartheta(x, t) dx \cdot dt = -d_p^2 \cdot \rho_w \cdot c_w \cdot u_w \cdot dt \cdot dT_w(x, t) \quad (8)$$

$$4\alpha \cdot d_p \cdot \vartheta(x, t) dx \cdot dt = d_p \cdot \delta_m \cdot \left(2 + \frac{\delta_m}{d_p}\right) \rho_m \cdot c_m \cdot dx \cdot dT_m(x, t) \quad (9)$$

$$-d_p^2 \cdot \rho_w \cdot c_w \cdot u_w \cdot dt \cdot dT_w(x, t) = d_p \cdot \delta_m \cdot \left(2 + \frac{\delta_m}{d_p}\right) \rho_m \cdot c_m \cdot dx \cdot dT_m(x, t) \quad (10)$$

$$dP \cdot dt = \alpha \cdot \vartheta(x, t) dA \cdot dt = -u_w \cdot S_\Sigma \cdot \Gamma_p \cdot \rho_w \cdot c_w \cdot dt \cdot dT_w(x, t) \quad (11)$$

$$\alpha \cdot \vartheta(x, t) dA \cdot dt = (1 - \Gamma_p) \cdot S_\Sigma \cdot \rho_m \cdot c_m \cdot dx \cdot dT_m(x, t) \quad (12)$$

$$-u_w \cdot S_\Sigma \cdot \Gamma_p \cdot \rho_w \cdot c_w \cdot dt \cdot dT_w(x, t) = (1 - \Gamma_p) \cdot S_\Sigma \cdot \rho_m \cdot c_m \cdot dx \cdot dT_m(x, t) \quad (13)$$

$$\vartheta(x, t) = T_w(x, t) - T_m(x, t) \rightarrow d\vartheta(x, t) = dT_w(x, t) - dT_m(x, t) \quad (14)$$

where: P – heat flow, A - heat transfer surface, δ_m – thickness of material in uniform pore, ρ_m - density of material, c_m - specific heat capacity of material, S_Σ - cross-sectional area, $\vartheta(x, t)$ is defined in Eq. (14).

Eq. (8) resp. (11) represents heat transfer from the hot water (i.e. cooling of water), Eq. (9) resp. (12) represents heat transfer into the thermally thin material (i.e. warming of material) and does not respect the longitudinal heat transfer in direction of the water flow. Eq. (10) resp. (13) represents relation between warming of thermally thin material and equally cooling of water. Attention has to be paid also to the ϑ function, because measured temperature in pores does not respond neither temperature of water nor temperature of material surface. Eqs. (8)-(10) and Eq.(14), resp. Eqs. (11)-(14) lead to formulation of differential equations of variable ϑ (assuming the continuity equation in the form $u_w = dx/dt = k_v/(x + R_T)$):

$$\frac{d\vartheta}{\vartheta} = -K_9 \frac{\alpha(u_w)}{u_w(x(t))} \cdot dx \quad (15)$$

where: K_9 – aggregate constant of material and water properties. Resp.:

$$\frac{d\vartheta}{\vartheta} = -K_9' \frac{\alpha(u_w)}{u_w(x(t))} \cdot dx \quad (16)$$

where: K_9' – aggregate constant of material and water properties.

Eqs. (15) and (16) are analytically solvable first-order homogeneous linear differential equations and serve as a tool for testing the influence of $\alpha(u_w)$ on shape of resulting curve ϑ , or as a boundary condition in numerical solution (only Eq. (15)). Final equations for numerical solution, i.e. Eqs. (17) and (18), can be derived from Eqs. (10), (14) and (15). The formula for $\Delta T_{m,n} = T_{m,out,n} - T_{m,in,n}$, where $T_{m,out,n} = T_{m,in,n+1}$ is the output temperature from n -th discrete pore of length l_p ($x = n \cdot l_p$) and input temperature for $(n + 1)$ -th discrete pore of a row (analogous to $\Delta T_{w,n}$ and $\Delta \vartheta_n$ for every pore):

$$\Delta T_m = - \frac{\Delta \vartheta}{\frac{\delta_m}{d_p} \left(2 + \frac{\delta_m}{d_p} \right) \cdot \frac{\rho_m c_m}{\rho_w c_w} + 1} \quad (17)$$

$$\Delta T_w = \Delta \vartheta - \Delta T_m \quad (18)$$

ΔT_m is representing the change of material temperature in the discrete pore n of length l_p after the passage of the volume of water $V_p = d_p^2 \cdot l_p$ (layer, L.) during the time $t = l_p / u_w$.

Input parameters and specifications for numerical solution: surface area $A_p = 7.1 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ of the grains with diameter $d_z = 1.6 \times 10^{-3} \text{ m}$ is based on data from W. P. Ball et al. [19] and W. F. Bleam [20]; volumetric porosity $\Gamma_p = 0.445$ (measured in laboratory); number of particles in the bulk $N_z = M_B / m_z$, where M_B is mass of the bulk and m_z is the mass of average grain; volume of pore $V_p = 2.78 \times 10^{-9} \text{ m}^3$ calculated from volumetric porosity Γ_p and N_z ; hydraulic diameter of pore $d_p = 4V_p / A_p$; length of pore $l_p = d_z$; Nusselt number for laminar flow $Nu = 0.332 \times Re^{\frac{1}{2}} \cdot Pr^{\frac{1}{3}}$ [21]; thickness of material $\delta_m = d_p / \sqrt{\Gamma_p} - d_p$ Figure 2a; temperature of the injected water a) $T_{w0} = 50^\circ\text{C}$, b) $T_{w0}' = 25^\circ\text{C}$; temperature of material $T_{m0} = 12^\circ\text{C}$ as the boundary condition for the first layer of water entering into the bulk; volumetric flow rate of injected hot water a) $V_w = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, b) $V_w' = 5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, c) $V_w'' = 5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; injection borehole casting of an outside diameter $2 \cdot R_T = 50 \times 10^{-3} \text{ m}$ of the length $H = 1 \text{ m}$; distance of temperature sensor $R = 3 \text{ m}$, $\rho_m = 2662 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; $c_m = 796 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $\rho_w = \rho_w(T_{w,in,n})$, $c_w = c_w(T_{w,in,n})$, $\kappa_w = \kappa_w(T_{w,in,n})$ [22,23], where $T_{w,in,n} = T_{w,out,n-1}$ is input temperature into n -th discrete pore with length l_p of numerical solution, resp. output temperature from $(n - 1)$ -th discrete pore with length l_p .

Input parameters and specifications for analytical solution: identical values used as in the case of numerical solution for A_p , d_z , N_z , V_p , d_p , d_z , δ_m , Γ_p , T_{w0} , T_{m0} , H , V_w , R_T , R , ρ_m , c_m ; $\rho_w = 988 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $c_w = 4183 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\kappa_w = 0.643 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; recommended Nusselt numbers for laminar flow in square channel and tubes a) $Nu = \alpha \cdot d_p / \kappa_w = 3.75$ [24], b) $Nu = 0.332 \times Re^{\frac{1}{2}} \cdot Pr^{\frac{1}{3}}$ [21], c) $Nu = 0.74 \times Re^{0.2} \cdot Pr^{0.2}$ [25].

Results and Discussion

The results of numerical solution for the above specified input parameters are presented in Table 2. The results well demonstrate the influence of hot water volumetric flow rate and temperature on the time required to detect measurable temperature difference (defined as $\Delta T_m = 0.1^\circ\text{C}$) in 3-meters distance

from the injection borehole. The amounts of the layers of the numerical solution are further presented in the Table 2. If groundwater velocities are slow ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$) and heat transfer coefficients high, the influence of injected water temperature is less significant than the influence of the amount of injected water. Resulting curves T_m belonging to the layer that complied the condition of measurable change of temperature are demonstrated in Figure 3a.

Table 2: Results obtained from the solution of numerical model: times and numbers of passed layers till detectable change in temperature $\Delta T_m = 0.1^\circ\text{C}$ at a distance of 3 m from the injection borehole calculated for three different flow rates

V_w	t ($T'_{w0} = 25^\circ\text{C}$)	t ($T_{w0} = 50^\circ\text{C}$)	no. layer (L.) ($T'_{w0} = 25^\circ\text{C}$)	no. layer (L.) ($T_{w0} = 50^\circ\text{C}$)
$[\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$	[s]	[s]	[–]	[–]
0.010	2689	2670	1065	1051
0.005	5377	5340	1065	1051
0.001	26887	26699	1065	1051

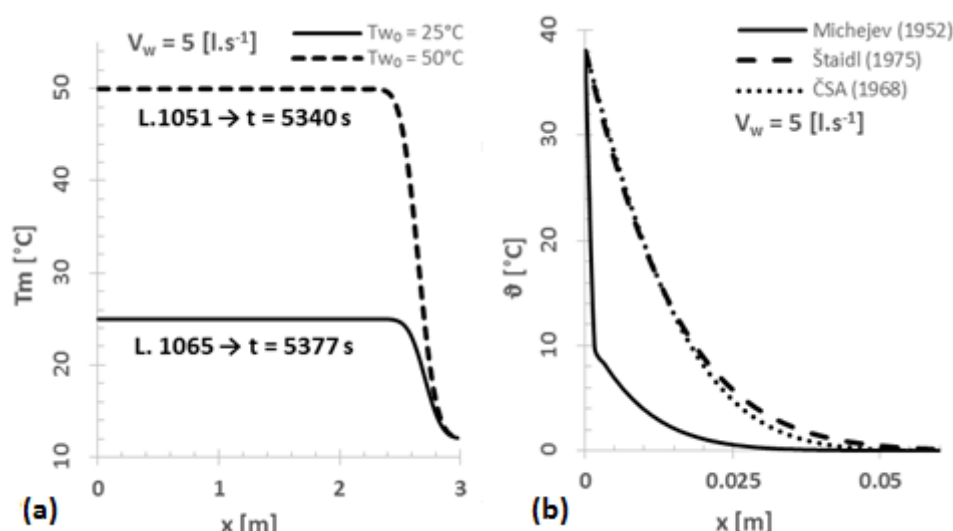


Figure 3: Resulting curves; (a) shows resulting curves of T_m belonging to the passage of the layer (layer 1051 for $T_{w0}=25^\circ\text{C}$; layer 1065 for $T_{w0}=25^\circ\text{C}$) that complied the condition $T_m(x = 3 \text{ m}, t) - T_{m0}(x, t) > 0.1^\circ\text{C}$ at chosen flow rate $V_w = 5 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$, (b) analytical solutions of Eq. (16) for three different α

The development of ϑ -function with increasing distance from injection borehole (more specifically from borehole casting) is shown in Fig. 3b. It is obvious that the temperatures of injected water and the subsurface material become practically equal within a few centimeters. This theoretical prediction is quite independent on the source of input parameters as demonstrated by using three different references for α .

The main actual limit of the developed theoretical model consists in utilization of the literature values only of the α for flow in tubes under laminar conditions. There exists a chance to gain more precise values of α by employing Prandtl analogy between heat transfer coefficient α and friction coefficient ξ from the pressure loss relation. Even more exact strategy may be formulated by introduction of more progressive morphological parameters, which enable deeper insight into the modelling of porous media morphology. The character of the term $\vec{\nabla}^2 \vec{u}$ in the Navier-Stokes equation will extend the research of the 2D flow by the method using complex variable of potential fields.

List of symbols

Symbol (Greek)	Unit	Description
α	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$	heat transfer coefficient
Γ_p	-	volumetric porosity
δ_m	m	thickness of material in uniform pore
ζ	-	coefficient of fluid resistance
ϑ	°C	theta function
κ_w	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	thermal conductivity of water
μ_w	$N \cdot s \cdot m^{-2}$	dynamic viscosity of water
ξ	-	friction coefficient
ρ_m	$kg \cdot m^{-3}$	density of material
ρ_w	$kg \cdot m^{-3}$	density of water
ν_w	$m^2 \cdot s$	kinematic viscosity of water

Symbol	Unit	Description
A	m^2	heat transfer surface
A_p	m^2	surface area of a pore
A_z	m^2	surface area of a particle
c_m	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	specific heat capacity of material
c_w	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	specific heat of water at constant pressure
d_h	m	hydraulic diameter
d_p	m	hydraulic diameter of a uniform pore
d_z	m	grains diameter
g	$m \cdot s^{-2}$	gravitational acceleration
h	m	height coordinate
H	m	length of a borehole casing
l	m	length in direction of the flow
l_p	m	length of uniform pore
m_z	kg	mass of average grain
M_B	kg	mass of the bulk
N_p	-	number of pores in a bulk
N_z	-	number of particles in a bulk
Nu	-	Nusselt number
p	Pa	pressure
p^*	$W \cdot m^{-2}$	heat flux density
p_c	Pa	common pressure
p_{C1}	Pa	local pressures at position 1
p_{C2}	Pa	local pressures at position 2
p_s	Pa	static part of pressure

P	W	heat flow
Pr	-	Prandtl number
r	m	radius in 1D radial symmetrical coordinate systems
R	m	borehole distance of a temperature sensor
R_T	m	injection borehole casing of an outside radius
Re	-	Reynolds number
S_Σ	m ²	cross-sectional area
S_p	m ²	cross-sectional area of pore
t	s	time
T	°C	temperature
T_m	°C	temperature of subsurface material
$T_{m,out,n}$	°C	is the output temperature from n -th discrete pore
T_{VR}	°C	temperature sensor in distance R
T_w	°C	temperature of water
T_{w0}	°C	temperature of the injected water
u_w	m.s ⁻¹	velocity of water
u_{w1}	m.s ⁻¹	velocity of input water
V_p	m ³	volume of a uniform pore
V_w	m ³ .s ⁻¹	volumetric flow rate of injected hot water
V_z	m ³	volume of a particle
x	m	distance from a borehole surface

References

1. ANDERSON, M. P. Heat as a ground water tracer. *Ground Water*, 2005, sv. 43, č. 6, s. 951 – 968. ISSN 0017-467X (Print) 0017-467X (Linking).
2. ANDREWS, C. B. a ANDERSON, M. P. Thermal Alteration of Groundwater Caused by Seepage from a Cooling Lake. *Water Resources Research*, 1979, sv. 15, č. 3, s. 595 – 602. ISSN 0043-1397.
3. CONSTANTZ, J. Interaction between stream temperature, streamflow, and groundwater exchanges in Alpine streams. *Water Resources Research*, 1998, sv. 34, č. 7, s. 1609 – 1615. ISSN 0043-1397.
4. SAAR, M. O. Review: Geothermal heat as a tracer of large-scale groundwater flow and as a means to determine permeability fields. *Hydrogeology Journal*, 2011, sv. 19, č. 1, s. 31 – 52. ISSN 1431-2174.
5. WOODBURY, A. D. a SMITH, L. On the thermal effects of three-dimensional groundwater flow. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012)*, 1985, sv. 90, č. B1, s. 759 – 767. ISSN 2156-2202.
6. BRAVO, H. R. et al. Using groundwater temperature data to constrain parameter estimation in a groundwater flow model of a wetland system. *Water Resources Research*, 2002, sv. 38, č. 8. ISSN 0043-1397.
7. ČERMAK, V. a JETEL, J. Proceedings of the IUGG Inter-disciplinary symposium No. 10 Heat flow and geothermal processes Heat flow and ground water movement in the Bohemian cretaceous basin (Czechoslovakia). *Journal of Geodynamics*, 1985, sv. 4, č. 1, s. 285 – 303. ISSN 0264-3707.

8. PERSON, M. et al. Basin-scale hydrogeologic modeling. *Reviews of Geophysics*, 1996, sv. 34, č. 1, s. 61 – 87. ISSN 8755-1209.
9. GIAMBASTIANI, B. M. S. et al. Limitation of using heat as a groundwater tracer to define aquifer properties: experiment in a large tank model. *Environmental Earth Sciences*, 2013, sv. 70, č. 2, s. 719 – 728. ISSN 1866-6280.
10. PALMER, C. D. et al. Thermal-Energy Storage in an Unconfined Aquifer .1. Field Injection Experiment. *Water Resources Research*, 1992, sv. 28, č. 10, s. 2845 – 2856. ISSN 0043-1397.
11. SETHI, R. a DI MOLFETTA, A. Heat transport modeling in an aquifer downgradient a municipal solid waste landfill in Italy. *American Journal of Environmental Sciences*, 2007, sv. 3, č. 3, s. 106 – 110. ISSN 1553-345X.
12. VANDENBOHEDE, A. et al. Shallow heat injection and storage experiment: Heat transport simulation and sensitivity analysis. *Journal of Hydrology*, 2011, sv. 409, č. 1 – 2, s. 262 – 272. ISSN 00221694.
13. WAGNER, V. et al. Thermal tracer testing in a sedimentary aquifer: field experiment (Lauswiesen, Germany) and numerical simulation. *Hydrogeology Journal*, 2014, sv. 22, č. 1, s. 175 – 187. ISSN 1431-2174.
14. ZHENG, C. a WANG, P. P. *MT3DMS—A modular three-dimensional multispecies transport model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in ground-water systems: Documentation and user's guide: U.S. Army Corps of Engineers Contract Report SERDP-99-1*. 1999.
15. LANGEVIN, C. D. et al. *SEAWAT Version 4: A Computer Program for Simulation of Multi-Species Solute and Heat Transport*. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, 2008.
16. DIERSCH, H.-J. G. *FEFLOW reference manual*. Berlin: WASY GmbH, 2009.
17. LOGAN, B. E. *Environmental Transport Processes*. Wiley, 2012. s. ISBN 9780470619599.
18. IDELCHIK, I. E. a FRIED, E. *Handbook of hydraulic resistance*. Hemisphere Pub. Corp., 1986. ISBN 9783540159629.
19. BALL, W. P. et al. Characterization of a sandy aquifer material at the grain scale. *J Contam Hydrol*, 1990, sv. 5, č. 3, s. 253 – 295. ISSN 0169-7722.
20. BLEAM, W. F. *Soil and Environmental Chemistry*. Elsevier Science, 2011. ISBN 9780124158627.
21. ŠTAIDL, H. et al. *Introduction to fluid flow and heat transfer* (in czech: *Úvod do proudění tekutin a sdílení tepla*). Praha: Academia, 1975. s.
22. HOLEČEK, O. *Chemical engineering tables* (in czech: *Chemicko-inženýrské tabulky*). Vysoká škola chemicko-technologická, Chemicko-inženýrská fakulta, 1997. s. ISBN 9788070804445.
23. WAGNER, W. a PRUß, A. The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2002, sv. 31, č. 2, s. 387 – 535.
24. ČSA. *Selected chapters in thermomechanics* (in czech: *Vybrané statě z termomechaniky*). 2nd. Praha: Československá akademie věd (The Czech Academy of Sciences), 1968.
25. MICHEJEV, M. A. *Fundamentals of Heat Transfer* (in czech: *Základy sdílení tepla*). Průmyslové vydavatelství, 1952.

Zasakování teplé vody do napjaté zvodně – alternativní teoretický model pro tepelné stopovací testy na kontaminovaných lokalitách

Radek ŠKAROHLÍD, Marek MARTINEC

*Ústav chemie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze (VŠCHT Praha), Technická 5, 166 28, Praha 6 – Dejvice,
e-mail: Radek.Skarohlid@vscht.cz*

Souhrn

Příspěvek představuje alternativní teoretický model tepelných stopovacích testů pro napjaté zvodně s využitím diskretních morfologických elementů. Tepelné stopovací testy umožňují charakterizaci jejích hydraulických parametrů v okolí zasakovacího vrtu. Na kontaminovaných lokalitách, kde je aplikována in-situ sanační technologie (např. in-situ chemická oxidace), se jeví použití teplé vody (tepla) jakožto levného a snadno dostupného stopovače jako výhodné. Kromě představení teoretického modelu byly provedeny numerické simulace pro vybrané vstupní podmínky (teploty, průtoky, definovaný materiál). Simulace ukazují, citlivost průběhu testu je značně vyšší vůči průtoku teplé vody oproti vstupní teplotě.

Klíčová slova: zasakování, teplo, stopovací testy, morfologie póru, porézní médium

Využití odpadního materiálu z výroby minerální vlny do stavebních materiálů a produktů

Ivana CHROMKOVÁ, Pavel LEBER, Petr BIBORA, Jiří JUNEK, Michal FRANK

Výzkumný ústav stavebních hmot, a.s., Hněvkovského 65, 617 00 Brno,

e-mail: chromkova@vustah.cz, leber@vustah.cz, bibora@vustah.cz,
junek@vustah.cz, frank@vustah.cz

Souhrn

Příspěvek přináší souhrn informací získaných v průběhu výzkumu možnosti využití tuhých odpadních materiálů z výroby minerální vlny do různých typů běžně vyráběných stavebních materiálů. Cílem bylo ověřit nejvhodnější způsob zpracování odpadních materiálů a určit maximální hodnoty jejich přídatku do konkrétního stavebního materiálu. Základním aspektem hodnocení bylo získání stavebního výrobku požadovaných fyzikálně-mechanických a ekologických vlastností dle příslušných norem a platných nařízení.

Klíčová slova: odpad z výroby, minerální vlna, minerální vlákno, granálie, stavební materiál, beton, betonové vibrolisované tvarovky, izolační desky, samonivelační směs

Výroba minerální vlny

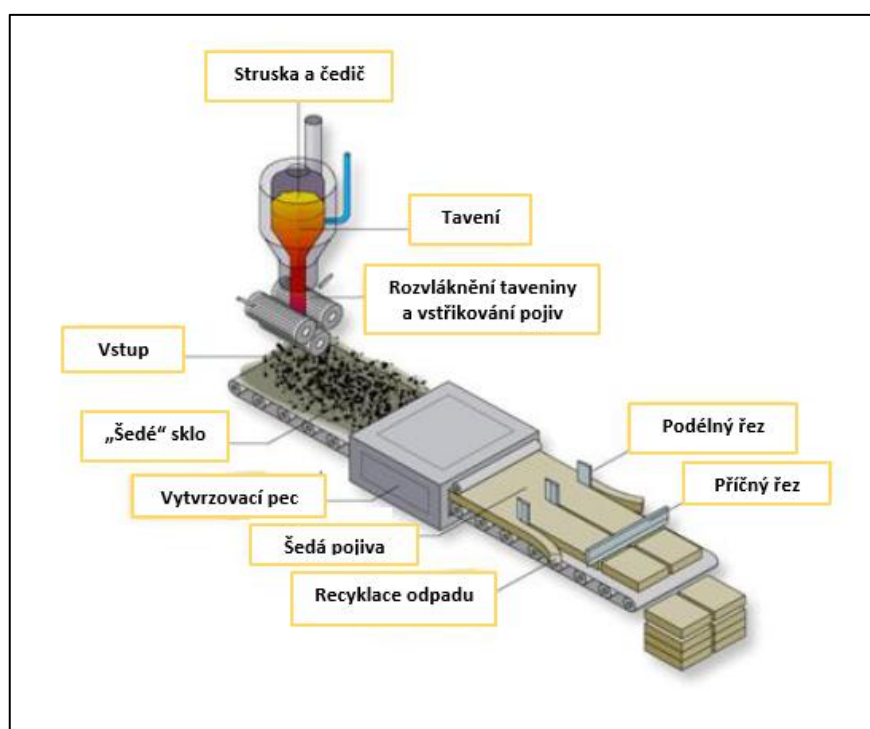
Čedičová izolační vlna

Výrobky z tzv. kamenné minerální izolační vlny se vyrábí ze směsi, tvořené přibližně ze 75 – 80 % čedičem a 20 – 25 % struskou. Surovinová směs se taví v tzv. kupolové peci při teplotách 1350 – 1450 °C. Tavenina následně vytéká na rotující válce – rozvlákňovací kotouče. Vlivem odstředivé síly se kapičky taveniny v proudu ofukovacího vzduchu změní v jemné vlákno. Chladnější kapičky, které se již nemohou protáhnout na vlákno, odletují od kotoučů jako drobná zrnka (tzv. granálie).

Vzniklá vlákna jsou ještě ve vznosu skrápěna vodním roztokem pojiva (většinou na bázi fenol-formaldehydového roztoku), vodoodpudivými přísadami (hydrofobizačním, silikonovým olejem), protiplísňovými a dalšími přísadami. Smočená vlákna se rovnoměrně usadí v podobě tzv. nekonečného pásu (vrstvy vláken), který pokračuje do vytvrzovací komory, kde se spolu s pojivem a všemi přísadami teplem vytvrzuje. Ve vytvrzovací komoře dochází k odparu vody a polykondenzaci pojiva. Teplota ve vytvrzovací komoře se pohybuje v rozmezí 180 – 220 °C. Rozvlákněná hmota spolu s určitým minimálním podílem granálií je vzduchem unášena do usazovací komory. Část nejlehčí frakce granálií se dostává do filtračního zařízení a společně s ostatními prachovými částicemi je většinou vyloučena ve formě tzv. "bahna". Z vytvrzovací pece vychází pás kamenné vlny přes přítlačné zařízení, které spolu s rychlostí posuvu pásu a intenzitou přísunu vláken zajišťuje požadovanou objemovou hmotnost a tloušťku konkrétního výrobku. Přes chladicí komoru se nekonečný pás kamenné vlny dostává k diamantové pile, která ořezem na danou šířku výrobek formátuje. Nařezané výrobky postupují buď jako polotovary na další linku pro speciální výrobky (potrubní pouzdra, kaširované desky, lamelové rohože apod.), nebo přes baličku na pásový dopravník směřující přímo na expedici. Schematicky je technologie výroby kamenné izolační minerální vlny znázorněna na obrázku 1. Z uvedeného schématu vyplývá, že obecně můžeme rozdělit vznik odpadu na základě místa opuštění výrobní technologické linky, tj. před vytvrzovací komorou a za ní.

Základní charakteristickou vlastností odpadů z výroby minerální izolační vlny je tedy jejich minerální původ. Vzhledem k průběhu technologického zpracování se jedná o pevný materiál rozdílné velikosti, tvaru a forem. Odpady z výroby minerální izolační vlny mohou obsahovat určité množství organických látek a vlhkosti na základě podmínek ukončení ve výrobním procesu. Tyto odpady mohou vznikat

v průběhu, ale většinou vznikají až na konci, výrobního procesu. Při ukládání na skládku odpady z výroby minerální izolační vlny většinou nevykazují nebezpečné výluhy. Při všech uvedených výrobních procesech vznikne i určitá část odpadu ve formě výmetu, prachu a kalu, které vznikají především při opravách, údržbě a úklidu. Technologický proces zpracování vstupní suroviny charakterizuje nejen kvalitativní znaky finálního výrobku, ale i formu odpadu vznikajícího z výroby minerální izolační vlny. Charakteristika odpadu, kde je vstupní surovinou minerál čedič, je, až na rozdíly ve vlhkosti, prakticky shodná. Výrobou kamenné izolační minerální vlny se zabývají v ČR např. společnosti Rockwool, a.s. a Saint-Gobain Construction Products CZ a.s., Divize Isover. Na Slovensku je to pak např. Společnost Knauf Insulation, s.r.o.



Obrázek 1: Schéma technologie výroby čedičové minerální vlny

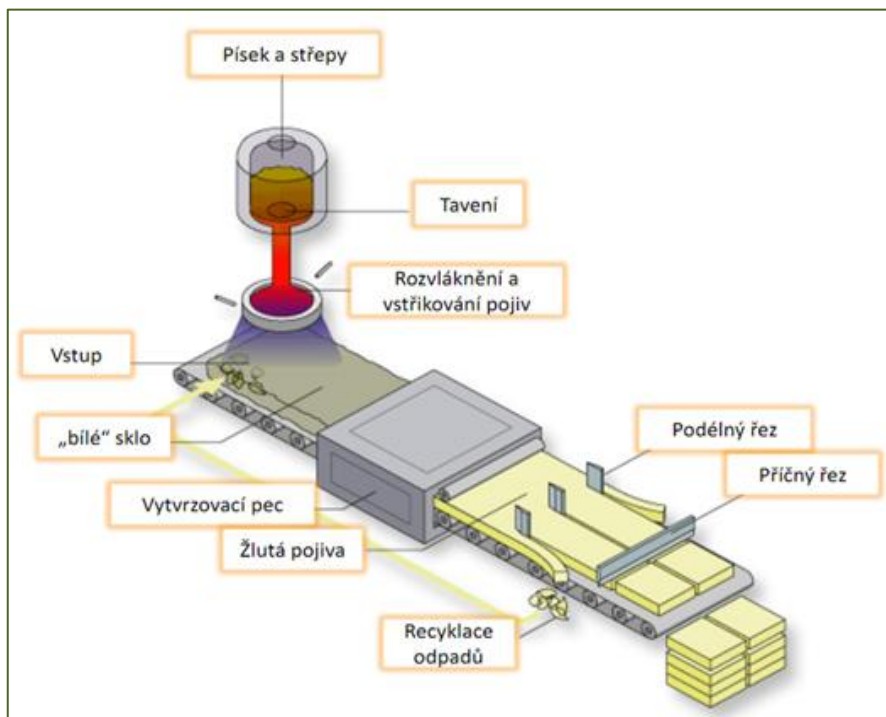
Skelná izolační vlna

Izolace ze skelné minerální vlny byla vždy považována za nejlepší izolační materiál z hlediska dopadu na životní prostředí. Hlavními surovinami použitými na výrobu jsou křemičitý písek a recyklované sklo – obnovitelné a hojně se vyskytující přírodní zdroje. Složení skelné minerální vlny tedy tvoří cca z 60 % křemičitý písek, cca 15 % soda, cca 8 % vápence, dále dolomit, borax, živce a určitý podíl odpadového skla. Při běžné výrobě izolační minerální vlny se používá fenol-formaldehydové pojivo, které pojí vlákna a zároveň jim dodává pevnost, životnost a pružnost, kterou průmysl izolací požaduje.

Proces výroby probíhá velmi podobně jako v případě výroby kamenné minerální vlny s určitými odlišnostmi. Základní odlišností je samozřejmě již výše zmíněná vstupní surovina, dále pak je to typ pece, ve které se v případě výroby skelné minerální vlny rozžhavené sklo pomocí tzv. „rotačního bubnu“ vpraví do kanálků a přemění se na vlákna, která padají na pás do vytvrzovací pece. Ve chvíli, kdy se vlévá do kanálků, má již sklo požadovanou teplotu 1400°C, která je potřeba k takzvanému optimálnímu rozvláknění.

Na obrázku 2 je schematicky znázorněna technologie výroby skelné minerální vlny. Dalším důležitým rozdílem mezi oběma technologiemi je ten, že způsob výroby technologie skelného minerálního vlákna netvoří odpad v podobě granulí. U výrobců, kde je vstupním materiálem minerální surovina na bázi sodného anebo boritého skla, vzniká odpad většinou ve formě neuspořádaných chomáčů sklovitého vlákna s různým obsahem vlhkosti na základě místa opuštění výrobní technologické linky, případně

způsobu uskladnění. Vzájemně si podobné odpady, pocházející z výroby skelné minerální izolační vlny, jsou v ČR např. ze společností Knauf Insulation, spol. s r.o. a UNION LESNÍ BRÁNA, a. s. (Rotaflex).



Obrázek 2: Schéma technologie výroby skelná minerální vlny

Při výrobě izolační minerální vlny se používá většinou fenol-formaldehydové pojivo, které pojí vlákna a zároveň jim dodává pevnost, pružnost a životnost, kterou průmysl izolací požaduje. Některé dnes nejmodernější technologie umožňují ještě více ekologický a udržitelný proces výroby než dříve. Příkladem je závod KNAUF INSULATION, spol. s r.o. v Krupce, který v červenci roku 2009 přešel na výrobu minerální izolace nové generace s technologií ECOSE® Technology. Základem této nové technologie je pojivo na bázi přírodního inertního polymeru. Izolace se tedy takto dá vyrábět výhradně z přírodních surovin. Pojivo vyrobené pomocí technologie ECOSE Technology má stejné funkční vlastnosti jako v tradičních výrobcích z minerální vlny. Lze tedy říci, že tento bezpochyby revoluční vědecký objev umožňuje eliminovat formaldehyd a fenoly (chemikálie vyráběné z ropy) a nahradit je přírodním pojivem z rychle obnovitelných zdrojů. Tímto způsobem výroby se dá předcházet i vzniku nežádoucích, jinak velmi obtížně využitelných odpadů.

Charakteristika odpadu

Výroba minerální izolační vlny je značně energeticky náročná, a proto se výrobci tohoto výrobku snaží o co největší možnou návratnost nestandardních výrobků zpět k přepracování. V posledních letech k tomu využívají technologii tzv. briketování. Jedná se o energeticky náročnou operaci splňující spíše ekologické aspekty než ekonomický přínos do společnosti. Do procesu briketování jsou zahrnuty téměř všechny odpady, které vznikají ve výrobě minerální izolační vlny. Jedná se o suchý, ale i mokrý materiál, který se pojí cementem a dalšími surovinami a tvaruje do podoby briket (obrázek 3). Možnosti využití takto upraveného odpadu bez nutnosti vložení další drahé energie je pro každou společnost zajímavá.



Obrázek 3: Zpětný produkt vracející se do tavicí lázně – brikety

Odpad z výroby kamenné minerální izolační vlny, který vzniká před vytvrzovací komorou zpod rozvlákňovacího stroje (obrázek 4) je tvořen dvěma složkami, a to nestejnorodými chomáči minerální vlny (různé velikosti, tvarů a vzájemného propojení) a minerálního písku, který obsahuje větší či menší částice – granálie vytvořené z čedičového skla ¹. Podobně tomu vzniká také určitý odpad z výroby skelné minerální vlny před vytvrzovací komorou (obrázek 5), ovšem vzhledem k použité technologii téměř neobsahuje granálie.

Podle technologického zařízení použitého pro sběr a úpravu tohoto odpadu, je odpad ve formě suché nebo vlhké.



Obrázek 4: Odpad z výroby kamenné minerální izolační vlny z pod rozvlákňovacího stroje



Obrázek 5: Odpad z výroby skelné minerální izolační vlny z pod rozvlákňovacího stroje

Další odpady z výroby kamenné i skelné minerální vlny vznikají už za vytvrzovací komorou. Jsou to převážně ořezy z pásu (obrázek 6), případně výrobky, které neodpovídají výsledným technickým podmínkám. Tyto odpady jsou tvořeny hlavně kamennou nebo skelnou minerální vlnou a obsahují již velmi málo granálií.

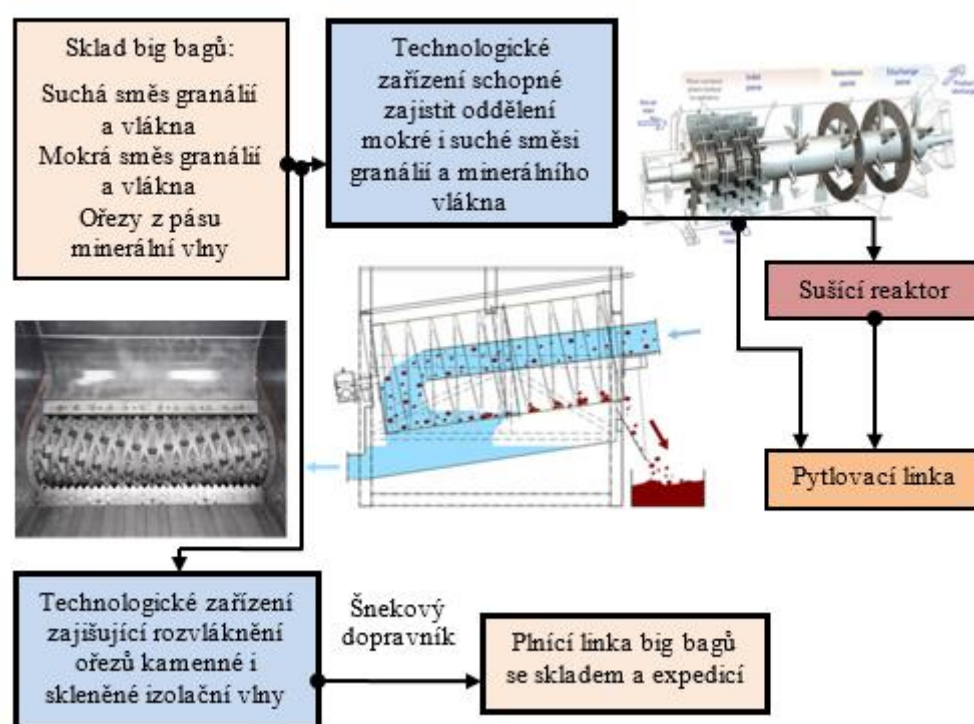


Obrázek 6: Příklad odpadu z výroby minerální izolační vlny vzniklé za vytvrzovací komorou

Úprava odpadního materiálu

Vzorky směsných odpadů z výroby minerálních izolací získané od různých producentů byly pro další využívání od sebe odseparovány a upraveny na vyvinuté strojně-technologické lince (obrázek 7) do podoby požadované pro jejich další využití.

Tato strojně-technologická linka vznikla na základě řešení výzkumného projektu a v jeho průběhu byla postupně optimalizována.



Obrázek 7: Technologická linka na úpravu odpadu z výroby minerální vlny

V technologické lince prochází odpadní materiál dílčími procesy:

- rozvláknění a rozčesání odpadu minerální izolační vlny,
- separace minerální vlny na minerální vlákno a granule,
- sušení vlhkého odpadu při technologické úpravě,
- třídění granulí podle velikosti zrn nad a pod 1 mm,
- doprava materiálu po technologické lince,
- způsob balení nově získané suroviny s ohledem na možnou přepravu mimo technologickou linku.

Na obrázku 8 je patrné, jak se směsný vzorek změnil úpravou v strojně-technologické lince na minerální vlákno a granálie.



Obrázek 8: Úprava směsného odpadu minerální vlny (vlevo) na minerální vlákno a granálie

Směry ověřování vhodného využití odpadní vlny a granálií

Řešení projektu bylo rozděleno do několika okruhů, které měly za úkol ověřit vhodnost využití upravené odpadní vlny a granálií. Ověřovány byly možnosti využití do stavebních hmot typu:

- samonivelační směsi,
- tenkostěnné vláknobetonové prvky,
- tenkovrstvé betonové tvarovky,
- tepelně izolační desky.

Podle charakteristických vlastností, zjištěných při vstupních technologických zkouškách, byly určeny vhodné způsoby aplikace pro obě složky odpadu:

- Granálie byly vybrány jako vhodný odpadní materiál pro ověřování do stavebních hmot typu samonivelační směsi a tenkostěnné vláknobetonové prvky.
- Přečištěná minerální vlna byla ověřována při výrobě betonové směsi pro výrobu tenkostěnných tvarovek a tepelně izolačních desek.

Samonivelační směsi

Suché podlahové směsi obecně obsahují velké množství chemických přísad za účelem dosažení vynikajících technologických vlastností čerstvé i zatvrdlé směsi. Proto jsou také pro výrobu suchých podlahových směsí používány přírodní suroviny nejvyšší kvality.

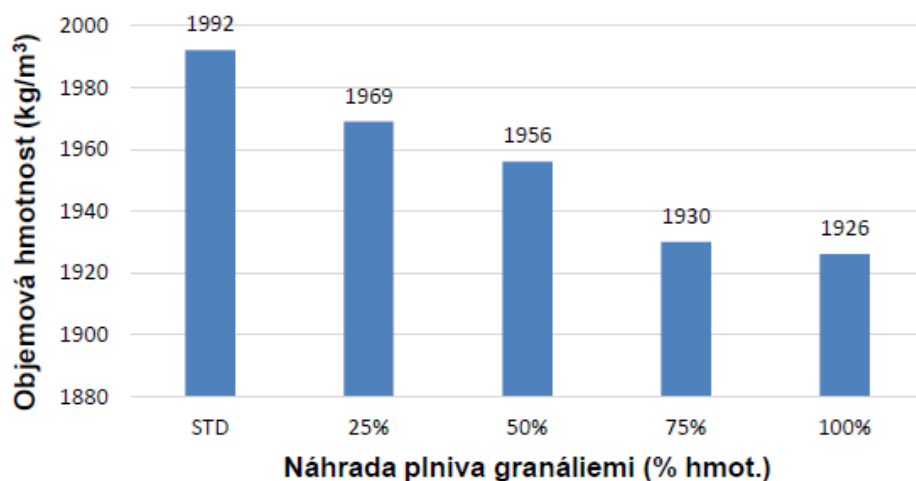
Z tohoto důvodu výrobci podlahových směsí minimálně využívají odpadních materiálů a druhotných surovin pro výrobu těchto stavebních produktů. Primárním úkolem technické části řešení tohoto okruhu projektu bylo vytvořit suchou podlahovou směs na cementové bázi, využívající odpad z výroby minerální vlny ve svém složení, která svými technologickými vlastnostmi splňuje požadavky patřičných norem a která je schopna konkurovat podlahovým směsím dostupným na trhu a to po technologické, ekologické i ekonomické stránce. Vyvíjená samonivelační podlahová směs na cementové bázi musí být vhodná k aplikaci jako vrstva vytápěných podlah v občanské a bytové výstavbě, které nejsou namáhané na ohrus a musí vyhovět požadavkům normy ČSN EN 13813².

V ověřovaných recepturách bylo přírodní plnivo ve směsi nahrazováno odpadem z výroby minerální vlny v rozmezí 25 %, 50 %, 75 % a 100 % hmotnosti plniva. Jako pojivo byl použit cement pevnostní třídy 42,5 R a hlinitanový cement pro rychlý nárůst počátečních pevností. Jako plnivo byl použit jemnozrnný křemičitý písek frakce 0,065 – 0,50 mm, který byl postupně částečně až zcela nahrazován upravenými granáliemi v rozmezí 0 % – 100 % hmotnostních. Plnivo bylo doplněno ještě o další jemnozrnnou složku a to jemně mletý vápenec. Celkově se ověřované receptury skládaly z jedenácti složek, z nichž větší část tvořily použité chemické přísady a příměsi, jejichž vhodností jsme se rovněž

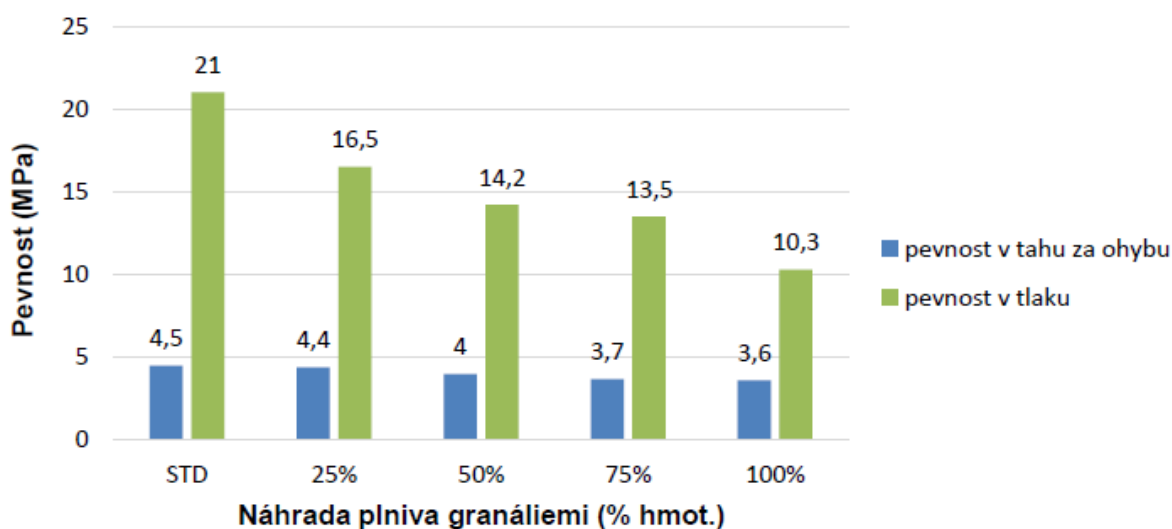
zabývali během předchozích fází vývoje, jelikož jsou tyto chemické přísady nezbytné pro dosažení požadovaných vlastností směsi.

Základními vlastnostmi posuzovanými u samonivelačních směsí jsou především pevnost v tahu za ohybu, pevnost v tlaku, objemová hmotnost, tepelná vodivost.

Z grafu (obrázek 9) je patný vliv výše přídatku granálií do suché směsi na pokles objemové hmotnosti výsledné hmoty. Z následujícího grafu (obrázek 10) pak je zřejmý vliv výše přídatku granálií do samonivelační směsi i na její výsledné pevnostní charakteristiky.



Obrázek 9: Objemová hmotnost směsí (po 28 dnech) v závislosti na obsahu granálií



Obrázek 10: Pevnost směsí v závislosti na obsahu granálií po 28 dnech zrání

V rámci laboratorních zkoušek byly jako dostačující vyhodnoceny pevnosti zkušebních těles s náhradou plniva granáliemi do max. 50 %. Jako optimální se pak jeví hodnoty pevností zkušebních těles s 25% náhradou plniva granáliemi. Pevnosti v tahu za ohybu v obou případech splňují požadavek na stanovený limit 4 MPa. V případě pevností v tlaku sice nebylo v případě 25% a 50% náhrady dosaženo požadovaných 20 MPa, uvedené pevnosti však nebyly konečné. Bylo možné je dále navýšit například snížením množství záměsové vody, tak aby bylo ještě dosaženo požadovaného rozlití (konzistence) čerstvé směsi a aby zároveň došlo k navýšení pevnosti v tlaku. Stejně tak vedlo k navýšení výsledných pevností v tlaku použití cementu vyšší pevnostní třídy.

Výsledky laboratorního testování byly s úspěchem ověřeny v konkrétní firmě, jejíž výroba je zaměřena na produkci suchých směsí. Při výrobě prototypu navržené samonivelační směsi došlo k navýšení pevností směsí vlivem použité výrobní technologie, která umožňuje intenzivnější homogenizaci vstupních složek. Výsledky pevnostních charakteristik takto vyrobené směsi byly výborné – normou požadované hodnoty pevností, jak v tahu za ohybu (4 MPa), tak v tlaku (20 MPa), byly splněny.

Tenkostěnné vláknobetonové prvky

Pro laboratorní ověření byly navrženy receptury vláknobetonové směsi vhodné pro technologii Premix s obsahem 10, 30, 60, 70, 80, 90, 100 % hmotnostních granálií, které tvořily hmotnostní náhradu slévárenského písku ze standardní betonové směsi. Byly navrženy a připraveny receptury vláknobetonu, které splňovaly požadavky a obecná kritéria pro lité směsi.

Ze zkušebních tenkostěnných vláknobetonových desek byly připraveny soubory vzorků, které byly použity pro zjištění základních fyzikálně mechanických vlastností po 28 dnech zrání. Finální vlastnosti tohoto typu kompozitu jsou určeny především pevností v tahu za ohybu, pevností v rázu, objemovou hmotností, nasákavostí a mrazuvzdorností.

Na základě výsledků laboratorních zkoušek navržených receptur byla vybrána a poloprovozně ověřována 80% náhrada písku granáliemi. Tato receptura vykazovala nejlepší vlastnosti. Výsledky zkoušek vlastností vláknobetonových prvků vyrobených při poloprovozní výrobě jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1: Přehled dosažených vlastností vláknobetonových prvků (po 28 dnech zrání)

Vlastnost	Jednotka	Požadavek	Hodnota
Objemová hmotnost	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Min. 2030	2130
Nasákavost	%	Max. 10	8,0
Pevnost v tahu za ohybu	MPa	Min. 11	13,8
Pevnost v rázu IZOD	$\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	Min. 8	9,3
Index mrazuvzdornosti	–	1,0	1,2

Z tenkostěnných desek vyrobených při poloprovozní zkoušce byla připravena sada těles také pro stanovení zkoušky mrazuvzdornosti a pro urychlenou zkoušku trvanlivosti, která je prováděna podle metodiky vypracované Výzkumným ústavem stavebních hmot, a.s. (popsána v podnikové normě PZN ZKM 13_93 Urychlená zkouška trvanlivosti povrchových uprav vlnovek⁵). Výsledky těchto stanovení jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2: Hodnoty sledovaných parametrů po trvanlivostních zkouškách

Vlastnost	Jednotka	Hodnota po 100 cyklech zmrazování	Hodnota po urychlené zkoušce trvanlivosti (simulující dobu 45 let)
Objemová hmotnost	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	2175	2145
Nasákavost	%	6,9	6,3
Pevnost v tahu za ohybu	MPa	16,4	16,7

Pevnost v rázu IZOD	$\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$	7,0	6,8
---------------------	-------------------------------	-----	-----

Z výsledků zkoušky mrazuvzdornosti je patrné, že hodnoty objemové hmotnosti vzrostly (v logické návaznosti na pokračující zrání cementové matrice) a s nárůstem objemové hmotnosti koresponduje pokles nasákavosti. Vyšší objemová hmotnost a nižší nasákavost ukazují na kompaktnější strukturu materiálu. Pevnost v tahu za ohybu vzrostla úměrně se zráním matrice i vlivem zmrazovacích cyklů. Pevnost v rázu sklovláknobetonu se zráním cementové matrice klesá, vlivem zmrazování však klesla minimálně.

Vyhodnocením výsledků urychlené zkoušky trvanlivosti, která simuluje působení povětrnostních vlivů na vláknobetonový prvek v řádu let (zde konkrétně bylo provedeno 45 cyklů = simulace 45 let), je možno konstatovat, že se hmota chovala obdobně jako při zkoušce mrazuvzdornosti. Tedy vzrostly hodnoty objemové hmotnosti a současně pevnost v tahu za ohybu v důsledku zrání cementové matrice, naopak klesla nasákavost a pevnost v rázu.

Hodnoty všech sledovaných vlastností i po trvanlivostních zkouškách odpovídají hodnotám požadovaným od tohoto typu stavebního materiálu.

Tenkovrstvé betonové tvarovky

Pro ověřování využitelnosti odpadních vláken pro výrobu betonových tvarovek byl zvolen způsob, kdy byl sledován přírůstek odpadního skelného a čedičového vlákna do standardní betonové směsi, která splňovala parametry zavlhlé betonové směsi určené pro výrobu vibrolisovaných tvarovek^{3,4}. Přírůstek vlákna činil 25, 50, 75 a 100 % objemových. Posuzován byl vliv na chování čerstvé směsi, zpracovatelnost i výsledné vlastnosti tohoto betonu.

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

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

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

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

Dále byl ověřován vliv přírůstku vlákna na průsak tlakovou vodou. Bylo zjištěno, že s rostoucím množstvím minerálního vlákna v betonové hmotě dochází k nárůstu průniku tlakové vody do betonu a k poklesu pevností v příčném tahu přímo úměrně k výši přírůstku vlákna do hmoty.

Přírůstek minerálního vlákna do betonové hmoty pro výrobu vibrolisovaných tvarovek působí pozitivně na tepelně-izolační vlastnosti hmoty. Ve srovnání s hodnotami naměřenými na standardní receptuře (bez vlákna) byly na vzorcích betonu s obsahem vlákna naměřeny nižší hodnoty součinitele tepelné vodivosti, měrné objemové kapacity i součinitele teplotní vodivosti (např. při 100% přírůstku čedičového vlákna do hmoty byla naměřena hodnota $\lambda=1,859 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). U betonů s obsahem vlákna skelného byl rozdíl hodnot tepelné vodivosti ještě výraznější než při použití vláken čedičových (při 100% přírůstku skelného vlákna $\lambda=1,226 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Těto vlastnosti by mohlo být využito pro výrobu tvarovek pro příčkové zdivo.

Přehled vybraných výsledků laboratorního testování betonů s obsahem odpadního vlákna je uveden v tabulce 3.

Tabulka 3: Přehled vlastností vybraných receptur s obsahem odpadního vlákna (po 28 dnech zrání)

Vlastnost	Jednotka	Beton – standardní receptura (bez vlákn)	Beton s obsahem vlákn			
			Čedičové vlákno		Sklenné vlákno	
		0 % obj.	25 % obj.	50 % obj.	25 % obj.	50 % obj.
Objemová hmotnost	kg·m ⁻³	2290	2250	2240	2245	2220
Pevnost v tahu za ohybu	MPa	5,43	6,41	6,54	6,2	5,9
Pevnost v tlaku	MPa	46,31	44,49	44,74	42,33	40,5
Pevnost v příčném tahu	MPa	2,25	3,05	2,52	2,88	1,92
Nasákavost	%	4,97	5,46	5,70	6,0	6,8
Průsak tlakovou vodou	mm	31,75	42,4	41,9	83,0	89,9
Součinitel tepelné vodivosti λ	W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	2,167	2,117	1,972	2,037	1,710

Výsledky laboratorních zkoušek byly ověřovány v reálných podmínkách výrobního závodu, kde proběhla výroba betonových tvarovek se skelným i čedičovým vláknem. Při ověřování odpadního vlákna v reálné výrobě byl sledován vliv vlákna na rychlost a způsob homogenizace, na proces formování výrobků, vzhled výrobků po odformování a na výsledné fyzikálně-mechanické vlastnosti výrobků.

Přehled základních sledovaných parametrů stanovených na tvárniciích po 90 dnech od výroby je uveden v tabulce 4.

Tabulka 4: Základní parametry bednicích tvarovek po 90 dnech zrání

Základní technické parametry	Jednotka	Standard tvárnice bez vlákna	Čedičové vlákno		Sklenné vlákno	
			25 %	50 %	25 %	50 %
Rozměry	mm	510 × 300 × 195				
Objemová hmotnost	kg·m ⁻³	710	730	730	715	700
Hmotnost prvku	kg	20,3	20,9	20,5	20,3	19,9
Pevnost v tlaku	MPa	6,0	6,5	7,0	6,3	5,7

Z výsledků laboratorního ověřování i provedených provozních zkoušek lze konstatovat, že využití odpadu z výroby skelných vláken pro vibrolisované výrobky je možné. Pro výrobu betonových tvarovek ztraceného bednění se jako optimální jeví dávka přídavku vláken do betonové hmoty v rozmezí 0 – 50 % objemových. Vyšší přídavky vlákna by byly vhodné do betonových směsí pro výrobu příčkových tvárnic.

Tepelně izolační desky

Pro ověřování využitelnosti odpadního vlákna pro tento typ aplikace bylo nejvíce používáno minerální vlákno vzniklé rozvlákněním desek ISOVER.

Pro výrobu tepelně izolačních desek byly použity tři suroviny – vlákno, pojivo a voda.

Jako pojivo bylo při laboratorním ověřování používáno cementové mléko, vodní sklo a Solvarin AK (termicky modifikovaný kukuřičný škrob). Solvarin AK byl vyhodnocen jako nejvhodnější typ pojiva pro tuto aplikaci a poloprovozní ověřování již probíhalo pouze s tímto pojivem.

Při výrobě desek se jednotlivé komponenty směsi homogenizovaly v míchacím zařízení po přesně stanovenou dobu. Zhomogenizovaná směs pak byla uložena do speciálního zařízení, ve kterém byla hmota odvodněna a poté kompakována. Lisování probíhalo definovaným tlakem 10 MPa. Po vyrobení byly vláknité izolační desky sušeny při 80 °C.



Obrázek 11: Tepelně izolační desky po vyrobení

Z takto vyrobených desek byly připraveny zkušební vzorky. Velikost vzorků pro zkoušky tepelně technických vlastností byla 200 × 200 × 40 mm, pro zkoušky fyzikálně mechanických vlastností pak 250 × 150 × 40 mm. Výsledky zkoušek vlastností charakterizujících tepelně-izolační desky jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5: Typické vlastnosti tepelně izolačních desek

Vlastnost	Jednotka	Hodnota
Rozměry (délka x šířka)	mm	1000 x 600
Tloušťka	mm	20 – 200
Objemová hmotnost	kg·m ⁻³	290 – 330
Pevnost v ohybu	MPa	280 – 320
Součinitel tepelné vodivosti λ	W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	0,050
Objemová tepelná kapacita C_p	10 ⁶ ·J·m ⁻³ ·K ⁻¹	0,270
Součinitel teplotní vodivosti a	10 ⁻⁶ ·m ² ·s ⁻¹	0,220

V rámci provedených provozních zkoušek byly úspěšně ověřeny a zhodnoceny všechny dosud získané poznatky a zkušenosti z výzkumu a vývoje technologie tepelně izolačních desek a potvrdila se vhodnost vybraného pojiva i dodávaného vlákna a jeho úpravy pro použití v dané technologii.

Závěr

V průběhu řešení projektu bylo získáno velké množství poznatků o chování odpadního vlákna z výroby minerální vlny po jeho zpracování do hmoty a současně o tom, jaký vliv má obsah vlákna ve hmotě na chování a vlastnosti výsledného stavebního materiálu.

Jednotlivé provozní zkoušky ověřily vhodnost technologie výroby ve všech zamýšlených směrech s různým procentem přídavku či náhrady upravených odpadních materiálů z výroby skelné i kamenné minerální vlny v podobě granulí a minerálního vlákna. Byla tak potvrzena uplatnitelnost odpadního materiálu z výroby minerální vlny pro výrobu jiných stavebních hmot a výrobků.

Poděkování

Tento článek byl vytvořen za finanční podpory Technologické agentury ČR v rámci řešení projektu TA02021147 – Výzkum a vývoj optimálních environmentálně šetrných technologií pro nové a progresivní využití tuhých odpadních materiálů z výroby minerální vlny.

Literatura

1. Badalová M., Dobrovolná J.: 5. Odborná konference doktorského studia s mezinárodní účastí. Brno 2003, Sborník přednášek (bez editora), str. 17 – 20. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební VUT v Brně, 2003.
2. ČSN EN 13813: Potěrové materiály a podlahové potěry – Potěrové materiály – Vlastnosti a požadavky (listopad 2003).
3. Hela R.: Technologie stavebních dílců, CERM, Brno, 2001
4. ČSN EN 771-3: Specifikace zdících prvků – Část 3: Betonové tvárnice s hutným nebo pórovitým kamenivem (listopad 2011).
5. PZN ZKM 13_93: Urychlená zkouška trvanlivosti povrchových úprav vláknocementových vlnovek. Brno: Výzkumný ústav stavebních hmot, a .s., (1993).

Utilization of Waste Material from the Mineral Wool Production to Building Materials and Products

Ivana CHROMKOVÁ, Pavel LEBER, Petr BIBORA, Jiří JUNEK, Michal FRANK

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

Summary The paper brings summary of information gathered within a research on utilization possibilities of solid waste materials from the mineral wool production to various types of commonly produced building materials. The aim was to verify the most suitable way of waste material treatment and to define maximal amounts of their addition to the specific building material. The main aspect of the assessment was to gain a building material of required physical-mechanical and ecological properties according to the relevant standards and current regulations.

Keywords: production waste, mineral wool, mineral fibre, granules, building material, concrete, concrete vibro-pressed shaped elements, insulation boards, self-levelling mixture.

Možnosti zjišťování korundu ve struskách pomocí gravitačního rozduřování na splavech

Michal KRATOCHVÍL, Jiří BOTULA, Aneta LANDECKÁ

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Hornicko – geologická fakulta, 17. listopadu 15/2172, Ostrava – Poruba, 708 33

michal.kratochvil@vsb.cz nebo jiri.botula@vsb.cz

Souhrn

Cílem studie bylo ověření možností detekce korundu, jako škodlivé složky ve vysokopecních struskách. Ke zjištění možného výskytu a množství korundu ve strusce bylo aplikováno gravitační rozduřování (na základě rozdílu hustot) na splavech. Prvním krokem byla detailní charakterizace materiálu pomocí mechanicko-fyzikálních parametrů, mezi které se řadí například distribuce velikosti částic. Materiál byl roztržěn na vhodné zrnitostní třídy tak, aby byly zajištěny podmínky soupádnosti, vyžadované při úpravě na použitých separačních zařízeních. Pro laboratorní experimenty bylo využito rozduřování na vodním a pneumatickém splavu. Výsledky byly vyhodnoceny (vzhledem k počtu detekovaných částic těžkých minerálů – korundu) plavící zkouškou získaných produktů v těžké kapalině, vyvařením v HCl a tavením v boraxu.

Dosažené výsledky naznačují reálnou možnost aplikace použitých metod gravitační separace pro detekci a odstranění korundových příměsí ve struskách. Množství těchto příměsí je však silně závislé na typu strusky a technologii jejich zpracování.

Klíčová slova: struska, korund, třídění, gravitační rozduřování, splavy.

1. Úvod

Vysokopecní struska vzniká jako vedlejší produkt při výrobě surového železa, ocelářská struska pak při výrobě oceli. Tabulka 1 uvádí základní chemické charakteristiky vysokopecní a ocelářské strusky [1,2].

Tabulka 1: Chemická charakteristika strusek

Struska	Složka [hm%]					
	MnO	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO+Fe ₂ O ₃
vysokopecní	0,5 – 2	10 – 14	35 – 38	6 – 9	34 – 38	0,5 – 1
ocelářská (uhlíkatá ocel)	3 – 8	5 – 15	35 – 60	2 – 9	9 – 20	15 – 30
ocelářská (legovaná ocel)	0,4 – 2	8 – 15	39 – 45	3 – 8	24 – 32	1 – 6

V dnešní době se struska hojně využívá jako druhotná surovina převážně ve stavebnictví. V tomto odvětví dokáže dobře nahradit primární suroviny. Je tedy výhodná jak z ekologického, tak z ekonomického hlediska. [1,3]. Účinně snižuje náklady na výrobu použitého stavebního materiálu (cement, suché maltové směsi, beton, malta, cihly, dlažební kostky a celá řada dalších výrobků) až o 15 – 30 %. Řadu příkladů s využíváním strusky na tyto účely můžeme nalézt v zahraničí např. v Německu a Dánsku je využíváno téměř 100 % roční produkce strusky. Dále až 70 % roční produkce se využívá v USA, Velké Británii, Polsku, atd. [4] Upravená vysokopecní struska má své využití rovněž ve sklářském průmyslu.

Korund je krystalická forma oxidu hlinitého (Al₂O₃) v hexagonální stavbě. V přírodě se korund vyskytuje jak v bezbarvé formě, tak i v různých barevných variacích. Barva je závislá na obsažených stopových prvcích v minerálu. Po diamantu je korund jeden z nejtvrdších minerálů vyskytujících se v přírodě, čímž je korund velmi odolný proti oděru a korozi. Díky svým fyzikálním vlastnostem je hojně využíván v průmyslu jako abrazivum. Dále díky své vysoké tepelné odolnosti se využívá

v žáruvzdorných vyzdívkách. Jednodušší než těžba je výroba umělého korundu modifikací oxidu hlinitého z bauxitu. Tento proces je velice energeticky a výrobně náročný. Samotnou rudu je potřeba nejprve rozemlít a smíchat s vápencem a hydroxidem sodným. Takto vzniklá směs je přečerpána do vysokotlakých nádob, kde je následně zahřívána. Hydroxid sodný s oxidem hlinitým, který se z daného roztoku vysráží, se propere a zahřeje, čímž je ze směsi odstraněna přebytečná voda. Často se do směsi přidávají stopové prvky, které materiál zbarvují a zlepšují jejich fyzikální a chemické vlastnosti. [5,6,7].

2. Materiál a metody

Příspěvek je věnován možnosti detekce a odstranění korundu jako škodlivé přísady v upravených vysokopecních struskách pro sklářské použití. Pro laboratorní experimenty byly použity vzorky upravené, homogenizované vysokopecní strusky různých šarží. Pro potřeby experimentálních prací byly označeny jako vzorek A a vzorek B.

Materiál byl nejprve zhodnocen z hlediska zrnitostní skladby. Granulometrické složení vzorků bylo provedeno síťovou analýzou za sucha podle ČSN EN 933-1 [8].

Materiál, roztríděný podle soupádnosti, byl podroben gravitačnímu rozduřování na záchvěbném splavu (za mokra) a pneumatickém splavu (za sucha). Rozduřování materiálu se přitom děje v proudu média (vody nebo vzduchu) na mírně nakloněné desce (úhel sklonu $2 - 10^\circ$) opatřené podélnými lištami, která vykonává nerovnoměrný kmitavý pohyb v podélném směru. Základní podmínkou úspěšné separace je dostatečně velký rozdíl hustot rozduřovaných komponent, vyjádřený tzv. Taggartovým kritériem (ρ_1 ...hustota těžší složky, ρ_2 ...hustota lehčí složky, δ ...hustota prostředí).

$$TK = \frac{\rho_1 - \delta}{\rho_2 - \delta}$$

U vodních splavů se využívá účinku tenké vrstvy vody, tekoucí po mírně nakloněné splavové desce. Při rozduřování materiálu, roztríděného na soupádné třídy, působí na částice nejen síly ve směru úklonu splavu, ale i síly vyvolané horizontálním pohybem splavové desky. Princip práce je tedy poměrně složitý. Částice vyšší hustoty, které jsou v bezprostředním kontaktu s povrchem splavu, jsou následkem větších sil tření posunovány ve směru výkyvu splavu větší rychlostí než zrna hustoty nižší. Částice nižší hustoty (nacházející se ve vrchní vrstvě rozduřovaného materiálu) jsou rozduřovací vodou unášeny ve směru sklonu splavové desky.

Separace s využitím pneumatického splavu je prováděna na porézní pracovní ploše z kovové tkaniny. Na této ploše dochází působením vzestupného proudu vzduchu (přiváděného ze spodní části přístroje) k rozdělení vrstvy materiálu podle hustoty. Specificky těžší částice (tvořící spodní vrstvu) se pohybují po pracovní ploše a jsou pomocí vibračního pohybu plochy transportovány podélně k výstupnímu konci (dolnímu) pro těžkou frakci. Specificky lehčí částice jsou proudem vzduchu uvedeny do vznosu, tvoří vrchní vrstvu fluidního lože a jsou vynášeny na výstupním konci (horním) lehčích částic. Meziprodukt je vynášen uprostřed pracovní plochy.

Pro laboratorní experimenty byl použit záchvěbný splav Holman-Wilfley800 (obrázek 4A) a pneumatický splav Triple/S Dynamics V135E (obrázek 4B).

Produkty, získané gravitační separací, byly podrobeny plavící zkoušce. Separace v těžké kapalině (plavení) je založena na oddělení složek suroviny podle rozdílné hustoty v plavící kapalině, jejíž hustota leží mezi hustotami jednotlivých složek. Materiál s menší hustotou, než je hustota plavící kapaliny, plave na hladině kapaliny a tvoří tzv. lehkou frakci; složky s větší hustotou klesají ke dnu nádoby a tvoří tzv. těžkou frakci. Jako plavící kapalina byl použit metylenjodid CH_2I_2 s hustotou 3300 kg.m^{-3} . Těžký produkt, získaný plavením (s hustotou větší než 3300 kg.m^{-3}), byl dále za přesně stanovených podmínek vyvařen v prostředí kyseliny chlorovodíkové a nerozložené zbytky byly taveny v boraxu. Výsledný produkt po tavení pak představoval zájmové těžké minerály (korund). Počet zrn, identifikovaný v produktu tavení, byl použit pro hodnocení experimentu.



Obrázek 1: Záchvějný splav



Obrázek 2: Pneumatický splav

3. Výsledky a diskuze

Výsledky granulometrické analýzy vzorků upravené vysokopecní strusky uvádějí tabulky 2 a 3.

Tabulka 2: Granulometrické složení vzorek A

Zrnitost	Hmotnostní výnos	Hmotnostní výnos	
		podsítné	nadsítné
[mm]	[%]	[%]	[%]
< 0,063	0,58	0,58	100,00
0,063 – 0,080	5,52	6,10	99,42
0,080 – 0,125	0,90	6,99	93,90
0,125 – 0,200	1,64	8,63	93,01
0,200 – 0,400	24,87	33,50	91,37
0,400 – 0,630	60,54	94,03	66,50
0,630 – 0,800	5,97	100,00	5,97
Celkem	100,00		

Tabulka 3: Granulometrické složení vzorek B

Zrnitost	Hmotnostní výnos	Hmotnostní výnos	
		podsítné	nadsítné
[mm]	[%]	[%]	[%]
< 0,063	8,80	8,80	100,00
0,063 – 0,080	23,35	32,15	91,20
0,080 – 0,125	0,33	32,48	67,85
0,125 – 0,200	2,05	34,53	67,52
0,200 – 0,400	23,10	57,63	65,47
0,400 – 0,630	41,03	98,66	42,37
0,630 – 0,800	1,34	100,00	1,34
Celkem	100,00		

Z tabulek je vidět, že zrnitost obou sledovaných materiálů je poněkud odlišná, Přibližně 85 % všech částic vzorku A je tvořeno zrna v rozmezí 0,200 – 0,630 mm, zatímco u vzorku B má tuto zrnitost přibližně 65 % všech zrn, Vzorek B je tak charakteristický vyšším podílem jemných zrn, zejména v mezích 0,063 – 0,080 mm, Tento fakt je způsoben změnou technologie mechanického třídění při úpravě strusky ve zpracovatelské technologii.

Tabulky 4 a 5 uvádějí vybrané výsledky separace těžkých minerálů na pneumatickém splavu, Vzhledem k různé zrnitostní charakteristice obou vzorků bylo nutno proměnné parametry pneumatického separátoru optimalizovat tak, aby bylo dosaženo co nejlepšího průběhu separace, Jednotlivé experimenty odpovídají různému nastavení proměnných parametrů separačního zařízení (množství fluidizačního vzduchu, počet vibrací, podélný a příčný sklon).

Výsledky separace těžkých minerálů na záchvěvném splavu uvádějí tabulky 6 a 7. Jednotlivé experimenty opět představují různá nastavení separačního zařízení (podélný a příčný sklon, počet vibrací a množství rozdužovací vody).

Tabulka 4: Výsledky rozdužování na pneumatickém splavu (vzorek A)

Experiment	Produkt	Výnos	Počet zrn těžkých minerálů		
		[%]	před HCl	po HCl	po tavení
1A ₁	K1A ₁	5,9	66	17	11
	B1A ₁	94,1	5	2	0
2A ₁	K2A ₁	32,4	35	1	0
	B2A ₁	67,6	8	3	0
3A ₁	K3A ₁	14,7	6	0	0
	B3A ₁	85,3	1	0	0
4A ₁	K4A ₁	23,0	10	0	0
	B4A ₁	77,0	2	2	0
5A ₁	K5A ₁	18,7	17	2	1
	B5A ₁	81,3	3	1	1
6A ₁	K6A ₁	24,9	27	7	3
	B6A ₁	75,1	7	2	0

Tabulka 5: Výsledky rozdužování na pneumatickém splavu (vzorek B)

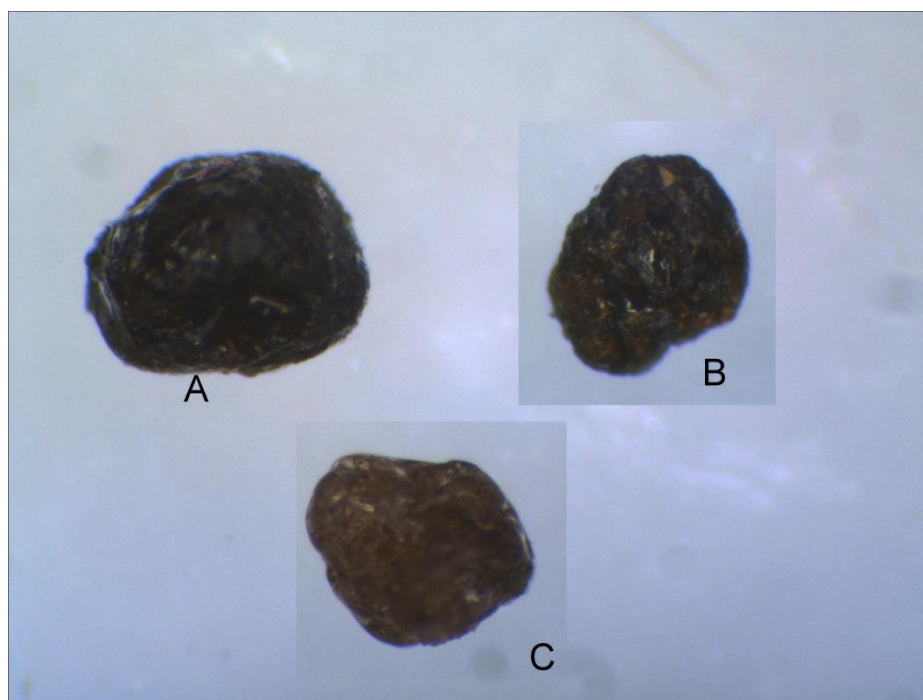
Experiment	Produkt	Výnos	Počet zrn těžkých minerálů		
		[%]	před HCl	po HCl	po tavení
1B ₁	K1B ₁	33,6	28	4	1
	B1B ₁	66,4	4	0	0
2B ₁	K2B ₁	12,7	17	3	2
	B2B ₁	87,3	3	1	0
3B ₁	K3B ₁	15,6	7	0	0
	B3B ₁	84,4	1	0	0
4B ₁	K4B ₁	61,2	7	0	0
	B4B ₁	38,8	1	1	0

Tabulka 6: Výsledky rozdělování na záchvějném splavu (vzorek A)

Experiment	Produkt	Výnos	Počet zrn těžkých minerálů		
		[%]	před HCl	po HCl	po tavení
1A ₂	K1A ₂	19,7	45	20	5
	B1A ₂	80,3	8	3	1
2A ₂	K2A ₂	30,5	20	5	0
	B2A ₂	69,5	7	4	0
3A ₂	K3A ₂	27,2	36	10	3
	B3A ₂	72,8	10	2	0
4A ₂	K4A ₂	22,6	24	7	0
	B4A ₂	77,4	6	5	1

Tabulka 7: Výsledky rozdělování na záchvějném splavu (vzorek B)

experiment	produkt	výnos	počet zrn těžkých minerálů		
		[%]	před HCl	po HCl	po tavení
1B ₂	K1B ₂	23,5	10	3	0
	B1B ₂	76,5	2	0	0
2B ₂	K2B ₂	25,5	6	1	0
	B2B ₂	74,5	7	4	0
3B ₂	K3B ₂	21,9	15	3	1
	B3B ₂	78,1	2	2	1
4B ₂	K4B ₂	20,1	19	5	1
	B4B ₂	79,9	6	3	0



Obrázek 3: Těžký minerál před vyvařením v HCl (A), po vyvaření v HCl (B) a po tavení v boraxu (C)

Jak je vidět z hodnot v tabulkách, jsou výsledky gravitačního získávání těžkých minerálů ze sledovaných surovin velmi proměnlivé.

V případě pneumatické separace se dosahované výnosy koncentrátů (produktů s obsahem těžkých minerálů) pohybují v rozmezí od 6 % do 32 % u vzorku A a v rozmezí 12 – 60 % u vzorku B. Mezi výsledky tedy byly pozorovány významné rozdíly. Souvisí to jednak se změnou proměnných parametrů separačního zařízení, jednak (a to významně) se zrnitostní charakteristikou zpracovávaných vzorků. Nejlepší výsledky byly pozorovány pro vzorek A v experimentech $1A_1$, $5A_1$ a $6A_1$, a pro vzorek B v experimentech $1B_1$ a $2B_1$. Nejlepším výsledkem bylo získání 66 zrn těžkých minerálů (stanoveno plavící zkouškou gravitačního koncentráту $K1A_1$), z nichž pak po vyvaření v HCl zůstalo 17 zrn a 11 minerálních zrn po vytavení v boraxu – zrna korundu. Do lehkého produktu separace (produkt $B1A_1$) přešlo během rozduřování 5 zrn těžkých minerálů, z nich však žádné zrno nebylo reprezentováno korundem.

Výnosy gravitačního koncentráту, získaného na záchvějném splavu mokrou cestou se pohybují v rozmezí od 20 % do 30 %. Rozdíly jsou rovněž pozorovány v množství získaných těžkých minerálů v koncentrátech. Největší množství těžkých minerálů bylo získáno po vytavení v boraxu v pokusech $1A_2$ a $3A_2$. Po jednom kusu minerálu bylo získáno v pokusech $3B_2$ a $4B_2$. Obrázek 3 znázorňuje zrno těžkého minerálu před vyvařením v HCl, po jeho vyvaření a po tavení v boraxu,

4. Závěr

Práce je věnována ověření možnosti aplikace gravitační separace k detekci těžkých minerálů ve vysokopecních struskách při kontrole kvality této suroviny. Optimální možností pro sledování kvality strusky z hlediska obsahu těžkých minerálů je samozřejmě plavící zkouška strusky v těžké kapalině (metylenjodidu) s následným vyvařením v HCl a tevením v boraxu. Její použití však naráží na problém nerovnoměrného zastoupení detekovaných minerálů (korundu) a pouze omezeného množství kontrolovaného vzorku – řádově gramy. V průběhu experimentálních prací byla jako základní metoda pro detekci těžkých minerálů ověřována gravitační separace na pneumatickém a vodním splavu. Dosažené výsledky plně potvrzují reálnost úvah o možném nasazení gravitační separace pro tento účel, vyžaduje to však optimalizaci proměnných parametrů separačního zařízení při změně granulometrického složení vstupní suroviny. Otázkou však zůstává, která z použitých metod je pro daný účel vhodnější. Z výsledků experimentálních prací plyne zřejmě výhodnost nasazení pneumatické separace a to jak z důvodu lepší regulace parametrů rozduřovacího procesu, tak z hlediska provozního.

Poděkování

Tento článek byl vytvořen a financován za pomoci projektu SP2016/6 (Interní číslo: 25280).

Literatura

- [1] KASINA, Monika, Piotr R, KOWALSKI, Marek MICHALIK, Carl J, MCHARGUE, Kurt E, SICKAFUS a Eduardo ALVES, Mineral carbonation of metallurgical slags, *Mineralogia*, 2015 01-1, 45(1-2), -, DOI: 10.1515/mipo-2015-0002, ISSN 1899-8526.
- [2] KRATOCHVÍL, Michal, *Zpracování strusek z hutnictví železa a oceli*, Ostrava, 2012, Bakalářská práce, Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, Vedoucí práce Doc. Ing. Botula Jiří, Ph.D.,
- [3] SAS, Wojciech, Andrzej GŁUCHOWSKI, Maja RADZIEMSKA, Justyna DZIĘCIOŁ a Alojzy SZYMAŃSKI, Environmental and Geotechnical Assessment of the Steel Slags as a Material for Road Structure, *Materials*, 2015, 8(8), 4857 – 4875, DOI: 10.3390/ma8084857, ISSN 1996-1944.

- [4] MENSHOV, P,V,, Y,V, KHLUPIN, O,I, NALESNIK a A,V, MAKAROVSKIKH, Ash and Slag Waste as a Secondary Raw Material, *Procedia Chemistry*, 2014, 10, 184 – 191, DOI: 10,1016/j.proche,2014,10,032, ISSN 18766196.
- [5] ADACHI, Shogo, Manabu ISHIMARU, Younes SINA, Carl J, MCHARGUE, Kurt E, SICKAFUS a Eduardo ALVES, Corundum-to-spinel structural phase transformation in alumina, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2015, 358, 136 – 141, DOI: 10,1016/j.nimb,2015,06,005, ISSN 0168583x.
- [6] CHULAPAKORN, T,, S, INTARASIRI, D, BOOTKUL a S, SINGKARAT, Identification of deposit types of natural corundum by PIXE, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2014, 331, 108 – 112, DOI: 10,1016/j.nimb,2013,12,034, ISSN 0168583x.
- [7] JIRÁSEK, Jakub, Martin SIVEK a Petr LÁZNIČKA, *Ložiska nerostů*, Ostrava: Anagram, 2010, 1 CD-ROM, ISBN 978-80-7342-206-6.
- [8] ČSN EN 933-1 (721193), *Zkoušení geometrických vlastností kameniva – Část 1: Stanovení zrnitosti – Sítový rozbor*, Česká republika, 2012.

The detection of corundum in slags using gravity separation on vibration table

Jiří BOTULA, Michal KRATOCHVÍL, Aneta LANDECKÁ

VŠB – Technical University of Ostrava, Faculty of Mining and Geology,
17. listopadu 15/2172, Ostrava – Poruba, 708 33
jiří.botula@vsb.cz, michal.kratochvil.st@vsb.cz

Summary

The aim of the study was to determine the detection of corundum, as harmful components in the slags. It was applied possibilities of gravity concentration (using the density differences) on shaking table to detect possible occurrence and amount of corundum in the slag. The first step was detailed characterization of the material using a mechanical-physical parameters, for example the particle size distribution. Furthermore it was applied reclassification to obtain the most homogeneous material. Subsequently it was examined if it is possible to use gravity concentration for analysing the particles of corundum in slags. Experiments were carried out on the water and pneumatic shaking table. Finally the samples were analyzed by float. The results indicate that it is possible to use gravity concentration on shaking tables to detect corundum in samples of slags in laboratory. The quantity of particles and their size depends on the kind of production of iron, transport of slag and another modifications of material.

Keywords: slag, corundum, classification, gravity concentration, shaking table.

Srovnání sodných a vápenatých sorbentů pro suché čištění spalín ze zařízení na energetické využití odpadu

Boleslav ZACH^{a,b}, Michael POHOŘELÝ^{a,b}, Michal ŠYC^a, Karel SVOBODA^a, Miroslav PUNČOCHÁŘ^a

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

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

Souhrn

Příspěvek se zabývá srovnáním sodných a vápenatých sorbentů pro suché čištění spalín ze zařízení na energetické využití odpadu s ohledem na jejich povrch, reaktivitu s jednotlivými kyselými složkami spalín a podmínky procesu. Důraz je kladen na suché čištění spalín při teplotách pod 250 °C. Porovnány jsou běžně užívané stechiometrické přebytky sorbentů v souvislosti s dávkovanou hmotností. Zároveň je představena aparatura pro suché čištění spalín umožňující sledování SO₂, HCl, NO_x, TZL, TK, Hg, VOC, TOC a CO₂ ve spalínách.

Klíčová slova: suché čištění spalín, ZEVO, odsíření.

Úvod

Čištění spalín je součástí každého zařízení na energetické využití odpadu. V současné době jsou často využívány suché technologie čištění spalín, které nejsou zatíženy produkcí odpadních vod. Častým trendem je zjednodušování technologií s cílem snížit investiční a provozní náklady a také snižování produkce odpadů majících charakter nebezpečných odpadů.

Jedním z důležitých aspektů suchého čištění spalín je schopnost sorbentů odstraňovat kyselé složky spalín při teplotě procesu. Tento příspěvek je věnován srovnání sodných a vápenatých sorbentů vzhledem k čištění spalín ze zařízení na energetické využití odpadu při teplotách pod asi 250 °C. Tato teplota je hraniční pro technologie kombinující sorpci kyselých plynů a katalytickou oxidaci polychlorovaných dibenzodioxinů a dibenzofuranů (PCDD/F), protože při ní začíná výrazněji probíhat *de-novo* syntéza PCDD/F. Druhou hraniční teplotou z pohledu *de-novo* syntézy PCDD/F je teplota okolo 450 °C, nad kterou již PCDD/F *de-novo* syntézou nevznikají. Technologie kombinující sorpci kyselých plynů a katalytickou oxidaci PCDD/F se tedy musí tomuto teplotnímu rozmezí vyhýbat.

Sodné a vápenaté sorbenty jsou často používány při čištění spalín, ale i jiných plynných směsí (např. generátorový plyn apod.). Používají se k odstraňování kyselých složek, jako jsou SO₂, SO₃, HCl, HF a v některých případech i CO₂.

Ze sodných sorbentů je nejčastěji používán hydrogenuhličitán sodný (NaHCO₃), NaHCO₃ se ve spalínách rozkládá na uhličitán sodný (Na₂CO₃), vodní páru a oxid uhličitý podle rovnice (1). Při rozkladu dochází ke změně struktury povrchu částic sorbentu a vzniklý uhličitán má velmi vhodné vlastnosti pro sorpci kyselých složek spalín. Tato reakce začíná velmi pomalu probíhat (v závislosti na obsahu vodních par a CO₂ v plynu) už při teplotě 50 °C; při teplotě 120 °C už reakce probíhá kvantitativně v řádu sekund [1].



Ve spalínách pak reaguje uhličitán sodný s kyselými složkami plynu např. podle rovnice (2), kde reakce sody s SO_x a HCl jsou nevratné. Pro čištění spalín by tedy mohl být používán přímo uhličitán sodný za

předpokladu, že bude mít dostatečně velký vnitřní povrch. Dávkovaný uhličitán by měl při stejném stechiometrickém přebytku o 37 % menší hmotnost. Uhličitán sodný ale musí být na rozdíl od hydrogenuhličitánu předem aktivován. Na_2CO_3 je navíc hygroskopický, takže musí být skladován v suchu, aby nedocházelo k sorpci vody na povrch uhličitánu, a v důsledku toho i k modifikaci povrchu. Dalo by se také uvažovat o možnosti využití rozkladu monohydrátu $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ k produkci aktivnější sody.

Z vápenatých sorbentů jsou při teplotách pod 250°C používány především $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a CaO , CaO má samo o sobě ve spalinách nízkou reaktivitu související s jeho malým povrchem. Musí být tedy buď před dávkováním hašeno na $\text{Ca}(\text{OH})_2$, nebo musí být spaliny kondicionovány a proces provozován při teplotách kolem $110 - 150^\circ\text{C}$, tedy blízko teploty rosného bodu spalin. Za těchto podmínek dochází k reakci CaO na $\text{Ca}(\text{OH})_2$, který poté reaguje s kyselými složkami spalin.

Srovnání sodných a vápenatých sorbentů

Sodné a vápenaté sorbenty se liší v několika bodech. Jedním z důležitých faktorů je vliv teploty a vlhkosti spalin na reaktivitu sorbentů. Vlhkost a teplota spalin má na účinnost sodných sorbentů z technologického hlediska menší vliv [2]. Podle dat uvedených v [3] je dosahováno nejvyšší účinnosti zachytu SO_2 při teplotě kolem 180°C , dobré účinnosti sorpce je však dosahováno i při teplotách kolem 350°C . Vyšší teploty vedou k vyšší konverzi (oxidaci) siřičitanu sodného na síran.

Účinnost vápenatých sorbentů je při nižších teplotách na vlhkosti plynu velmi závislá. Například při teplotě 150°C je nárůst účinnosti zachycení SO_2 pomocí $\text{Ca}(\text{OH})_2$ způsobený zvýšením vlhkosti z 0 % na 25 % několikanásobný. Důvodem je růst reaktivity hydroxidu vápenatého vlivem kondenzace vodních par v pórech částic (při menším rozdílu teplot mezi rosným bodem spalin – H_2O par – a teplotou sorpce). S rostoucí teplotou se vliv vlhkosti snižuje a při teplotě 350°C vlhkost spalin na účinnost zachycování SO_2 prakticky nemá vliv.

Reaktivita vápenatých sorbentů je výrazně ovlivněna i teplotou. Vápenaté sorbenty mají běžně ve spalinách výrazné minimum reaktivity s SO_2 při teplotě okolo 200°C . Naopak maxima reaktivity sorbenty vykazují při teplotách pod 150°C (resp. v blízkosti rosného bodu) a nad 300°C , kdy je kinetika reakce vlivem teploty vyšší, ale ještě nedochází ve větší míře k rozkladu $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Sodné a vápenaté sorbenty se také liší svým měrným povrchem. Například povrch vápenatých materiálů se pohybuje běžně v okolí $5 - 15 \text{ m}^2/\text{g}$. Některé komerčně vyráběné sorbenty na bázi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mají garantovaný povrch přes $40 \text{ m}^2/\text{g}$, u sodných sorbentů může být povrch při podmínkách suchého čištění spalin podstatně menší. Závislost BET povrchu uhličitánu sodného, který vznikl z hydrogenuhličitánu sodného reakcí (1), na teplotě je uveden v tabulce 1.

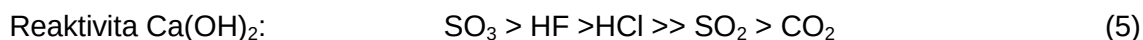
Tabulka 1: Vliv teploty vzniku uhličitánu sodného (rozkladem hydrogenuhličitánu) na BET povrch sorbentu

t [$^\circ\text{C}$]	BET [m^2/g]
140	11,9
300	4,5
400	2
500	< 1

Vápenaté sorbenty mají proti NaHCO_3 výrazně menší reaktivitu s SO_2 . NaHCO_3 je obvykle dávkován se stechiometrickým přebytkem 1,1 – 1,4 [2,4], u $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se stechiometrické přebytky zpravidla pohybují od 2 do 2,5 [2]. Na druhou stranu má $\text{Ca}(\text{OH})_2$ menší molární hmotnost a podle reakce (3) je na jeden mol SO_2 potřeba jen jeden mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Hmotnostní spotřeba NaHCO_3 a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na kilogram SO_2 pak při běžných stechiometrických přebytcích vychází srovnatelně.



Vápenaté sorbenty teoreticky vykazují lepší vlastnosti pro sorpci fluorovodíku. Reaktivita NaHCO_3 s HF by nicméně měla být pro spaliny ze zařízení na energetické využití odpadů dostačující. Posloupnosti reaktivity (4) a (5) popisují selektivitu NaHCO_3 a Ca(OH)_2 [2]:



Pro odstraňování HCl je z hlediska termodynamické rovnováhy i kinetiky vhodnější NaHCO_3 . Vápenaté sorbenty (pokud nezreagují na CaCO_3) při sorpci HCl dosahují při dosažení rovnováhy řádově nižších hodnot, než je emisní limit. Kinetika sorpce je ale pomalá a splnění emisního limitu suchou metodou závisí na dalších podmínkách, jako je teplota, relativní vlhkost spalin a doba kontaktu.

Vápenaté sorbenty mají oproti sodným ještě jednu nezanedbatelnou výhodu a tou je nerozpustnost produktů čištění spalin. Siřičitan i síran vápenatý jsou totiž na rozdíl od siřičitanu (síranu) sodného téměř nerozpustné. To samé platí pro uhličitany a hydroxidy. Vápenaté sorbenty mají tedy v tomto směru velkou výhodu, protože rozpustnost produktů čištění spalin výrazně komplikuje a omezuje možnosti jejich skládkování. Kromě relativně drahých metod nakládání s rozpustnými produkty suchého čištění spalin se nabízí skládkování ve starých solných dolech. Tento způsob nakládání s produkty čištění spalin je např. v Německu klasifikován jako využití.

Důležitou roli při výběru sorbentu hraje pochopitelně cena, která je v ČR pro vápenaté sorbenty výrazně nižší.

Technologie odstraňující více skupin polutantů v jednom kroku

V poslední době jsou snahy zjednodušovat technologie čištění spalin. Základem zjednodušování je vývoj technologií, které umožňují odstraňovat více skupin polutantů v jednom kroku. Cílem je snížit počet dílčích technologických celků, tím i nákladů, náročnosti obsluhy apod.

Současného odstraňování více skupin polutantů může být dosaženo pomocí suchých i mokrých metod. V mokrých vypírkách mohou být, například při vypírce pomocí roztoku alkalických solí, odstraňovány zároveň velmi malé částice, kyselé složky, NO_x a rtuť (v podobě Hg^{2+} sloučenin), která je u suchých technologií, bez přídavku speciálního sorbentu, častým problémem. Pomineme-li odstraňování rtuti a některých dalších kovů (As, Pb), jsou mokré technologie velmi výhodné i z pohledu efektivního využití reakčního činidla a krytí špiček koncentrací polutantů ve spalinách. Nevýhodou mokrých technologií je produkce odpadních vod, jejichž zpracování zařízení na čištění spalin výrazně zatěžuje.

Suché technologie mohou umožňovat současné katalytické odstraňování oxidů dusíku a PCDD/F, protože oba procesy mohou být katalyzovány stejným katalyzátorem (např. na bázi V_2O_5 a WO_3). Další možností je současné odstraňování PCDD/F a tuhých znečišťujících látek (TZL), které může být realizováno pomocí filtračních elementů, na kterých je nanesena katalytická vrstva. Stejně tak může docházet i k současnému odstraňování NO_x a TZL apod. Před katalytický filtr může být navíc dávkován sorbent (např. NaHCO_3 či Ca(OH)_2) pro zachycení kyselých složek spalin. V podstatě tak může v jednom kroku docházet k odstraňování TZL, kyselých složek spalin a rozkladu NO_x a PCDD/F, nicméně optimální podmínky těchto procesů se liší.

V souvislosti se suchými technologiemi umožňujícími odstraňování více skupin polutantů v jednom kroku stojí za zmínku experimentální práce Choi et al. [5], kteří testovali na reálném zařízení možnost současného odstraňování TZL, kyselých složek a NO_x na katalytických filtrech ($\text{CuO/Al}_2\text{O}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ nebo $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$). Z jejich výsledků vyplývá, že je současné odstraňování NO_x , TZL a kyselých plynů ze spalin reálnou možností. Dále také zmiňují možnost využití katalyzátoru i k odstraňování těkavých organických látek (VOC) a PCDD/F. Současné odstraňování NO_x , TZL a kyselých plynů ale testovali při teplotách 300 – 350 °C, což je z pohledu odstraňování PCDD/F nevhodná teplota.

Náš výzkum se soustředí na možnosti odstraňování všech skupin polutantů v jednom kroku pomocí katalytických rukávových filtračních elementů, tedy: odprášení, sorpce kyselých plynů, selektivní katalytická redukce NO_x a katalytická oxidace PCDD/F. Tato technologie by díky zjednodušení technologie čištění spalín mohla snížit investiční i provozní náklady a tak umožnit vznik malých zařízení na energetické využití odpadu.

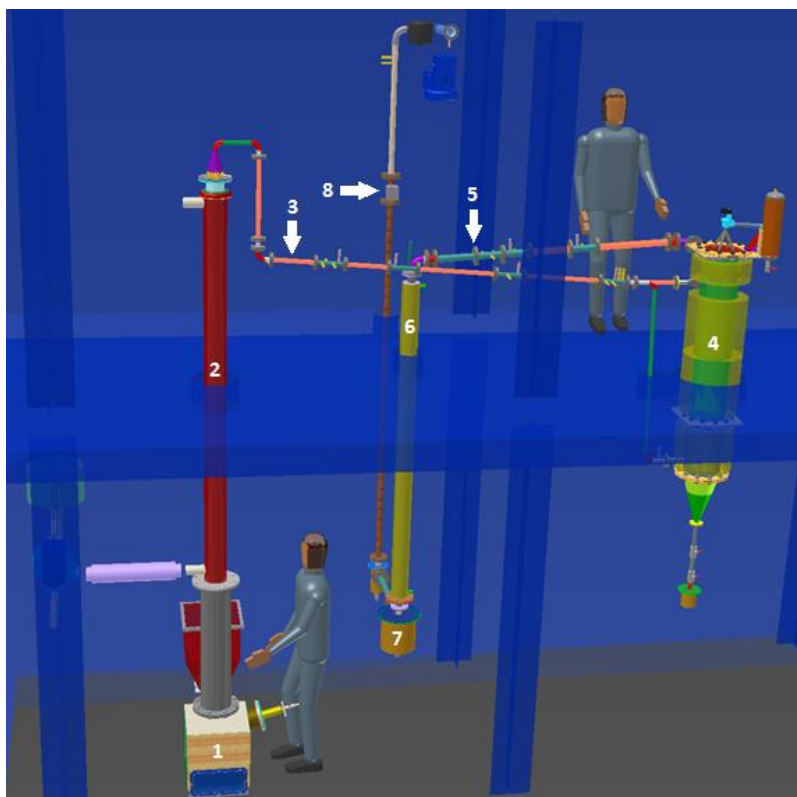
Jedním z problematických aspektů této technologie je ovšem volba teploty. Pro selektivní katalytickou redukci NO_x se optimální teploty různí. Pohybují se podle složení spalín, procesu a typu katalyzátoru zpravidla od 190 do 350 °C. Jak již bylo uvedeno, při teplotách mezi 250 a 450 °C dochází k *de-novo* syntéze PCDD/F [6], přičemž v čištěných spalínách je pro tuto syntézu vhodné prostředí. Teplota procesu by tedy měla být nižší než přibližně 250 °C, zároveň by měla být co nejvyšší, aby se dosáhlo co nejlepší účinnosti selektivní katalytické redukce NO_x a omezily se depozice amonných solí na katalyzátoru.

Kompromisní teplota může způsobovat nižší účinnost selektivní katalytické redukce NO_x . Proto se u této technologie počítá s odstraňováním NO_x ve dvou krocích. Prvním krokem je selektivní nekatalytická redukce (SNCR). Selektivní katalytická redukce (SCR) slouží jako dočištění, které může být obzvláště důležitým faktorem v případě očekávaných zpřísnění emisních limitů NO_x .

S volbou teploty souvisí i volba sorbentu. Vápenaté sorbenty mají při teplotě kolem 200 °C minimum reaktivity. Pokud tedy bude proces provozován při teplotě např. 220 °C, budou pro proces vhodnější sorbenty na bázi sody (např. NaHCO_3).

Experimentální aparatura

Pro účely testování čištění spalín pomocí rukávových filtračních elementů byla postavena experimentální aparatura na Ústavu chemických procesů AV ČR, v. v. i. (obrázek 1).



Obrázek 1: Experimentální aparatura

1 – retortový hořák; 2 – souprůdý vzduchový chladič; 3 – spalínovod 1; 4 – filtrační reaktor; 5 – spalínovod 2; 6 – protiprůdý vodní chladič; 7 – kondenzační nádoba; 8 – průtokoměr

Aparatura se skládá z pěti základních částí. První je kotelní část, kde jsou produkovány spaliny. Volbou a úpravou složení paliva je možné modifikovat složení spalín. Ty jsou chlazený v souproutém vzduchovém chladiči, který umožňuje dobrou regulaci teploty.

Druhá část před filtračním reaktorem je spalínovod 1, kde jsou spaliny temperovány a může být uskutečňováno dávkování sorbentu a popílku, úprava složení spalín (NO_x , SO_2 , HCl , H_2O), vzorkování a analýza složení spalín.

Další částí je filtrační reaktor, který může obsahovat až čtyři filtrační elementy o délce 1 m. Tyto elementy mohou být keramické či textilní a spaliny mohou do reaktoru vstupovat dvěma vstupy. První možností je vstup v dolní části reaktoru přes distributor. Druhou možností je tangenciální vstup spalín v horní části. Tangenciální přívod spalín kombinuje čištění spalín bariérovou filtrací s funkcí cyklónu,

Čtvrtá část je spalínovod 2, který je hned za reaktorem. Slouží k odběrům vzorků a analýze složení spalín.

V poslední části jsou nejprve spaliny vychlazený ve vodním chladiči. Následně dochází při průchodu spalín dlouhou rovnou trubkou, aby došlo k ustálení proudění. Ustálený proud spalín pokračuje do průtokoměru a poté jsou spaliny odsávány dmychadlem ven z laboratorní haly.

Aparatura umožňuje testování filtračních elementů z teflonu (polytetrafluorethylenu) a keramiky, na kterých může být nanášena vrstva katalyzátoru pro selektivní katalytickou redukci NO_x a oxidaci PCDD/F. Umožňuje testování zaprášení a regenerace filtrů. Je možné produkovat reálné spaliny, upravovat jejich složení a realizovat odběry jak před filtračním reaktorem, tak za ním. Zařízení umožňuje stanovovat koncentrace SO_2 , HCl , NO_x , TZL, těžkých kovů, Hg , VOC, TOC a CO_2 ve spalínách.

Závěr

NaHCO_3 má výborné vlastnosti pro sorpci HCl a SO_2 a jeho reaktivita nezávisí příliš na teplotě ani vlhkosti spalín. Ve spalínách reaguje Na_2CO_3 , který vzniká rozkladem NaHCO_3 ve spalínách. Při rozkladu se vytváří povrch vhodný pro sorpci kyselých plynů. Tento povrch je sice menší, než jaký mají některé vápenaté sorbenty, ale vysoká reaktivita sody vyrobené „in situ“ z NaHCO_3 umožňuje jeho použití při nízkých stechiometrických přebytecích (1,1 – 1,4). Nevýhodou sody je relativně nižší reaktivita s HF a celkově vodo-rozpustnost produktů čištění spalín. Přímé použití Na_2CO_3 nebo $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ místo prekursoru NaHCO_3 zvyšuje požadavky na aktivaci a na skladování v suchém prostředí.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ bývá kvůli nižší reaktivitě (i přes svůj větší povrch) dávkován s větším stechiometrickým přebytkem (obvykle 2,0 – 2,5). Na druhou stranu je vápník dvojnásobný (jako SO_2), takže na 1 mol SO_2 může teoreticky stačit jeden mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$, což je polovina v porovnání s NaHCO_3 . Dávkovaná hmotnost NaHCO_3 a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se tedy výrazně neliší. Rychlost sorpce HCl na vápenaté sorbenty je v porovnání s NaHCO_3 (Na_2CO_3) řádově pomalejší a pro splnění emisních limitů musí být čištění spalín prováděno za vhodných podmínek. Pokud nemá být teplota vyšší než 250 °C, musí být pro účinnou sorpci relativní vlhkost spalín co nejvyšší. Vhodná teplota procesu tedy souvisí obsahem H_2O ve spalínách. Při provozování čištění spalín v blízkosti rosného bodu ale hrozí kondenzace vody a kyselých složek spalín. Výhodou vápenatých sorbentů jsou málo rozpustné produkty čištění spalín, lepší reaktivita s HF a podstatně nižší cena v porovnání s NaHCO_3 .

Poděkování

Práce vznikla v rámci Centra kompetence pro energetické využití odpadů (projekt TE02000236) s podporou Technologické agentury České republiky a byla spolufinancována z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č. 20-SVV/2016).

Literatura

- [1] TANAKA, H. Comparison of thermal properties and kinetics of decompositions of NaHCO_3 and KHCO_3 . *Journal of thermal analysis*, 1987, **32**(2), 521 – 526.
- [2] THOMÉ-KOZMIENSKY, Karl J. a Stephanie THIEL, *Waste Management: Volume 5; Waste-to-Energy*. První vydání. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Konzmiensky, 2015, ISBN 978-3-944310-22-0.
- [3] KEENER, Timothy C. a Wayne T. DAVIS, Study of the Reaction of SO_2 with NaHCO_3 and Na_2CO_3 . *Journal of the Air Pollution Control Association*, 1984, **34**(6), 651 – 654, DOI: 10.1080/00022470.1984.10465793, ISSN 0002-2470.
- [4] VDI 3476, *Filternde Abscheider: Heißgasfiltration*. Düsseldorf: Verein Deutscher Ingenieure, 2010.
- [5] CHOI, J. I., S. H. MUN, S. T. KIM, M. S. HONG a J. C. LEE, Simultaneous Removal of Particulates and NO_x Using Catalyst Impregnated Fibrous Ceramic Filters. In: *5th International Symposium on Gas Cleaning at High Temperatures, Morgantown, WV (US), 17, 9, 2002 - 20, 9, 2002*, SciTech Connect, 2002.
- [6] Céline XHROUET, Catherine PIPARD, Edwin DE PAUW, De Novo Synthesis of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans on Fly Ash from a Sintering Process. *Environ. Sci. Technol.* vol. 35, 2001, s. 1616 – 1623.

Comparison of sodium and calcium based sorbents for dry sorption of acidic compounds from flue gas from municipal solid waste incineration plants

Boleslav ZACH ^{a,b}, Michael POHOŘELÝ ^{a,b}, Michal ŠYC ^a, Karel SVOBODA ^a, Miroslav PUNČOCHÁŘ ^a

^a *Environmental Process Engineering Laboratory, Institute of Chemical Process Fundamentals of the CAS, Rozvojová 1/135, 165 02 Prague 6 – Suchbátka, Czech Republic, e-mail: zach@icpf.cas.cz*

^b *Department of Power Engineering, University of Chemistry and Technology Prague, Technická 5, 166 28 Prague 6 – Dejvice, Czech Republic*

Summary

The paper compares sodium and calcium based sorbents for dry treatment of flue gas from municipal solid waste incineration plants with respect to their surface, reactivity to individual acid compounds in flue gas, and process conditions. The emphasis is on dry flue gas treatment at temperatures below 250 °C. Commonly used stoichiometric dosages of sorbents are compared in relation to the mass of sorbent used. In addition, an experimental unit for testing of dry flue gas treatment is introduced. This unit allows to test simultaneous removal of various solid and gaseous pollutants.

Key words: dry flue gas treatment, waste-to-energy, MSWI, dry sorption.

Fentonova degradace antibiotik a jiných léčiv v odpadních vodách – vliv železnatých spinelů

Dana POKORNÁ^a, Petra CUŘÍNOVÁ^a, Hana ŠNAJDAUFOVÁ^a, Tomáš KŘENEK^b, Michal POLA^b, Libor NOVÁK^c, Vladimír JANEČEK^c, Josef POLA^a

^a Ústav chemických procesů AVČR, v.v.i., 16502 Praha pola@icpf.cas.cz

^b Západočeská universita v Plzni, Nové technologie - výzkumné centrum, 306 14 Plzeň

^c PRO-AQUA CZ, 40 340 Ústí n/L - Božtěšice

Souhrn

Železnaté spinely a ilmenit byly testovány jako potenciální katalyzátory Fentonovy degradace některých léčiv a antibiotik, které byly nezávisle monitorovány v odtoku z čistíren odpadních vod. Byla hodnocena použitelnost prášků a laserově deponovaných filmů těchto anorganických oxidů pro rozklad peroxidu vodíku a Fentonův rozklad methylenové modře a také použitelnost prášků pro Fentonův rozklad trimethoprimu, sulfamethoxazolu a karbamazepinu. Výsledky výzkumu prokazují, že relativní aktivita jednotlivých oxidů pro rozklad peroxidu vodíku a methylenové modře je poněkud odlišná a že Fentonova degradace vybraných léčiv účinkem prášků je ovlivněna nejen strukturou léčiv ale i strukturou železnatých spinelů.

Klíčová slova: Odpadní vody, léčiva, antibiotika, Fentonova degradace, heterogenní katalyzátor, železnaté spinely, ilmenit.

1. Úvod

Stálé používání antibiotik v lékařství a živočišné výrobě v posledních letech má za následek přetrvávání antibiotik v odpadních vodách a dále jejich rostoucí výskyt v ekosystému, což vede ke zmenšení resistance člověka vůči chorobám a má negativní dopad na biosféru. Současné technologické postupy čištění odpadních vod nevedou k úplnému odstranění antibiotik a v případě biodegradačních technologických postupů čištění odpadních vod dochází k různému stupni degradace těchto látek v odpadních vodách. Některá xenobiotika jsou vůči biologickým procesům čištění odpadních vod zcela rezistentní a pronikají tak zpětně do povrchových vod a následně v prostředí přirozeně cirkulují se všemi negativními důsledky na celou biosféru. Na tyto skutečnosti a nutnost zcela efektivního odstraňování antibiotik z odpadních vod je již dlouho poukazováno ve světové odborné literatuře [1]. Značný vědecký potenciál je proto věnován vývoji pokročilých metod degradace antibiotik, z nichž se nyní jeví jako nejúčinnější metody pokročilé oxidativní degradace [2], kterými jsou ozonizace, fotolýza, Fentonova oxidace, fotokatalýza na polovodičích a elektrochemická oxidace.

Fentonova oxidace a foto-oxidace v homogenní fázi používající Fe^{2+} iontů a peroxid vodíku je účinná pro úzké rozmezí pH díky tvorbě hydroxylového radikálu, regeneraci Fe^{2+} iontů a fotolýze přechodných Fe^{3+} komplexů vedoucích k hydroxylovým radikálům. Tato metoda je v poslední době vylepšována použitím nanokompozitních heterogenních katalyzátorů, u kterých je škodlivý vliv interakce v geochemickém cyklu vyloučen vázáním nanokatalyzující částice na porézní nosič. V tomto ohledu byla značná pozornost věnována nanoformám Fe (III) oxidů vázaných např. na nafion, zeolity a jíly [3]. V těchto systémech je umožněna tvorba reaktivního OH radikálu při neutrálním pH a zabráněno srážení hydroxidu železa, ale přítomnost trojmocného Fe zpomaluje účinnost celého procesu [4]. Podobný zpomalující efekt Fentonovy degradace je pozorován u ferritů [5] a je zmírněn u kompozitních materiálů Fe oxidů s elementárním železem [6].

Středem našeho zájmu je výzkum nových typů heterogenních katalyzátorů pro Fentonovu degradaci antibiotik, který probíhá v rámci projektu podporovaného Technologickou agenturou ČR a který se týká železnatých spinelů deponovaných na anorganické nosiče. V tomto článku popisujeme výsledky první fáze projektu, vztahující se k monitorování léčiv a antibiotik (ATB) z odtoku čistíren odpadních vod

(ČOV) a ke katalytické aktivitě některých práškových železnatých spinelů a ilmenitu a jejich filmů připravených laserovou deposicí. V článku je též stručně hodnocena Fentonova degradace trimethoprimu, trimethoprimu-d₉, sulfamethoxazolu a karbamazepinu účinkem čtyř vybraných práškových spinelů.

2. Experimentální část

Železnaté spinely a ilmenit byly získány syntézou, jako komerční vzorky a jako levné nerostné či technologické suroviny. Vzorky byly upraveny třením v achátové misce a achátovém mlýně a hodnoceny rtuťovou porosimetrií. Jejich přehled je uveden v tabulce 1 spolu se specifickým povrchem.

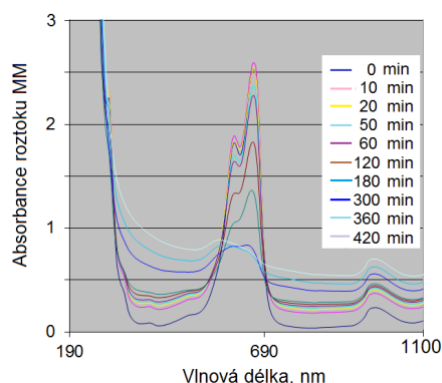
Tabulka 1: Přehled železnatých oxidů

Železnatý oxid	Původ	Specifický povrch, m ² /g
Magnetitový prášek, Fe ₃ O ₄	Aldrich	8.02
Chromitový písek FeCr ₂ O ₄	JAP TRADING, s.r.o., Bystřice	2.95
Hercynitový písek FeAl ₂ O ₄	H.R. Thermo Tech. New Mater.Co.	0.14
Fayalitový písek Fe ₂ SiO ₄	Aurubis, Pirdop	0.72
Ulvospinel Fe ₂ TiO ₄	syntetizován	0.22
Ilmenit prášek, FeTiO ₃	Alfa Aesar	0.45

Oxidy spinelového typu mají podobné parametry základní buňky a proto bylo nutné ověřit jejich strukturu a příměsi rentgenovou difrakční analýzou (PANalytical X'PertPRO) a kombinací energiově dispersní spektroskopie a řádkovací elektronové mikroskopie (SEM Tescan Indusem, Bruker Quantax). Analýzy prokázaly obdobnou čistotu a jsou uvedeny v Odborné zprávě projektu č. TA04020860 pro rok 2015.

2.1. Hodnocení katalytické aktivity

Katalytická aktivita práškových spinelů a ilmenitu ve vodných roztocích byla testována volumetrickou metodou jako účinnost rozkládat peroxid vodíku a také UV-Vis spektrofotometrickou metodou jako účinnost rozkládat methylenovou modř (MM). Při volumetrickém testování byla směs 30 mg katalyzátoru ve 25 ml 0.2M roztoku H₂O₂ míchána v 50 ml skleněné baňce napojené na jednoduchý eudiometr a měřen vývoj kyslíku vzniklého reakcí H₂O₂ → H₂O + ½ O₂ v závislosti na čase. Při spektroskopickém hodnocení byla směs 20 mg práškového katalyzátoru v 25 ml 0.2M roztoku H₂O₂ s přidanou methylenovou modří (MM) o koncentraci 5 × 10⁻⁵ M míchána ve 100ml kádince a měřen úbytek absorbance roztoku barviva v rozmezí 540 – 710 nm v závislosti na čase na UV-Vis spektrofotometru (Shimadzu model 1601). V některých případech bylo nutné míchané nanoprášky vodné suspence před měřením spekter sedimentovat centrifugací. Typický pokles absorbance roztoku MM barviva v závislosti na době míchání roztoku H₂O₂ s železnatým práškem je ilustrován na příkladu fayalitu (obrázek 1).



Obrázek 1: Absorbance vodného roztoku H₂O₂ a MM v přítomnosti fayalitu

2.2. Analýzy léčiv a antibiotik ve vzorcích z čistíren odpadních vod

Pro monitorování antibiotik v letech 2014 a 2015 byly vybrány komunální čistírny odpadních vod různé velikosti tak, aby postihly celé spektrum kategorizace zatížení dle dříve platného NV ČR č. 61/2003 Sb., aktuálně podle Přílohy č.1, Tab.1a NV ČR č. 401/2015 Sb. v platném znění. Analýzy odpadních vod ze 4 lokalit, pracovně označených jako ČOV A, B, C, D, jsou zde uvedeny jen pro rok 2015. Kvalitativní analýzy antibiotik byly prováděny na 300 mL množstvích vzorků, získaných odběrem z vybraných čistíren odpadních vod, metodou LC-MS spektroskopie s hydrofobní stacionární fází, přičemž daná množství byla nejdříve přefiltrována na filtru S-4 (velikost pórů 15 – 40 μm) a dále na Ace Hirsch filtru (průměr frity 2 cm s póry 1 – 1.6 μm) nebo na víceplošné fritě s póry 1.2 μm , a pak zakoncentrována adsorbci na patronách OASIS HLB (Waters), eluována methanolem a znovu zakoncentrována odpařením methanolu na objem 0.3 ml. Postupy pro zakoncentrování, eluci a analýzu polutantů [7] byly popsány v Odborné zprávě projektu č. TA04020860 pro rok 2014.

Kvantitativní hodnocení polutantů bylo prováděno na třech vybraných léčivech (trimethoprim, karbamazepin a sulfamethoxazol) za použití vnitřních standardů trimethoprim- d_9 a fluazifop-p- butyl ester (oba Aldrich). Zvolená metoda je optimální pro analýzu přítomnosti neutrálních i ionty-obsahujících antibiotik a je dostatečně citlivá pro detekci široké škály antibiotik. LC-MS analýzy odpadních vod byly prováděny s použitím přístroje Dionex UltiMate3000 s DAD UV detektorem (HPLC) spojeného s hmotnostním spektrometrem s vysokým rozlišením MicroTOF-QIII od firmy Bruker. Pro kapalinovou chromatografii byly použity jako rozpouštědla acetonitril (HPLC S-grade, LachNer) a deionizovaná voda s přídavkem HCOOH a kolona Luna C18 Phenomenex. HRMS spektra byla měřena s electrospray ionizací v pozitivním modu.

2.3. Homogenní Fentonova oxidace

Homogenní Fentonova oxidace vzorku z modelové čistírny odpadních vod byla prováděna při pH 3 po dobu 4 hodin v míchaném skleněném reaktoru, který obsahoval 300 ml vzorku odpadní vody (přefiltrované na Ace Hirsch filtru s póry 1 – 1.6 μm), 0.9 g heptahydrátu síranu železnatého ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) a 4 ml 31%ního roztoku peroxidu vodíku, jehož koncentrace byla určena titrací roztokem KMnO_4 . Počáteční hodnota pH byla upravena pomocí roztoku kyseliny chlorovodíkové a měřena pH metrem Lab 850 (Analytics GmbH). Po skončení reakce byl vodný vzorek neutralizován roztokem uhličitanu draselného a po dekantaci a filtraci vysráženého oxidu železa zakoncentrován adsorbci na patronách OASIS HLB, eluován methanolem a znovu zakoncentrován odpařením methanolu.

2.4. Laserová deposice a hodnocení filmů

IČ laserové ozařování bylo prováděno ve válcovém reaktoru, na linii P(20) pulsního TEA CO_2 laseru účinkem 1.20 – 2.0 J a 500 nebo 1000 pulsů s frekvencí 1 Hz, a fokusem (NaCl čočka) na kusový terč nebo slisovanou tabletu práškového spinelu při turbo-vakuu 2×10^{-3} Pa. Pro deposici byl jako substrát použit Ta umístěný v držáku reaktoru. V podobném uspořádání proběhlo i ozařování účinkem ArF laseru (50 mJ, 10 Hz) po dobu 12 min a ve stejném typu kyvety byla také prováděna i deposice pulsním Nd:YAG laserem s vlnovou délkou 355 nm, energií pulsu 188 mJ, fokusovaným zářením, délkou pulsu 10 ns, a počtem počet pulsů 1000.

Deponované filmy byly analyzovány pomocí elektronové mikroskopie a jejich katalytická aktivita byla hodnocena v 0.2M roztoku H_2O_2 s přidanou methylenovou modří odpovídající koncentraci $4,7 \times 10^{-7}$ M (150 $\mu\text{g/L}$). 3 ml roztoku byly míchány miniaturním magnetickým míchadlem ve 4 ml spektroskopické kyvetě, ve které byl umístěn Ta plíšek s deponovanou stranou blíže k volně rotujícímu míchadlu. Byl měřen úbytek absorbance barviva v závislosti na čase na UV-Vis spektrofotometru Shimadzu model 1601.

3. Výsledky a diskuse

3.1. Monitorování léčiv a antibiotik ve vodách z ČOV

LC-MS analýzy vod ze 4 vybraných ČOV odhalily pravěpodobnou přítomnost následujících léčiv a antibiotik: tramadol, citalopram, venfalaxin, karbamazepin, trimethoprim, sulfamethoxazol, sulfapyridin, klarythromycin, azithromycin, sulfathiazol, diklofenak, sulfamerazin, sulfamethazin, z nichž tramadol, karbamazepin, trimethoprim, sulfamethoxazol, klarythromycin, a diklofenak byly potvrzeny standardem (tabulka 2).

Tabulka 2: Kvalitativní monitorování léčiv a ATB ve vodách ČOV

LCMS analýza vzorků odpadních vod na vybraných lokalitách ČOV (x - detekován, n - nenalezen, s - stopy)															
Datum odběru	13.02.2015	12.03.2015	12.03.2015	27.02.2015	19.05.2015	21.05.2015	21.05.2015	22.05.2015	07.09.2015	09.09.2015	09.09.2015	07.09.2015	02.11.2015	11.11.2015	11.11.2015
Léčivo/ČOV	ČOV A	ČOV B	ČOV C	ČOV D	ČOV A	ČOV B	ČOV C	ČOV D	ČOV A	ČOV B	ČOV C	ČOV D	ČOV A	ČOV B	ČOV C
tramadol	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
citalopram	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	s	x	x	x	x
venfalaxin	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
karbamazepin	x	x	x	x	x	n	x	x	x	x	x	x	x	x	x
trimethoprim	x	x	x	x	x	x	x	x	s	x	x	n	x	n	x
sulfamethoxazol	x	x	x	x	n	n	n	x	s	x	n	x	x	x	n
sulfapyridin	x	x	x	x	x	n	n	x	x	x	n	x	x	x	n
klarythromycin	x	x	x	x	x	n	x	n	x	x	x	x	x	x	x
azithromycin	n	n	n	x											
sulfathiazol	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
diklofenak	x	x	s	s	x	s	s	s	s	x	n	x	x	x	x
sulfamerazin	n	x	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	x	n
sulfamethazin	s	x	s	s	n	x	x	s	s	x	x	x	n	x	x

Kvantitativní hodnocení (tabulka 3) bylo dále prováděno na třech vybraných léčivech (trimethoprim, karbamazepin a sulfamethoxazol) za použití vnitřních standardů trimethoprimu-d₉ a fluazifop-p-butyl esteru (oba Aldrich).

Oba typy monitorování prokázaly proměnný výskyt antibiotik i ostatních vybraných léčiv v odpadních vodách a potvrdily, že je nutné se zabývat odstraňováním škodlivých léčiv z odpadních vod v ČR.

Tabulka 3: Kvantitativní monitorování karbamazepinu a ATB ve vodách ČOV

Kvantitativní LCMS analýza obsahu ATB v odpadních vodách ČOV												
Léčivo ng/L	trimethoprim				karbamazepin				sulfamethoxazol			
ČOV	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
1 kvartál	85	71	94	245	514	864	538	438	100	38	70	417
2 kvartál	12	18	24	91	36	0	170	254	0	0	0	109
3 kvartál	0	63	16	0	573	829	416	566	53	63	0	333
4 kvartál	0	18	25	55	944	986	535	743	0	85	0	405

3.2. Homogenní Fentonova degradace vody z ČOV

Fentonova oxidace s použitím roztoku peroxidu vodíku a železitých iontů je ve zvolených podmínkách iniciována reakcí $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^\cdot$ a je usnadněna dostatečnou koncentrací železnatých iontů a přechodně vznikajících OH radikálů. Porovnání LC-MS analýzy zakoncentrovaného vzorku vody odebraného z modelové čistírny odpadních vod s analýzou zakoncentrovaného vzorku po Fentonově oxidaci při podmínkách optimalizovaných pro detekci léčiv je ilustrováno v tabulce 4. (Do obou vzorků byl přidán trimethoprim- d_9 jako vnitřní standard v množství odpovídajícímu koncentraci 200 ng/L.)

Tabulka 4: Porovnání obsahu léčiv a antibiotik ve vzorku vody z ČOV před a po Fentonově degradaci (odběr vzorku 11. 11. 2015)

LCMS analýza vzorku odpadní vody na ČOV 4 (x – nalezeno, n – nenalezeno, s – stopy)		
Detekovaná léčiva	před Fentonovou degradací	po Fentonově degradaci
tramadol	x	s
citalopram	x	n
venfalaxin	x	x
karbamazepin	x	x
trimethoprim	x	n
sulfamethoxazol	x	n
sulfapyridin	x	n
klarythromycin	x	n
sulfathiazol	x	x
diklofenak	x	n
sulfamerazin	n	n
sulfamethazin	x	x

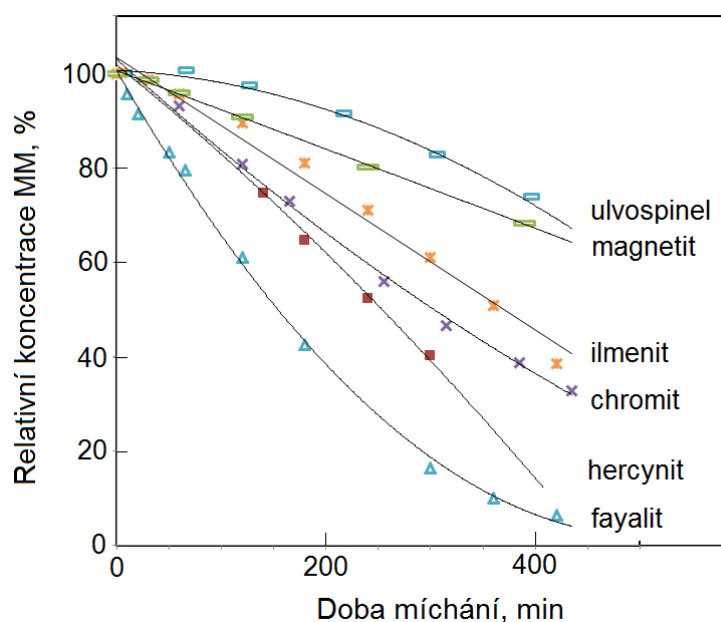
Je zřejmé, že homogenní Fentonovou oxidací dochází v daných podmínkách k odbourání všech detekovaných léčiv kromě venfalaxinu, karbamazepinu, sulfathiazolu a sulfamethazinu. (Koncentrace karbamazepinu poklesla z 944 ng/L na 732 ng/L). V daných podmínkách se tedy uvedená 4 léčiva jeví vůči oxidaci jako resistantnější než ostatní detekovaná léčiva.

3.3. Katalytická aktivita práškových oxidů.

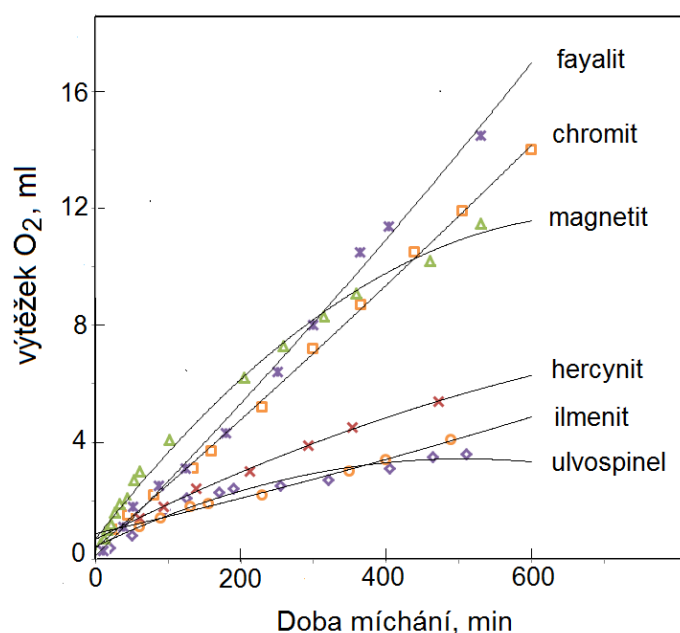
Heterogenní Fentonova oxidace pro degradaci organických sloučenin i antibiotik byla dříve používána [8 – 10] hlavně v souvislosti s oxidem železitým vázaným v mezivrstvách jílu a má výhody v malé srážlivosti železitého hydroxidu a možnosti pracovat při zhruba neutrálních pH, aniž by docházelo ke snižování katalytické účinnosti. Má však i nevýhody, neboť převažujícím katalytickým species je méně účinné trivalentní železo. Počáteční reakce – tvorba komplexu mezi peroxidem vodíku a $\equiv\text{Fe(III)}-\text{OH}$ skupinami na povrchu oxidu – je mnohem pomalejší než iniciace celého procesu železnatým iontem ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^\cdot$). Další nevýhodou je, že mesopory/mezivrstvy anorganických nosičů (jílů) poskytují malý prostor pro transfer objemných solvatovaných molekul antibiotik k inkorporovaným Fe_2O_3 nano-útvárům, a tedy, že příslušný heterogenní proces probíhá převážně na povrchu jílového nosiče. S tímto tvrzením je konsistentní i vysoká katalytická aktivita nano-práškových ferritů, které nebyly vázány na žádný substrát [11].

Výzkum vhodnosti použití a relativní katalytické aktivity práškových železnatých spinelů a ilmenitu pro použití ve Fentonovu degradaci antibiotik není dosud dostatečně popsán, neboť dosavadní studie práškových železnatých oxidů včetně magnetitu, spolu s oxidy částečně substituovanými v pozicích Fe^{2+} a Fe^{3+} přechodovými kovy není dosud možné jednoznačně vysvětlit [12].

Zde presentovaná data se zatím týkají práškových materiálů, ve kterých lze očekávat katalytickou aktivitu reaktivních center Fe^{2+} stabilizovaných ve spinelové struktuře s centry Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} a Si^{4+} v objemných (několika desítek mikronů velkých) částicích. Jejich katalytická aktivita bude proto nižší než aktivita sub-mikronových částic a byla hodnocena pro rozklad methylenové modře (obrázek 2) a rozklad peroxidu vodíku (obrázek 3).



Obrázek 2: Rozklad MM v přítomnosti železnatých spinelů a ilmenitu



Obrázek 3: Rozklad H_2O_2 v přítomnosti železnatých spinelů a ilmenitu

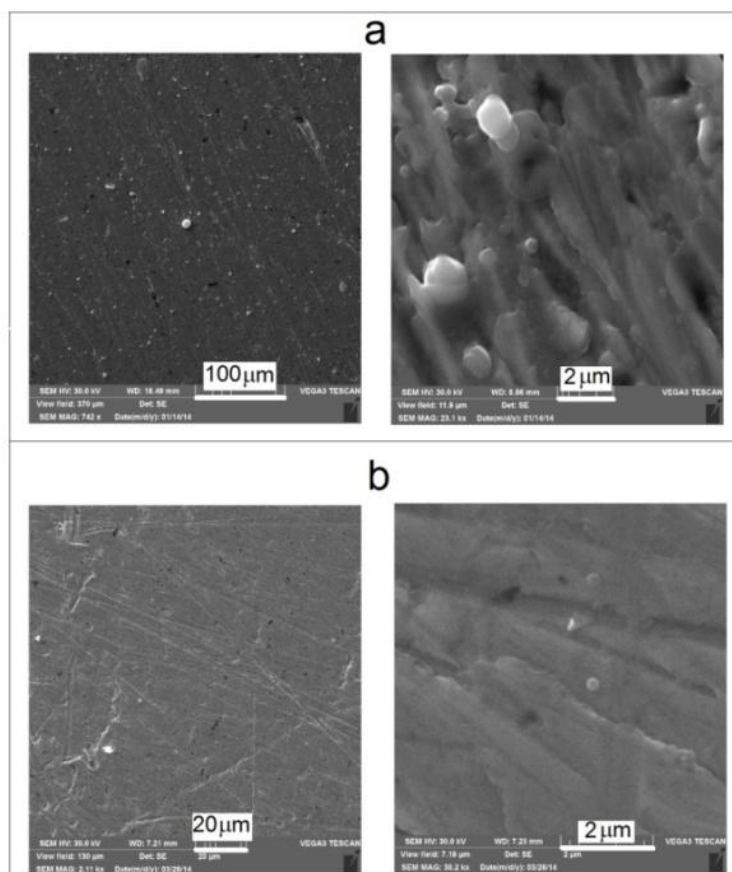
Katalytická aktivita spinelů a ilmenitu pro rozklad MM byla hodnocena jako čas kontaktu (v minutách) míchané suspence prášku v roztoku H_2O_2 a MM potřebný pro 50%ní rozklad MM. Katalytická aktivita pro rozklad peroxidu vodíku byla hodnocena jako množství vyvinutého kyslíku po 500 minutách míchání suspence s vodným roztokem peroxidu vodíku.

Odvozené pořadí reaktivit pro rozklad MM – fayalit (150 min) > hercynit (230 min) > chromit (300 min) > ilmenit (350 min) > magnetit (700 min) > ulvospinel (800 min) – není zcela shodné s pořadím reaktivit pro rozklad peroxidu vodíku – fayalit (13 ml) > chromit (12 ml) > magnetit (9 ml) > hercynit (6 ml) > ilmenit (4 ml) > ulvospinel (3.6 ml). Tato odlišnost může souviset s různou účinností tvorby OH radikálu na jednotlivých spinelech a odlišným využitím OH radikálu pro degradaci polutantu a jeho jiné následné reakce. V daných podmínkách rozkladu H_2O_2 je vytvářen molekulární kyslík v koncentracích více než 100násobně převyšujících koncentraci rozkládaného MM barviva a reakce přechodně vznikajícího OH radikálu s molekulou barviva je tedy pouze jednou z jeho dalších reakcí.

Z celkového hodnocení práškových katalyzátorů rozkladu MM a peroxidu vodíku vyplývá, že nejúčinnějšími katalyzátory jsou fayalit a chromit a dále i hercynit. Nanoprášky magnetitu a ulvospinelu však ve vodní suspensi aglomerují a vzlínají ke skleněným stěnám reakční nádoby, což snižuje využívání celého množství katalyzátoru pro rozklad H_2O_2 i degradaci MM. Nízká katalytická aktivita ulvospinelu a ilmenitu může však být ovlivněna i jejich relativně menším specifickým povrchem. Lze očekávat, že aktivita nanoprášků, zvláště pak magnetitu a ulvospinelu, se zvýší, pokud se zabrání jejich agregaci a adsorpci na stěny nádoby. V těchto případech bude ve zvýšené míře docházet k adsorpci polutantu na povrch katalyzátoru a ovlivnění reaktivních center spinelu.

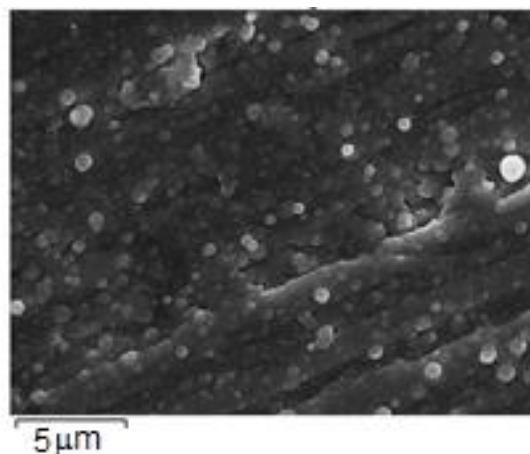
3.4. Hodnocení filmů na Ta substrátu

Filmy deponované účinkem IČ laseru vykazují kontinuální pokrytí se současně se vyskytujícími částicemi o velikosti až několik μm . Filmy deponované účinkem ArF laseru jsou též kontinuálními filmy, ale tyto filmy obsahují menší μm částice a četnost těchto částic je velmi nízká. EDX analýzy filmů odpovídá stechiometrii ablaovaných železnatých spinelů. Morfologie těchto filmů je podobná morfologii filmu magnetitu (obrázek 4).



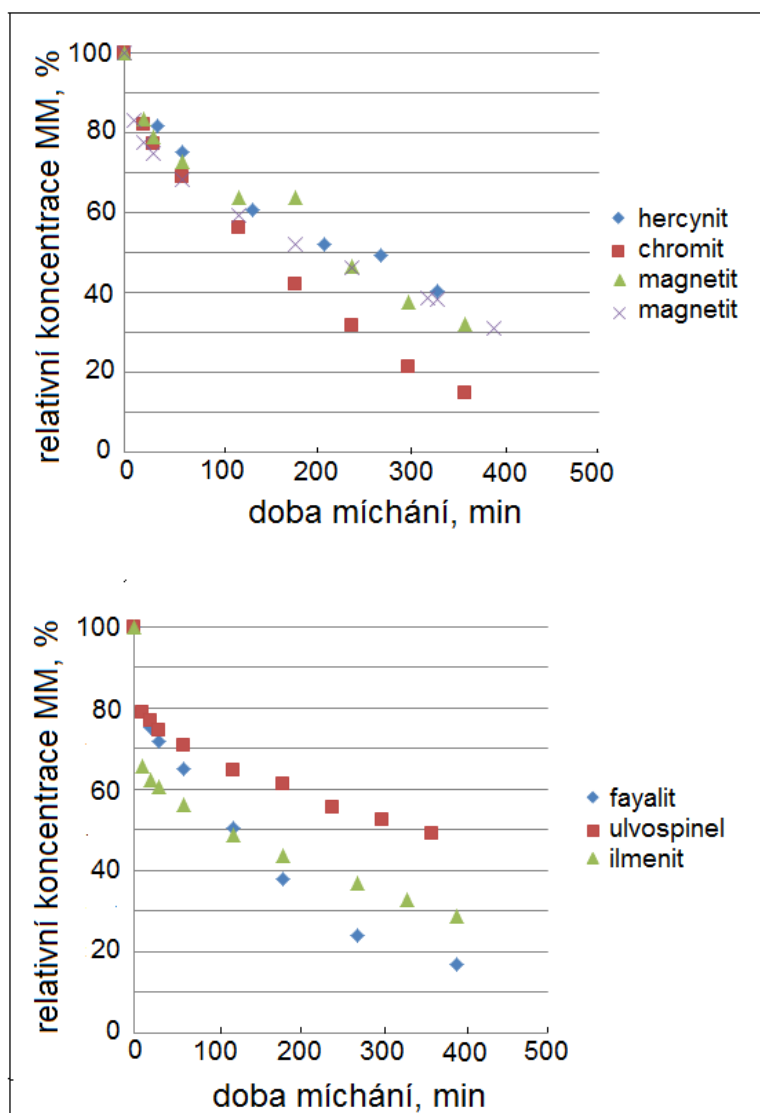
Obrázek 4: Typické SEM analýzy Fe_3O_4 filmů deponovaných účinkem záření TEA CO_2 (a) a ArF (b) laseru

SEM analýzy depozitů vzniklých Nd:YAG laserovou ablací ukazují kontinuální pokrytí částicemi převážně sférického tvaru o velikosti desítek nm až jednotek μm (obrázek 5). Morfologie depozitů ostatních spinelů je obdobná, přičemž EDX analýzy filmů souhlasí se stechiometrií ablaovaných železnatých spinelů.



Obrázek 5: Typická morfologie Fe_3O_4 filmů deponovaných účinkem záření Nd:YAG laseru

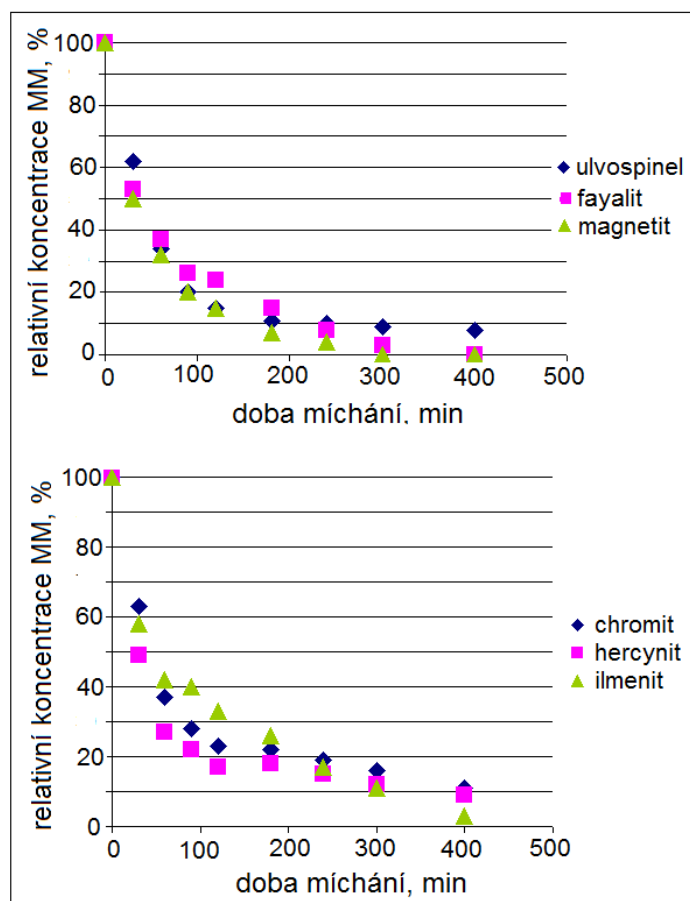
Katalytická aktivita IČ laserově deponovaných filmů pro Fentonův rozklad MM byla odvozena ze závislosti relativní koncentrace MM (poměr aktuální a původní koncentrace vyjádřený v procentech) na čase míchání MM ve směsi s peroxidem vodíku (obrázek 6).



Obrázek 6: Rozklad MM v přítomnosti laserově deponovaných filmů železnatých spinelů a ilmenitu na Ta. (x – deposice ArF laserem, ostatní deposice TEA CO₂ laserem)

Nejvyšší katalytická aktivita byla zjištěna u fayalitu a chromitu a nejmenší u ulvospinelu. U ilmenitu a ulvospinelu je patrnější výrazný pokles koncentrace MM při velmi krátké době míchání, který může být způsoben do jisté míry adsorbci.

V případě filmů získaných ablací Nd:YAG laserem je nejvyšší katalytická aktivita u fayalitu, magnetitu, kde po 400 minutách míchání již nebyl naměřen žádný obsah MM. V případě dalších filmů obsah MM klesl za 400 minut na cca 10 %. Průběhy poklesu koncentrace MM jsou zaznamenány na obrázku 7.



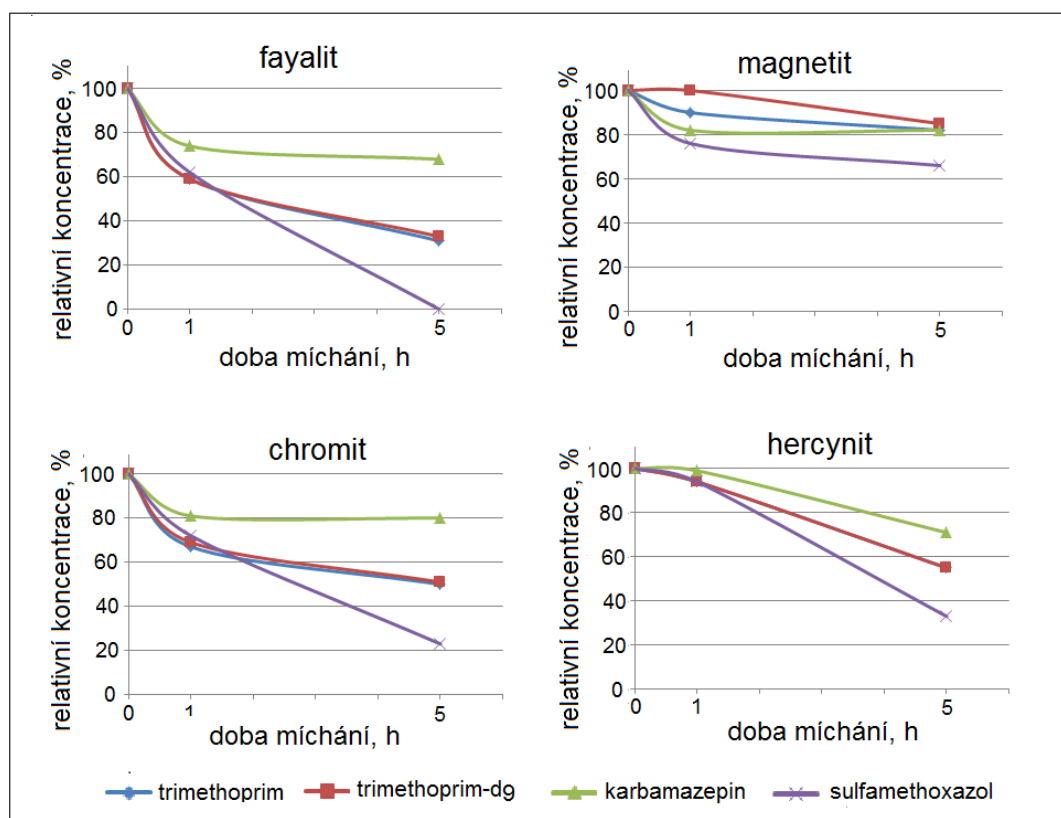
Obrázek 7: Rozklad MM na filmech spinelů deponovaných Nd:YAG laserem na Ta substrát

3.5. Fentonova degradace modelové směsi antibiotik účinkem chromitu, hercynitu, fayalitu a magnetitu

Testování Fentonovy degradace ATB a karbamazepinu v přítomnosti spinelů bylo provedeno postupem, umožňujícím rozpoznat stadium adsorpce od stadia heterogenní reakce. Směs trimethoprimu, trimethoprimu-d₉, sulfamethoxazolu a karbamazepinu v koncentracích 150 – 200 µg/L byla nejprve míchána v 10 ml vodného roztoku se suspenzí 10 – 11 mg spinelu (chromitu, fayalitu, magnetitu nebo hercynitu) po dobu 1 hod. Přidáním peroxidu vodíku byl tento vodný roztok upraven na 0.4M roztok H₂O₂ a dále míchán po dobu 4 h.

Bez peroxidu vodíku dochází pouze k adsorpci léčiva na povrch spinelu. Po dosažení rovnovážné koncentrace léčiva ve vodě, které v podobných suspensích anorganických fotokatalyzátorů pro rozklad organických polutantů trvá obvykle méně než 1 h, je další osud léčiva řízen Fentonovou oxidací.

Z LCMS analýz obsahu léčiv ve vodných suspensích se spinely vyplývá, že sorpce na jednotlivé spinely je poněkud odlišná – je nejvyšší pro fayalit a nejnižší pro hercynit. Dále je zřejmé, že Fentonova degradace léčiv závisí nejen na jejich struktuře ale i na struktuře železnatého spinelu (obrázek 8). V daných podmínkách se jeví jako nejméně stabilní sulfamethoxazol a nejvíce stabilní karbamazepin. Účinnost katalyzátorů je dost podobná, nižší účinnost magnetitu lze přisoudit jeho vztlínání ke skleněným stěnám reakční nádoby, což omezuje jeho interakci s léčivem.



Obrázek 8: Ilustrace ovlivnění sorpce a degradace trimethoprimu, trimethoprimu-dg, karbamazepinu a sulfamethoxazolu strukturou spinelu

4. Závěr

Dlouhodobé monitorování léčiv a antibiotik ve vodách z vybraných čistíren odpadních vod zakoncentrováním a detekcí LC-MS metodou odhalilo přítomnost čtených léčiv a antibiotik včetně resistantních trimethoprimu, sulfamethoxazolu a klarythromycinu.

Odbourání antibiotik homogenní Fentonovou degradací léčiv obsažených ve výtoku vybrané ČOV bylo prokázáno u trimethoprimu, sulfamethoxazolu, klarythromycinu, sulfapyridinu a sulfamerazinu. Sulfathiazol a sulfamethazin přetrvávají.

Železnaté spinely a ilmenit, navržené jako nové katalyzátory Fentonovy degradace antibiotik, byly ve formě prášků a laserově deponovaných filmů testovány pro degradaci methylenové modře a peroxidu vodíku.

Práškové katalyzátory byly též testovány pro Fentonovu degradaci trimethoprimu, sulfamethoxazolu a karbamazepinu o koncentracích 150 – 200 µg/L. Bylo prokázáno, že účinnost degradace je ovlivněna strukturou léčiva a strukturou železnatého spinelu.

Dosavadní výzkum Fentonovy degradace mikron-rozměrných železnatých spinelů bude pokračovat studiem zakotvení nano-rozměrných spinelů na porézní nosiče.

Poděkování

Tato práce představuje výsledky první fáze projektu č. TA04020860 Vysoce účinný katalyzátor a proces pro degradaci rezistentních antibiotik, který byl podpořen Technologickou agenturou ČR v rámci programu ALFA. Autoři děkují Lukáši Válovi za některé spektrofotometrické analýzy a doc. Petru Duchkovi za jeho spoluúčast v grantové problematice.

Literatura

- [1] W. Osenga, *Antibiotics in the Environment*, UWT J. Environm. 2 (2004) Chap. 6.
- [2] V. Homem, L. Santos, *Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – a review*. J. Environ Manag. 92 (2011) 2304 – 2347.
- [3] *Pillared Clays and Related Catalysts*. A. Gil, S.A. Korili, R. Trujillano, M.A. Vicente, eds., Springer, New York, 2010.
- [4] W.P. Kwan, B.M. Voelker, *Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems*. Environ. Sci. Technol. 37 (2003) 1150 – 1158.
- [5] R. Valenzuela, *Novel Applications of Ferrites*. Phys. Res. Internat. (2012) Article ID 591839.
- [6] R.C.C. Costa, F.C.C. Moura, J.D. Ardisson, J.D. Fabris, R.M. Lago, *Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe^0/Fe_3O_4 composites prepared by controlled reduction of iron oxides*. Appl. Catal. B 83 (2008) 131 – 139.
- [7] E.G. Garrido-Ramírez, B.K.G. Theng, M.L. Mora, *Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions – a review*. Appl. Clay Sci. 47, (2010) 182 – 192.
- [8] M. E. Lindsey, M. Meyer, E. M. Thurman, *Analysis of trace levels of sulfonamide and tetracycline antimicrobials in groundwater and surface water using solid-phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry*, Anal. Chem. 73 (2001) 4640 – 4646.
- [9] W.P. Kwan, B.M. Voelker, *Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems*. Environ. Sci. Technol. 37 (2003) 1150 – 1158.
- [10] M. Bobu, A. Yediler, I. Siminiceanu, S. Schulte-Hostede, *Degradation studies of ciprofloxacin on a pillared iron catalyst*. Appl. Catal. B 83 (2008) 15 – 23.
- [11] T.P. Valdés-Solís, P. Valle-Vigón, S. Álvarez, G. Marbán, A.B. Fuertes, *Manganese ferrite nanoparticles synthesized through a nanocasting route as a highly active Fenton catalyst*. Catal. Commun. 8 (2007) 2037 – 2042.
- [12] S. R. Pouran, A. A. A. Raman, W. M. A. W. Daud, *Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions*. J. Cleaner Product. 64, 24 – 35 (2014).

Fenton degradation of antibiotics and other drugs in waste water – effect of ferrous spinels

Dana POKORNÁ^a, Petra CUŘÍNOVÁ^a, Hana ŠNAJDAUFOVÁ^a, Tomáš KŘENEK^b, Michal POLA^b, Libor NOVÁK^c, Vladimír JANEČEK^c, Josef POLA^a

^a Institute of Chemical Process Fundamentals, v.v.i., 16502 Prague, e-mail: zach@icpf.cas.cz

^b Research Centre of New Technologies, University of West Bohemia, 30614 Plzeň

^c PRO-AQUA CZ, 40 340 Ústí n/L - Božtěšice

Summary

Ferrous spinels and ilmenite were tested as potential catalysts of Fenton degradation of antibiotics and other drugs which have been independently monitored in effluents from waste water treatment plants. Powders of these inorganic oxides and laser-deposited films therefrom were tested in the decomposition of hydrogen peroxide and Fenton degradation of Methylene Blue. In addition, the powders were tested in Fenton degradation of trimethoprim, trimethoprim-d₉, carbamazepine and sulfamethoxazole. The research results show that relative activity of individual oxides for the decomposition of hydrogen peroxide and methylene blue somewhat differs and that the efficiency of the powders-induced Fenton degradation of trimethoprim, carbamazepine and sulfamethoxazole is affected not only by the structure of these drugs but also by the structure of ferrous spinels.

Key words: Waste water, drugs, antibiotics, Fenton degradation, heterogeneous catalyst, ferrous oxides, ilmenite.

První česká ověřená technologie v programu EU ETV

Evžen Ondráček

České ekologické manažerské centrum, ul. 28. pluku 25, 101 00 Praha 10

e-mail: ondracek@cemc.cz

Inspekční orgán CEMC ETV CZ vydal první Ověřené prohlášení v programu EU ETV. Do evropské databáze inovativních technologií se jako první z ČR zapsal [Fermentor EWA](#) společnosti AGRO-EKO. Ověřené prohlášení je k dispozici na stránkách programu EU ETV (<http://iet.jrc.ec.europa.eu/etv/>). Ministr Mládek z Ministerstva průmyslu a obchodu (MPO) a pan Pierre Henry z Evropské komise slavnostně předají Ověřené prohlášení dne 22. 9. 2016 na semináři věnovaném aktualitám a možnostem využití EU ETV při podpoře a hodnocení výzkumu a vývoje.

Co je ověření ETV: Environmental Technology Verification (ETV) byl Evropskou komisí (EK) vybrán jako dobrovolný nástroj, který by mohl přispět k urychlení uvádění inovativních technologií s výrazným dopadem na životní prostředí na světové trhy. Podle představ EK by se měl stát součástí národních strategií podpory ochrany životního prostředí, vývozu a konkurenceschopnosti.

Tuzemským výrobcům, kteří chtějí uspět nejen na evropském, ale i celosvětovém trhu, se tak nabízí nový marketingový nástroj umožňující rozšířit obchodní činnosti v zahraničí, navázat zajímavé obchodní kontakty a dosáhnout výrazného exportního úspěchu.

Co ověřením organizace získávají: Nezávislé, třetí stranou provedené ověření, slouží k přesvědčení investorů, kupců a také grantových agentur. Ověření nahrazuje reference, které jakákoliv inovace postrádá. Ověřené inovativní technologie získávají logo pilotního programu ETV a prostřednictvím ETV se dostávají do prestižní evropské databáze ověřených inovativních technologií. Dokladem o ověření je Prohlášení o ověření ETV, což je dokument, který je možné využít v obchodní praxi, je důkazem pro potvrzení výkonnosti technologie a její odlišení od konkurence. V systému ETV se pojmem „produkt“ rozumí široká škála lidské činnosti (výrobek, technologie, inženýrské řešení, servisní činnost atd.).

Technologii ucházející se o ověření v rámci programu EU ETV může navrhnout jakákoli právnická či fyzická osoba se sídlem v Evropské unii či mimo ni. Navrhovatelem může být vývojář, výrobce technologie i oprávněný zástupce.

Potenciál ETV: ETV má potenciál podpořit export a konkurenceschopnost české ekonomiky. Metodika je zatím mezi inovátory a exportéry poměrně neznámá. Neznámá je i pro trh environmentálních služeb. Akreditaci ČIA pro toto ověřování získalo v ČR a SR zatím jen CEMC ETV CZ při Českém ekologickém manažerském centru, a to v technologických oblastech „Úprava, čištění a monitorování vody“ a „Materiály, odpady a zdroje“. Zatím v ČR zůstává nevyužitá oblast „Energetické technologie“.

Program semináře: Cílem semináře je upozornit výrobce, dodavatele a také vyhlášovatele programů podpory aplikovaného výzkumu, inovací a konkurenceschopnosti na univerzálnost ETV, na možnost jeho uplatnění při hodnocení výstupů výzkumných projektů, které ještě nemají dostatečné reference z praktického využití. Vedle tohoto tématu budou účastníci informováni o novinkách v podpoře výzkumu ze strany MPO, CzechInvestu a Technologické agentury ČR. Více o semináři naleznete na <http://www.tretiruka.cz/eu-etv/seminar/>.

Více o hodnocení ekoinovací najdete na adrese www.tretiruka.cz/eu-etv.

The first Czech verified technology in EU ETV programme

Evžen Ondráček

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

e-mail: ondracek@cemc.cz

[Verification Body CEMC ETV CZ](#) issued the first Verification Statement in EU ETV programme. [European database of innovative technologies](#) has the first record from the Czech Republic - [Fermentor EWA](#). To celebrate the first achievement, the Verification Statement will be handed out by Jan Mládek (Minister of Industry and Trade of Czech Republic) and Pierre Henry (European Commission, DG Environment) to company AGRO-EKO. Ceremony will take place during the seminar September 22, 2016 devoted to EU ETV perspectives in support and assessment of applied research.

Patronem tohoto čísla je CEMC ETV CZ – jediný akreditační orgán v ČR a SR pro ověřování inovativnosti environmentálních technologií