

WASTE FORUM



RECENZOVANÝ ČASOPIS PRO VÝSLEDKY VÝZKUMU
A VÝVOJE PRO ODPADOVÉ HOSPODÁŘSTVÍ

ROČNÍK 2010

číslo 4
strana 272 – 457

Patron čísla

Ústav geotechniky
Slovenskej akadémie vied Košice
Watsonova 45, 043 53 Košice, Slovenská republika

© České ekologické manažerské centrum 2010

OBSAH:

Úvodní slovo šéfredaktora	274
Pro autory	274
Lúhovanie cínu a medi z dosiek plošných spojov v kyseline chlorovodíkovej The leaching of tin and copper from printed circuit boards in hydrochloric acid <i>Dušan Oráč, František Kukurugya, Zita Takáčová, Tomáš Havlík</i>	276
Spôsoby zhodnocovania energetického odpadu z výtavného kotla z elektrárne EVO Vojany o.z. The manners of energetic waste assessing from the melting kettle-drum located in the EVO Vojany electric power plant <i>Andrej Olijár, Miroslav Zelko, Dušan Dorčák, Július Lišuch, Imrich Košťál</i>	283
The use of ground rubber as aggregate in bituminous pavements Využitie gumového granulátu ako náhrady prírodného kameniva v asfaltových vrstvách vozoviek <i>Mariya Holubka, Marián Hudák, Brigita Salaiová</i>	290
R-materiál ako zložka koľajového lôžka R - material as a component of railway trackbed <i>Ján Mandula, Peter Orolin</i>	297
Heavy media hydrocyclone in waste utilisation Využitie ťažkosuspenzného hydrocyklónu pri spracovaní odpadov <i>Maciej Tora, Piotr Pasiowiec, Marian Kurzac</i>	303
Hydrometalurgické spracovanie konvertorového kalu Hydrometallurgical processing of BOF sludge <i>Zuzana Hoang-Trung, František Kukurugya, Zita Takáčová, Tomáš Havlík, Olof Forsén</i>	309
Vplyv biogénnej kyseliny sírovej na betónové kompozity s obsahom energetických odpadov Influence of biogenic sulphuric acid on concrete composites contained of energetic wastes <i>Alena Luptáková, Mária Praščáková, Adriana Eštoková, Nadežda Števuľová, Jana Jenčárová</i>	318
Využívanie odpadov pri banskej činnosti a vplyv tejto činnosti na kvalitu podzemných vód Utilization of wastes at mining operations and impact of these operations on quality of underground water <i>Štefan Zelenák</i>	324
Čistiarenské kaly a ich potenciálne využitie v poľnohospodárskej praxi Sludge and its possible use in agricultural praxis <i>Stanislav Torma, Svetla Marinova, Peter Dimitrov</i>	331
Recyklácia odpadov zo spracovania biomasy pre prípravu perspektívnych drevných kompozitov Recycling wastes from the processing of biomass for the preparation of perspective wood composites <i>Eva Ružinská</i>	338
Production of protein hydrolysates from meat-and-bone tissue Produkcia proteinových hydrolyzátov z väzív z mäsa a kostí <i>Marcin Banach, Agnieszka Makara</i>	346
The physicochemical investigations of bone by-product from meat industry Fyzikálno chemický rozbor biodpadu z kostí z mäso priemyslu <i>Agnieszka Sobczak-Kupiec, Zbigniew Wzorek</i>	354
Properties and application of protein hydrolysates and dried protein Vlastnosti a aplikácia bielkovinových hydrolyzátov a sušených bielkovín <i>Agnieszka Makara, Marcin Banach</i>	360
Aplikácia mikrovlnnej energie pri spracovaní biomasy Application of microwave energy for processing biomass <i>Marek Matik, Michal Lovás, Ingrid Znamenáčková, Silvia Čuvanová, Štefan Jakabský, Anton</i> <i>Zubrik</i>	368
Leather industrial waste characteristics for the thermal processing Charakteristika odpadu z kožiarskeho priemyslu pre termálne spracovanie <i>Katarzyna Fela, Krystyna Wieczorek-Ciurowa, Michał Konopka, Zenon Woźny, Adam Tabor</i>	374

Characteristic of meat waste and proposal of their thermal utilisation Charakteristika odpadu z mäsa a návrh jeho termálneho využitia <i>Kinga Krupa-Żuczek, Zbigniew Wzorek, Paweł Staroń</i>	380
Proposition of energetic utilization of sewage sludge from Bochnia Návrh energetického zúžitkovania odpadového kalu z Bochnie <i>Bogdan Kořturkiewicz, Barbara Tora</i>	385
Qualitative characteristics of aggregates obtained from coal-mining waste by means of jaw crusher Kvalitatívna charakteristika agregátov z uhoľného priemyslu pomocou čeľustového drviča <i>Tomasz Gawenda, Zdzisław Naziemiec, Daniel Saramak</i>	389
Technical and Technological Solution for Energy Recovery of Plastic Waste in Rotary Kiln Technické a technologické riešenie energetického zhodnocovania plastových odpadov v rotačnej peci <i>Duřan Dorčák, Ján Spiřák, Anna Babjaková, Július Liřuch, Imrich Kořtial</i>	398
Possibilities of communal sewage sludges management Mořnosti hospodárenia s komunálnymi odpadovými kalmi <i>Zbigniew Wzorek, Anna K. Nowak, Katarzyna Gorazda</i>	407
Centrum spracovania odpadov a jeho aktivity Centre of Waste Processing and its activities <i>Tomáš Havlík, Duřan Oráč, Andrea Miřkuřová</i>	413
Ecological education of adults as basis of correct municipal waste management Ekologické vzdelávanie dospelých ako základ pre správne nakladanie s komunálnymi odpadmi <i>Małgorzata Pawul</i>	417
Čistenie pôdy kontaminovanej ťařkými kovmi s využitím rastlín The cleaning up of the heavy metal polluted soil with the use of plants <i>Jana Kavuličová, Jana Kaduková, Juraj Podracký, Dana Ivánová, Hedviga Horváthová, Karol Florián, Zuzana Dietzová</i>	422
Cleaning of industrial magnesium sulfate solutions in aspect of their application in some processes Čistenie priemyselných roztokov s obsahom síranov horčíka vzhľadom k ich využiteľnosti v niektorých procesoch <i>Andrzej Jarosiński, Sylwester Źelazny, Piotr Radomski</i>	428
Hodnotenie prařného spadu v oblasti Koříc Evaluation of dust fallout in the area of Kořice <i>Erika Fedorová, Jarmila Remiášová, Jozef Hančulák, Oľga Šestinová, Tomislav Špaldon</i>	432
Atmosférická depozícia ťařkých kovov vo vybraných oblastiach s banským a hutníckym priemyslom východného Slovenska Atmospheric deposition of heavy metals in selected areas with mining and metallurgical industry in eastern Slovakia <i>Jozef Hančulák, Erika Fedorová, Oľga Šestinová, Jarmila Remiášová, Tomislav Špaldon</i>	436
Odpadové teplo a netradičné zdroje tepla Waste heat and non heat source <i>Miriám Ledererová, Libor Taliga</i>	444
ÚSTAV GEOTECHNIKY SLOVENSKEJ AKADEMIE VIED KOŘICE	448
Symposium ODPADOVÉ FÓRUM 2011 – 1. cirkulár	454



Úvodní slovo šéfredaktora

Vážení čtenáři,

máte před sebou číslo, které vychází nad plán a které jsme připravili ve spolupráci s organizátory 14. ročníku mezinárodní konference **RECYKLÁCIA ODPADOV / WASTE RECYCLING**. Číslo obsahuje výhradně příspěvky, které zazní na zmíněné konferenci 2. – 3. 12. 2011 v Košicích a všechny prošly řádným recenzním řízením. Na přípravě čísla se spolupodílely doc. Ing. Mária Kušnierová, Ph.D. a Ing. Mária Praščáková, Ph.D., kterým touto cestou děkuji.

Mimořádný způsob vzniku čísla je také důvodem některých odlišností. První z nich je zvýšený počet příspěvků v angličtině, což je důsledkem toho, že zmíněná konference je mezinárodní. Proto jsme se rozhodli pro dvojjazyčné uvedení příspěvků v obsahu, přičemž podle pořadí názvů lze poznat, ve kterém jazyce je příslušný článek. Bohužel bylo nad síly organizátorů konference zajistit pro všechny příspěvky v angličtině souhrn v českém či slovenském jazyce, který je jinak v našem časopisu povinný, a tak laskavý čtenář bude muset u příspěvků v angličtině vystačit jen s překladem jejich názvu.

Jako poděkování organizátorům konference jsme na závěr čísla zařadili profil pořádající organizace, kterou je Ústav geotechniky Slovenskej akademie vied Košice, který je Patronem tohoto čísla. Zároveň všechny účastníky košické konference i ostatní čtenáře tohoto čísla zveme na 6. ročník symposia **Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství ODPADOVÉ FÓRUM 2011** a na samý konec tohoto čísla přikládáme 1. cirkulář.

Toto číslo rozhodně nenahrazuje řádné číslo, které mělo redakční uzávěrku 8. října t. r. a které v době kompletace tohoto čísla je v redakční přípravě a které rovněž vyjde do konce roku.

Ondřej Procházka

Pro autory

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

Pro snížení pracnosti přípravy jednotlivých čísel požadujeme, aby autoři příspěvků je posílali do redakce v kompletně zalomené podobě i se zabudovanými obrázky a tabulkami, tak zvané „**printer-ready**“. Pokyny k obsahovému členění a grafické úpravě příspěvků spolu s přímo použitelnou **šablonou grafické úpravy** ve WORDu jsou uvedeny na www-stránkách časopisu v sekci **Pro autory**.

Uveřejnění příspěvků v časopisu **WASTE FORUM** je v zásadě bezplatné. Nicméně abychom příjmově pokryli alespoň nezbytné externí náklady spojené s vydáváním časopisu (odměny recenzentům, poplatky za webhosting, softwarová podpora), vybíráme symbolický poplatek za uveřejnění poděkování grantové agentuře či konstatování, že článek vznikl v rámci řešení určitého projektu. Více na www-stránkách v sekci **Inzerce**.

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

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

Ročník 2010, číslo 4

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

Adresa redakce: CEMC, Jevanská 12, 100 31 Praha 10, ČR, fax: +420/274 775 869

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

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

Web-master: Ing. Vladimír Študent

Lúhovanie cínu a medi z dosiek plošných spojov v kyseline chlorovodíkovej

Dušan Oráč, František Kukurugya, Zita Takáčová, Tomáš Havlík

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Centrum spracovania odpadov, Letná 9, 04200 Košice
e-mail: dusan.orac@tuke.sk

Súhrn

Táto práca sa zaoberá lúhovaním dosiek plošných spojov z vyradených osobných počítačov s cieľom previesť do roztoku kovy meď a cín. Na experimenty sa použili podrvené dosky, ktoré sa získali demontážou vyradených počítačov. V procese lúhovania sa sledoval vplyv faktorov teploty lúhovania, koncentrácie lúhovacieho činidla, pomeru kvapalnej ku pevnej fáze (K:P) a doby lúhovania na výťažnosť medi a cínu. Experimenty sa realizovali pri teplotách 20, 40, 60 a 80 °C vo vodnom roztoku kyseliny chlorovodíkovej o koncentráciách 0.25M, 0.5M, 1M a 2M. Na experimenty sa použil materiál o zrnitosti -8 +0 mm o hmotnosti 10 g (K:P = 40), 30 g (K:P = 13) a 50 g (K:P = 8). Štandardná doba lúhovania bola 120 minút. Na sledovanie vplyvu doby na výťažnosť kovov sa pri vybraných experimentoch predĺžila na 360 minút. Zvyšovanie teploty a koncentrácie kyseliny chlorovodíkovej malo pozitívny vplyv na výťažnosť cínu, pričom sa cín vylúhoval prakticky úplne. V prípade medi zvolené podmienky neovplyvňovali na prevod medi do roztoku a výťažnosti sa pohybovali do 0.5%.

Kľúčové slová: recyklácia, dosky plošných spojov, lúhovanie, kyselina chlorovodíková, cín, meď

Úvod

Pri neustálom a rýchlom vyvíjaní nových technológií prirodzene rastie aj množstvo zariadení na trhu. Odpad z elektrických a elektronických zariadení (OEEZ) je fenomén posledného obdobia (cca 15-20 rokov). Hromadenie je spôsobené aj absentovaním technológií, ktoré by tento druh odpadu dokázali efektívne spracovať.

Táto druhotná surovina obsahuje zaujímavé kovy (Au, Ag, Cu, Sn), látky, ktoré pri nesprávnom alebo nevhodnom spracovaní môžu mať nebezpečný charakter (ťažké neželezné kovy, plasty). Najvýraznejší dôvod pre jeho spracovanie je však množstvo. V Európskej únii vznikne ročne približne 8 miliónov ton OEEZ s ročným nárastom 3-5%¹. V celosvetovom pohľade je to približne 20-50 miliónov ton².

Väčšina záujmových kovov je koncentrovaná v doskách plošných spojov (DPS), ktoré sa v súčasnosti nachádzajú vo väčšine výrobkov. Významné zastúpenie je však v osobných počítačoch, kde tvoria ich hlavnú súčasť.

Ročná produkcia DPS na svete je približne 60 miliónov kusov³. V posledných rokoch priemerná ročná výroba DPS na svete stúpla o približne 8.7% a toto číslo je oveľa vyššie v juhovýchodnej Ázii (10.8%) a v Číne, kde je to 14.4%⁴.

Dosky plošných spojov možno principiálne spracovať dvoma metódami. Ide o pyrometalurgické, hydrometalurgické spracovanie alebo ich kombinácia.

Pyrometalurgickým spôsobom spracovania elektronického odpadu tavením sa zaoberá na svete niekoľko spoločností s dobre prepracovanou technológiou: Noranda Metallurgy Inc., Horne Smelter v Kanade, Boliden Mineral AB vo Švédsku, Umicore SA v Belgicku, Teck Cominco Ltd., v Kanade a Aurubis AG v Nemecku⁵. Tieto firmy vyrábajú meď z primárnych surovín (ruda, koncentrát) a vo svojich procesoch používajú tiež ako vstupnú surovinu elektronický odpad, ktorý tvorí časť vsádzky.

V súčasnosti sa v praxi hydrometalurgickému spracovaniu elektronického odpadu venujú spoločnosti TES – AMM Ltd. a Super Dragon Technology Co., Ltd., ktoré pochádzajú z Ázie. Informácií o používaných technológiách je veľmi málo resp. spoločnosti nezverejňujú informácie o procesoch.

Na Slovensku v súčasnosti pôsobí 19 spoločností (ku dňu 28. 04. 2010), ktoré sú autorizované na spracovanie odpadu z elektrických a elektronických zariadení⁶. Žiadna zo spoločností však neponúka

komplexnú recykláciu OEEZ, iba jeho čiastkové spracovanie. Ich činnosť spočíva najmä v demontáži zariadení, či mechanickej predúprave materiálu s cieľom získať predajné produkty.

Cín je jeden z kovov, ktoré hrajú nezastupiteľnú úlohu v elektrických a elektronických zariadeniach. Nachádza sa v spájke, ktorá zabezpečuje vodivé spojenie medzi doskou plošných spojov a súčiastkami na nej. V súčasnosti je cín prakticky nenahraditeľnou súčasťou spájky. Na druhej strane treba povedať, že množstvo primárnej suroviny na výrobu cínu sa odhaduje iba na 40 rokov a pri pesimistických odhadoch len 20 rokov⁷.

Z tohto dôvodu sa táto práca zaoberá lúhovaním dosiek plošných kovov s cieľom nájsť optimálne podmienky lúhovania cínu a medi.

Experimentálna časť

Materiál

Pred samotnými pokusmi sa zhromaždilo 73 kg vyradených DPS. Z týchto sa odstránili nebezpečné časti a takto pripravené DPS sa podrútili na kladivovom drviči (Obr. 1). Z podrúteného materiálu sa kvartovaním na automatickom deliči vzoriek (Obr. 2) získala reprezentatívna vzorka o hmotnosti 2 kg, z ktorej sa ručným kvartovaním odobrala vzorka, ktorá sa podrobila chemickej analýze metódou atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS), Tab. 1.

Tabuľka 1. **Chemické zloženie dosiek plošných spojov**

kov	Sn	Cu	Au	Ag
Obsah [%]	5.94	21.3	0.007	0.01



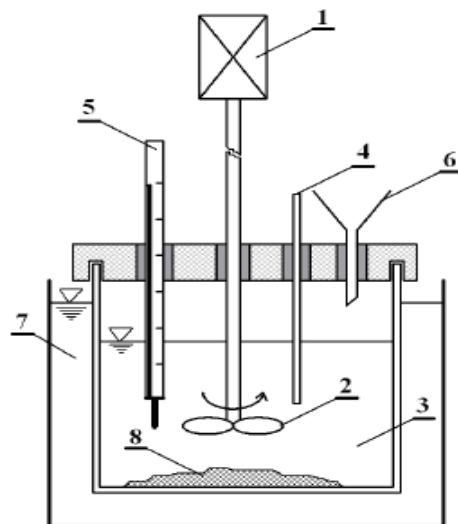
Obrázok 1. **Kladivový drvič ŠK 600**



Obrázok 2. **Delič vzorky**

Podmienky experimentu

Laboratórne experimenty sa realizovali v sklenených kadičkách ponorených do vodného kúpeľa pri teplotách 20, 40, 60 a 80 °C za stáleho miešania (Obr. 3). Ako lúhovadlo sa použil vodný roztok kyseliny chlorovodíkovej o koncentráciách 0.25M, 0.5M, 1M a 2M. Objem lúhovacieho činidla bol 400 ml. Pre lúhovanie sa použili navážky 10 g, 30 g a 50 g, čo predstavuje pomer kvapalnej ku tuhej fáze K:P rovný 40, 13 a 8. Celková dĺžka experimentu bola 120 min. s intervalom odoberania vzoriek 5, 10, 15, 30, 60, 90 a 120 min. Vzorky o objeme 10 ml sa analyzovali na obsah cínu a medi metódou AAS.



Obrázok 3. Schéma aparatury na lúhovanie matičných dosiek

1 – pohon miešadiel; 2 – sklenené miešadlo; 3 – lúhovací roztok; 4 – odber vzorky; 5 – teplomer; 6 – dávkovanie vzorky; 7 – vodný kúpeľ kontrolovaný termostatom; 8 – vzorka

Výsledky a diskusia

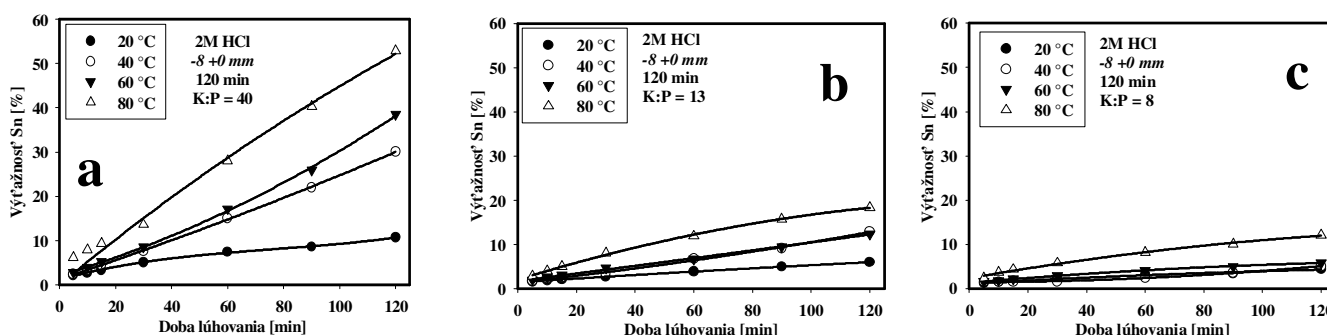
Správanie sa cínu v procese lúhovania

• Vplyv teploty

Na Obr. 4 a–c sú znázornené kinetické krivky lúhovania cínu z dosiek plošných spojov v 2M HCl, pri teplotách 20, 40, 60 a 80 °C a pri pomeroch K:P = 40, 13 a 8.

Z grafov možno vypozať, že na prevod cínu do roztoku vplyva teplota lúhovania. So zvyšovaním teploty lúhovania sa zvyšuje aj výťažnosť cínu do roztoku a najvyššie výťažnosti sa dosahujú pri teplote 80 °C. Zvýšením teploty by sa pravdepodobne dosiahli ešte vyššie výťažnosti cínu do roztoku.

Cín prechádza do roztoku postupne s dobou experimentu a najvyššie výťažnosti sa dosahujú vždy na konci lúhovania. Tendencia kriviek naznačuje, že predĺžením doby lúhovania by sa dosiahlo zvýšenie výťažnosti cínu.

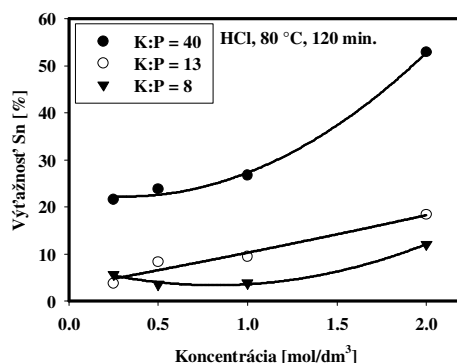


Obrázok 4 a-c. Kinetické krivky lúhovania cínu z DPS v 2M HCl, pri rôznych teplotách a pomeroch K:P

• Vplyv koncentrácie kyseliny

Keďže experimenty lúhovania dosiek plošných spojov pri rôznych teplotách ukázali, že pri teplote 80 °C sa dosahovali najlepšie výťažnosti cínu, v ďalších častiach sú uvedené výsledky iba pre tejto teplote.

Na Obr. 5 je zobrazená závislosť vplyvu koncentrácie kyseliny chlorovodíkovej na výťažnosť cínu v 120 minúte pre rôzne pomery K:P. Z grafu vyplýva, že koncentrácia má významný vplyv na lúhovanie cínu. So zvyšovaním koncentrácie kyseliny sa zvyšuje aj výťažnosť cínu a najvyššie výťažnosti sa dosahujú pri použití 2M HCl.

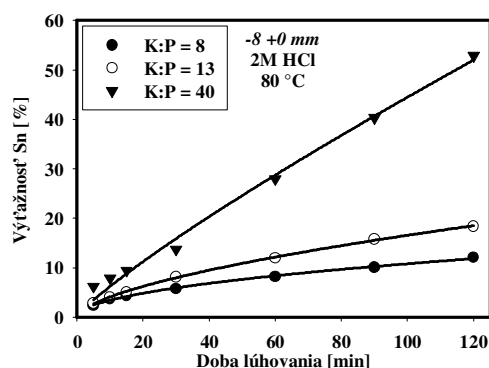


Obrázok 5. Závislosť vplyvu koncentrácie HCl na výťažnosť cínu v 120 minúte lúhovania rôznych pomerov K:P

• Vplyv pomeru kvapalnej ku pevnej fáze

V nasledujúcich častiach sú uvedené výsledky pre 2M HCl, pretože z experimentálneho štúdia vplyvu koncentrácie kyseliny sa zistilo, že pri tejto koncentrácii najlepšie prechádza cín do roztoku.

Na Obr. 6 sú uvedené kinetické krivky lúhovania cínu z frakcie -8 +0 mm po dobu 120 minút pri teplote 80 °C a troch pomeroch K:P. Najvyššia výťažnosť cínu sa dosiahla pre pomer K:P = 40. Znižovanie výťažnosti pre nižšie pomery K:P, môže byť spôsobené nedostatočným miešaním tuhej fázy, ktorá sa mohla usadzovať na dne lúhovacieho reaktora a tým nedochádzalo k dostatočnému styku lúhovacie média s cínú a taktiež aj nedostatočnému odvodu vzniknutých produktov lúhovania.



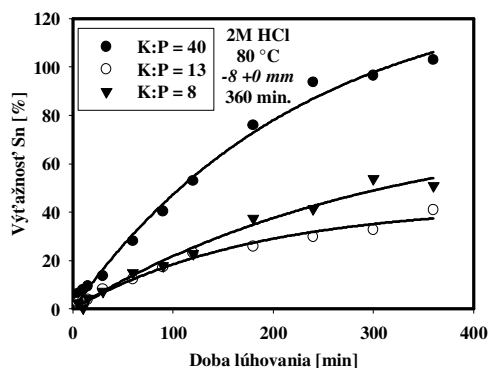
Obrázok 6. Kinetické krivky lúhovania cínu z DPS v 2M HCl, pri teplote 80 °C a rôznych pomeroch K:P

• Vplyv doby lúhovania

Doteraz uvedené výsledky lúhovania cínu z DPS boli realizované po dobu 120 minút. V nasledujúcom grafe sú preto uvedené výsledky s predĺženou dobou lúhovania, aby sa preskúmal aj vplyv tohto faktora na výťažnosť cínu.

Obr. 7 zobrazuje kinetické krivky lúhovania cínu z frakcie -8 +0 mm po dobu 360 minút pri teplote 80 °C v 2M HCl a rôznych pomeroch K:P.

Výsledky ukazujú, že predĺžením doby lúhovania sa zvýšila výťažnosť cínu vo všetkých prípadoch. Pri pomere K:P = 40 sa po 360 minútach vylúhoval všetok cín. Pri pomere K:P = 13 došlo k zvýšeniu výťažnosti cínu z 23% (120 min) na 41 (360 min) a pri pomere K:P = 8 sa výťažnosť zvýšila z 22% (120 min) na 51% (360 min).



Obrázok 7. Kinetické krivky lúhovania cínu z DPS v 2M HCl, pri teplote 80 °C, po dobu 360 minút, frakcie -8 +0 mm a rôznych pomeroch K:P

Správanie sa medi v procese lúhovania

• Vplyv teploty

Na Obr. 8 a-c sú zobrazené kinetické krivky lúhovania medi z frakcie -8+0 mm v 2M HCl pri teplotách od 20 do 80 °C a pomere K:P = 40, 13 a 8.

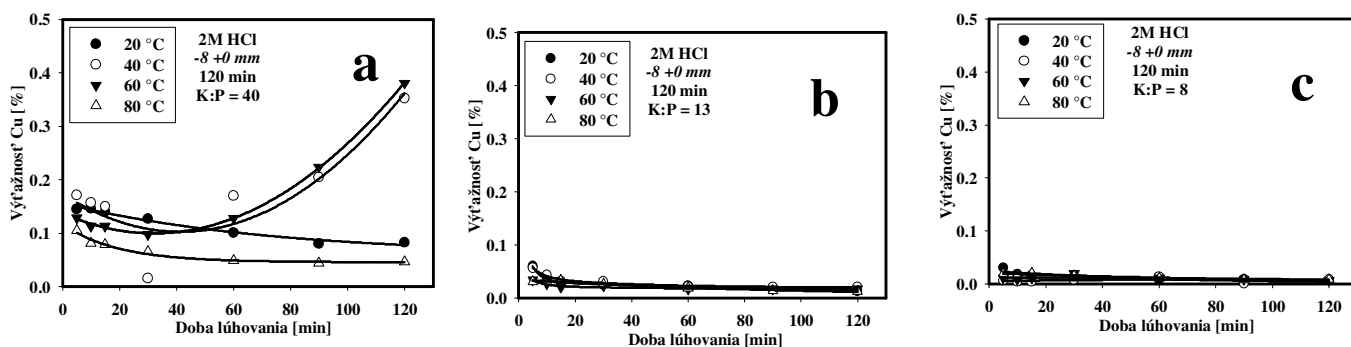
Med' sa počas lúhovania dosiek plošných spojov správala odlišne ako cín. Zatiaľ čo na prevod cínu významne vplyva teplota, pri lúhovaní medi zvyšovanie teploty nemalo významný vplyv a výťažnosti medi sú veľmi nízke a pohybujú sa po 0,5%. Je to dané tým, že med' sa lúhuje len za oxidačných podmienok, pričom cín nevyžaduje oxidačné podmienky, tak ako to ukazujú hodnoty zmeny Gibbsovej štandardnej energie pre nasledujúce reakcie lúhovania cínu a medi:



Nárast vo výťažnosti medi pri pomere K:P = 40 (Obr. 8 a) môže byť spôsobený prítomnosťou vzdušného kyslíka z atmosféry a ten potom pôsobí oxidačne podľa:



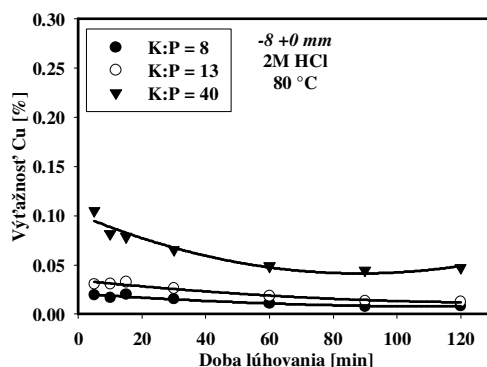
Dosky plošných spojov predstavujú svojou konštrukciou kompozitný materiál, kde sú medené pláty zaliate v sklolamináte. Drvením nedošlo k uvoľneniu medi z DPS a aj preto sa nedosiahli vyššie výťažnosti medi.



Obrázok 8 a-c. Kinetické krivky lúhovania medi z DPS v 2M HCl, pri rôznych teplotách a pomeroch K:P

- Vplyv pomeru kvapalnej ku pevnej fáze (K:P)**

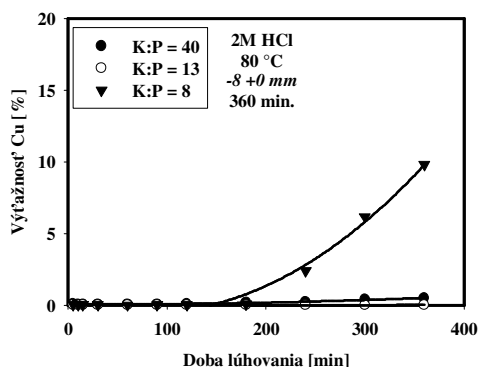
Na Obr. 9 sú znázornené kinetické krivky lúhovania medi z DPS v 2M HCl, pri teplote 80 °C, pre frakciu $-8 +0$ mm a rôzne pomery K:P. Pri rôznych pomeroch K:P sú výťažnosti medi nízke a pohybujú sa pod 0.15%.



Obrázok 9. *Krivky lúhovania medi z DPS v 2M HCl, pri teplote 80 °C a rôznych pomeroch K:P*

- Vplyv doby lúhovania**

Obr. 10 znázorňuje kinetické krivky lúhovania medi po dobu 360 minút v 2M HCl, teplote 80 °C, pre rôzne pomery K:P a frakciu $-8 +0$ mm. Predĺženie doby lúhovania malo vplyv na prevod medi do roztoku len pri pomere K:P = 8. Výťažnosti medi sa pri ostatných pomeroch K:P pohybovali pod 0,5%.



Obrázok 10. *Kinetické krivky lúhovania medi z DPS v 2M HCl, pri teplote 80 °C, po dobu 360 minút, pre frakciu $-8 +0$ mm a rôznych pomeroch K:P*

Záver

Z výsledkov lúhovania dosiek plošných spojov vyplýva, že zvyšovanie teploty, koncentrácie kyseliny chlorovodíkovej pozitívne vplyva na lúhovanie cínu. Najvyššie výťažnosti sa dosiahli pri teplote 80 °C a 2M HCl. Tvar kinetických kriviek naznačoval, že predĺženie doby lúhovania by malo napomôcť k zvýšeniu výťažnosti cínu. Tento predpoklad sa aj potvrdil, keď sa dosiahlo zvýšenie výťažností cínu pri pomeroch K:P = 13 resp. 8 a úplné vylúhovanie cínu pri K:P = 40 po 360 min. lúhovania.

Správanie sa medi v procese lúhovania bolo odlišné od cínu. V prípade medi platilo, že zmena teploty a koncentrácie kyseliny nemala významný vplyv na prevod medi do roztoku.

Z výsledkov lúhovania možno teda konštatovať, že za určitých podmienok je možné úplné vylúhovanie cínu a navyše je možné vylúhovať cín bez toho aby sa lúhovala meď.

Pod'akovanie

Táto práca sa vykonala v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0123/11 a za jeho finančnej podpory, ako aj pri riešení projektu Centra excelentnosti v rámci operačného programu Výskum a vývoj, číslo ITMS 26220120017.

Literatúra

1. Drechse, Ch.: *Mechanical Processes for Recycling Waste Electric and Electronic Equipment with the Rotorshredder and Rotor Impact Mill*, *Aufbereitungs Technik*, 47, 2006, Nr. 3
2. Burke, M.: *The gadget scrap heap*, *ChemWorld UK* 4, 2007, p. 45 – 4
3. *Computer and Electronic Scrap Recycling* [citované 07.06. 2008] Dostupné na <<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1767>>
4. Li, La kol.: *Recycle Technology for Recovering Resources and Products from Waste Printed Circuit Boards*, *Environmental Science and Technology*, 2007, 41 (6), p 1995–20002.
5. Berglund, C.: *End of life treatment requirements of materials content for electronics* [citované 08. 02. 2008] Dostupné na <http://www3.ima.kth.se/lmaExt/Upload/Dokument/STINA_BERGLUND_RAPPORT.PDF>
6. *Register autorizovaných zariadení na spracovanie odpadu z elektrických a elektronických zariadení* [citované 28. 04. 2010] Dostupné na <http://www.enviro.gov.sk/servlets/page/868?c_id=2789>
7. Tin, [citované 28. 10. 2009] Dostupné na <<http://www.docstoc.com/docs/6257025/Tin>>

The leaching of tin and copper from printed circuit boards in hydrochloric acid

Dušan Oráč, František Kukurugya, Zita Takáčová, Tomáš Havlík

Technical University of Kosice, Faculty of Metallurgy, Department of Non – ferrous Metals and Waste Treatment, Centre of Waste Processing, Letna 9, 04200 Kosice, Slovakia

e-mail: dusan.orac@tuke.sk

Summary

This paper deals with leaching of printed circuit boards from used computers with the aim to obtain metals such as copper and tin into the solution. Crushed printed circuit boards obtained by dismantling from scrap computers were used for experiments. During the leaching the influence of factors such as leaching temperature, leaching reagent, concentration, S:L ratio and leaching duration on copper and tin extraction were observed. Experiments were carried out at the temperatures 20, 40, 60 a 80 °C in water solution of hydrochloric acid with concentration 0.25M, 0.5M, 1M a 2M. Granularity of PCBs used for experiments was -8 +0 mm with the weight 10 g (S:L = 40), 30 g (S:L = 13) and 50 g (S:L = 8). Duration of leaching experiment was 120 minutes. In chosen experiments the duration was 360 minutes in order to observe the influence of duration on metals extraction. The results show that increasing the temperature and hydrochloric acid concentration has positive effect on tin extraction, as tin was leached practically completely. In case of copper the chosen conditions did not influence passing copper into the solution and copper extractions were about 0.5 %.

Keywords: *recycling, printed circuit boards, leaching, hydrochloric acid, tin, copper*

Spôsoby zhodnocovania energetického odpadu z výtavného kotla z elektrárne EVO Vojany o.z.

Andrej Olijár^a, Miroslav Zelko^a, Dušan Dorčák^a, Július Lišuch^a, Imrich Košťál^a

^a *Fakulta BERG TU v Košiciach, Vývojovo-realizačné pracovisko získavania a spracovania surovín, Němcovej 32, 042 00 Košice, Slovensko, Tel.: +421 55 602 24 85, e-mail: andrej.olijar@tuke.sk*

Súhrn

Cieľom práce bolo hľadanie možnosti využitia energetického odpadu (popolčeka) z výtavného kotla z elektrárne EVO Vojany o.z. a experimentálne overovanie možnosti získavania jednotlivých úžitkových zložiek za pomoci úpravníckych procesov v laboratórnych podmienkach. Sledované úžitkové zložky boli obsah železa v popole a obsah zvyškov nespáleného uhlia vyjadrený stratou žiňaním¹.

Kľúčové slová: Popolček, triedenie, sitová analýza, magnetické rozdružovanie, flotácia.

Úvod

Pre každý ekonomický vyspelý štát s rozvinutým priemyslom je nevyhnutné, aby disponoval dostatočným množstvom energie. To isté platí aj pre taký ekonomický vyspelý komplex, ako je tepelná elektráreň EVO Vojany o.z., ktorý získava energiu z neobnoviteľných zdrojov – spaľovaním fosílnych palív. Problémom tohto spôsobu získavania energie je produkcia značného množstva odpadu, t.j. tuhých zvyškov po spaľovaní uhlia. Každý rok rastie množstvo tohto vyprodukovaného energetického odpadu, čo má nepriaznivý vplyv na životné prostredie. Výsledkom jeho skládkovania sú výluhy do podzemných vôd, prašnosť, záber pôdy pre úložisko. Budovanie skládok pre trvalé uskladnenie týchto odpadov je investične náročné. Výsledky viacerých výskumných prác ukazujú, že skládkovaním popolčeka v dôsledku pôsobenia exogénnych a biogénnych faktorov in situ mení sa ich chemické a fázové zloženie a tak sa znižujú možnosti ich ďalšieho využitia v budúcnosti. Skládkovanie je najmenej vhodný postup nakladania s popolom, nakoľko platná legislatíva zaťažuje producenta odpadu finančnými nákladmi – poplatkami za uloženie odpadu, aj samotné skládkovanie je finančne náročné. Z hľadiska materiálového a ekonomického je výhodnejšie jeho zhodnocovanie – zužitkovanie. Popolčeky s obsahom úžitkových zložiek sa stávajú cennou druhotnou surovinou. Problematikou a výskumom využívania popola ako druhotnej – zužitkovateľnej suroviny sa zaoberajú viacerí odborníci a výskumní pracovníci vo svete i u nás¹.

Uhlie patrí k strategickým nerastným surovinám pri výrobe energie. V súčasnosti sa podieľa 42,7% na svetovej produkcii energie. Pre tepelnú elektráreň EVO Vojany o.z. je dovážané poloantracitové čierne uhlie prostredníctvom širokorozchodnej trate z Donbasko-Kuzbeckej ťažobnej oblasti Ukrajiny.

Čierne uhlie, spaľované vo výtavných kotloch, má teplotu spaľovania od 1400 °C do 1600 °C. Pri tejto teplote je popolček natavený až roztavený. Všeobecne proces spaľovania vo výtavných kotloch patrí medzi spaľovacie procesy prebiehajúce v práškových kúreniskách. Nevýhodou práškových kúrenísk je tvorba väčšieho množstva jemnozrnných tuhých odpadov (popolčeka)².

V súčasnej dobe svetová produkcia popolčeka dosahuje asi 100 mil. ton ročne, takže ich deponovanie sa stáva globálnym problémom. Popolčeky je potrebné ukladať do vyhradených priestorov (hald, úložísk, odkalísk), čo má za následok záber pôdy a tým jej vyradenie z pôvodnej poľnohospodárskej produkčnej funkcie.

Popolčeky môžu byť však aj zásobárňou druhotných surovín. Dnes sú známe a priemyselne aj využívané mnohé technológie na ich zužitkovanie, ktoré prinášajú nielen úsporu primárnych surovín a energií na ich ťažbu a spracovanie, ale aj úsporu nákladov na ich skládkovanie, ako aj zníženie ich negatívnych vplyvov na životné prostredie.

Aby bolo možné na úrovni rozhodnúť o spôsoboch úpravy a spracovania popolčeka, je potrebné poznať jeho fyzikálne, chemické a mineralogické vlastnosti, na základe týchto informácií skúmať možnosti získavania úžitkových zložiek z nich a ich následného využívania³.

Experimentálna časť

Zrnitosťný rozbor

Jedným z fyzikálnych postupov na separáciu zvyškov nespáleného uhlia je aj proces triedenia⁴.

Preto pripravená vzorka bola podrobená sitovým analýzám, t.j. suchej a mokrej sitovej analýze. Suchá sitová analýza bola vykonaná na suchom sitovom analyzátore na sitách s okatosťami 0,180 mm, 0,125 mm, 0,090 mm, 0,071 mm, 0,050 mm a 0,040 mm. Mokrá sitová analýza bola vykonaná na mokrom vibračnom sitovom analyzátore s okatosťami sít 0,180 mm, 0,125 mm, 0,090 mm, 0,071 mm a 0,050 mm. Výsledky zrnitosťného rozboru pre jednotlivé vzorky sú uvedené v nasledujúcich tabuľkách (Tab. 1,2) v podobe hmotnostných výnosov a strát žíhaním¹.

Tabuľka 1. **Hmotnostné výnosy zrnitosťných tried zo suchého triedenia a prislúchajúci obsah spáliteľných látok (s.ž.)¹**

Zrnitosťná trieda [mm]	Hmotnostný výnos [g]	Hmotnostný výnos [%]	Strata žíhaním (s.ž.) [%]
+ 0,18	94,12	48,33	53,12
0,125 - 0,18	72,28	37,11	50,42
0,09 - 0,125	11,74	6,03	29,81
0,071 - 0,09	5,15	2,64	40,21
0,05 - 0,071	6,09	3,13	54,01
0,04 - 0,05	3,52	1,81	46,01
- 0,04	1,85	0,95	37,38
Podanie	194,75	100,00	50,12

Tabuľka 2. **Hmotnostné výnosy zrnitosťných tried z mokrého triedenia a prislúchajúci obsah spáliteľných látok (s.ž.)¹**

Zrnitosťná trieda [mm]	Hmotnostný výnos [g]	Hmotnostný výnos [%]	Strata žíhaním (s.ž.) [%]
+ 0,18	2,81	3,17	83,65
0,125 - 0,18	10,38	11,71	86,09
0,09 - 0,125	10,53	11,88	80,47
0,071 - 0,09	9,71	10,96	82,97
0,05 - 0,071	9,20	10,38	79,76
- 0,05	46,00	51,90	22,87
Podanie	88,63	100,00	51,54

Hmotnostné výnosy jednotlivých zrnitosťných tried potvrdzujú známu skutočnosť, že pri suchom triedení sa prejavuje výrazná adhézia prachových častíc, čo skresľuje údaje o hmotnostných podieloch v jednotlivých zrnitosťných triedach. Mokrá sitová analýza poskytuje objektívnejšie údaje¹.

Mokré nízkointenzitné magnetické rozdzružovanie

Pri magnetickom rozdzružovaní sa využívajú rozličné magnetické vlastnosti rozličných tuhých látok v magnetickom poli⁵.

Na rozdzružovanie popolčiek sa používajú nízkointenzitné magnetické rozdzružovače (s permanentnými magnetmi alebo s elektromagnetmi), nakoľko cieľom je čo najvyššie skoncentrovanie Fe zložky⁴.

Vzorka popolčeka bola rozdzružovaná na žliabkovom laboratórnom mokrom nízkointenzitnom magnetickom rozdzružovači s permanentnými magnetmi. Princíp činnosti spočíval v tom, že rmut je privádzaný na naklonenú plochu žliabku a stekal po ňom do nádoby pre zachytávanie nemagnetických častíc. Magnetické častice sa zachytávali nad permanentnými magnetmi umiestnenými pod žliabkom a boli zmývané do nádoby pre magnetický produkt. Proces bol diskontinuálny. Zmena magnetickej

indukcie sa dosahovala umiestnením prepážok medzi žliabok a plochu platničiek permanentných magnetov.

Zo získaných magnetických a nemagnetických produktov boli stanovené obsahy spáliteľných látok vyjadrené stratou žíhaním a percentuálnym obsahom železa (Tab. 3)¹.

Tabuľka 3. Výsledky mokrého nízkointenzitného magnetického rozdzružovania¹

Produkt	HV [g]	HV [%]	s.ž. [%]	B [mT]	Fe v popole [%]	λ_{Fe} vo vzorke [%]	ϵ_c [%]	ϵ_{Fe} [%]
N_{1k}	46,54	93,98	53,29	120,30	2,93	1,37	96,08	66,67
M_z + M_{1k}	2,98	6,02	33,91	-	13,77	10,68	3,92	33,33
M_{1p}	1,1	2,22	16,49	88,60	29,33	24,49	0,70	28,20
N_{1p}	1,88	3,80	44,11	88,60	4,66	2,60	3,21	5,13
Podanie	49,52	100,00	52,13	120,30	3,58	1,93	100,00	100,00

Vysvetlivky: Q_z – vsádzka pre základné magnetické rozdzružovanie, M_z, N_z – magnetický a nemagnetický produkt zo základného rozdzružovania, M_{1k}, N_{1k} – magnetický a nemagnetický produkt z prvého kontrolného rozdzružovania, M_{1p}, N_{1p} – magnetický a nemagnetický produkt z prvého prečistného rozdzružovania, M_z + M_{1k} – magnetický produkt zo základného a prvého kontrolného rozdzružovania.

Popolček obsahoval 1,93% Fe a získaný magnetický produkt (spojením magnetického produktu zo základného a prvého kontrolného magnetického rozdzružovania – pri magnetickej indukcií B = 120,3 mT) obsahoval 10,68% Fe s hmotnostným výnosom 6,02%. Magnetický produkt získaný po prvom prečistnom magnetickom rozdzružovaní – pri magnetickej indukcií B = 88,6 mT, obsahoval 24,49% Fe s hmotnostným výnosom 2,22% a nemagnetický produkt obsahoval 2,60% Fe s hmotnostným výnosom 3,80%.

Získaný nemagnetický produkt po prvom kontrolnom magnetickom rozdzružovaní – pri magnetickej indukcií B = 120,3 mT, obsahoval 1,37 % Fe s hmotnostným výnosom 93,98%.

Z priebehu rozdzružovania na žliabkovom rozdzružovači s permanentnými magnetmi vyplýva, že zvyšky nespáleného uhlia sa kumulujú v nemagnetickom produkte¹.

Penová flotácia

Flotácia, ako proces úpravy nerastných surovín, je založená na rozdielnych fyzikálno-chemických vlastnostiach povrchu rozdzružovaných minerálnych zŕn, ktoré pre jednotlivé minerály podmieňuje rozdielna špecifická povrchová energia. Penovú flotáciu charakterizujú deje uskutočňujúce sa na rozhraní troch fáz, ktoré sú súčasťou flotačného procesu, sú to: tuhá fáza (minerálne zrná), kvapalná fáza (voda, resp. vodný roztok) a plynná fáza (vzduch)⁶.

Pre laboratórny flotačný test bol použitý flotačný prístroj vyrobený Rudnými doly v Příbrame. Flotačný prístroj mal priemer miešadla 65 mm s výkonom 1960 ot. min⁻¹, počet otáčok stierača peny 22 ot.min⁻¹ a objem laboratórnej flotačnej cely 980 ml.

Proces flotácie prebiehal cca 6 minút a 30 sekúnd. Flotačný koncentrát zo základnej flotácie postupoval na prečistnú flotáciu, ktorá trvala cca 8 minút. Flotačný koncentrát z prečistnej flotácie a flotačné odpady boli po skončení flotácie analyzované na obsah nespáleného uhlia vyjadrený stratou žíhaním (s.ž.) a obsah Fe (Tab. 4)¹.

Tabuľka 4. Výsledky procesu penovej flotácie¹

Produkty	HV [g]	HV [%]	s.ž. [%]	Fe v popole [%]	λ_{Fe} vo vzorke [%]	ϵ_c [%]	ϵ_{Fe} [%]
K_z	128,76	66,79	73,34	3,23	0,94	99,54	28,68
O_z	64,02	33,21	0,68	4,71	4,68	0,46	71,32
K_{1p}	112,66	58,44	83,43	3,13	0,52	99,08	13,92
O_{1p}	16,10	8,35	2,72	3,96	3,85	0,46	14,77
Podanie	192,78	100,00	49,21	3,72	2,18	100,00	100,00

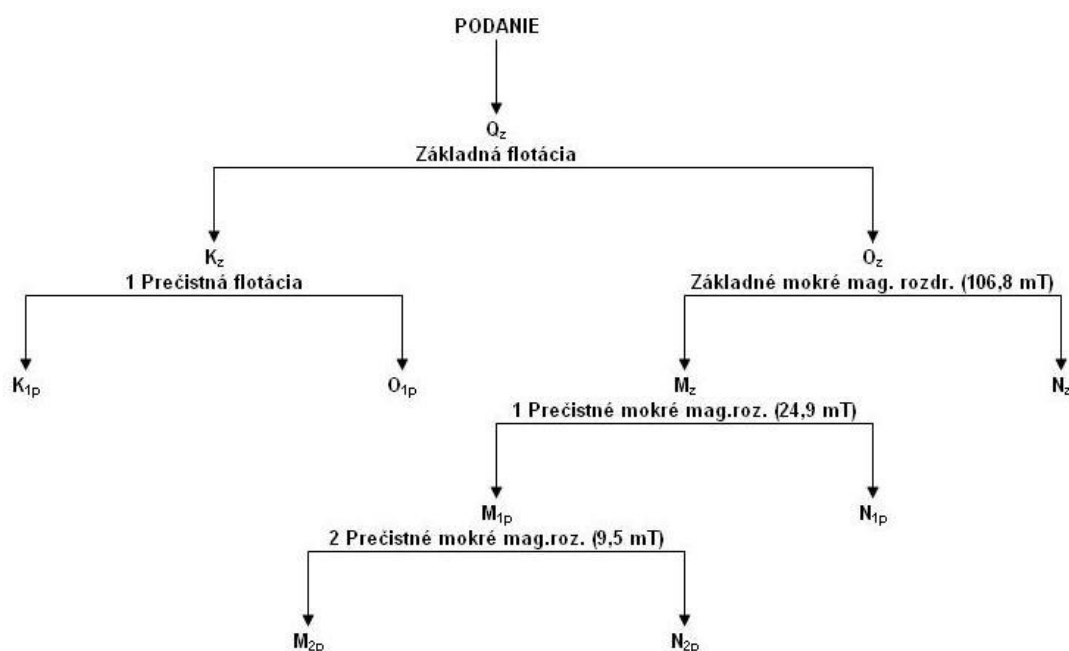
Vysvetlivky: Q_z – vsádzka pre základnú flotáciu, K_z, O_z – koncentrát a odpad zo základnej flotácie, K_{1p}, O_{1p} – koncentrát a odpad z prvej prečistnej flotácie.

Popolček obsahoval 49,21% s.ž. Získaný koncentrát zo základnej flotácie s obsahom 73,34% s.ž. pri hmotnostnom výnose 66,79% bol prečisťovaný v jednostupňovej prečistnej flotácii. Koncentrát po prečistnej flotácii obsahoval 83,43% s.ž. s hmotnostným výnosom 58,44% a odpad obsahoval 2,72% s.ž. s hmotnostným výnosom 8,35%.

Získaný komorový produkt (odpad) po základnej flotácii obsahoval 0,68% s.ž. s hmotnostným výnosom 33,21%¹.

Kombinovaný spôsob rozdzružovania

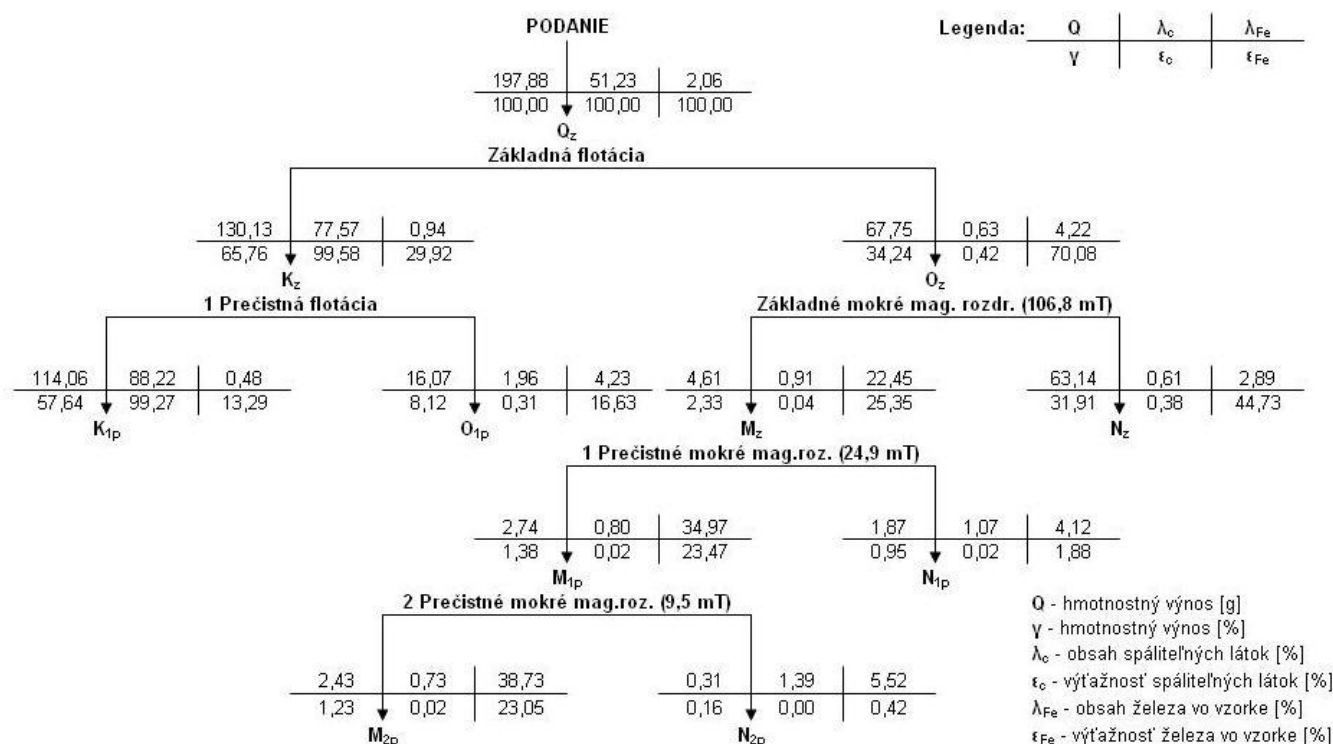
Kombinovaný spôsob rozdzružovania popolčeka spočíval v tom, že najprv boli z popolčeka flotáciou odstránene zvyšky spáliteľných látok, pričom flotačný koncentrát po prečistnej flotácii tvoril jednu z úžitkových zložiek. Z odpadu po flotácii, t.j. z popolčeka s obsahom 0,63% s.ž. a hmotnostným výnosom 34,24% bolo mokrým nízkointenzitným magnetickým rozdzružovaním oddelené Fe. Na (Obr. 1) je znázornená schéma kombinovaného spôsobu rozdzružovania a výsledky získané pri jej použití sú na (Obr. 2)¹.



Obrázok 1. Ideová schéma kombinovaného spôsobu rozdzružovania¹

Popolček obsahoval 51,23% s.ž. Získaný koncentrát zo základnej flotácie s obsahom 77,57% s.ž. pri hmotnostnom výnose 65,76% bol prečisťovaný v jednostupňovej prečistnej flotácii. Koncentrát po prečistnej flotácii obsahoval 88,22% s.ž. s hmotnostným výnosom 57,64 % a odpad obsahoval 1,96 % s.ž. s hmotnostným výnosom 8,12%. Získaný komorový produkt (odpad) po základnej flotácii obsahoval 0,63% s.ž. s hmotnostným výnosom 34,24 %.

Magnetický produkt po základnom magnetickom rozdzružovaní bol v ďalších stupňoch prečisťovaný. Zo schémy úpravy je možné zistiť, že finálny magnetický produkt po dvoch prečistných operáciách obsahuje 38,73% Fe s hmotnostným výnosom 1,23% a 0,73% s.ž. Nemagnetický produkt po dvoch prečistných operáciách obsahuje 5,52% Fe s hmotnostným výnosom 0,16% a 1,39% s.ž.¹.



Obrázok 2. Úpravnícka schéma kombinovaného spôsobu rozdrúžovania¹

Výsledky a diskusia

V tomto experimentálnom výskume bola overovaná možnosť separácie zvyškov nespáleného uhlia a Fe zložky - železa z čiernouhoľného popolčeka, odobraného z výtavného kotla EVO Vojany, o.z. Išlo o testovanie, resp. overenie možnosti použitia tohto odpadu ako novej druhotnej suroviny. V súčasnosti je tento odpad - ako konečný a nevyužitelný - skládkovaný na odkalisku, alebo solidifikovaný a použitý ako stabilizát.

Popolček z výtavného kotla obsahoval zvyšky nespáleného uhlia. Pripravená vzorka bola podrobená sitovým analýzám, t.j. suchej a mokrej sitovej analýze. Obsah straty žiháním v jednotlivých zrnitostných triedach popolčeka pre suchú sitovú analýzu sa pohyboval v rozsahu 29,75-58,17%, pre vzorky z mokrej sitovej analýzy sa pohyboval v rozsahu 22,47-86,10%.

Rozdrúžovanie popolčeka na laboratórnom mokrom nízkointenzitnom magnetickom rozdrúžovači s permanentnými magnetmi: Popolček obsahoval 1,93% Fe a získaný magnetický produkt (spojením magnetického produktu zo základného a prvého kontrolného magnetického obsahoval 10,68% Fe s hmotnostným výnosom 6,02%. Magnetický produkt získaný po prvom prečistnom magnetickom rozdrúžovaní obsahoval 24,49% Fe s hmotnostným výnosom 2,22% a nemagnetický produkt obsahoval 2,60% Fe s hmotnostným výnosom 3,80%. Získaný nemagnetický produkt po prvom kontrolnom magnetickom obsahoval 1,37% Fe s hmotnostným výnosom 93,98 %.

Rozdrúžovanie popolčeka flotáciou: Popolček obsahoval 49,21% s.ž. Získaný koncentrát zo základnej flotácie s obsahom 73,34% s.ž. s hmotnostným výnosom 66,79%, ďalej bol prečisťovaný v jednostupňovej prečistnej flotácii. Koncentrát po prečistnej flotácii obsahoval 83,43% s.ž. s hmotnostným výnosom 58,44% a odpad obsahoval 2,72% s.ž. s hmotnostným výnosom 8,35%. Získaný komorový produkt (odpad) po základnej flotácii obsahoval 0,68% s.ž. s hmotnostným výnosom 33,21%.

Kombinovaný spôsob rozdrúžovania: Popolček obsahoval 51,23% s.ž. Získaný flotačný koncentrát základnej flotácie s obsahom 77,57% s.ž. pri hmotnostnom výnose 65,76% bol prečisťovaný v jednostupňovej prečistnej flotácii. Koncentrát prečistnej flotácie obsahoval 88,22% s.ž. s hmotnostným výnosom 57,64% a odpad obsahoval 1,96% s.ž. s hmotnostným výnosom 8,12%. Komorový produkt (odpad) zo základnej flotácie obsahoval 0,63% s.ž. s hmotnostným výnosom 34,24%. Magnetický produkt zo základného magnetického rozdrúžovania bol v ďalších stupňoch prečisťovaný. Finálny

magnetický produkt po dvoch prečistných operáciách obsahoval 38,73% Fe s hmotnostným výnosom 1,23% a 0,73% s.ž. Nemagnetický produkt po dvoch prečistných operáciách obsahoval 5,52% Fe s hmotnostným výnosom 0,16% a 1,39% s.ž.¹.

Záver

Výsledky, uvedené v tomto experimentálnom výskume, poskytujú informácie o získavaní úžitkových zložiek z tuhého odpadu zo spaľovania čierneho uhlia vo výtavných kotloch elektrárne EVO Vojany o.z. Vykonané experimenty preukázali, že je možné rozdužovať popolček na jednotlivé úžitkové zložky, teda na produkty, ktoré môžu slúžiť ako surovina pre ďalšie použitie. Prezentované výsledky môžu byť podkladom pre hľadanie spôsobov komplexného využitia popolčeka bez potreby jeho skládkovania¹.

Zoznam symbolov

s.ž	strata žíhaním
B	magnetická indukcia [mT]
Q	hmotnostný výnos [g]
Y	hmotnostný výnos [%]
Y _c	obsah zvyškov nespáleného uhlia vyjadrený stratou žíhaním [%]
ε _c	výťažnosť zvyškov nespáleného uhlia [%]
Y _{Fe}	obsah železa vo vzorke [%]
ε _{Fe}	výťažnosť železa [%]
Q _z	vstupná vsádzka
M _z	magnetický produkt zo základnej operácie rozdužovania
N _z	nemagnetický produkt zo základnej operácie rozdužovania
M _k	magnetický produkt z kontrolnej operácie rozdužovania
N _k	nemagnetický produkt z kontrolnej operácie rozdužovania
M _p	magnetický produkt z prečistnej operácie rozdužovania
N _p	nemagnetický produkt z prečistnej operácie rozdužovania
K _z	koncentrát zo základnej flotácie
O _z	odpad zo základnej operácie
K _p	koncentrát z prečistnej flotácie
O _p	odpad z prečistnej flotácie

Podakovanie

Tento príspevok bol vytvorený realizáciou projektu „Centrum excelentného výskumu získavania a spracovania zemských zdrojov“, na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.“

Literatúra

1. Olijár, A.: *Spôsoby zhodnocovania tuhých odpadov zo spaľovania čierneho uhlia v tepelných elektrárnach*. Diplomová práca. Technická univerzita v Košiciach, Fakulta BERG. Košice 2008.
2. Michalíková, F., Floreková, L., Benková, M.: *Vlastnosti energetického odpadu – popola., Využitie technológií pre environmentálne nakladanie*. Monografia. Košice 2003.
3. Michalíková, F.: *Energetické odpady - zdroj surovín*. Acta Montanistica Slovaca. Ročník 4 (1999).
4. Benková, M.: *Príspevok k problematike zužitkovania tuhého odpadu zo spaľovania uhlia z elektrárne EVO VOJANY*. Acta Montanistica Slovaca. Ročník 11 (2006).
5. Špaldon, F.: *Úprava nerastných surovín*. Alfa. Bratislava 1986.
6. Kmeť, S.: *Flotácia*. Alfa. Bratislava 1992.

The manners of energetic waste assessing from the melting kettle-drum located in the EVO Vojany electric power plant

Andrej Olijár^a, Miroslav Zelko^a, Dušan Dorčák^a, Július Lišuch^a, Imrich Košťál^a

^aBERG Faculty of Technical University of Košice, The Research and Development Workplace of Raw Material Extracting and Treatment, Košice, Slovak Republic.

Summary

The target of this article has been finding possibilities of energetic waste (flue ash) utilization from the melting kettle-drum from EVO Vojany o.z. electric power plant and the experimental verification possibilities of an individual utility elements acquisition with the aid of the finishing processes within the laboratory conditions. The monitored benefit components were the content of iron in ash and the content of remained unburned charcoal formulated by striped lack. The executing experiments demonstrated that there is possible to assort flue ash on the individual utility components, thus on products, that can serve as a raw material for an additional usage. The presented results can be the basis of the complex utilization flue ash means finding without the need of its stacking.

Keywords: *flue ash, separation, sieve analysis, flotation.*

The use of ground rubber as aggregate in bituminous pavements

Mariya Holubka^a, Marián Hudák^a, Brigita Salaiová^a

^aTechnical University of Košice, Civil Engineering Faculty,

Institute of Structural Engineering

e-mail: maryia.holubka@tuke.sk, hudakm@iske.sk, brigita.salaiova@tuke.sk

Summary

The presented article gives a brief overview on the possible use of ground rubber from waste tires in asphalt mixture. The use of ground tire rubber as a partial replacement for aggregate in asphalt mixtures is discussed. Advantages, disadvantages and difficulties of its use in road construction are also discussed. The results of sieve analysis and thermal analysis obtained on the samples prepared from waste rubber are presented and discussed. The use of recycled tire rubber in road construction can contribute significantly to the reduction of environmental load.

Keywords: granulate, asphalt mix, aggregate, road pavement.

Background

The laws and regulations concerning the use of tires are very strict and this results in a large number of tires for disposal¹. There are economic and environmental reasons not to accumulate waste tires in waste sites but to use them after recycling as secondary raw material. Rubber mixtures are complicated systems of organic chains. Tire rubber consists of natural and synthetic rubber, and different oil based ingredients. Ingredients affect quality and performance of waste materials. In recent years a lot of effort in research has been devoted to the development of new effective methods for the recovery of waste tires or their disposal.

Recycling of waste tires consists of several processes. First of all tires are cut and shred into pieces from which steel cords and textile materials have to be removed. Then the tire rubber is mostly used for:

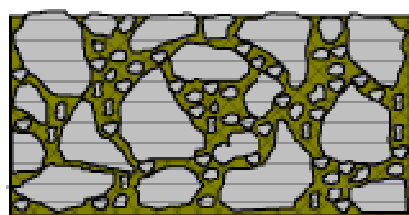
- production of granulated rubber which can be then used as aggregate or asphalt modifier in hot mix asphalt (HMA).
- devulcanization,
- combustion.

From the point of view of the temperature at which the tire rubber is processed there are 2 methods for granulating tire rubber which result in² :

- ambient ground tire rubber,
- cryogenic ground tire rubber.

Increasing traffic load requires applying new types of HMA which should reduce crack occurrence and improve structure durability. Ground tire rubber (GTR) can be used as an additive in HMA for improving mixture performance. The GTR can be incorporated into HMA for road surfaces using dry or wet processes. The dry process uses GTR as aggregate while the wet process uses GTR as binder modifier. The wet process requires more energy and it is advantageous for a wide market of customers.

The dry process frequently used in the United States was originally developed in Sweden in 1960 under the trade name of PlusRide³ from EnviroTire. The dry method is used for preparing dense grade (DG) hot mix asphalt. Fig. 1⁴ shows the structure of dense asphalt mix and aggregate grading curve typical for this type of mixture.



Dense grade HMA

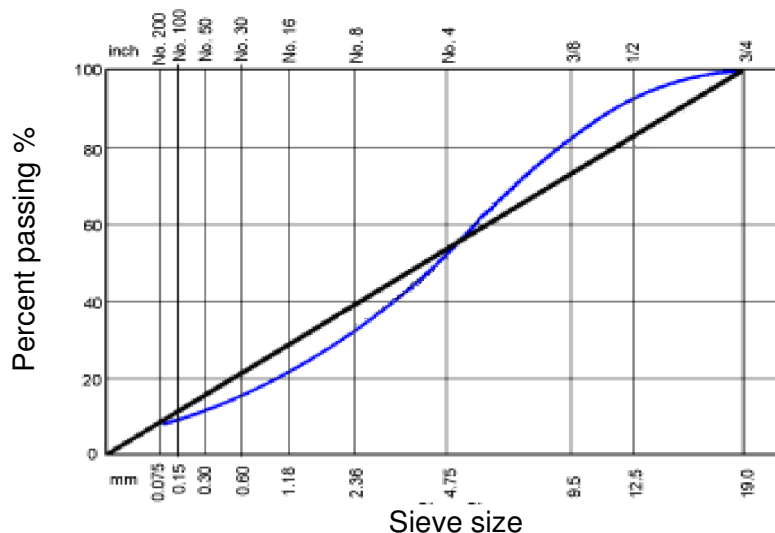


Figure 1. Dense grade HMA and typical gradation curve for DG HMA

Experimental part

Sieve analysis, thermogravimetric analysis and surface observations were performed on the GTR samples. For asphalt mixtures, the bulk density was measured. All tests were carried out in accordance with applicable standards and regulations^{5, 6, 7, 8}.

1. Sieve analysis

V.O.D.S.Ltd. produces GTR with particle size from 0 to 1 mm. Sieve analysis was performed to verify gradation. The test confirmed the fraction in the range of 0.063 to 1 mm. The test was performed with three types of mixtures: A, B, C. (see Fig. 2)

A – GTR sample tested without additional processing.

B – GTR sample frozen to -18 °C and ground for 2 minutes.

C – GTR sample ground for 2 minutes at +22 °C.

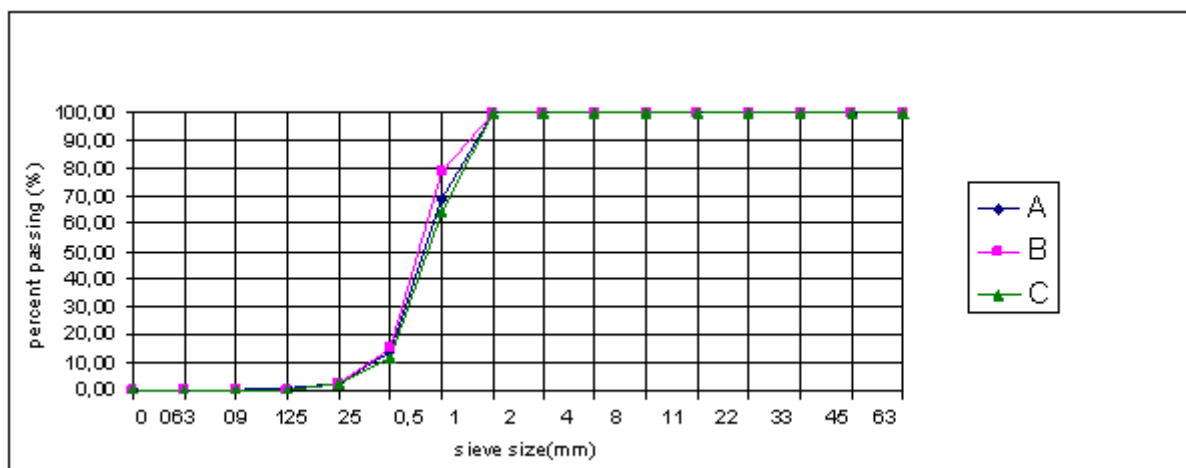


Figure 2. Grading curve for the samples A, B, C

Grading curves of samples show minimal differences.

2. Thermogravimetric analysis

The temperature at which the melting and burning of the sample takes place is an important parameter in material research. Therefore thermal behavior of GTR samples was examined up to

relatively high temperatures. The character of the reactions actually in progress in a studied sample can be qualitatively assessed by measuring the temperature difference between the sample under study and the reference sample, under the same thermal conditions. The negative/positive temperature difference indicates endo/exothermic reactions. A simultaneous recording of the weight of a sample while the temperature is raised at a constant heating rate (thermogravimetric (TG) curve) and the temperature difference between the sample and the reference sample (differential thermal analysis (DTA)) are the key experiments which together with the derivation of the TG curve (DTG) provide useful information⁹. Thermal analysis is widely used in the research of rubber and in the rubber industry^{10,11}.

The sulfur content in GTR was determined before the test. If the percentage of sulfur is high (> 20%) the test can have adverse effects on the TG/DTA analyzer. The sulfur content in the studied GTR samples was 1.54%. The experiment was performed in air at heating rate of $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ with upper limit 450°C . The first exothermic peak indicates that the oxidation decomposition of rubber is below 177°C . The TG and DTA curves show no change up to approx. 177°C which can be an indication that the thermal treatment of the rubber below this temperature should not influence the properties of rubber granulates in a drastic way (see Fig. 3).

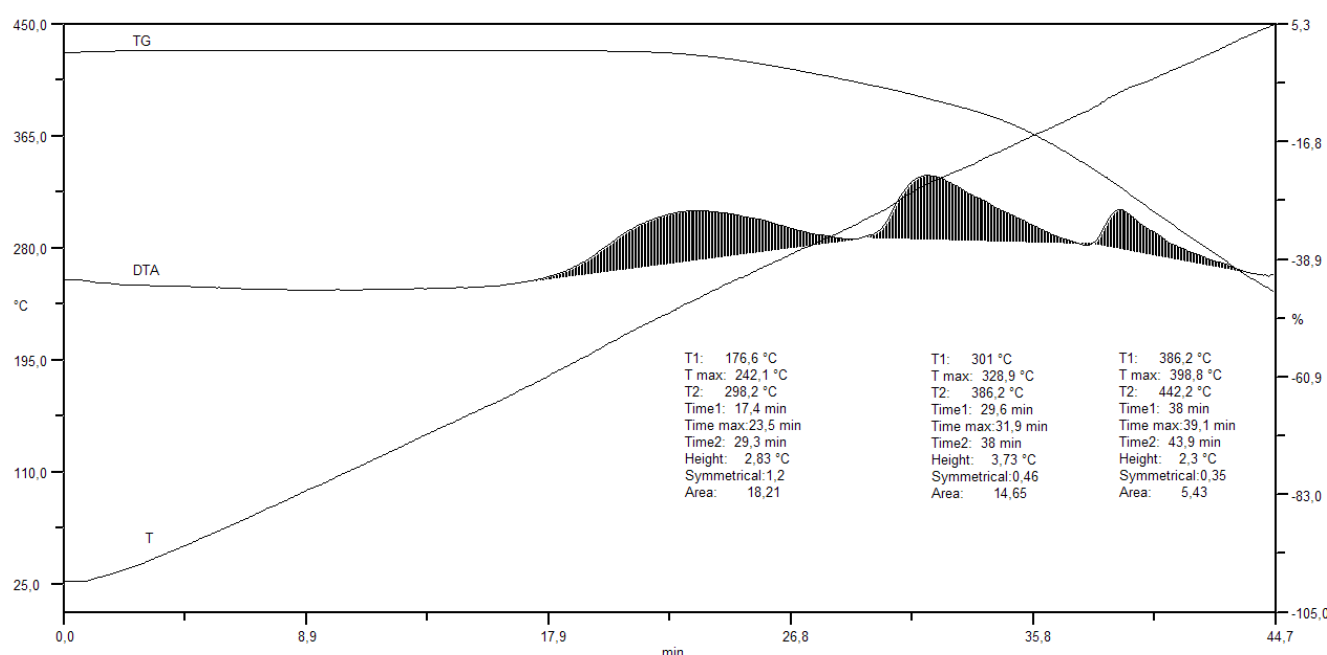


Figure 3. TG and DTA curves of GTR

3. Surface observations

GTR samples were observed under the microscope. Digital photography of the surface under the microscope is shown in Fig. 4. Surface of particles proved that GTR is a classical ambient ground rubber product. Visual inspection under the microscope showed sponge surface which indicates a high specific surface area.

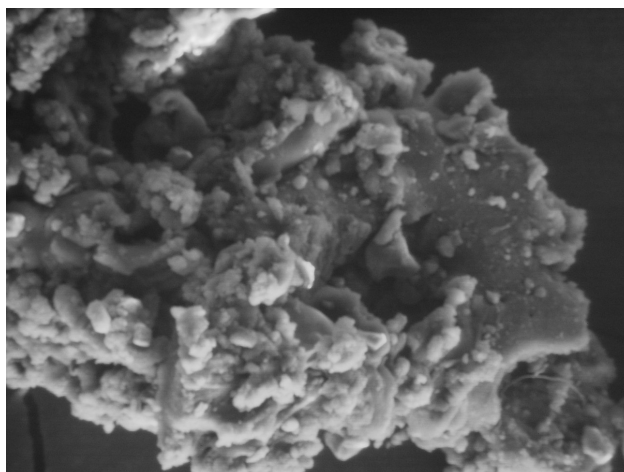


Figure 4. *Sponge surface of a rubber particle*

4. Measurements of the bulk density of asphalt mixtures with GTR

The reference sample was prepared using the mixture for road surface 11-II, CA 70/100. The mixture consists of the following components:

- aggregate fractions 0-2, 2-4, 4-8 and 8-11 mm from the quarry Maglovec (andesite)
- rock flour (very finely ground limestone) fraction 0 -1 mm
- asphalt binder CA 70/100

The studied asphalt mixtures contained 1, 1.5, 2, 3, 4 and 5% of GTR, percentage was calculated with respect to the weight of the aggregate. The labeling and composition of mixtures used in laboratory tests are listed in Tab. 1. A series of four samples with a particular GTR content was prepared and tested.

Tab.1. *Samples labeling*

Mixture label	Composition
A	Reference sample, asphalt mixture AC _o 11-II
B1	AC _o 11-II with GTR 1 %/w aggregate
B1,5	AC _o 11-II with GTR 1,5 %/w aggregate
B2	AC _o 11-II with GTR 2 %/w aggregate
B3	AC _o 11-II with GTR 3 %/w aggregate
B4	AC _o 11-II with GTR 4 %/w aggregate
B5	AC _o 11-II with GTR 5 %/w aggregate

Results and discussion

The results of sieve analysis show that GTR can be used as replacement for a part of natural aggregate in HMA. Thermogravimetric analysis determined the limit temperature for incorporation of GTR into HMA using dry method, which was approx. 177°C. Surface observation of GTR revealed that rubber particles have a high specific surface area which means a higher consumption of the binder when used in asphalt mixtures. The values of measured average maximum bulk density for a reference sample and for the 4 samples of each series of asphalt mixtures containing GTR are plotted in Fig. 5.

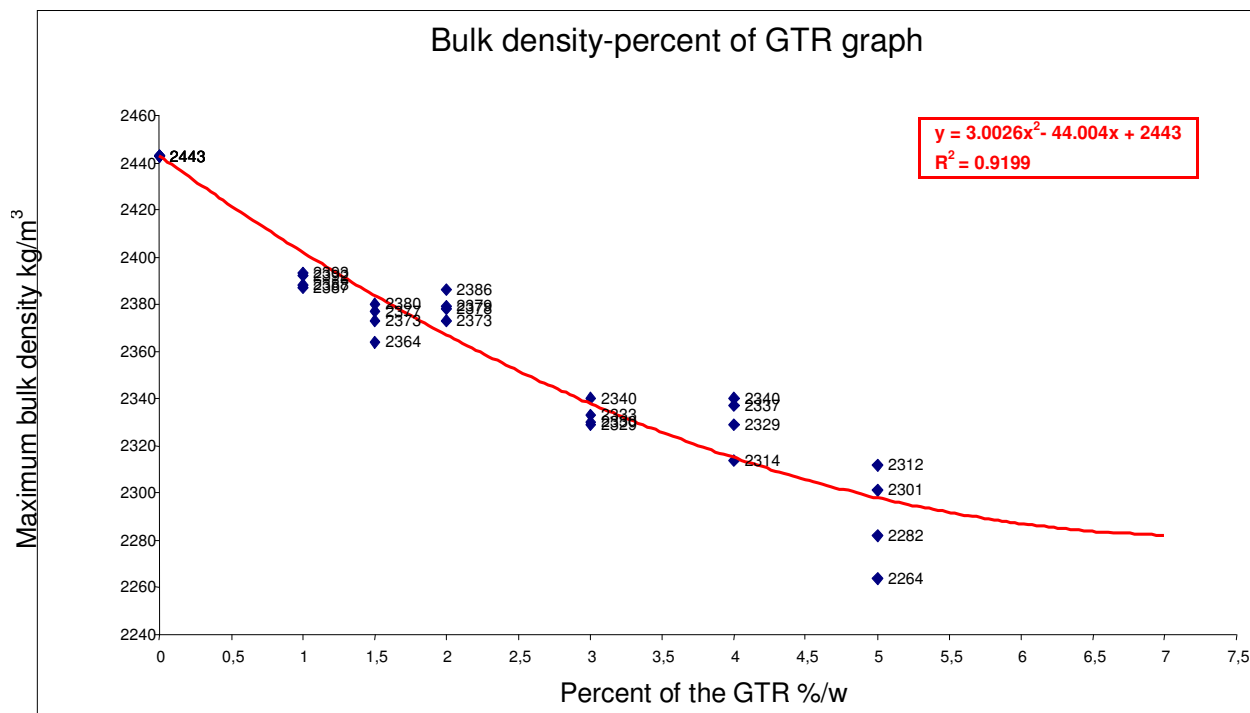


Figure 5. Maximum bulk density

As can be seen in Fig. 5 the maximum bulk density decreases with the increasing amount of GTR in the asphalt mix. The most relevant decrease can be seen between the samples containing 2 and 3 percents of GTR. GTR component influences not only bulk density but also gap gradation of HMA. Average gap gradations are shown in Fig. 6.

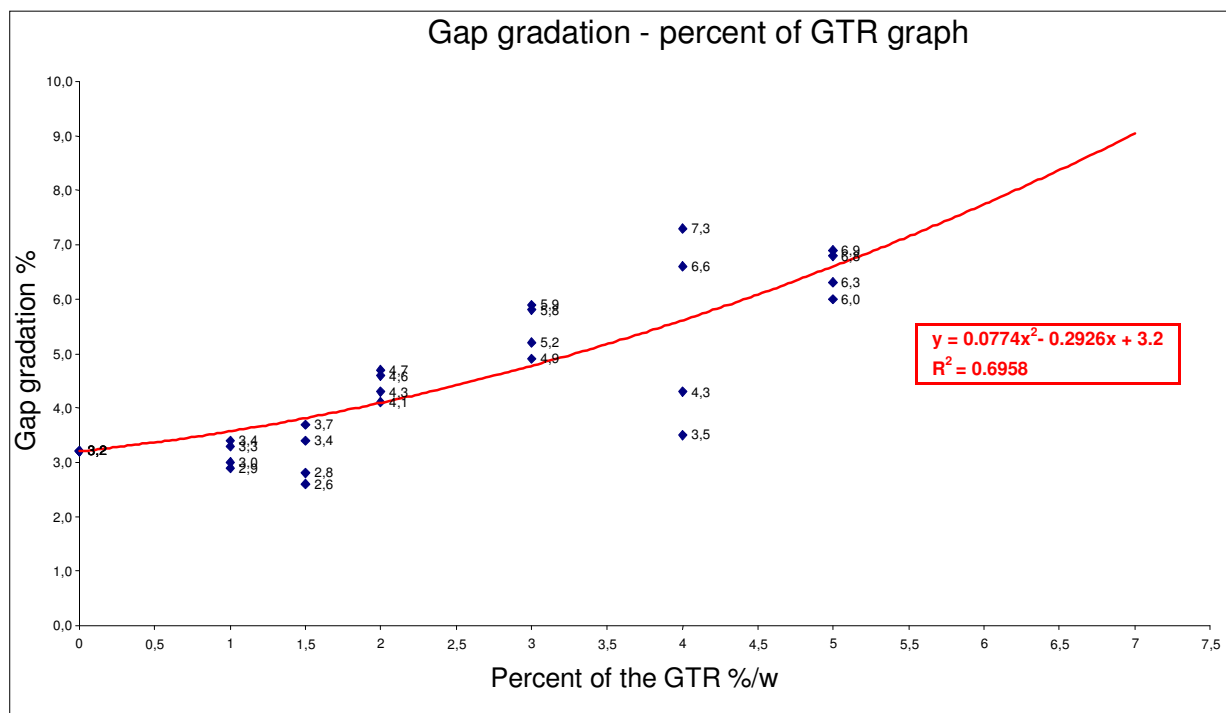


Figure 6. Gap gradation

In general, the value of gap gradation increases proportionally with the amount of added GTR. Mixtures with 1 and 1.5% of GTR have the gap gradation as a reference sample, but in mixtures with higher GTR content the increased value of gaps is observed. This phenomenon can be eliminated for example by adding more binder, which in turn is more costly.

Another measured characteristic, assessed by the methods reported in relevant technical standards, is the percentage of voids filled with bitumen – VFB.

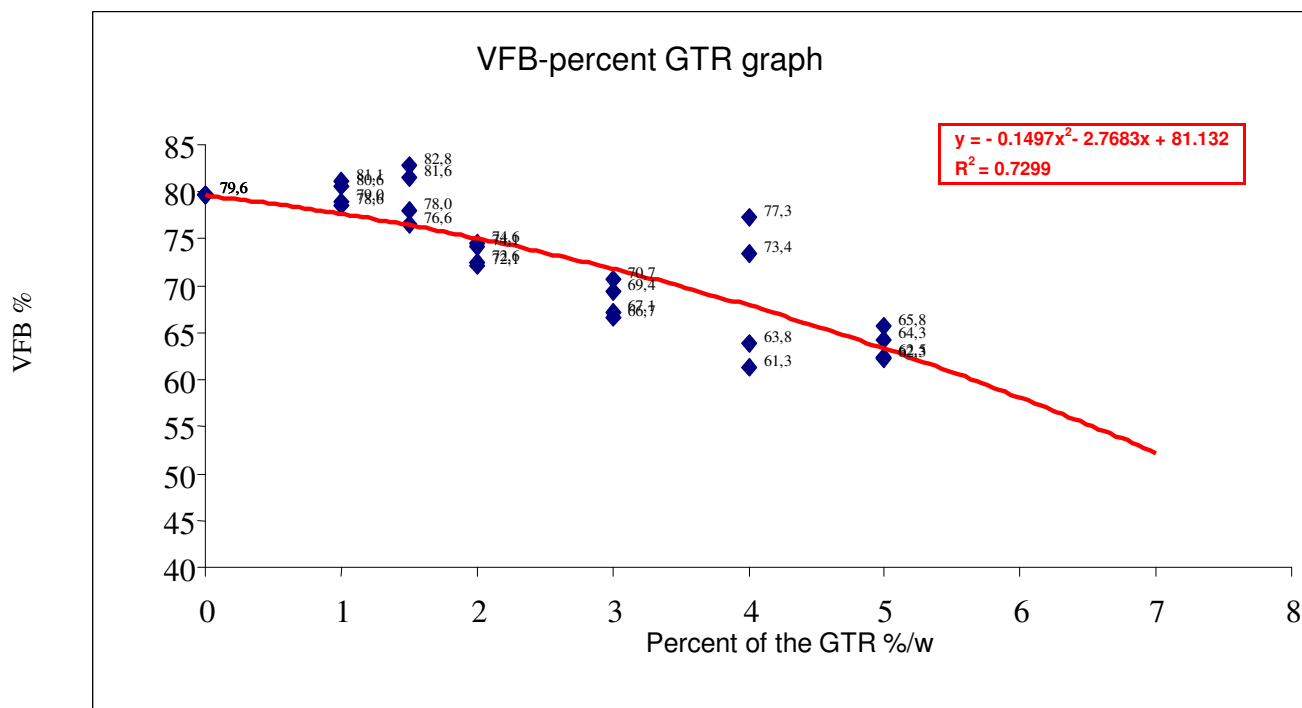


Figure 7. VFB versus GTR percentage

This parameter is obtained by calculating the volume characteristics of the mixture. The values of VFB for four series of laboratory tests are plotted in Fig. 7 together with the trend line which shows the tendency of the impact of GTR content on VFB values.

As can be seen in Fig. 7 the percentage of voids filled with bitumen decreases with increasing percentage of GTR in the HMA.

Conclusions

Grading curves show minimal differences in gradation for samples with/without additional grinding. GTR supplied by V.O.D.S. Ltd. is suitable without further processing for incorporation into asphalt mixtures. GTR can be used as replacement of fine aggregate fractions 0-2. The aggregate is heated before adding to the modern asphalt mixing plant. In the TG/DTA test the limit temperature was determined to prevent the destruction of the rubber components in the aggregates before adding them to the asphalt mixing plant. Surface observations revealed the possible reasons for failures of dry asphalt mixtures. Added GTR consumes more asphalt binder and as a result increasing values of gap gradation of asphalt mix are observed. The research has to be focused on the relationship between the composition of asphalt mixtures and their properties. The use of GTR with particles of lower surface area has not been studied yet (cryogenic ground tire rubber). The use of GTR from reclaimed tires in asphalt mixtures produced by dry method requires a long-term testing and monitoring their properties. Different types of asphalt mixtures differ in their behavior and therefore we cannot expect that it is possible to find one universal method for incorporating GTR into asphalt mixtures. Due to this the research is focused on the determination of the parameters of particular asphalt mixture and the optimization of procedure for GTR incorporation and examination of rubber modified asphalt mixture.

Acknowledgements

This research has been carried out within the project NFP 26220220051 Development of progressive technologies for utilization of selected waste materials in road construction engineering, supported by the European Union Structural Funds.

References

1. Maridass B., Gupta B. R.: Recycling of Waste tire rubber Powder; KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe 56. Jahrgang, 5 (2003).
2. Roberts F. L., Kandhal P. S., Brown E. R., Dunning R. L.: Investigation and evaluation of ground tire rubber in hot mix asphalt. NCAT Report No.89-3O.
3. Heitzman M.: Crumb rubber additive (CRA) for asphalt products. Southeast Recycled Products Procurement Conference, 2002.
4. Bohuslav T. R.: Pavement Design Guide, Manual Notice: 2008-1
5. STN EN 12697-35+A1: Asfaltové zmesi. Skúšobné metódy pre asfaltové zmesi spracúvané za horúca. Časť 35: Laboratórna výroba asfaltových zmesí
6. STN EN 12697-30+A1: Asfaltové zmesi. Skúšobné metódy pre asfaltové zmesi spracúvané za horúca. Časť 30: Zhotovenie skúšobných vzoriek rázovým zhutňovačom
7. STN EN 12697-5+A1: Asfaltové zmesi. Skúšobné metódy pre asfaltové zmesi spracúvané za horúca. Časť 5: Stanovenie maximálnej objemovej hmotnosti
8. Loveček Z., Polakovič L.: Katalógové listy asfaltových zmesí 2008 (Slovensko)
9. Mackenzie, R. C.: Differential Thermal Analysis, Academic Press, London and New York, 1970
10. Knappe S., Urso C.: Thermochimica Acta 227, 35-42 (1993)
11. Scuracchio C. H., Waki D. A., da Silva, M. L.: Thermal analysis of ground tire rubber devulcanized by microwaves. Journal of thermal analysis and calorimetry, Vol 87; number 3, pages 893-897, 2007.

Využitie gumového granulátu ako náhrady prírodného kameniva v asfaltových vrstvách vozoviek

Mariya Holubka^a, Marián Hudák^a, Brigita Salaiová^a

^aÚstav inžinierskeho staviteľstva, Stavebná fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice,
e-mail: mariya.holubka@tuke.sk, hudakm@iske.sk, brigita.salaiova@tuke.sk

Sumár

Využitie recyklovaných pneumatík v konštrukcii vozoviek sa v súčasnosti javí ako významný príspevok k zníženiu environmentálneho zaťaženia. V príspevku bude diskutovaná problematika využitia granulátu vyrobeného z opotrebovaných pneumatík ako náhrady prírodného kameniva v asfaltových zmesiach. Na základe výsledkov laboratórnych meraní, ich analýzy a následnej syntézy budú definované podmienky jeho použitia do konštrukčných vrstiev vozoviek.

Kľúčové slova: granulát, asfaltová zmes, kamenivo, vozovka.

R-materiál ako zložka koľajového lôžka

Ján Mandula^a, Peter Orolin^a

^aStavebná fakulta, TU v Košiciach, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice,
e-mail: jan.mandula@tuke.sk, peter.orolin@tuke

Súhrn

V článku je pozornosť venovaná použitiu asfaltových zmesí v koľajovom lôžku. Celosvetové skúsenosti totiž ukazujú, že použitie asfaltu môže ponúknuť dobrú alternatívu v modernom železničnom staviteľstve. U asfaltových zmesí bolo preukázané, že poskytujú dobré technické parametre pre niekoľko prvkov tradičných železničných stavieb. Z ekologického hľadiska je veľmi zaujímavé tieto asfaltové zmesi vyrábať z recyklovaných materiálov teda R-materiálov.

Kľúčová slova: koľajové lôžko, asfaltová zmes, R-materiál, pevnosť v ťahu

Úvod

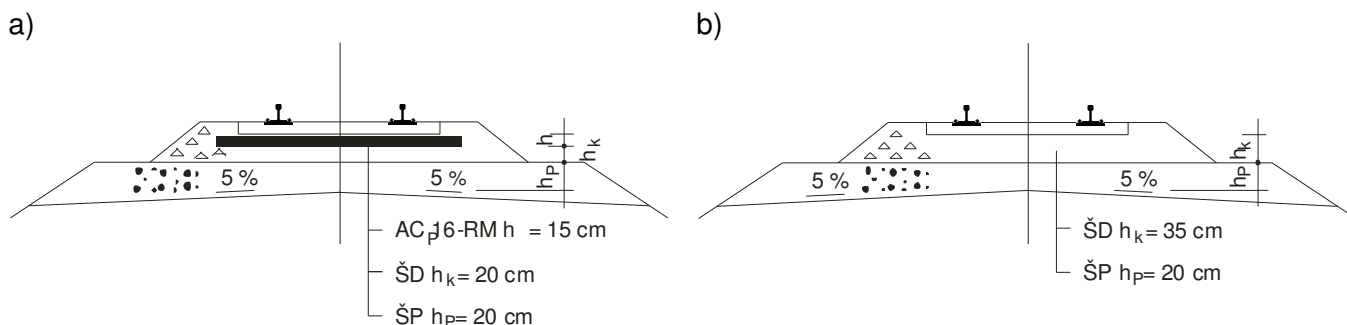
Zakomponovanie asfaltovej zmesi do koľaje je na Slovensku málo používané. Výnimkou sú železničné priecestia a električkové trate, kde je ale asfaltová zmes použitá ako výplň medzi koľajnicami. Vo svete sú ale systémy výstavby železníc, ktoré používajú asfaltové zmesi priamo v konštrukcii podvalového podložja. Sú to systémy ako GETRAC, SATO, ATD¹ a iné.

Podobne sa používa asfaltová zmes v konštrukcii podvalového podložja aj na Slovensku. A to takým spôsobom, že koľajové lôžko je uložené na vrstve z hutnenej asfaltovej zmesi, ktorá je ale uložená na únosnom skalnom podklade. V TNZ 73 6312 2 je táto konštrukcia označená ako typ 5.

V tomto článku sa však budeme zaoberať použitím asfaltovej zmesi s R-materiálom v konštrukčnej vrstve priamo pod podvalom (obr. 1a), to znamená, že sa prikláňame k zahraničným systémom a porovnáme deformačnú odolnosť takejto konštrukcie s klasickou konštrukciou podvalového podložja typu 2 (obr. 1b).

R-materiál vzniká frézovaním vrstvy krytu asfaltovej vozovky a následným predrvením odfrézovaného materiálu. Čiara kusovej zrnitosti R-materiálu a čiara zrnitosti kameniva nachádzajúceho sa v R-materiáli, ktoré sa získa po extrakcii, sú zobrazené na obr. 2.

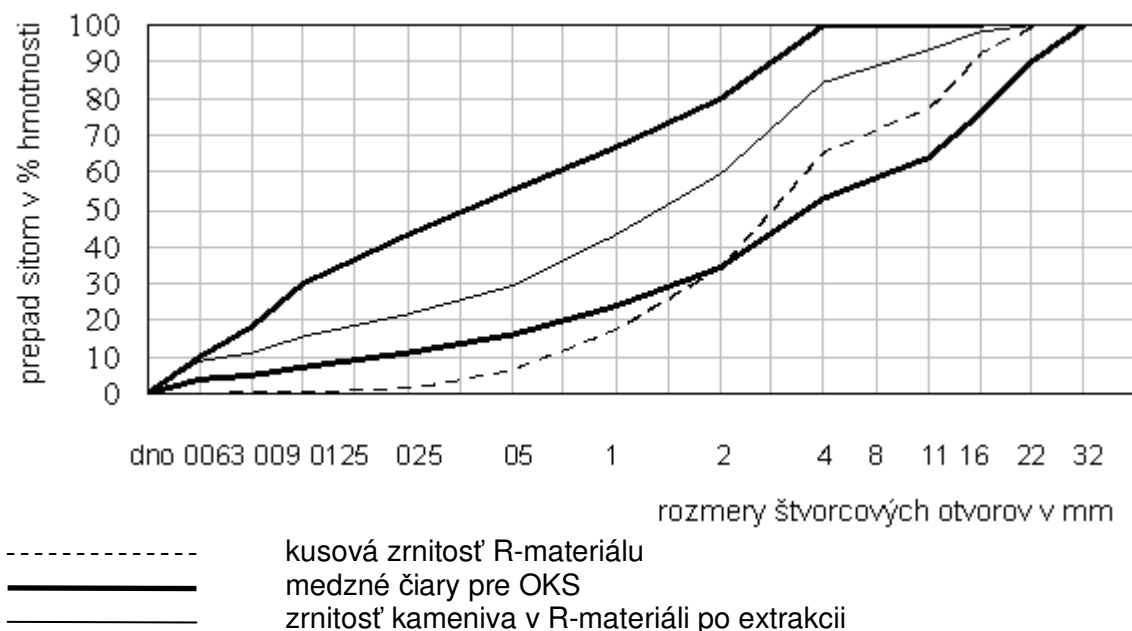
Za asfaltovú zmes budeme uvažovať zmes R-materiálu, kameniva, cementu asfaltovej emulzie. Takáto zmes bola predmetom laboratórneho overenia³ a zistilo sa, že spĺňa vlastnosti požadované normou STN EN 13108-1, podľa ktorej sa jedná o zmes ACp 16 - asfaltový betón s najhrubším zrnom 16 mm, kvalitatívneho označenia RM (s R-materiálom).



Obrázok 1. Porovnávané konštrukcie podvalového podložja

Asfaltová zmes navrhnutá do aktívnej zóny koľajového lôžka je zložená z 80% R-materiálu a 20% nového kameniva. Zmes bola vyrábaná za studena. Spojivom bola asfaltová emulzia a cement.

Percentuálne podiely prírodného kameniva pridávaného k R-materiálu boli stanovené tak, aby výsledná čiara zrnitosti ležala v obore zrnitosti OKS určenom v STN 73 6121 – obr. 2.



Obrázok 2. Čiara zrnitosti R-materiálu³

Experimentálna časť

Aby sme dokázali vhodnosť nami zvolenej konštrukcie podložia (tab. 1a), musíme ju porovnať s konštrukciou, ktorá je používaná v železničnom stavitelstve (tab. 1b). Porovnanie bude z hľadiska deformačnej odolnosti konštrukcie podvalového podložia.

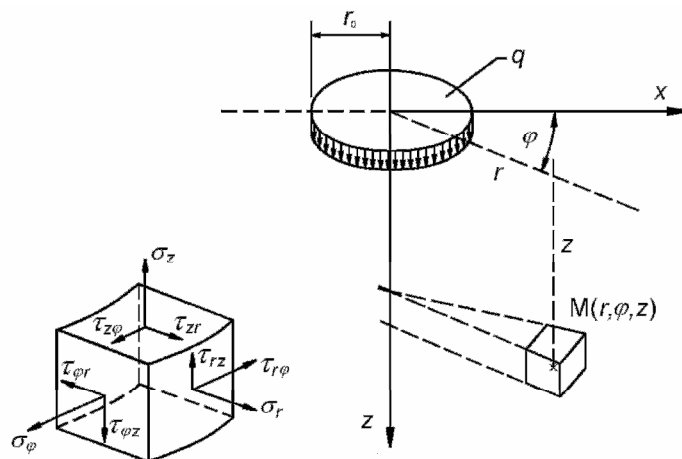
Tabuľka 1. Návrhové hodnoty konštrukčných vrstiev porovnávaných konštrukcií

a) konštrukcia s asfaltovou vrstvou - obr. 1a								b) klasická konštrukcia - obr. 1b			
vrstva	E (MPa)			μ			h (m)	vrstva	E(MPa)	μ	h (m)
	0 °C	11 °C	27 °C	0 °C	11 °C	27 °C					
ACp 16-RM	4500	3050	1250	0,21	0,33	0,44	0,15	ŠD	350	0,30	0,35
ŠD	350			0,30			0,20	ŠP	120	0,35	0,20
Šp	120			0,35			0,20	podložie	20	0,35	∞
podložie	20			0,35			∞				

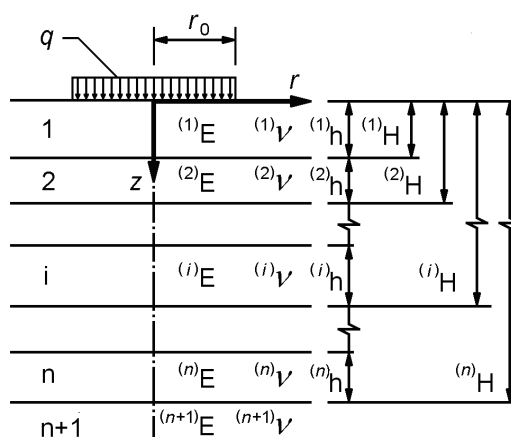
Numerické modelovanie konštrukcie podvalového podložia

Riešenie napätosti a stavu deformácie konštrukcie podvalového podložia je úloha trojrozmerná matematicky aj geometricky. Pri riešení stavu napätosti a deformácie za predpokladu kruhovej zaťažovacej oblasti je konštrukcia podvalového podložia namáhaná rotačne symetrickým zaťažením. Pri rotačne symetrickom stave sú zložky vektora posunutí a tenzorov napätí aj deformácie funkciami len dvoch súradníc a to r a z ; nezávisia teda na φ (obr. 3).

Konštrukciu podvalového podložia považujeme za pružné teleso, ktoré pozostáva z homogénnych n vrstiev konštantnej hrúbky $^{(i)}h$, ktoré ležia na $n+1$. vrstve homogénneho polpriestoru. Jednotlivé homogénne vrstvy sú tvorené z pružných a izotropných materiálov charakterizovaných $^{(i)}E$ a $^{(i)}\nu$ ^{4,5,6}. Geometrické a fyzikálne charakteristiky sústavy sú zrejmé z obr. 4. Povrch vrstevnatého podvalového podložia je zaťažený normálovým zaťažením q , rovnomerne rozloženým po ploche kruhu s polomerom r_0 .



Obrázok 3. Súradnicový systém



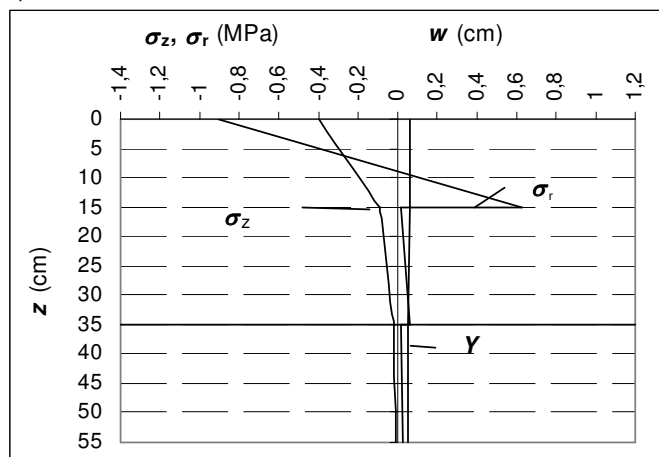
Obrázok 4. Schéma vrstvnatej konštrukcie podvalového podložia

Výsledky numerického modelovania konštrukcie podvalového podložia

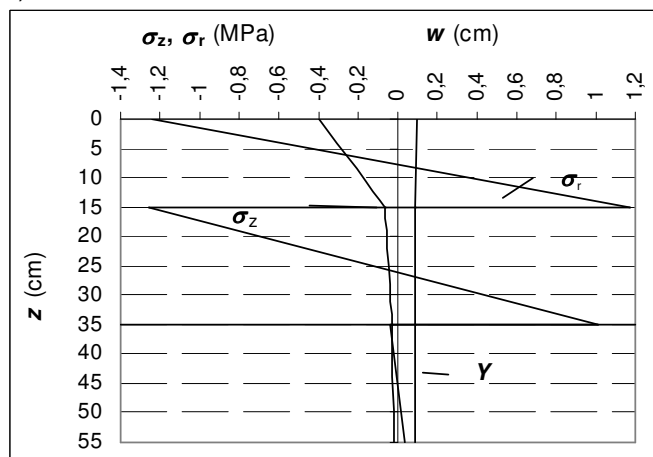
Pri výpočte napätí a premiestnení v konštrukcii podvalového podložia bol použitý program LAYRAIL. Spojité zaťaženie bolo modelované o intenzite 0,4 MPa na kruhovej ploche s priemerom 15 cm. Výpočet napätí a premiestnení v konštrukcii podvalového podložia s konštrukčnou asfaltovou vrstvou bolo potrebné vykonať z dôvodu meniacich sa vlastností tejto vrstvy v priebehu roka pre podmienky zimné, jarné-jesenné a letné. Teplotné stavy sú charakterizované ekvivalentnými teplotami vrstvy z asfaltovej zmesi: 0 °C, + 11 °C a + 27 °C. Priebehy napätí a premiestnení sú uvedené na obr. 5 pre prípad spolupôsobenia vrstiev a na obr. 6, ak styky vrstiev neprenášajú šmyk.

Výstupy prezentovaných veličín na klasickej konštrukcii podvalového podložia sú uvedené na obr. 7 pre prípad spolupôsobenia vrstiev a na obr. 8, ak styky vrstiev neprenášajú šmyk.

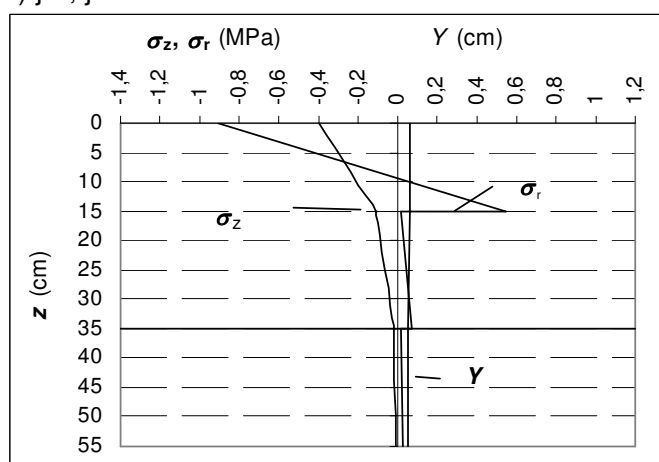
a) zima



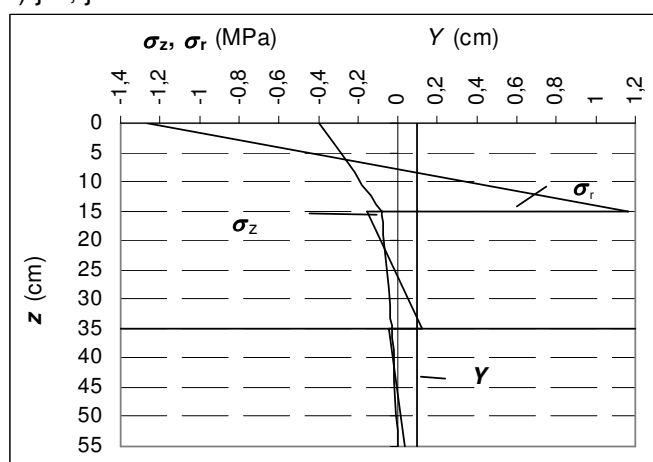
a) zima



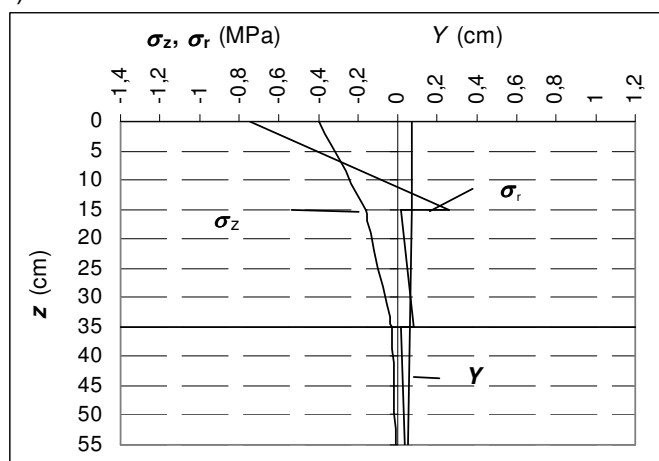
b) jar, jeseň



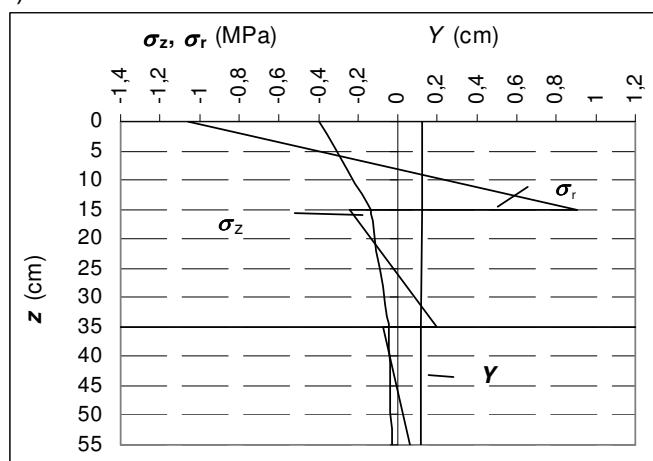
b) jar, jeseň



c) leto

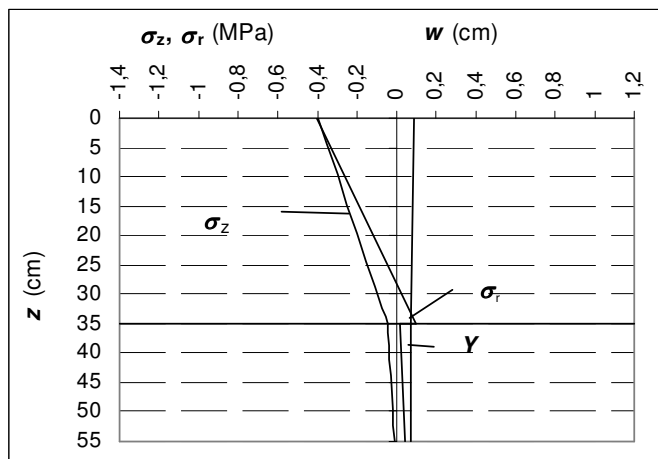


c) leto

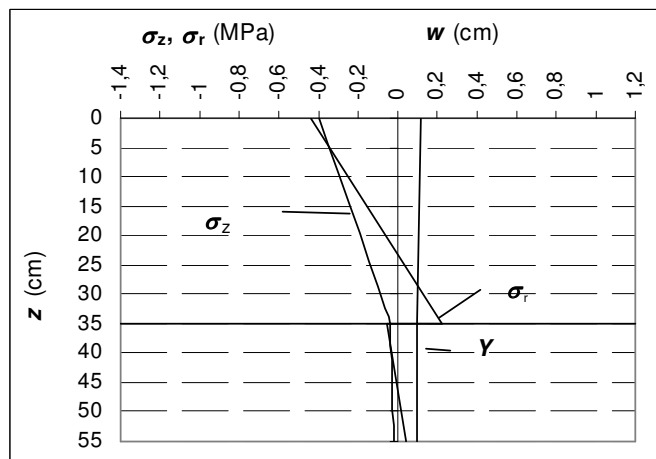


Obrázok 5. Konštrukcia s asfaltovou vrstvou - dokonalý kontakt vrstiev

Obrázok 6. Konštrukcia s asfaltovou vrstvou - voľné prekrížavanie vrstiev



Obrázok 7. **Klasická konštrukcia**
- dokonalý kontakt vrstiev



Obrázok 8. **Klasická konštrukcia**
- voľné prekízávanie vrstiev

Výsledky a diskusia

V návrhoch porovnávaných konštrukcií podvalového podložia bola deformačná odolnosť (únosnosť) zemnej pláne volená tak, aby vyhovela. Nie je teda potrebné ju posudzovať. Z posúdenia konštrukcií na úrovni železničnej pláne podľa ekvivalentného modulu² konštatujeme, že deformačná odolnosť týchto konštrukcií je rovnaká. Rozdiely je možné očakávať na úrovni ložnej plochy podvalu, kde ale používaná metódika ekvivalentnej vrstvy nedefinuje prípustnú hodnotu, čo neumožňuje skúmané konštrukcie posúdiť.

Fakt, že máme v jednej z porovnávaných konštrukcií vrstvu z asfaltovej zmesi znamená, že túto vrstvu musíme posúdiť aj z hľadiska odolnosti v ťahu za ohybu⁵. Pevnosť stmelенých materiálov v netuhej konštrukcii podvalového podložia sa posudzuje s uvažovaním ich únavy. Redukovaná pevnosť materiálu v ťahu pri ohybe sa porovnáva s radiálnym napätím na spodku vrstvy.

V prípade, kedy je dopravné zaťaženie vyjadrené počtom opakovaní zaťaženia pomerne malé, treba pevnosť stmelенých materiálov posúdiť porovnaním napätí v ťahu za ohybu vyvolaných jednorázovým zaťažením $2P = 225 \text{ kN}$ v nepriaznivých podmienkach v lete, charakterizovaných teplotou asfaltových zmesí $+27^\circ\text{C}$. Návrh konštrukcie vyhoví, keď bude splnená podmienka:

$$S_V \geq \frac{\sigma_{r,i,j}}{R_{i,j}}$$

0,95 > 0,76 vyhovuje, ak styky vrstiev neprenášajú šmyk

0,95 > 0,22 vyhovuje pre dokonalý kontakt vrstiev

(1)

kde,

$\sigma_{r,i,j}$ je najväčšie radiálne napätie materiálu i-tej vrstvy v ťahu za ohybu od zaťaženia nápravou s hmotnosťou 22,5 tony (MPa),

$R_{i,j}$ - výpočtová pevnosť materiálu vrstvy i v ťahu za ohybu pre letné podmienky ($R_{i,j} = 1,2 \text{ MPa}$),

S_V - súčiniteľ využitia, ktorého hodnota pre všetky stmelенé materiály sa uvažuje pri netuhej konštrukcii podvalového podložia 0,95.

Na základe výsledkov konštatujeme, že obe konštrukcie podvalového podložia vyhovujú z hľadiska deformačnej odolnosti. Asfaltová vrstva v jednej z porovnávaných konštrukcií taktiež vyhovuje z hľadiska pevnosti a odolnosti voči únave.

Záver

Z analýzy napätí vyplýva, že pod zaťažením a pri voľnom prekĺzavaní vrstiev nastáva v koľajovom lôžku lokálny ohyb. Tento sa prejavuje pomerne vysokým nárastom radiálnych ťahových napätí na spodnom povrchu tejto vrstvy. Taktiež prieťahy tohto typu konštrukcie podvalového podložia (posun w v smere osi z) významne narastá.

Ukazuje sa, že predložená metóda výpočtu napätí a premiestnení vo vrstevnatej konštrukcii podvalového podložia by mohla byť vhodnou náhradou doteraz použíwanej metódy ekvivalentnej vrstvy s efektívnejším využívaním materiálových vlastností konštrukčných vrstiev podvalového podložia. Umožňuje zohľadniť mieru spolupôsobenia jednotlivých vrstiev, čo, ako sa ukazuje, môže mať zásadný význam na ich ohybové namáhanie a veľkosť deformácie. Pred jej zavedením však bude potrebné definovať kritériá posúdenia únosnosti konštrukcie podvalového podložia.

V tomto článku sme poukázali na to, že aj recyklovaný materiál sa dá použiť v železničnom staviteľstve. Odhliadnuc od ekologických výhod takýchto konštrukcií je dôležité poukázať na zvýšenú únosnosť podvalového podložia spôsobenú práve zakomponovaním asfaltovej vrstvy. Medzi ďalšie výhody patrí tlmenie vibrácií spôsobených vlakovou dopravou. Obrovskou výhodou asfaltových vrstiev je ich nízka tepelná vodivosť, ktorá je približne iba polovičná oproti štrkopiesku a štrkodrive.

Je preto dôležité skúmať tieto materiály a snažiť sa v čo najväčšej miere ich využívať a to nielen v železničnom ale aj v iných odvetviach staviteľstva.

Pod'akovanie

Výskum bol realizovaný v rámci projektu NFP 26220220051 Vývoj progresívnych technológií zužitkovania vybraných odpadov v cestnom staviteľstve podporovaného zo štrukturálnych fondov Európskej únie.

Literatúra

1. European Asphalt Pavement Association: Asphalt in Railway Tracks. Netherlands, 2003
2. TNŽ 73 6312 Navrhovanie konštrukčných vrstiev podvalového podložia. 2005
3. Grochal, M., Sledovanie vlastností zmesí s R-materiálom pre cestné vozovky, 2007
4. Mandula, J.: Modelovanie geosyntetickej vrstvy v konštrukcii podvalového podložia, In: Zb. z 2. seminára s medzinárodnou účasťou: Geosyntetika v dopravnom staviteľstve, Žilina, 2003, ISBN 80-8070-033-8
5. Mandula, J., Salaová, B.: Metodika výpočtu asfaltových vrstiev v konštrukcii podvalového podložia, SvF TUKE, 2003
6. Novotný, B, Hanuška, A.: Teória vrstevnatého polpriestoru. VEDA Bratislava, 1983
7. TS 0502 Navrhovanie netuhých a polotuhých vozoviek. SSC Bratislava, 2002

R - material as a component of railway trackbed

Ján Mandula, Peter Orolín

Faculty of civil engineering, Technical University of Kosice, Vysokoškolská 4, 04200 Košice

Summary

Asphalt mixtures have been shown to provide good technical alternatives for several elements of traditional railway construction. Worldwide experience has shown that use of asphalt can offer a good alternative in modern railway construction. From an ecological aspect it is very important the asphalt mixture produce from recycled materials, therefore, R-materials.

Keywords: *R-material, tension resistance, trackbed*

Heavy media hydrocyclone in waste utilisation

Maciej Tora^a, Piotr Pasiowiec^b, Marian Kurzac^c

^aVysoka Skola Banska TU, Ostrava, e-mail: maciej@tora.cc

^bProgresseco, e-mail: ppasiowiec@progreseco.pl

^cReaflot sp. Zo.o. Zabrze, Polska, e-mail: marian.kurzac@hot.pl

Abstract

In this paper authors presents possibilities of Heavy Media Hydrocyclone (Krebs Hydrocyclone) utilization in waste treatment. Some examples are presented: industrial and municipal wastewater treatment, pulp and paper industry, power plants, metal slurry pumps, hydrocyclone technology to separate glaze components for reuse in an industrial process, example of use of hydrocyclone to treat mechanical shrimp peeler effluent and plastic sorting challenges for hydrocyclones

Key words: waste utilisation, heavy media hydrocyclone, Heavy Media Hydrocyclone; Krebs Hydrocyclone, glaze waste, recycling.

Introduction

Hydrocyclone History

The idea of using centrifugal acceleration for separation purposes was first applied to the problem of removing dust from air streams. In 1885, patents were granted for such a device in the United States and Germany to the Knickerbocker Company, USA. Bretney patented the application of the air cyclone to liquid streams in 1891. The first use of a hydrocyclone was recorded in an American phosphate company in 1914, but the hydrocyclone did not see widespread industrial application until decades later. In 1939, M.G. Driessen described an application of the hydrocyclone in the dewatering of a water/sand slurry in a coal industry.

In the 1940s, the hydrocyclone began to use as a density separation device in coal and pulp/paper industries. The device worked well in both of these applications, primarily because of the large difference in density of the two materials that were being separated. In the coal industry, there was desired to separate rock (s.g. ≈ 2.7) from coal (s.g. ≈ 1.3) there, and in the pulp and paper industry the hydrocyclone was used to separate sand (s.g. $\approx 2.2-2.6$) from paper pulp (s.g. ≈ 1.1). In these applications, it was easy for the hydrocyclone to perform well as a density separation device. Because of success in these fields, the use of hydrocyclones quickly grew. The 350+ articles that were published in the years of 1949 and 1957 evidence the high level of interest in hydrocyclone separation. The basic design of the hydrocyclone has not significantly changed since the early acceptance of the hydrocyclone as a standard industrial process.

Heavy Media Hydrocyclones

Hydrocyclone represents the hydraulic separation system. Cyclone is conducting the sharp separation for the range of 5~500 micron granularity, in addition getting the wide applications to various kinds of industries.

The advantages of hydrocyclone are:

- Simple Operation,
- Simple Maintenance,
- Simple Construction.

Heavy media hydrocyclones look like classifying hydrocyclones but they are instead used to clean minerals. A gravimetric separation takes place due to the buoyancy effect of the media forcing the lighter

mineral solids to the center of the hydrocyclone where they are transported upward and through the vortex finder. The dense mineral matter spirals toward the apex and exits through the orifice.

- The heavy media hydrocyclone used in the mineral industry is an extremely efficient cleaning device using finely ground (-0,05 mm) magnetite and water as the "media".
- The media density primarily determines separating gravity. A relatively wide range of coal sizes can be cleaned in a wide range of hydrocyclone sizes.
- Ceramic lining is critical since high ash "refuse" is very abrasive.
- Pressure should be kept low to mitigate classification of magnetite particles.
- Heavy Media Cyclones are usually operated in a near-horizontal orientation allowing for large apex sizes to be used for refuse removal.
- The only disadvantages, when compared to water-only hydrocyclones, are the associated capital and operating costs of a media recovery circuit (drain and rinse screens, magnetic separators, etc.)

Krebs Engineers is the world's leader in hydrocyclone separation solutions. Serving the process industries since 1952, Krebs Engineers is recognized around the world for its knowledge and expertise in the use of hydrocyclones for the recovery and classification of solids, removal of oil from water and severe-duty slurry pumping. Krebs Engineers works with an unrelenting focus on customer satisfaction and technical excellence. The result is a reputation for innovative engineering, quality products and unmatched service.

Krebs Engineering has long been involved in separation technology through the engineering and sales of their hydrocyclones. With the increased interest in preserving natural resources, these units have become popular in the process industries. The following will provide some insight into applications that Krebs has been involved with over the years. We're quite sure that you will be able to find use for these units in one or more areas around your plant for solids separation or liquid—liquid separation. Here are some real life applications in their respective fields:



Figure 1. Krebs' Hydrocyclones for recycling and reuse of water, wastewater and particle separation from liquids

Industrial/municipal wastewater treatment

Krebs' hydrocyclones are a valuable tool in both municipal and industrial waste treatment facilities for several reasons. The primary functions for use of a hydrocyclone in wastewater treatment are to increase efficiency by cutting down on wear of more expensive downstream equipment, to remove oversized particles to cut down on plugging issues, to remove solids from process streams to minimize scaling, to remove abrasive materials to reduce costly equipment maintenance, to increase capacity on downstream equipment, and to concentrate slurries to increase a plant's efficiency in solids separation. Listed in the following are other more specific uses for this technology: To remove sand loading to cut down on pump and valve erosion problems and also to decrease the size and output of settling ponds To clean industrial plant effluent for reuse in plant operations to comply with government regulations on the

amount of solids allowed to be discharged into wastewater facilities. For use in cooling tower applications to remove airborne dust and grit that collects in the cooling tower, as well as solids that accumulate in piping and heat exchangers in steel mills, hydrocyclones can remove mill scale solids from the plant cooling water, virtually eliminating the need to clean solids out of the cooling water pits. The underflow discharge reports to a separate pit where the water overflows and is recycled back to the feed. To provide a simple, economical, yet highly efficient means of continuously removing dirt, grit, and other abrasive solids from injection liquid for mechanical pump seals To both remove particulate in scrubbing systems in order to recycle effluent but also to prevent spray nozzles from clogging In converting salt water to fresh water, hydrocyclones remove sand from seawater or brackish well water ahead of expensive membranes used in the reverse osmosis units Used in printed circuit board production, hydrocyclones recover photoresist, copper particulates and fine pumice from rinse water in glass or metal polishing operations With higher drag forces on the particulates, solids can be removed from fibrous materials such as in the fiberglass industry where glass shot is removed from the process stream before filtration.

Pulp and paper

There are two basic functions of a hydrocyclone in pulp plants: to continuously remove fine sands from paper pulp, typically in multiple stages, or to intermittently clean the larger reject material and discharge it intermittently to minimize fiber loss. In both kraft pulping facilities and recycled fiber mills, contaminants can easily be separated from the usable pulp prior to other screening equipment, greatly increasing the wear life of the screen baskets and other equipment. FOOD In the food industry, many applications have surfaced over the years and we'll touch on the more popular of these applications here. If you have a specific food application that you would like us to examine, please call us as Krebs may very well be the answer. In the food industry, hydrocyclones are widely used to : Remove sand from vegetable wash water Remove grit, tramp metal, and other debris from wine, juices, and purees -- ahead of equipment such as homogenizers, food mills and centrifuges Remove grit from wastewater taking the loading off wastewater treatment facilities Remove starch from wastewater to reduce the BOD demand at waste water treatment facilities Removing sand and shells from cooked seaweed Removing crumbs from cooking oil More specifically, in cheese processing, Krebs has used their hygienic de-sanders in place of other costly, high maintenance equipment to recover cheese fines from whey in dairy process water and also in recovering fat from the processing of both mozzarella and ricotta fines.

Power plants

In using calcium carbonate in wet flue gas desulfurization systems, cyclones can be effective in many process steps. First, a cyclone can be used to classify and redirect oversized particles of calcium carbonate back to the ball mill for further grinding. Second, during the formation of gypsum, cyclones dewater and thicken the slurry prior to sending to a dewatering belt. In applications where chlorides might come into play, hydrocyclones can be manufactured of FRP with replaceable gum rubber liners for abrasion resistance. Hydrocyclone apexes can be manually adjustable gum rubber liners or fixed silicon carbide ceramic inserts. Radial manifold assemblies for the hydrocyclones are fabricated from carbon steel and have spark tested, vulcanized gum rubber and/or chlorobutyl lining. Exposed carbon steel surfaces are epoxy painted for corrosion resistance.

Metal slurry pumps

The primary applications for the Krebs Metal Slurry Pumps are mill discharge, crusher slurry, sand and aggregate or any coarse solids or other severe, abrasive slurries, especially useful in copper, gold, lead-zinc, coal or phosphate plants. The most dramatic savings will be in these applications although savings will also be substantial on fine solids such as iron ore or kaolin. With the advantages of 10-30% lower power consumption than other slurry pumps, long even wear life and less pump downtime, the savings is clear.

Complete systems

Although the hydrocyclone can work well alone, Krebs specializes in complete systems approaches to water and wastewater applications as well as oil and water separation problems. With many configurations such as manifold systems and spider manifolds, we are confident that we can assist you in finding a stand alone unit or entire systems approach to your wastewater issues.

Evaluate the applicability of hydrocyclone technology to separate glaze components for reuse in an industrial process

Hydrocyclones were used to separate particles which have different sedimentation velocities, calculated based on Stokes Law, but could not separate systems with particles that had different sizes and densities but similar sedimentation velocities. The particle size distributions of the separated glaze waste shifted towards the target values of < 5 , $5-20$, and $> 20 \mu\text{m}$, but were broad and overlapped slightly. A more efficient system would be required for the waste to be completely reusable. Selective agglomeration of glaze constituents was proposed to increase efficiency of separation by creating narrower, more distinct particle size distributions. Hypothetical calculations demonstrated that selective agglomeration could be used to significantly increase the sedimentation velocity of particles.

The recycling of fridges produces a mixed plastic product of limited value. In order to maximise its value, the separation of the individual polymers that include high impact polystyrene (HIPS), acrylonitrile butadiene styrene (ABS), polyvinyl chloride (PVC) and polyethylene (PE) must take place. The effectiveness of a hydrocyclone system for the separation of these plastics, using both water and calcium chloride solutions, has been investigated. In addition a qualitative procedure for the determination of the HIPS content of a mixed ABS/HIPS product, by selective dissolution in R-limonene, has been developed. It was found that the effective density of separation depended on the particle size and aspect ratio. As the particle size and aspect ratio decreased, the separation became more efficient and the offset between separation density and hydrocyclone medium density decreased. This suggests that, for efficient density separation, closely sized, fine plastic fractions are required. Using these criteria, it was found that the removal of high density plastic such as PVC was readily achieved using a hydrocyclone. A partial separation of HIPS from ABS was found to be possible, taking advantage of a small density difference, using a hydrocyclone medium density of 1035kg.m^{-3} .

A practical example of use of hydrocyclone to treat mechanical shrimp peeler effluent

Disposal of seafood processing effluents is a major problem of Gulf of Mexico shrimp processors. Most large shrimp processing plants use Laitram Model mechanical peelers capable of peeling up to 500 kg of head-on shrimp per hour. The peelers require an average of 70 dm^3 of water to peel each kg of head-on shrimp. Shrimp processing plants are located thorough the Gulf of Mexico region.

Water containing dissolved and suspended fragments of shrimp meat, shrimp shell and shrimp protein was collected in the stainless steel tank following its separation from the primary product (peeled shrimp tail meat). The recovery system was installed in-line following the peeled shrimp/peeler effluent separation step. Peeler effluent was piped from the collection tank to the recovery system with 3-inch diameter PVC pipe, and peeler effluent flow controlled by 3-inch gate valve. The 3-inch PVC pipe was connected to the inlet of a food pump. The outlet of the pump was connected to the inlet of the first hydrocyclone with 2-inch PVC pipe. The first hydrocyclone was a 6-inch Dorr-Oliver Model 6-NZ-C Dorrclone Hydrocyclone, fitted with 1-inch vortex finder and 3/8-inch apex valve. The overflow from the 6-inch hydrocyclone was connected to the inlet of the second hydrocyclone with 1 1/2 - inch PVC pipe. The second hydrocyclone was a 3-inch Dorr-Oliver Model 3-NZ-C Dorrclone Hydrocyclone, fitted with a 5/8-inch vortex finder and a 1/4 -inch apex valve. The overflow from the 3-inch hydrocyclone was piped to a floor drain with 1-inch PVC pipe.

Hydrochloric acid was injected into the system to assist with coagulation of dissolved and suspended solids. Analysis of system input and output flows is conducted to calculate material balances. A third 1 1/2-inch hydrocyclone is installed for the better plant configuration. Shrimp peeler effluent treatment efficiency will be increased, yielding more complete dewatering of solids and final effluent clarification.

Plastic Sorting Challenges for Hydrocyclones

Much of the conventional wisdom developed from the use of hydrocyclones in other industries can be applied to plastic separation. There are two additional complications, however, in the sorting of plastics:

- 1) the tendency for recycled plastic particles from granulated parts to have a plate-like shape, and
- 2) the density difference between dissimilar plastics is often very small (usually much closer than the examples mentioned earlier).

Particles are actually sorted in a cyclone based on settling velocity in a turbulent fluid. When approximately spherical particles of like-density are sorted (classified) in water, as in mineral beneficiation, the coarse particles settle more rapidly and are concentrated in the underflow.

Fine particles are also slightly concentrated in the underflow but the cyclone is configured to have a very small apex so very little of the water and fines exit through the apex. Since nearly all of the water is designed to exit through the overflow, most of the fines report here. The coarse particles, which are significantly concentrated in the underflow, are thus sorted from the fines and the majority of the water.

In the case of plastics, very coarsely ground particles are usually plate-like and may report to the overflow regardless of density. They may even be completely eliminated from the underflow if they are sufficiently large. The water exiting the apex has an extremely high rotational velocity component and can throw flaky pieces to the center toward the rising column that exits through the vortex. In summary, the smooth flow of flaky dense particles is disrupted and they are "bounced" into the overflow.

The plate-like character of recovered plastic materials diminishes as they are ground more finely and the particle size approaches the wall thickness of the original part. This plate-like character may be described as the length to thickness ratio or L/T. A high L/T represents a flaky particle; and an L/T equal to one represents a cube (or sphere).

Conclusions

Hydrocyclones are an economical and effective tool for separating mixed durable plastics, and for removing many contaminants from a target plastic. The motive force for effecting hydrocyclone separations is density differential. The greater the difference in density, the higher probability of separating two dissimilar components. The shape of the particles to be separated in a hydrocyclone is also an important consideration. Since one hydrocyclone cannot guarantee close tolerance separations, it is good practice to install hydrocyclones in series.

The most widely used and accepted techniques to separate mixed plastics are based on density because many plastics differ sufficiently in this material property. It can be used to separate polymers within the same family containing different additives in many cases. As these techniques are based on differences in a bulk material property, they are more predictable and reliable than separation techniques exploiting only surface-sensitive properties that can more easily vary with surface contamination such as dirt, oils, coatings, etc. and with environmental exposure such as UV degradation or oxidation. It should be pointed out, however, that density is not completely adequate to separate all plastics from one another (and indeed not all other types of materials from plastics) because different materials in a mixture may have densities that are too similar. Therefore, other separation techniques such as froth flotation and electrostatics may be beneficial even though they are sensitive to surface variations.

Hydrocyclones have been used for many years in dewatering and particle sizing applications in mining, waste management, and other industries. They cannot compete with more efficient separators like sedimenting centrifuges or filters for very fine particles, but with coarser solids the cost advantage of hydrocyclones makes them very attractive.

Hydrocyclones have been used in simple plastic separation processes primarily using water as the medium, but their operation has not been well understood for this application. These devices were originally designed simply to remove solids from liquid streams in wastewater treatment, mining, and

agricultural applications. Major manufacturers of these devices, admit that they do not understand all of the issues associated with their use in plastics separation processes, which may partially explain their limited use in this application.

Hydrocyclones are inherently complicated pieces of equipment to operate. Hydrocyclones can clearly be used to separate plastics or other materials having different densities using a free flowing media like water.

Literature

1. Development of Hydrocyclone for Use in Plastics Recycling, A Summary Report of Research Sponsored by the American Plastics Council Submitted by MBA Polymers Richmond, CA 94804 Copyright 1998, American Plastics Council, Inc.
2. Coulson, J.M., Richardson, J.F.: Chemical Engineering, Vol. 2. 4th edition. Pergamon press, Oxford, 1991.
3. Wills, B. A. Mineral processing technology. Pergamon Press, 4th edition, 1988
4. Perkins B., E., Harper K.P.: The Use of Hydrocyclone to Treat Mechanical Shrimp Peeler Effluent. University of South Alabama, 1989
5. Nowak Z.: Hydrocyklony w przeróbce, Wyd. Śląsk 1979,
6. Schwerzler G. I. Recycling of glaze waste through hydrocyclone separation Powder Technology, Vol. 160, Issue 2, Pages 135-140
7. www.flsmidth.co
8. www.piiny.com/Krebs/krebs.htm

Využitie ťažkosuspenzného hydrocyklónu pri spracovaní odpadov

Maciej Tora^a, Piotr Pasiowiec^b, Marian Kurzac^c

^aVysoká škola Báňská TU, Ostrava, e-mail: maciej@tora.cc

^bProgresseco, e-mail: ppasiowiec@progreseco.pl

^cReaflot sp. Zo.o. Zabrze, Polska, e-mail: marian.kurzac@hot.pl

Hydrometalurgické spracovanie konvertorového kalu

Zuzana Hoang-Trung^a, František Kukurugya^a, Zita Takáčová^a, Tomáš Havlík^a, Olof Forsén^b

^aTechnická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika

^bAalto University School of Science and Technology, Department of Materials Science and Engineering, PO BOX 6200, FI-02015, Espoo, Finland

e-mail: frantisek.kukurugya@tuke.sk

Súhrn

Pri výrobe ocele v kyslíkovom konvertore vzniká približne 7-15 kg úletu na tonu vyprodukovanej ocele. Hrubé úlety obsahujú približne 0.01-0.4% Zn a 30-85% Fe zatiaľ čo jemné úlety obsahujú 1.4-3.2% Zn a 54-70% Fe. Vzhľadom na obsah zinku sú tieto úlety značne problematické a preto sa neustále venuje pozornosť hľadaniu vhodných technologických postupov spracovania úletov, prachov a kalov z hutníckej výroby. Ďalším dôvodom pre spracovanie týchto jemnozrnných odpadov je možnosť získania zinku, ktorý sa v súčasnosti stáva nedostatkovým kovom.

V tejto práci sa študuje možnosť hydrometalurgického spracovania konvertorového kalu v roztokoch kyseliny sírovej pri atmosférickom tlaku a teplotách do 100 °C v laboratórnych podmienkach. Skúmal sa vplyv koncentrácie kyseliny sírovej, teploty, času a pomeru K:P na samotný proces lúhovania. Hlavným cieľom práce bolo určenie optimálnych podmienok, pri ktorých prechádza maximálne množstvo zinku do roztoku s minimálnym prechodom železa.

Kľúčové slová: Konvertorový úlet a kal, hydrometalurgia, lúhovanie, zinok, železo, kyselina sírová

Úvod

Neoddeliteľnou súčasťou tavenia v oceliarskych agregátoch je vznik oceliarskych úletov. Oceliarske úlety sú odpadovými oxidickými materiálmi, ktorých hlavnou zložkou sú oxidy železa. Z hľadiska formy sa úlety získavajú v podobe prachu zo suchého odlučovania alebo v podobe kalu z mokrého odlučovania.

Hrubý prach po úprave sa obvykle vracia do procesu výroby ocele alebo sa recykluje v aglomeračnom závode. Jemný prach obsahuje v porovnaní s hrubým prachom značne vyšší obsah zinku. Jeho hlavným zdrojom je šrot, ktorý sa zaváža do konvertora. Kvôli obsahu zinku sa nemôžu jemné prachy a kaly recyklovať a preto sa ukladajú na skládku.

Úlety vykazujú značnú heterogenitu zrnitostného, chemického aj mineralogického zloženia. Tab. 1 uvádza percentuálne zastúpenie zinku a železa v prachoch a kaloch z kyslíkového konvertora podľa rôznych autorov.

Tab. 1 Obsah zinku a železa v konvertorovom prachu a kale podľa rôznych autorov ¹⁻¹³

Zn (%)	1-10	14.10	7.8	1.10	5.10	6.00	1.50	1.7
Fe (%)	55 - 65	57.1	57.9	64.8	57.1	55.7	56.7	55.4
Ref.	2	3	3	4	4	4	4	5
Zn (%)	0.6 - 5	2.86	0.48	0.5 - 3.5	0.1 - 1	0.01-0.9	1.4 - 3.2	0.05 - 4
Fe (%)	56 - 64	67.86	87.2	53 - 63	59 - 67	52 - 72	54 - 62	45 - 62
Ref.	6	7	7	1	1	1	1	1
Zn (%)	0.02	1.2	0.2	0.9-2.5	1-2	0.208	1.396	7.55
Fe (%)	62.3	59.8	64.8	60 - 64	60	74.8	73.75	44.2
Ref.	1	1	1	8	9	10	10	10
Zn (%)	0.07	0.38	3.99	2.54	Priemerná hodnota			
Fe (%)	82.1	63	59.70	53.6				
Ref.	11	11	12	13				
				Množstvo Zn (hmot. %)				2.57
				Množstvo Fe (hmot. %)				61.41

Konvertorové úlety, prachy a kaly sa radia medzi nebezpečné odpady¹⁴. Na prepracovanie oceliarskych úletov sa navrhlo niekoľko technológií, avšak informácií o recyklácii konvertorových úletov je veľmi málo. Dôvodom je pravdepodobne relatívne nízky obsah zinku v porovnaní s úletmi z elektrickej oblúkovej pece, v ktorých sa pretavuje oceľový šrot. Na spracovanie oceliarskych úletov možno principiálne použiť tri hlavné skupiny metód: pyrometalurgické, hydrometalurgické alebo kombinované metódy¹⁵. Každá z týchto metód má svoje výhody a rovnako aj nevýhody. Prednosťou hydrometalurgických procesov spracovania oceliarskych úletov sú flexibilnejšie prevádzky. Zároveň hydrometalurgický spôsob by mal byť ekonomickejší z pohľadu nižších investičných a prevádzkových nákladov. Hydrometalurgia navyše ponúka možnosť získania kovov z úletov resp. kalov. Nie zanedbateľnými sú aj environmentálne výhody v porovnaní s pyrometalurgiou, pretože v prípade hydrometalurgického spracovania nevznikajú problémy s odpadmi, prašnosťou či hlukom.

Táto práca je zameraná na štúdium vplyvu teploty a koncentrácie kyseliny sírovej na extrakciu zinku do roztoku a zároveň určenie optimálnych podmienok, pri ktorých prechádza maximálne množstvo zinku a minimálne množstvo železa do roztoku.

Experimentálna časť

Materiál

Študovaný konvertorový kal sa pred samotnými lúhovacími experimentmi vysušil, zhomogenizoval a podrobil chemickej analýze atómovou absorpčnou spektroskopiou (AAS). Chemické zloženie hrubého a jemného prachu z úpravy konvertorového plynu je uvedené v tab. 2.

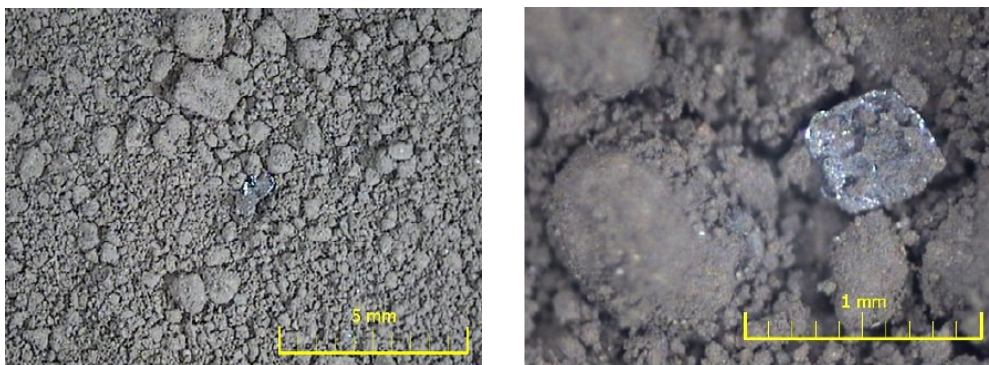
Tabuľka 2. Zloženie hrubého a jemného prachu z úpravy konvertorového plynu

Parameter	Hrubý prach [%]	Jemný prach [%]
celkové Fe	30 - 85	54 - 70
kovové Fe	72	20
CaO	8 - 21	3 - 11
Zn	0.01 – 0.4	1.4 – 3.2
Pb	0.01 – 0.04	0.2 – 1.0
S	0.02 – 0.06	0.07 – 0.12
C	1.4	0.7
LOI	12.49	

Mineralogické zloženie sa určilo RTG fázovou analýzou. Vo vzorke konvertorového kalu sa s vysokou pravdepodobnosťou nachádzajú fázy: magnetit Fe_3O_4 , wustit FeO , kalcit CaCO_3 , grafit C, kovové Fe. S nižšou pravdepodobnosťou sa vo vzorke nachádzajú fázy ako maghemit Fe_2O_3 , a tiež fázy feritického typu a SiO_2 . Ostatné fázy, pokiaľ sú prítomné na základe chemického zloženia, sú v minoritnom množstve a strácajú sa v pozadí difraktogramu.

Vo vzorke konvertorového kalu sa neidentifikovala žiadna fáza, obsahujúca zinok. To môže byť spôsobené nízkym obsahom zinku vo vzorke. Malé množstvo Zn vo vzorke, 0.1 – 3 % má za následok, že difrakcie fáz zinku sa môžu strácať v pozadí difrakčného záznamu.

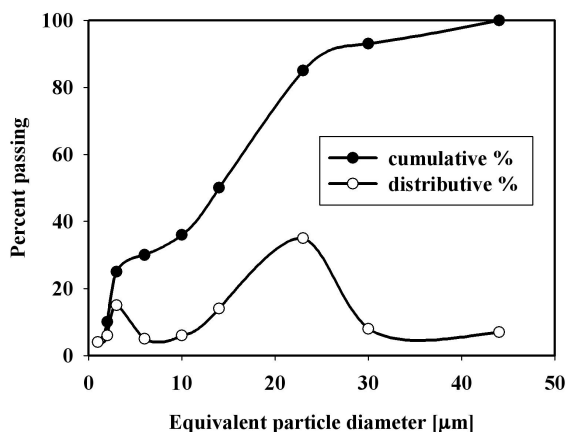
Na Obr. 1 je fotografia vstupnej vzorky konvertorového kalu z optickej mikroskopie. Vidno, že vstupná vzorka je z hľadiska zrnitosti heterogénny materiál, pričom sú väčšie častice husto obaľované drobnými.



Obrázok 1. Pohľad na vstupnú vzorku z optickej mikroskopie

Vstupná vzorka kalu bola podrobená ďalej analýze na distribúciu častíc sedimentograficky na prístroji Scanning photo sedimentograph Fritsch Analysette 20. Vzorka konvertorového kalu bola pred analýzou rozdispergovaná pôsobením ultrazvuku počas 2 minút.

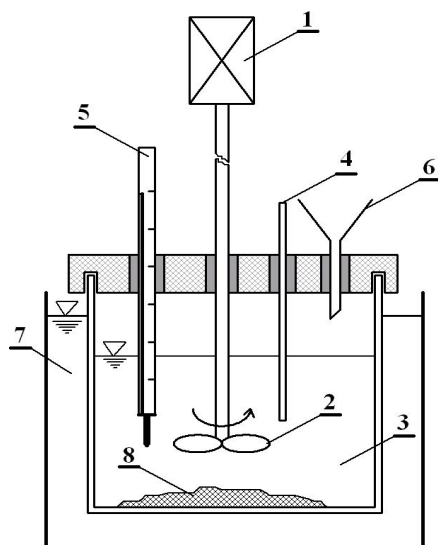
Distribučná a kumulatívna krivka rozsevu pre vzorku konvertorového kalu sú zobrazené na Obr. 2. Z distribučnej krivky kalu je najviac zastúpená frakcia cca $+14-22\ \mu\text{m}$, nezanedbateľná je aj frakcia $+1-2.5\ \mu\text{m}$. Z kumulatívnej krivky prepadov vyplýva, že 93% kalu má veľkosť zrna pod $30\ \mu\text{m}$.



Obrázok 2. **Krivka rozsevu konvertorového kalu**

Podmienky experimentu

Experimenty lúhovania sa realizovali v aparátúre, ktorej schéma je zobrazená na obr. 3 ¹⁶.



Obrázok 3. **Schématický pohľad na lúhovaciu aparátúru**

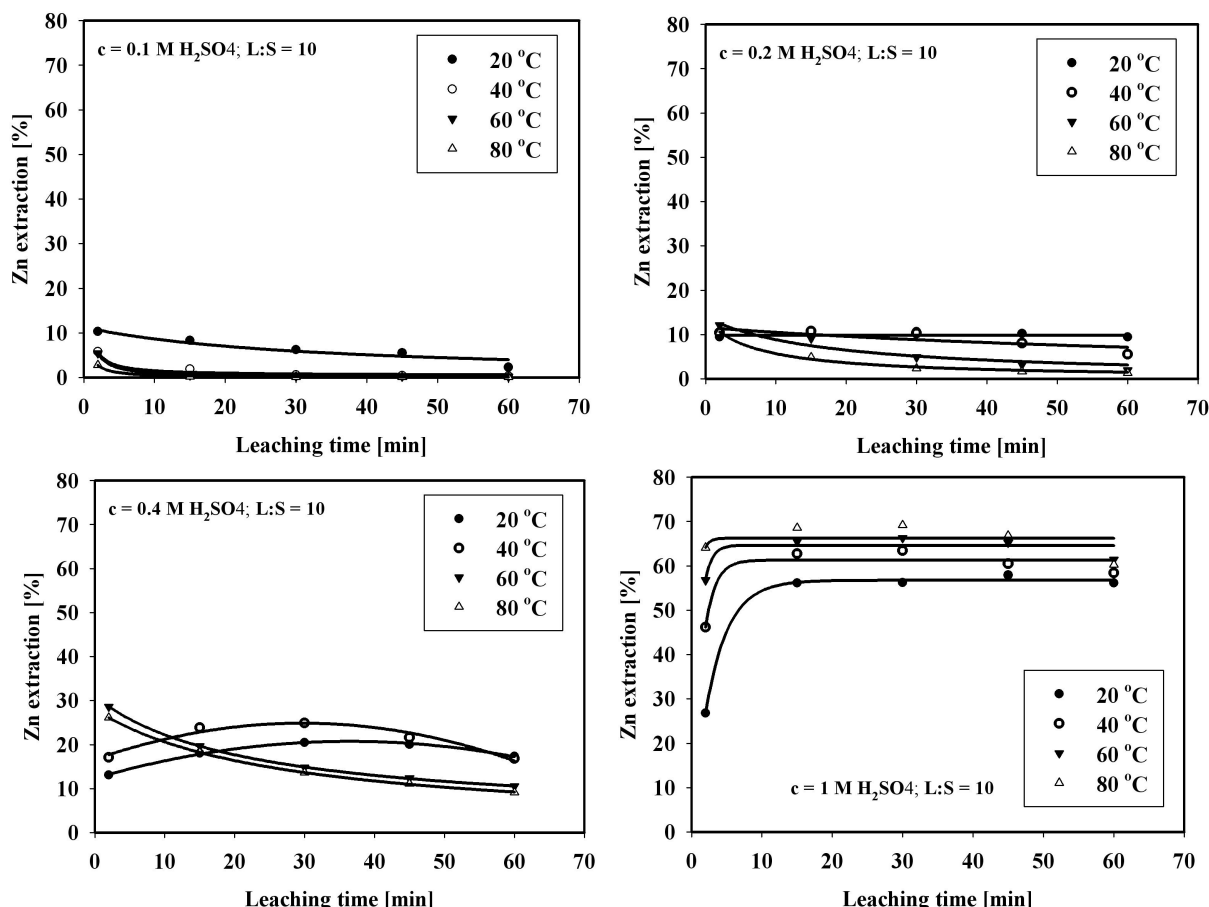
1 – pohon miešadla; 2 – sklenené miešadlo; 3 – lúhovací roztok; 4 – odber vzorky; 5 – teplomer; 6 – dávkovanie vzorky; 7 – termostat; 8 – vzorka

Na lúhovanie sa použil sklenený reaktor o objeme 800 ml, ktorý bol umiestnený do vodného termostatu, čo umožnilo udržiavať nastavenú teplotu lúhovania. Na experimenty sa použilo 400 ml vodného roztoku kyseliny sírovej o koncentráciách 0.1, 0.2, 0.4, 1.0 M pri teplotách 20, 40, 60 a 80 °C. V každom experimente sa použili otáčky miešadla rovné $300\ \text{min}^{-1}$. Do každého pokusu sa navážilo 40 g vzorky, čo dávalo pomer kvapalnej ku tuhej fáze K:P = 10. Kvapalné vzorky pre chemickú analýzu sa odoberali v stanovených časových intervaloch po 2, 15, 30, 45 a 60 minút.

Chemickou analýzou sa stanovili obsahy Zn a Fe metódou AAS Varian Spectrometer AA 20+. V každej vzorke sa merala hodnota pH. Všetky výsledky sa korigovali na zmenu objemu vzorky odberom a odparením.

Výsledky a diskusia

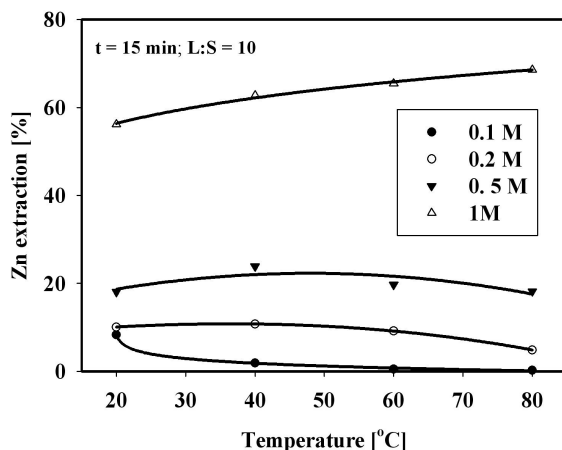
Na obr. 4 sú znázornené kinetické závislosti vylúhovania zinku z konvertorového kalu v závislosti od doby lúhovania pri rôznych koncentráciách kyseliny sírovej, pomere K:P = 10 a teplotách 20-80 °C. Výsledky lúhovania kalu ukázali, že pri použití 0.1 M kyseliny sírovej nemá teplota veľký vplyv na výťažnosť zinku, naopak zinok prechádza do roztoku s približne rovnakou účinnosťou už v 2 minúte odberu vzorky. S dobou lúhovania klesá množstvo vylúhovaného zinku. Viditeľná zmena z hľadiska vplyvu teploty na výťažnosť zinku nastáva pri použití 1 M kyseliny sírovej. So zvyšovaním teploty sa zvyšuje množstvo vylúhovaného zinku, pričom najvyššia výťažnosť sa dosahuje v priebehu prvých 15 minút odberu vzorky.



Obrázok 4. Kinetické závislosti množstva vylúhovaného zinku od doby lúhovania pri rôznych koncentráciách kyseliny, pomere K:P = 10 a teplotách 20-80 °C

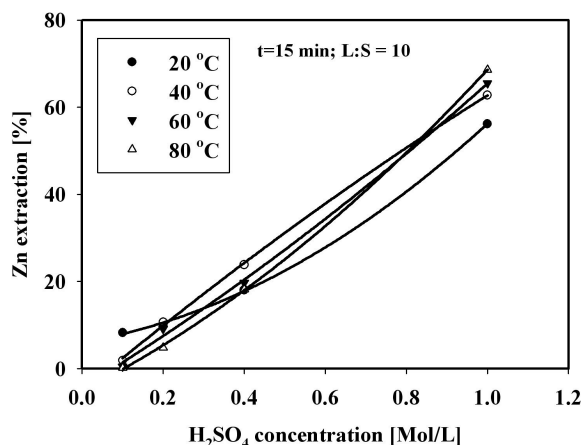
Z Obr. 4 je možné vypožorovať, že tvar kinetickej krivky pri 1 M H₂SO₄ je v prvých 10 minútach iný ako tvar kinetickej krivky pri nižších koncentráciách kyseliny (0.1, 0.2 a 0.4 M). Tento rozdiel môže byť spôsobený tým, že v prípade nižších koncentrácií kyseliny sa všetka kyselina spotrebovala hneď na začiatku experimentu, čo spôsobilo, že sa výťažnosť Zn už ďalej v čase významne nemenila. Pri 1 M H₂SO₄ bolo dostatok kyseliny na to aby sa výťažnosť Zn v priebehu prvých 10 minút ďalej zvyšovala.

Obr. 5 znázorňuje kinetické závislosti množstva vylúhovaného zinku od teploty pri koncentráciách kyseliny sírovej 0.1-1 M a pomere K:P = 10 v 15 minúte lúhovania. V oblasti nízkych koncentrácií dochádza k lúhovaniu v malej miere a zároveň dochádza s rastom teploty k malému poklesu množstva vylúhovaného zinku, avšak zvýšením koncentrácie nad 0.4 M H₂SO₄ sa proces radikálne urýchlil. Najvyššia výťažnosť zinku 70% sa dosiahla pri teplote 80 °C po 15 minútach lúhovania.



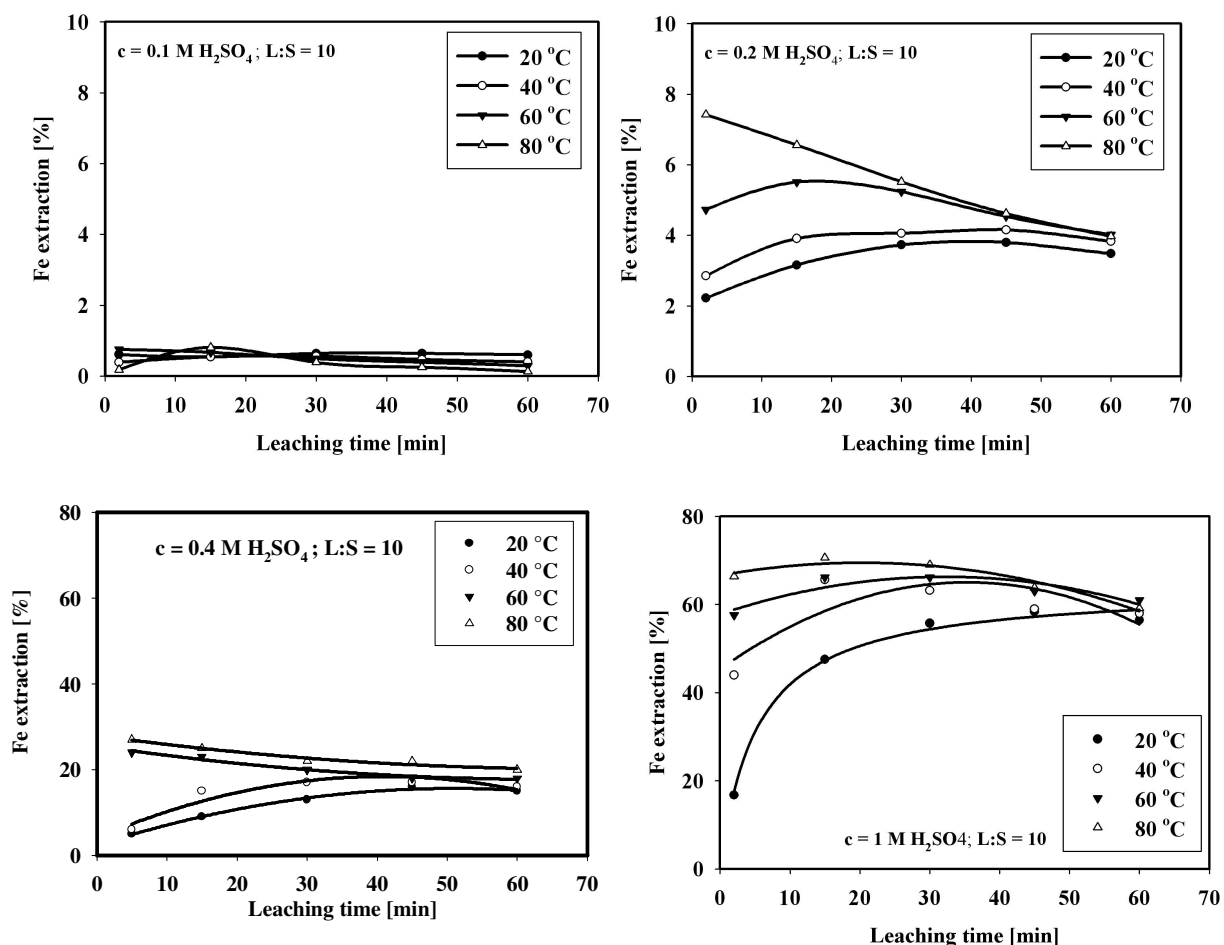
Obr. 5 Kinetické závislosti množstva vylúhovaného zinku od teploty pri koncentrácii kyseliny sírovej 0.1 - 1M a pomere K:P = 10 v 15 minúte lúhovania

Obr. 6 znázorňuje kinetické závislosti množstva vylúhovaného zinku od koncentrácie kyseliny sírovej pri 20-80 °C a pomere K:P = 10 v 15 minúte lúhovania. Z kinetických kriviek lúhovania vyplýva, že s rastúcou koncentráciou H_2SO_4 výťažnosť zinku do roztoku prudko stúpa, pričom vplyv teploty je z tohto hľadiska minimálny.



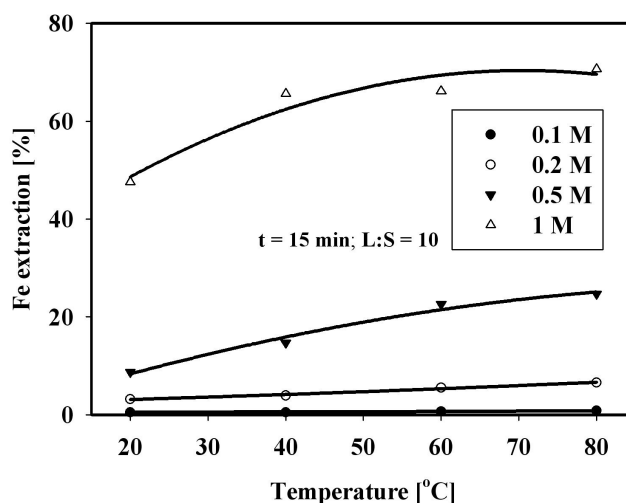
Obrázok 6. Kinetické závislosti množstva vylúhovaného zinku od koncentrácie kyseliny sírovej pri 20-80 °C a pomere K:P = 10 v 15 minúte lúhovania

Na obr. 7 sú znázornené kinetické závislosti množstva vylúhovaného železa od doby lúhovania pri rôznych koncentráciách kyseliny sírovej, pomere K:P = 10 a teplotách 20-80 °C. Lúhovaním v 0.1M H_2SO_4 v celom teplotnom rozsahu neprechádza do roztoku prakticky žiadne železo. Zvyšovaním koncentrácie kyseliny začína do roztoku prechádzať aj železo a toto množstvo významne závisí od teploty. Pri každej študovanej koncentrácii kyseliny je pri nižších teplotách relatívne množstvo vylúhovaného železa nízke, ale so zvyšujúcou sa teplotou toto množstvo vzrastá. Výraznú zmenu možno pozorovať pri použití 1M H_2SO_4 , kedy pri teplote 80 °C bola dosiahnutá približne 70% výťažnosť železa podobne ako pri výťažnosti zinku.



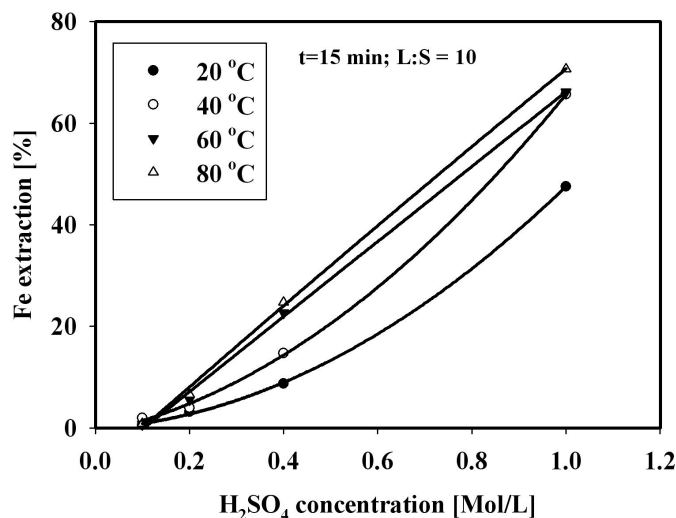
Obrázok 7. Kinetické závislosti množstva vylúhovaného železa od doby lúhovania pri rôznych koncentráciách kyseliny, pomere $K:P = 10$ a teplotách 20-80 °C

Obr. 8 znázorňuje kinetické závislosti množstva vylúhovaného železa od teploty pri koncentracii kyseliny sírovej 0.1 – 1M a pomere $K:P = 10$ v 15 minúte lúhovania. Pri nízkych koncentráciách H_2SO_4 sa železo lúhuje do roztoku so slabou účinnosťou. Výťažnosť železa sa so zvyšujúcou koncentráciou kyseliny v roztoku a teploty zvyšuje.



Obrázok 8. Kinetické závislosti množstva vylúhovaného železa od teploty pri koncentracii kyseliny sírovej 0.1-1M a pomere $K:P = 10$ v 15 minúte lúhovania

Obr. 9 zobrazuje kinetické závislosti množstva vylúhovaného železa od koncentrácie kyseliny sírovej pri 20-80 °C a pomere K:P = 10 v 15 minúte lúhovania. Z tejto závislosti vyplýva, že pri danej teplote s rastom koncentrácie kyseliny prudko rastie množstvo vylúhovaného železa do roztoku, rovnako ako v procese lúhovania zinku.



Obrázok 9. **Kinetické závislosti množstva vylúhovaného železa od koncentrácie kyseliny sírovej pri 20-80 °C a pomere K:P = 10 v 15 minúte lúhovania**

Záver

Cieľom experimentálnej práce bolo overiť lúhovateľnosť zinku z jemnozrnného konvertorového kalu v kyslom médiu. Konvertorový kal je veľmi heterogénny materiál a je komplikované zvoliť vhodnú koncentráciu lúhovacieho média. Ako lúhovacie médium pre konvertorový kal sa zvolil roztok kyseliny sírovej v rozmedzí koncentrácií do 1M. Z experimentálnych výsledkov vyplýva, že množstvo vylúhovaného zinku bolo najvyššie, 70%, pri použití 1M koncentrácie kyseliny sírovej s dobou lúhovania do 15 minút a pri teplote 80 °C. Najväčším prínosom tejto práce je skutočnosť, že zvolením vhodných podmienok lúhovania je možné vylúhovať zinok do roztoku, pričom nevýhodou ostáva skutočnosť, že do roztoku prechádza rovnako aj železo. Na druhej strane vhodnou úpravou pH je možné odstrániť železo z roztoku. Optimálne podmienky pre jednoduché získanie zinku z konvertorového kalu za daných podmienok je použitie 1 M kyseliny sírovej pre lúhovanie pri teplote 80 °C a dobe lúhovania minimálne 15 minút. Samozrejme tieto podmienky platia len pre daný konvertorový kal, nakoľko chemické a mineralogické zloženie každého oceliarskeho úletu je individuálne a preto je potrebné pred možným spracovaním vykonať kontrolné testy lúhovania.

Pod'akovanie

Táto práca sa vykonala v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0123/11 a za jeho finančnej podpory, ako aj pri riešení projektu Centra excelentnosti v rámci operačného programu Výskum a vývoj, číslo ITMS 26220120017.

Literatúra

1. LEGEMZA, J.: Theoretical, technological and ecological aspects utilization of steelmaking dust, PhD. Thesis, TU Košice, 1998.
2. MEURER, U., BUNTENBACH, S.: Recycling processes for residues of the steel industry – treatment of stainless steel production residues and alloy recycling. Copper and Nickel, Zinc and Lead, Environment, Vol. 1, Proceedings of European Metallurgical Conference EMC, pp. 239-258, 2001.

3. DVOŘÁK, P., JANDOVÁ, J.: Recycling of blast furnace and basic oxygen furnace dust. Odpadové fórum 6, pp. 22 – 24, 2002.
4. HAY, S. M., RANKIN, W. J., WALADAN, M.: Recovery of iron and zinc from blast furnace and basic oxygen furnace dust: a laboratory investigation. Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Waster, The Minerals, Metals and Materials Society, 1993.
5. HAY, S. M., RANKIN, W. J.: Recovery of iron and zinc from blast furnace and basic oxygen furnace dust: a thermodynamic evaluation. Minerals Engineering, Vol. 7, No. 8, pp. 985-1001, 1994.
6. CENGEL, P., PIVOVARČI, M.: Some information about pollution of steelmaking dust by zinc. Hutnícké listy, 9, s. 3 – 4, 2000.
7. KRIŠTOFOVÁ, D., ČABLÍK, V., FEČKO, P.: Biological-chemical leaching of converter sludge. Acta Metallurgica Slovaca, 8, 4, pp. 391-395, 2002.
8. ROMENETES, V., VALAVIN, V., POKHVISNEV, Y., VANDARIEV, S., ZAYTSEV, V.: Processing industrial wastes with the liquid-phase reduction Romelt Process. JOM, August, pp. 33-37, 1999.
9. ČURILLA, J., JELČ, I.: New information and processes for evaluate some steelmaking dust. Zborník 30 rokov výroby ocele v kyslíkových konvertoroch VSŽ II., Košice, pp. 141 – 146, 1996.
10. IMRIŠ, I., KOMOROVÁ, Ľ.: Zinc and lead removal from steelmaking dust. Hutnícké listy, 2, pp. 93 – 99, 1978.
11. KURSA, M., KRIŠTOFOVÁ, D., KÁRNÍK, T., KRET, J., LEŠKO, J., BOTULA, J.: Heavy metals in fine-grain metallurgical wastes and recovery possibilities. Acta Metallurgica Slovaca, 4, Special Issue 3, pp. 131-136, 1998.
12. RUŽIČKOVÁ, Z., SRB, J.: New possibilities utilization of steelmaking dust. Hutnícké listy, 9, p. 626 – 631, 1976.
13. MCCLELLAND, J.M., METIUS, G.E.: Recycling ferrous and nonferrous waste streams with FASTMET. JOM, August, pp. 30 – 34, 2003.
14. Vyhláška MŽP SR č. 284/2001 Z. z., ktorou sa ustanovuje Katalóg odpadov v znení neskorších prepisov, Dostupné na internete: <<http://www.censo.sk>>
15. ZUNKEL, A.D.: Recovering Zinc and Lead From Electric Arc Furnace Dust: A Technology Status Report, <<http://hometown.aol.com/dzunkel/myhomepage/index.html>>
16. HAVLÍK, T., VIDOR E SOUZA, B., BERNARDES, A.M., SCHNEIDER, I.A.H., MIŠKUFOVÁ, A.: Hydrometallurgical processing of carbon steel electric arc furnace dust, Acta Metallurgica Slovaca, 12, 2006, 1, pp. 42 – 53.

Hydrometallurgical processing of BOF sludge

Zuzana Hoang Trung^a, František Kukurugya^a, Zita Takáčová^a, Tomáš Havlík^a, Olof Forsén^b

^aTechnical University of Kosice, Faculty of Metallurgy, Department of Non-ferrous Metals and Waste Treatment, Letná 9, 042 00 Kosice, Slovak Republic,

^bAalto University School of Science and Technology, Department of Materials Science and Engineering, PO BOX 6200, FI-02015, Espoo, Finland

e-mail: frantisek.kukurugya@tuke.sk

Summary

During steel production in the basic oxygen furnace (BOF) approximately 7 to 15 kg of dust per ton of produced steel is generated. Coarse dust contains approximately 0.01 - 0.4 % Zn and 30 – 85 % Fe. Fine dust contains 1.4 - 3.2 % Zn and 54 – 70 % Fe. Regarding the zinc content, the BOF dust is considered to be highly problematic, and therefore new technological processes for dusts and sludge from metallurgical production are still searched for. Next reason for processing this kind of waste is to recover zinc that nowadays becomes scarce metal.

In this study the hydrometallurgical processing of BOF sludge in the sulphuric acid solutions under atmospheric pressure and temperatures up to 100 °C is investigated on a laboratory scale. The influence of sulphuric acid concentration, temperature, time and liquid to solid ratio (L:S) on the leaching process was studied. The main aim of this study was to determine optimal conditions when the maximum amount of zinc passes into the solution whilst iron remains in a solid residue.

Keywords: basic oxygen furnace dust and sludge, hydrometallurgy, leaching, zinc, iron, sulphuric acid

Vplyv biogénnej kyseliny sírovej na betónové kompozity s obsahom energetických odpadov

Alena Luptáková^a, Mária Praščáková^a, Adriana Eštoková^b, Naděžda Števuľová^b, Jana Jenčárová^a

^a Oddelenie minerálnych biotechnológií, Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice,

e-mail: luptakal@saske.sk

^b Ústav budov a prostredia, Technická univerzita v Košiciach, Stavebná fakulta, Letná 9, 042 00 Košice

Súhrn

Článok je zameraný na štúdium vplyvu síru-oxidujúcich baktérií na vybrané betónové kompozity s obsahom energetických odpadov. Cieľom experimentálnych prác bolo porovnanie biokorózie betónových kompozitov bez prídavku a s prídavkom popolčeka. V práci boli použité síru-oxidujúce baktérie *Acidithiobacillus thiooxidans*. Betónové kompozity obsahovali 5% a 10% popolčeka z teplární TEKO, a.s. Košice. Štúdium bolo zamerané na pozorovanie povrchových zmien kompozitov, zhodnotenie zmien pH a obsahu vápnika vo výluhoch.

Kľúčové slová: biokorózia, síru-oxidujúce baktérie, cementové kompozity, popolček

Úvod

Betón je najviac používaným nekovovým stavebným materiálom súčasného stavebníctva. Toto postavenie získal vďaka celému radu lepších vlastností pri porovnávaní s inými klasickými stavebnými materiálmi, a taktiež možnostiam výroby na mieste použitia. Betón je kompozitný materiál, ktorého základnými zložkami sú cement, kamenivo (piesok, štrk, drvina) a voda. Pre zlepšenie jeho niektorých vlastností, ako sú lepšia spracovateľnosť, plasticnosť, zrýchlenie/spomalenie tuhnutia, prevzdušnenie, rýchly nárast pevnosti, vodopriepustnosť a pod., môže obsahovať aj rôzne prísady a prímеси, stabilizátory, plastifikátory a superplastifikátory¹.

Jednou z prímесí pri výrobe betónu, ktorá sa používa s cieľom ovplyvniť niektoré vlastnosti čerstvého i zatvrdnutého betónu alebo získať betón so špeciálnymi vlastnosťami môže byť aj popolček². Polietavý popolček je produktom spaľovania uhlia. V podobe veľmi jemne zrnitého prášku (priemer zŕn približne 0,09 mm) sa zachytáva v odlučovačoch tuhých znečisťujúcich látok. Ide o guľovité sklovité častice pozostávajúce prevažne z SiO_2 a Al_2O_3 a obsahujúce najmenej 25% aktívneho SiO_2 , ktorý zabezpečuje puzolánovú aktivitu. Vďaka tejto schopnosti sa zaraďuje medzi takzvané prímеси druhu II, ktoré vykazujú hydraulickú aktivitu podobnú cementu². Popolček možno používať ako čiastočnú náhradu cementu, ale nevylučuje sa ani jeho použitie ako inertného plniva bez vplyvu na dávkovanie cementu.

Betón ako jeden zo základných stavebných materiálov, je zvyčajne projektovaný rádovo na desiatky rokov, preto sa vyžaduje jeho pomerne veľká odolnosť voči agresívnym vplyvom. Aj napriek tomu dochádza ku korózii, ktorá je výsledkom pôsobenia predovšetkým vonkajších vplyvov. Degradácia betónu však môže byť iniciovaná aj určitými reakciami medzi základnými zložkami používanými na výrobu betónu. Degradácia betónu závisí aj od technológie spracovania, ošetrovania a spôsobu užívania prvku a konštrukcie^{2,10}.

Korózne pôsobenie činiteľov ovplyvňujúcich porušenie železobetónového prvku je možné rozdeliť na fyzikálne, chemické a biologické. Biologické činitele predstavujú vplyv vegetácie a mikroorganizmov (napr. baktérií, pliesní a pod.). Ak dochádza k nežiaducim zmenám vlastností betónovej konštrukcie pod ich pôsobením, hovoríme potom o biokorózii resp. o biodegradácii betónových konštrukcií. Organizmy spôsobujúce tieto zmeny označujeme ako biodeteriogény^{3,4,10}.

Medzi najvýznamnejšie biodeteriogény spôsobujúce biokoróziu betónových konštrukcií patria síru-oxidujúce baktérie *Acidithiobacillus thiooxidans* a síran-redukujúce baktérie (napr. rod *Desulfovibrio*). Ich

vzájomné pôsobenie vytvára mikrobiálne spoločenstvo, ktoré nazývame sulfuretum. Tento biologický kolobeh síry v prírode, najmä jeho disimilačná časť spôsobuje markantné problémy v priemysle a stavebnej praxi a je často pozorovaný aj v prípade kanalizačných potrubí. Korózný proces je iniciovaný konverziou síranov nachádzajúcich sa v prepravovanej vode na sulfán pomocou síran-redukujúcich baktérií. Bakteriálna síran-redukcia prebieha za anaeróbných podmienok, ktoré sa nachádzajú v spodnej vrstve prepravovanej vody a vznikajú napríklad v dôsledku dlhého času zdržania vody alebo jej pomalého toku. Sulfán difunduje a postupne sa uvoľňuje z vodného do vzdušného prostredia kanalizácie a môže byť vzdušným kyslíkom oxidovaný za vzniku elementárnej síry, ktorá je následne deponovaná na stenách potrubia a stáva sa vhodným substrátom pre síru-oxidujúce baktérie. Tieto konvertujú síru na kyselinu sírovú, ktorá zapríčiňuje koróziu betónu. Okrem toho aj samotný vzniknutý sulfán je tiež vhodným substrátom pre síru-oxidujúce baktérie a taktiež je nimi na hornej časti potrubia oxidovaný na kyselinu sírovú⁵.

Predkladaná práca bola zameraná na štúdium vplyvu aeróbných síru-oxidujúcich baktérií *Acidithiobacillus thiooxidans* na biodegradáciu betónových vzoriek bez a s obsahom popolčeka. Experimenty prebiehali za modelových podmienok po dobu 80 dní a boli zamerané na sledovanie zmien povrchovej štruktúry vzoriek betónových kompozitov, zmeny pH a obsahu vápnika vo výluhoch.

Experimentálna časť

Materiál a metódy

Vzorky betónu

Skúšobné vzorky betónu vo forme valcov boli vyhotovené z betónových blokov pomocou vŕtacieho zariadenia STAM s jadrovým vŕtákom. Takto vyvŕtané betónové valce boli následne narezané kotúčovou pílou na menšie vzorky o priemere 32 mm a výške 15 mm, ktoré boli ešte pred vlastným použitím v experimente obrusované a vysterilizované⁶. Študované boli 3 druhy betónu: bez obsahu popolčeka, s 5% obsahom popolčeka a s 10% obsahom popolčeka. Použitý popolček potrebný na vyhotovenie betónových vzoriek pochádzal z teplární TEKO, a.s. Košice. Označenia jednotlivých vzoriek vzhľadom na obsah popolčeka a aplikáciu bakteriálnej kultúry sú uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka 1: Označenia betónových vzoriek

Označenie betónovej vzorky	Obsah popolčeka (%)	Aplikované baktérie
Z-At	Základná (0%)	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>
Z-At-K	Základná (0%)	abiotická kontrola k vzorke Z-At
5%-At	TEKO (5%)	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>
5%-At-K	TEKO (5%)	abiotická kontrola k vzorke 5%-At
10%-At	TEKO (10%)	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>
10%-At-K	TEKO (10%)	abiotická kontrola k vzorke 10%-At

Baktérie

V práci boli aplikované síru oxidujúce baktérie *Acidithiobacillus thiooxidans* (A.t.), vyizolované z kyslej banskej vody, vytekajúcej z ložiska Smolník. Pre prípravu aktívnej bakteriálnej kultúry A.t. ako aj pre jej kultiváciu za prítomnosti vzoriek betónu, bola použitá selektívna živná pôda podľa Waksmana a Joffeho⁷.

Biokorózia vzoriek betónu

Podstatou experimentov bola kultivácia baktérií *Acidithiobacillus thiooxidans* v prítomnosti vzoriek betónu za aeróbných a statických podmienok pri teplote 30 °C. Betónové vzorky boli do kvapalnej fázy ponorené do polovice svojej veľkosti. Kvapalná fáza pozostávala so selektívnej živnej pôdy podľa Waksmana a Joffeho o objeme 150 ml, ktorá obsahovala 10% inokulum aktívnej bakteriálnej kultúry. Na začiatku a v priebehu experimentov v 7-dňových intervaloch boli sledované zmeny hodnôt pH kvapalnej

fázy. Množstvo vápnika v jednotlivých výluhoch na začiatku a po ukončení experimentov bolo stanovené atómovou absorpčnou spektrofotometriou.

Abiotické kontroly prebiehali za rovnakých podmienok avšak bez prítomnosti baktérií. Po uplynutí 80 dní boli betónové vzorky odobraté, vysušené a hodnotené na základe zmien štruktúry povrchu.

Štruktúra povrchu betónových vzoriek







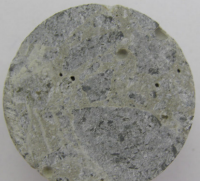





Povrch betónových vzoriek bol sledovaný pred začiatkom a po ukončení experimentov pomocou mineralogického stereo-mikroskopu. Fotodokumentácia bola uskutočnená pomocou digitálneho fotoaparátu OLYMPUS – Camedia C-770.

Výsledky a diskusia

Zmeny povrchovej štruktúry vzoriek betónových kompozitov

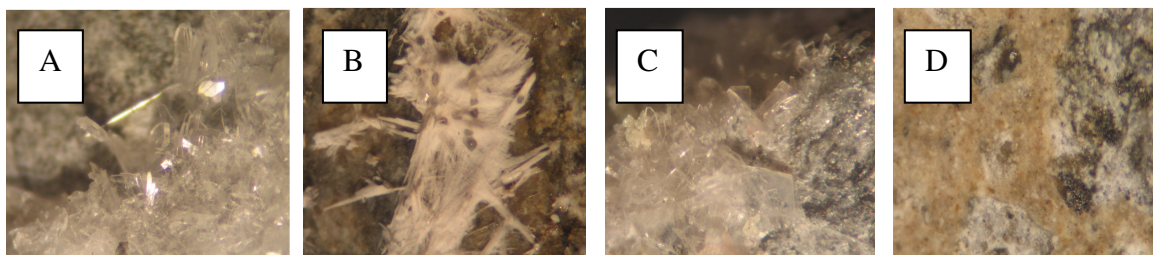
V tabuľke 2 sú zobrazené povrchy hornej podstavy, dolnej podstavy a bočnej steny betónovej vzorky bez prídavku popolčeka a jej príslušnej abiotickej kontroly, a to na začiatku experimentov t.j. pred aplikáciou baktérií *A.t.* a po ukončení experimentov.

Tabuľka 2: Zmeny štruktúry povrchu betónovej vzorky bez prídavku popolčeka pod vplyvom baktérií *Acidithiobacillus thiooxidans* (vzorka Z-At) a príslušnej abiotickej kontroly (Z-At-K)

	Z-At		
	Horná podstava	Dolná podstava	Bočná stena
Začiatok			
Koniec			
	Z-At-K		
	Horná podstava	Dolná podstava	Bočná stena
Začiatok			
Koniec			

Snímky v tabuľke 2 dokumentujú, že pod vplyvom baktérií *A.t.* dochádzalo k vzniku bezfarebných a bielych precipitátov najmä na dolnej podstave a ponorenej časti bočnej steny vzorky. Precipitáty sa nachádzali prednostne na cemente a nie na kamenive. Na hornej podstave boli pozorované tiež biele precipitáty, ktoré sa nachádzali na cementovej výplni medzi okrajovým kamenivom a vnútornou plochou hornej podstavy, čo poukazuje na vzliňanie kvapalnej fázy cez cementovú výplň do neponorenej časti vzorky. Za abiotických podmienok (vzorka Z-At-K) nedochádzalo k vzniku bielych precipitátov ani na ponorených častiach vzorky ani na neponorených. Boli však pozorované bezfarebné precipitáty na

rozhraní kamenivo/cement a to len na plochách, ktoré boli ponorené do kvapalnej fázy. Kvalitatívna a kvantitatívna analýza vzniknutých bielych a bezfarebných precipitátov nebola z časových dôvodov uskutočnená a je predmetom ďalšieho štúdia. Detailné zábery vytvorených precipitátov u vzoriek Z-At a Z-At-K zobrazuje obrázok 1. Podobné zmeny povrchovej štruktúry boli pozorované aj v prípade vzoriek 5%-At, 10%-At a ich abiotických kontrol. Najväčšie množstvo bielych precipitátov bolo vytvorené v prípade vzorky Z-At, teda u vzorky bez prídavku popolčeka. Najmenšie množstvo bielych precipitátov bolo vytvorené u vzorky s 10% prídavkom popolčeka⁹.

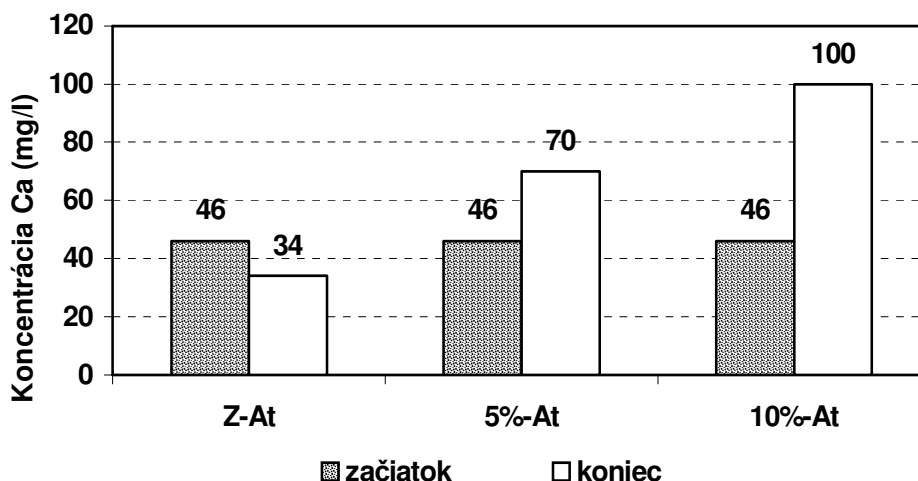


Obrázok 1: Precipitáty vytvorené na betónových vzorkách bez prídavku popolčeka pod vplyvom baktérií *Acidithiobacillus thiooxidans* a zodpovedajúcej abiotickej kontrole (mineralogický mikroskop)

- A – dolná podstava, vzorka Z-At, zväčšenie 20x4,5
- B – horná podstava, vzorka Z-At zväčšenie 20x4,5
- C – dolná podstava, vzorka Z-At-K, zväčšenie 20x4,5
- D – horná podstava, vzorka Z-At-K zväčšenie 20x4,5

Množstvo vápnika vo výluhoch

Zo zmien koncentrácie vápnika v kvapalnej fáze, t.j. vo výluhoch betónových vzoriek s použitím *A.t.* zaznamenaných na obrázku 2 vyplýva, že najväčšie množstvo vápnika sa vylúhovalo u vzorky betónu s 10% obsahom popolčeka. Z grafu je možné vidieť, že so zvyšovaním obsahu popolčeka v betónovej vzorke koncentrácia vápnika pod vplyvom baktérií vo výluhu na konci experimentu vzrastá (70 mg/l u vzorky 5%-At, 100 mg/l u vzorky 10%-At). Opačná situácia bola u vzorky Z-At, kde konečná koncentrácia vápnika vo výluhu bola o 12 mg/l nižšia ako na začiatku. Pravdepodobne dochádzalo prednostne k jeho precipitácii na povrchu betónovej vzorky ako to dokumentujú snímky v tabuľke 2.

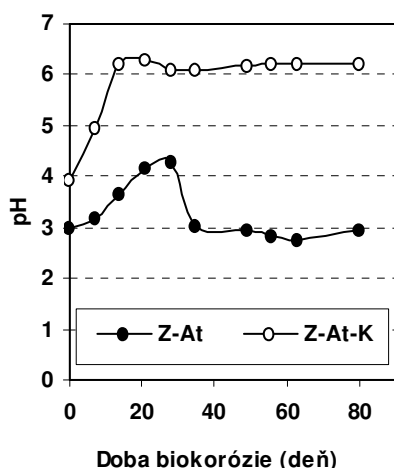


Obrázok 2: Koncentrácia Ca vo výluhu betónových vzoriek s aplikáciou *Acidithiobacillus thiooxidans*

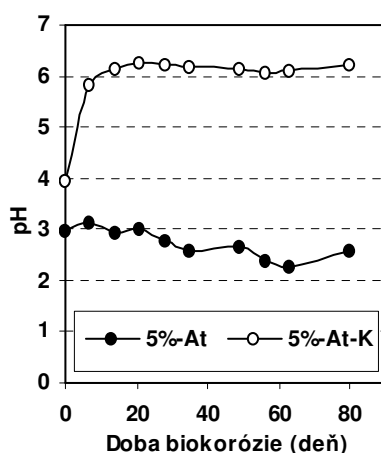
Zmeny pH výluhov

Zmeny hodnôt pH v kvapalnej fáze pri štúdiu biokorózie pod vplyvom baktérií *A.t.* uvádzajú obrázky 3-5. Na obrázkoch 3 a 4 je možné vidieť u abiotických kontrol (vzorky Z-At-K a 5%-At-K) postupný nárast pH smerom do alkalickej oblasti. Neskôr po uplynutí dvoch týždňov boli hodnoty pH > 6 a ďalej sa až do

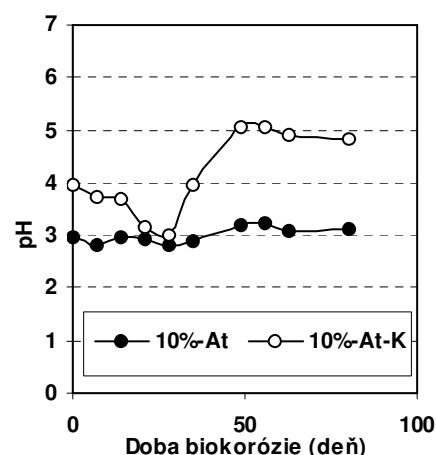
ukončenia experimentov výrazne nemenili. Tento fakt je možné vysvetliť tým, že betón je alkalický materiál⁸ s hodnotou pH v intervale od 11 do 13 a jeho ponorenie do kvapalnej fázy s kyslým pH spôsobí jej alkalizáciu.



Obrázok 3: Zmena hodnôt pH kvapalnej fázy betónových vzoriek Z-At a Z-At-K



Obrázok 4: Zmena hodnôt pH kvapalnej fázy betónových vzoriek 5%-At a 5%-At-K



Obrázok 5: Zmena hodnôt pH kvapalnej fázy betónových vzoriek 10%-At a 10%-At-K

U vzorky 10%-At-K (Obr. 5) dochádzalo síce najskôr k zníženiu hodnôt pH, ale neskôr sa aj v tomto prípade prejavila jej alkalizácia pod vplyvom betónu. U vzoriek, kde boli prítomné baktérie *Acidithiobacillus thiooxidans* boli pozorované malé zmeny hodnôt pH v porovnaní s počiatočným pH (okrem vzorky Z-At), a to u vzorky 5%-At v intervale od hodnôt pH 2,1 do 3,1. U vzorky 10%-At v intervale od hodnôt pH 2,8 do 3,5. Pravdepodobne to súvisí s tým, že baktérie *Acidithiobacillus thiooxidans* produkovali kyselinu sírovú, ktorá následne acidifikovala kvapalnú fázu a alkalická povaha betónu sa tak nemohla prejaviť. Vplyv biogénnej kyseliny sírovej bol u vzoriek 5%-At a 10%-At pozorovaný od začiatku a v priebehu celého experimentu. U vzorky Z-At sa jej vplyv prejavoval až po 28 dňoch (Obr. 3).

Záver

Kvalita stavebných materiálov je počas ich životnosti ovplyvňovaná mnohými činiteľmi, ktoré zapríčiňujú ich degradáciu a znižovanie trvanlivosti. Ak dochádza k nežiaducim zmenám vlastností stavebných materiálov vplyvom pôsobenia mikroorganizmov a vegetácie hovoríme o biokorózii resp. biodegradácii stavebných materiálov. Betón ako kompozitný materiál používaný v stavebníctve sa často stretáva s pôsobením v prírode bežne prítomných mikroorganizmov. Pokiaľ sú pre mikroorganizmy vytvorené vhodné podmienky tak môžu na základe svojho metabolizmu alebo produktov metabolizmu negatívne vplyvať na betónové kompozity.

Výsledky predkladanej práce, zameranej na štúdium vplyvu aeróbných síru-oxidujúcich baktérií *Acidithiobacillus thiooxidans* na biodegradáciu betónových vzoriek vyplýva, že vybrané betónové kompozity bez prídavku ale aj s prídavkom popolčeka ako čiastočnej náhrady cementu, vykazujú odlišné vlastnosti. Baktérie *Acidithiobacillus thiooxidans* svojou metabolickou činnosťou po dobu trvania experimentov (80 dní) produkovali kyselinu sírovú, ktorá acidifikovala kvapalnú fázu, a tá následne narúšala štruktúru povrchu betónových kompozitov a pravdepodobne spôsobovala aj vylúhovanie Ca z matrice všetkých študovaných vzoriek. Najväčšie množstvo vápnika sa vylúhovalo u vzorky betónu s 10% obsahom popolčeka.

Pod'akovanie

Výskum bol realizovaný v rámci projektu NFP 26220220051 Vývoj progresívnych technológií zužitkovania vybraných odpadov v cestnom staviteľstve podporovaného zo štrukturálnych fondov Európskej únie. Táto práca bola podporená aj Vedeckou grantovou agentúrou MŠ SR a SAV (grant 2/0075/08).

Literatúra

1. Svoboda, L. a kol.: *Stavebné materiály*. JAGA, Bratislava 2005. ISBN 80-8076-014-4
2. Kapasný, L. a kol.: *Stavebné materiály*. ŽU Žilina 2000.
3. Rehm, H. J., Reed, G.: *Biotechnology* 8, 617 (1981).
4. Wasserbauer, R.: *Biologické zhodnocení staveb*. ABF, a.s., Nakladatelství ARCH, Praha 2000. ISBN 80-86165-30-2
5. King, R.A., Miller, J.D.A.: Corrosion by the sulphate-reducing bacteria. *Nature* 233, 492 (1971).
6. Gu, J.D., Ford, T.E., Berke, N.S., Mitchell, R.: Biodeterioration of concrete by the fungus *Fusarium*. *International Biodeterioration and Biodegradation* 41, 101 (1998).
7. Karavajko, G.I., Rossi, G., Agate, A.D., Groudev, S.N., Avakyan, Z.A.: *Biogeotechnology of metals*. Centre of projects GKNT, Moscow 1988.
8. Lea, F.: *The Chemistry of Cement and Concrete*. Edward Arnold Ltd., London 1970.
9. Lucáková, P.: Mikrobiálna korózia betónových kompozitov. Diplomová práca. Technická univerzita v Košiciach, Stavebná fakulta, Košice 2010.
10. Harbuláková, V.: Biokorózia betónových konštrukcií. Dizertačná práca. Technická univerzita v Košiciach, Stavebná fakulta, Košice 2009, 149 s.

Influence of biogenic sulphuric acid on concrete composites contained of energetic wastes

Alena Luptáková^a, Mária Praščáková^a, Adriana Eštoková^b, Naděžda Števuľová^b,
Jana Jenčárová^a

^a Institute of Geotechnics, Slovak Academy of Sciences, Košice, Slovak Republic

^b Faculty of Civil Engineering, Technical University in Kosice, Slovak Republic

Summary

The paper was aimed on study of sulphur-oxidizing bacteria effect on selected concrete composites samples contained fly ashes. The aim of experiments was to assess the biodeterioration degree of concrete composites with and without coal fly ash replacement. The observation and evaluation of influence of selected microorganisms caused biodeterioration of concrete specimens with and without coal fly ash replacement. For the biocorrosion simulation effect of sulphur-oxidizing bacteria *Acidithiobacillus thiooxidans* were used. Concrete composites contained 5% and 10% fly ash from the heating plant TEKO, a.s. Košice. Samples were exposed to the bacterial cultures during 80 days at statically and aerobically conditions under temperature 30 °C. The disruption and damages of the concrete surface, the pH changes of the liquid phase and the calcium release was observed. Experimental studies confirmed visible changes of concrete samples surface structure and calcium release from the concrete matrices into the solution due to attack of the bacterially produced sulphuric acid.

Keywords: biocorrosion, sulphur-oxidising bacteria, concrete composites, fly ash

Využívanie odpadov pri banskej činnosti a vplyv tejto činnosti na kvalitu podzemných vôd

Štefan Zelenák^a

^a Hornonitrianske bane Prievidza, a.s., Matice slovenskej 10, 971 01 Prievidza, e-mail: szelenak@hbp.sk

Súhrn

Pri banskej činnosti, ťažbe uhlia sú v podmienkach HBP využívané aj odpady. Obidve činnosti ovplyvňujú kvalitu banských vôd. Príspevok pojednáva o ťažbe uhlia, využívaní odpadov a vplyve obidvoch činností na kvalitu banských vôd.

Kľúčové slová: dobývanie uhlia, odpady v podzemí, druhotná surovina, banské vody

Úvod

Hlavnou činnosťou na Nováckom ložisku je ťažba uhlia. Ťažba sa vykonáva v konkrétnom horninovom prostredí v konkrétnych geologických a hydrogeologických podmienkach. Hlavnou dobývacou metódou je dobývanie stenovaním s pribierkou uhlia v nadstropie. Dobývaný sloj dosahuje veľké hrúbky. Pri likvidácii vyrúbaného priestoru na zával dochádza k pretváraní a výraznému ovplyvňovaniu horninového prostredia. Dochádza k zmene chemizmu banských vôd.

Pri hlbinnom dobývaní ložísk sa v podzemí vytvárajú voľné priestory, ktoré sa z určitých, predovšetkým bezpečnostných dôvodov, zaplňajú samovoľne, alebo zakladaním iným materiálom. Použitie základky vo väčšom merítke si predovšetkým v súčasnosti vynucujú bezpečnostné a ekologické dôvody. Podobne ako pri skládkovaní i pri využívaní odpadov je nutné garantovať prípustné limity kontaminantov v zložkách životného prostredia ako je voda, pôda, ovzdušie atď.

Geologické podmienky na nováckom uhoľnom ložisku

Novácke uhoľné ložisko je z geomorfologického hľadiska lokalizované v strednej časti Hornonitrianskej kotliny, ktorá je zo severozápadnej strany lemovaná kryštálickým pohorím Strážovských vrchov, reprezentovaným Malou Magurou a Nitrickými vrchmi a z juhovýchodnej strany neovulkanickým pohorím Vtáčnik. Hydrogeologicky predmetné územie spadá do povodia rieky Nitry, ktorá preteká priamo územím nováckeho uhoľného ložiska. Jej najväčším prítokom je rieka Handlovka.

Výplň kotliny v oblasti nováckeho uhoľného ložiska tvoria súvrstvia:

Kamenské, ktoré sa vyčleňuje ako súvrstvie epiklastických vulkanických zlepcov a pieskovcov s neovulkanickým materiálom v podloží uhoľných slojov, v bežne zaužívanej terminológii označované ako komplex podložných tufitov. Hrúbka súvrstvia je značne variabilná, dosahuje maximálne okolo 350 m.

Novácke je tvorené v spodnej časti piesčito ílovitými a tufitickými sedimentami, ktoré postupne prechádzajú do hnedých, tmavosivých až čiernych uhoľných ílovcov s uhoľnými slojmi. Hrúbka celého produktívneho súvrstvia dosahuje až 50 m. Najdôležitejším uhoľným slojom, je tzv. hlavný sloj nováckeho uhoľného ložiska, ktorý je vyvinutý prakticky na celom ložisku. V prevažnej časti dosahuje hrúbku 8-10 m. Sedimentácia rastlinného materiálu bola občas prerušovaná sedimentáciou anorganického hmoty, čoho odrazom sú preplástky hlušiny v uhoľnom sloji tvorené svetlosivými až bielymi tufitmi.

Košianske nachádza sa v nadloží nováckeho súvrstvia a je tvorené ílmi a slienitými ílmi. Slienitosť súvrstvia je premenlivá. Hrúbka súvrstvia sa pohybuje od 0-300 m.

Lehotské leží nad košianskym a tvoria ho štrky, piesky, piesčité íly a íly s mezozoickým a karbonátovým materiálom. V bežne zaužívanej terminológii je označované ako detriticko-vulkanická formácia.

Kvartér je tvorený aluvialnymi náplavmi rieky Nitry. V náplavoch sú zastúpené ovaliaky andezitu, mezozoické horniny, horniny kryštalinika a v menšej miere paleogénne pieskovce. Hrúbka súvrstvia dosahuje do cca 20 m.

Hydrogeológia nováckeho uhoľného ložiska

V Hornonitrianskej kotline je možné vyčleniť 6 hydrogeologických celkov:

I. Hydrogeologický celok (nadložný zvodnený systém, je na území ložiska budovaný aluviálnymi náplavami rieky Nitry a defriticko vulkanickou formáciou, ktorú označujeme ako lehotské súvrstvie. Ide o jednotný zvodnený systém s voľnou hladinou dosahujúcou hrúbku do 300 m, ktorý je saturovaný hlavne atmosferickými zrážkami a infiltráciou riek Nitry, Handlovky a ich ľavostranných prítokov. Koeficient filtrácie dosahuje hodnotu $k_f = 1,5 \cdot 10^{-6} - 4,0 \cdot 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$, pričom táto hodnota s hĺbkou klesá.

II. Hydrogeologický celok (nadložné íly) je vyvinutý len na území uhoľného ložiska. Tvoria ho tzv. nadložné íly, ktoré plnia funkciu dominantného izolátora medzi zvodnenými klastikami lehotského súvrstvia a produktívnymi nováckymi vrstvami. V centrálnej časti ložiska dosahuje hrúbka nadložných ílov 150-300 m v okrajových častiach sa vyklíňujú.

III. Hydrogeologický celok (uholný sloj) je reprezentovaný vlastným uhoľným slojom. Jeho priemerná hrúbka je 8-13 m. Predmetné súvrstvie je ako celok nepriepustné, zvodnené sú len zlomy a tufitické preplástky.

IV. Hydrogeologický celok (podložný zvodnený systém) je tvorený tzv. podložnými tufitmi (kamenské súvrstvie). Je významným kolektorom podzemných vôd a jeho hrúbka v centrálnej časti ložiska dosahuje 200-350 m. Podložný zvodnený systém možno charakterizovať ako poloottvorenú artézsku štruktúru, ktorá má vyvinuté len zostupné krídlo. Infiltračná oblasť podložných tufitov sa nachádza severovýchodne a juhovýchodne za okrajom ložiska v tzv. neproduktívnom pásme medzi nováckym a handlovským ložiskom. Na základe prieskumných prác je možné v rámci podložného zvodneného systému vyčleniť dve časti:

- vrchná časť s hydrofyzikálnou charakteristikou, ktorú reprezentujú hodnoty $k_f = 2,66 - 9,14 \cdot 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$,
- v spodnej časti súvrstvia je viac zastúpená tufiticko-ílovitá fácia, čomu zodpovedajú aj príslušné hydrofyzikálne parametre, $k_f = 5,67 \cdot 10^{-6} - 8,91 \cdot 10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$.

K systematickému odvodňovaniu kolektorov v nadloží, resp. v podloží uhoľného ložiska sa pristúpilo v roku 1963, ale najintenzívnejšie odvodňovanie prebiehalo v druhej polovici 80-tych rokov, čoho dôsledkom bolo vytvorenie rozsiahlej tlakovej depresnej kotliny. Zmáhanie relatívne veľkého objemu banských vôd (cca 6-7 mil. $\text{m}^3 \cdot \text{rok}^{-1}$) si vyžadovalo vybudovanie veľkého počtu lokálnych a dočasných čerpacích staníc, z ktorých sa voda prečerpávala do systému hlavných čerpacích staníc. Týmto spôsobom sa voda premiešava a dochádza ku kontaminácii celého objemu banskej vody, ktorá sa čerpá z celého priestoru nováckeho uhoľného ložiska na povrch.

V. Hydrogeologický celok (šlírové íly, flyš, ílovcová a okrajová litofácia) tvoria sedimenty egenburgu a paleogénu. Vyvinutý je v podstatnej časti teritória Hornonitrianskej kotliny. Paleogén tvorí flyšová, ílovcová a okrajová litofácia. Tento komplex je ako celok nepriepustný ($k_f = 2,75 \cdot 10^{-9} - 3,24 \cdot 10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$) a predstavuje v pravom zmysle slova izolátor medzi horninami podložných tufitov a dolomiticko-vápencovým komplexom chočského príkrovu.

VI. Hydrogeologický celok (triasový zvodnený systém) tvorí bazálna transgesívna litofácia paleogénu a dolomiticko-vápencový komplex stredného triasu. Súvrstvia zaraďujeme do jedného celku, pretože tvoria jednotný hydraulický systém. Hrúbka bazálneho paleogénu sa pohybuje od niekoľkých metrov do 400 m a je zdrojom prameňov, s výdatnosťou až 3 l.s^{-1} . Celok tvorí na záujmovom území významný kolektor termálnej vody.

Experimentálna časť

Činnosť dobývanie uhlia a jej vplyv na kvalitu podzemných vôd

Dobývanie na nováckom ložisku je dobývanie pod málo pevným nadloží. Prevažujúcou dobývacou metódou je stenovanie na riadený zával s pribierkou uhlia v strope (tzv. nadstrop). Pri dobývaní s nadstropom proces zavalňovanie prebieha už vo fáze vyuhľovania nadstropovej časti piliera, po odrúbaní určitého počtu pokosov na čelnom pilieri. Pri dobývacej metóde stenovania s nadstropom sa technologická výrubnosť pohybuje približne od 75% do 87%, pričom výrubnosť je ovplyvnená:

- technickými faktormi - konštrukciou výstuže,
- technologicko-geologickými faktormi.

Zával je teda zložený z uhoľných strát z nadstropu a nadložných hornín. Na základe výsledkov vrtného prieskumu je možné konštatovať, že zloženie, resp. rozvrstvenie závalu je také, že v jeho

spodnej časti sa nachádza súvislá vrstva kusovitej uhoľnej hmoty dosahujúca hrúbku od 2 do 6 m na tejto vrstve potom ležia nadložné horniny, tzv. nadložné íly. V uhoľnej substancii sú obsiahnuté okrem iných minerálov pyrit - FeS_2 , realgar - As_4S_4 , arzenopyrit - FeAsS , aurypigment - As_2S_3 .

Hydrochemická charakteristika podzemných vôd

Vychádzajúc z miesta prítokov rozlišujeme na nováckom uhoľnom ložisku, v súlade v banskej praxi zaužívanou terminológiou, tri základné druhy podzemných vôd^{5,6} nadložné, podložné a starinové.

Nadložné vody - sú podzemné vody zo zvodneného systému detriticko-vulkanickej formácie (DVF - lehotské súvrstvie). Zo základnej matematicko - štatistickej analýzy ($n=76$) vzoriek vody nadložného zvodneného systému (nadložné vody) možno konštatovať, že predmetné vody sa vyznačujú mineralizáciou (RL) do 600 mg.l^{-1} s výrazným Ca-Mg-HCO_3 chemizmom.

Podložné vody - sú podzemné vody zo zvodneného systému, tzv. podložných tufitov (kamenské súvrstvie). Celková mineralizácia týchto vôd je mierne "zvýšená" ($500-800 \text{ mg.l}^{-1}$), pričom chemizmus je viac-menej Na-HCO_3 , resp. Na-Ca-HCO_3 typu.

Starinové vody - predstavujú najheterogénnejšiu skupinu podzemných vôd, kolektorsky viazanú na vyrúbané priestory. Vyznačujú sa zvýšenou mineralizáciou ($0,6-4,2 \text{ mg.l}^{-1}$) s posunom chemizmu k Ca-SO_4 typu. Vysoké obsahy síranov sú výsledkom oxidačnej degradácie rozptýlenej sulfidickej fázy (pyrit - FeS_2 , realgar - As_4S_4 , arzenopyrit - FeAsS , aurypigment - As_2S_3) v uhoľnej substancii, ktorá vo veľkej miere závisí od prítomnosti biochemicky aktívnych mikroorganizmov (baktérii). Z genetického hľadiska sa radia k podzemným vodám sulfidogénnym.

Bilancia banských vôd v centrálnej časti ložiska

V centrálnej časti nováckeho uhoľného ložiska kde sa realizuje dobývanie je čerpanie banských vôd z podzemia zabezpečené dvoma hlavnými čerpacími stanicami (HČS).

Hlavná čerpacia stanica - Jama A, rieši odvodňovanie banských polí 8. a 5. ťažobného úseku. Priemerná hodnota odčerpávaných banských vôd z HČS za rok 2008 je $Q=22,7 \text{ l.s}^{-1}$. Z pohľadu prognózy vývoja kvality banských vôd za významný štatistický poznatok sa považuje nárast prítoku starinových vôd, čím stúpol podiel na tvorbe banských vôd z hodnoty 6,76% (rok 1997) na hodnotu 60,7% (09/2008). Predpokladá sa, že tento trend bude pokračovať aj v budúcich obdobiach, pričom v rokoch 2005-2007 sa tento podiel ustálil na hodnote 60-70% z celkového množstva prítokov do bane. Z uvedeného je zrejmé, že starinové vody budú podstatnejším spôsobom ovplyvňovať chemizmus celkových banských vôd v tejto časti bane.

Hlavná čerpacia stanica - Jama G, plní funkciu nosného odvodňovacieho objektu 7. ťažobného úseku, v ktorom sa sústreďujú podzemné prítoky prakticky z celej ložiskovej časti Nováky - severeovýchodný okraj. Priemerná hodnota odčerpávaných banských vôd z HČS za hodnotené obdobie je $Q=45,43 \text{ l.s}^{-1}$. Nezanedbateľný je z hľadiska prognózneho vývoja kvality banských vôd fakt, že v ich zložení plynule narastá podiel starinovej vody.

Tento fakt je neklamným prejavom postupu ťažby a zväčšovaním sa plôch vyrúbaných priestorov. Prognózne bude táto zložka narastať.

Hydrochemické hodnotenie banských vôd

Chemické zloženie banských vôd exploatovaných z podzemia HBP, a.s., Bane Nováky, o.z., Nováky na povrch je produktom procesu miešania vôd z nadložných, podložných a starinových, ku ktorým sa počas distribúcie v podzemí pričleňujú technologické vody z ťažobného procesu.

Základné matematicko-štatistické hodnotenie chemického zloženia neupravovaných banských vôd ($n=107$) vytekajúcich na povrch jamy A a G je spracované v tab. 1.

Tabuľka 1: **Hodnotenie chemického zloženia neupravených banských vôd**^{2,3,4}

	HČS povrch (povodie Váhu, 1995-1999)			HČS baňa (VUP, a.s.)	
Ukazovateľ	max.	min.	priemer	27. 3. 2008	29. 3. 2008
1	2	3	4	5	6
Jama A					
CHSK _{C_r}	74,6	21,01	38,51	20	12,1
pH	8,056	7,26	7,699	7,6	7,3
SO ₄	174,96	37,152	101,456	50	62,8
As	-	-	-	0,066	0,06
Jama G					
CHSK _{C_r}	96,05	35	55,4	18	13,3
pH	8,11	6,358	7,408	7,4	7,3
SO ₄	79,026	17,076	42,985	77,2	69
As	-	-	-	0,04	0,06

Vysvetlivky: CHSK_{C_r} – je štatisticky spracovaný od r. 1995 z dostupných arch. údajov, hodnoty okrem pH sú uvedené v mg.l⁻¹, HČS povrch – vzorky odobrané na povrchu z výtláčného potrubia, HČS baňa – vzorky odobrané v žumpových chodbách HČS v bani.

Banská voda vtekajúca do ČBV jamy A vykazuje vo väčšine dlhodob sledovaných ukazovateľov vcelku priaznivé výsledky. Pozitívne je možné hodnotiť najmä podlimitné koncentrácie As a SO₄, ktoré v analýzach parciálnych prítokov vykazovali určitý stupeň prekročenia.

Banská voda z odtoku HČS jamy G, má podobne, ako v predchádzajúcom prípade vcelku vyhovujúci dlhodobý priebeh obsahov väčšiny sledovaných parametrov.

Činnosť zakladanie odpadov a jej vplyv na kvalitu podzemných vôd

Technologické aplikácie druhotných surovín pri banskej činnosti sa realizujú najmä pri likvidácii (§2 odst. b, c, Zák. č. 51/1988 Z.z. – zákon o banskej činnosti, výbušnách a štátnej banskej správe) a uzatváraní banských diel, podzemných a vyrúbaných priestorov spojených s protipožiarnou prevenciou (§187 odst. 2, 6, 7, Vyhl. SBU č. 21/1989 Zb. – predpis o bezpečnosti práce a prevádzky pri banskej činnosti a činnosti vykonávanej banským spôsobom v podzemí).

Okresný úrad životného prostredia v Prievidzi dňa 31. 8. 1999 dal súhlas so zmenou výrobného procesu - technológia plavených hrádzí a vyplňovania vyrúbaných priestorov a opustených banských diel v HBP, a.s. Zmena spočívala v použití popola a karbidového kalu na výrobu stabilizátu/solidifikátu.

Kvalitatívne charakteristiky vstupných materiálov a výsledného produktu

V procese prevádzky zariadenia na zhodnocovanie odpadov sú vstupujúcimi surovinami nasledujúce druhy ostatných odpadov:

- **popol, škvara a prach z kotlov** (okrem prachu z kotlov uvedeného v 10 01 04) – katalógové číslo **10 01 01**, kategória **ostatný odpad**,
- **popolček z uhlia** - katalógové číslo **10 01 02**, kategória **ostatný odpad**.

Chemické zloženie popolov a popolčekov je veľmi premenlivé, závisí od druhu a kvality uhlia a od podmienok spaľovania. Rozdelenie chemických zložiek sa nachádza v rozmedzí hodnôt SiO₂ 35-55%, Al₂O₃ 20-30%, Fe₂O₃ 3-30%, CaO 1-7%, MgO 1-4%, SO₃ 0,2-3%, K₂O + Na₂O 1-8%. Toxické prvky, ktoré obsahujú popolčeky vo významnejšom množstve sú najmä: As, B, Be, V a Cd. Popolček môže byť svojou podstatou kremičito-hlinitý alebo kremičito-vápenatý. Obidva typy sa od seba líšia obsahom aktívneho CaO, aktívneho SiO₂ a Al₂O₃. Prvý má pucolánové vlastnosti, druhý môže mať navyše hydraulické vlastnosti⁴.

Prach z dymových plynov je iný ako uvedený v 10 08 15 - katalógové číslo **10 08 16**, kategória **ostatný odpad**.

Je to prach vznikajúci v technologickom procese výroby karbidu vápnika v NCHZ, a.s. Nováky ako podiel zachytený filtračným zariadením z rotačnej vypaľovacej pece (vápenný alebo karbidový prach). Karbidový prach obsahuje CaO (26-34%), MgO (14-28%), R₂O₃ (13-20%), kde R je najmä Al, ďalej

Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O v premenlivom množstve. Karbidový kal (suchý vypálený CO prach), ako vedľajší produkt výroby karbidu vápnika, obsahuje zbytkový acetylén, ktorý sa uvoľňuje pôsobením vody.

Banská voda, ktorá je súčasne reakčnou zložkou (pri reakcii karbidového kalu s vodou sa uvoľňuje hydroxid vápenatý, ktorý ďalej reaguje s popolčekom v pucolánových reakciách) ako aj dopravným médiom.

Z uvedených tuhých odpadov sa pomocou banskej vody vyrábajú suspenzie, ktoré sa v pomere 3:1 až 1:1 (popola : prachu z dymových plynov) zmiešajú a vytvorená suspenzia sa gravitačne dopraví na miesto aplikácie v podzemí – do filtračných hrádzí, resp. vyrúbaných opustených priestorov. Po sedimentácii v priestore vzniku izolačného telesa sa prebytočná voda odfiltruje cez filtračné čelá hrádze do zbernej žumpy, z ktorej sa odčerpáva do hlavnej, resp. pomocnej čerpacej stanice v podzemí, z ktorej sa odčerpáva na povrch.

Výsledný výplňový sediment má zloženie 50-70% popola a 30-50% karbidového kalu a po cca 28 dňoch „zretia“ predstavuje stabilizát/solidifikát.

V technológii rozplavovania a následného zmiešania dochádza k aplikácii chemickej stabilizácie – znižovaniu chemickej toxicity odpadov na základe chemickej reakcie medzi pojivom a toxickou látkou, medzi ktorú patrí predovšetkým zrážanie vo forme málo rozpustných zlúčenín, zabudovanie do kryštalickej mriežky, adsorpcia, iónová výmena a pod. (fixácia škodlivín As, B, V, Fe, príp. iných ťažkých kovov, fluóru)⁸.

Súčasne dochádza k solidifikácii. Výsledný materiál je stabilizát/solidifikát a metóda, ktorou sa získa je všeobecne označovaná ako „stabilizácia/solidifikácia“.

Na základe výsledkov hodnotenia¹ boli karbidové kaly a elektrárenské popolčeky zaradené medzi odpady III. triedy vyluhovateľnosti (tab. 2).

Tabuľka 2: **Triedy vyluhovateľnosti odpadov**¹

Mat.	Uk.	Vod.	Obs. solí	As	B	Ca	Mg	V	Sn	F	Cl	SO ₄	NH ₄	EOX
KK	Hod.	2858	330000	0,002	0,19	62,12	68,09	0,058	0,838	11	857,89	213,3	5,4	0,003
	Tr.v.	III	-	I	I	III	III	II	III	III	III	III	III	I
Pop.	Hod.	125	-	0,31	12	306	35,3	0,19	<0,05	9,45	8,89	864,1	1,36	-
	Tr.v.	II	-	III	III	II	II	III	I	III	I	II	II	-

Vysvetlivky: KK - karbidové kaly, Pop. - elektrárenský popolček, Vod. - vodivosť mS.m^{-1} , Obs. solí - mg.Kg^{-1} suš., Tr.v. trieda vyluhovateľnosti (NR č. 606/92 Zb.), ostatné hodnoty sú uvedené v mg.l^{-1} .

Následne, v súlade so schválenou receptúrou, boli pripravené solidifikačné zmesi (stabilizáty), ktorých vodné výluhy sú spracované v tab. 3.

Tabuľka 3: **Solidifikačné zmesi a ich vodné výluhy**¹

Mat.	Uk.	Vod.	Obs. solí	As	B	Ca	Mg	V	Sn	F	Cl	SO ₄	NH ₄	EOX
KK	Hod.	87,5	18800	0,015	<1,0	75	0,05	0,034	0,01	0,19	94,4	270,9	-	<0,02
	Tr.v.	I	-	I	II	I	I	I	I	I	I	II	I	I

Vysvetlivky: Sol.2 - KK + Pop. (ENO), KK - karbidové kaly, Pop. - elektrárenský popolček, Vod. - vodivosť mS.m^{-1} , Obs. solí - mg.Kg^{-1} suš., Tr.v. - trieda vyluhovateľnosti (NR č. 606/92 Zb.), Ostatné hodnoty sú uvedené v mg.l^{-1} .

Z dokumentovaných výsledkov je zrejmé, že použitím karbidového kalu došlo k solidifikácii elektrárenského popolčeka, s vytvorením stabilizátu, ktorého vodný výluh má znížený obsah As, B, V, Sn, Fe a nižšiu vodivosť v porovnaní s výluhom popolčeka, resp. kalu, t. j. tých škodlivín, ktorých prítomnosť je rozhodujúcim faktorom pre zaradenie do triedy vyluhovateľnosti.

Situácie prestupu škodlivín do transportu

a) Pre zakladanie do podzemia sa používa hydrodoprava. Preto prvá situácia, pri ktorej dôjde k uvoľneniu kontaminantov, je uvoľňovanie do zámesovej vody.

b) Ďalšia situácia nastáva po odsadení zámesovej vody, kedy dôjde k stabilizácii základkovej zmesi. Koncentrácie škodlivín vstupujúce do transportu (vždy je potrebné počítať so zavodením aj suchých diel) sú blízke výluhovým charakteristikám stabilizovanej základkovej zmesi. Tak, ako v prvom prípade existujú čerpace stanice, teda migrujúca voda s obsahom kontaminantov bude prúdiť do týchto

čerpacích staníc a následne na povrch. Škodliviny uvoľnené pri rôznych uvedených situáciách predstavujú riziko pre kontamináciu banských vôd a následne povrchových recipientov, do ktorých sú banské vody vypúšťané.

Rozsah kontaminácia banských vôd od zámesovej vody je možné posúdiť pomocou modelového výpočtu „produkcie“ As a síranov (SO_4^{2-}) v ročne odčerpaných vodách z HČS jám A a G a ich porovnaním s množstvami potenciálne obsiahnutými v zámesových vodách (tab. 4).

Tabuľka 4: Modelové riešenie „produkcie“ As a síranov (SO_4^{2-}) (priemerných hodnôt) odčerpaných vodách z HČS jám A a G

		Q	koncentrácie		celkové množstvá (rok 2008)			
			ϕ As	ϕ SO_4	As		SO_4	
		[m ³]	[mg.l ⁻¹]	[mg.l ⁻¹]	[g]	[%]	[g]	[%]
1		2	3	4	5	6	7	8
Banské vody	Jama A	715 872	0,063	56,400	45 099,94	-	40 375 180,80	-
	Jama G	1 432 615	0,050	73,100	71 630,75		104 724 156,50	
Zámesové vody Sol2	Jama A	2 573	0,015	270,900	38,60	0,086	697 025,70	1,726
	Jama G	8 308			124,61	0,174	2 250 528,84	2,149

Výpočty celkových množstiev As a SO_4^{2-} vyprodukovaných formou roztokov za rok 2008, reprezentujú „modelové“ riešenie za predpokladu, že hodnota vodného výluhu As a SO_4^{2-} stabilizátu je ekvivalentné koncentrácii v zámesovej vode. Výsledky prezentované stĺpcoch 5 a 6 resp. 7 a 8 Tab. 4 sú z pohľadu celkovej produkcie oboch parametrov menej než nevýznamné.

Výsledky a diskusia

Na základe horeuvedeného je možné vykonať nasledovnú sumarizáciu poznatkov:

- Zával stenového porubu (starinové priestory) je zložený z uhoľných strát z nadstropu a nadložných hornín v jeho spodnej časti sa nachádza súvislá vrstva kusovitej uholnej hmoty dosahujúca hrúbku od cca 2 do cca 6m na tejto vrstve potom ležia nadložné horniny, tzv. nadložné íly. V uhoľnej substancii sú obsiahnuté okrem iných minerálov pyrit - FeS_2 , realgar - As_4S_4 , arzenopyrit - FeAsS , aurypigment - As_2S_3 .
- Starinové vody predstavujú najheterogénnejšiu skupinu podzemných vôd, korektorsky viazanú na vyrúbané priestory. Vyznačujú sa zvýšenou mineralizáciou s posunom chemizmu k Ca- SO_4 typu. Vysoké obsahy síranov sú výsledkom oxidačnej degradácie rozptýlenej sulfidickej fázy (pyrit - FeS_2 , realgar - As_4S_4 , arzenopyrit - FeAsS , aurypigment - As_2S_3) v uhoľnej substancii.
- Z pohľadu prognózy vývoja kvality banských vôd za významný štatistický poznatok sa považuje nárast prítoku starinových vôd, tento fakt je neklamným prejavom postupu ťažby a zväčšovaním sa plôch vyrúbaných priestorov. Prognózne bude táto zložka narastať.
- Z výsledkov analýz výluhov je zrejmé, že použitím karbidového kalu došlo k solidifikácii elektrárenského popolčeka, s vytvorením stabilizátu, ktorého vodný výluh má znížený obsah As, B, V, Sn, Fe a nižšiu vodivosť v porovnaní s výluhom popolčeka, resp. kalu, t. j. tých škodlivín, ktorých prítomnosť je rozhodujúcim faktorom pre zaradenie do triedy vyluhovateľnosti.
- Rozsah kontaminácia banských vôd od zámesovej vody posúdený pomocou modelového výpočtu „produkcie“ As a síranov (SO_4^{2-}) v ročne odčerpaných vodách z HČS jám A a G a ich porovnaním s množstvami potenciálne obsiahnutými v zámesových vodách (tab. 4). prezentované stĺpce 5 a 6 resp. 7 a 8 sú z pohľadu celkovej produkcie oboch parametrov menej než nevýznamné.

Záver

Uvedené technologické aplikácie využitia druhotných surovín sa v podmienkach HBP a.s realizujú od roku 1999. V zásade nie je možné zhoršovať kvalitu banských vôd. **Za referenčné, v podmienkach podzemia centrálnej časti ložiska, možno považovať podzemné vody z vyrúbaných priestorov.**

Rešpektujúc uvedené pravidlá s využitím vysokého stupňa poznania banského prostredia je možné konštatovať, že technologické aplikácie využitia druhotných surovín nezhoršujú kvalitu podzemných vôd. Významný vplyv na kvalitu vôd má však nárast podielu starinových vôd.

Podakovanie

Ďakujeme Českému ekologickému manažerskému centru za umožnenie vydávať tento nový recenzovaný časopis.

Literatúra

11. Hlaváč V.: Odborný posudok pre aplikáciu karbidového kalu do plavených hrádzí v Bani Handlová (dopl. č. 1, 2), 1996, (Slovenská republika).
12. Laboratórium Povodie Váhu, o.z. Piešťany a laboratóriom HBP, a.s., BN, o.z.: Chemické rozborý banských vôd , 1995-2000.
13. Laboratórium HBP, a.s., BN, o.z.: Chemické rozborý banských vôd jamy A a G, 2008.
14. VÚP, a.s., Prievidza: Chemické rozborý banských vôd jamy A a G,, 2008.
15. Vrána K., Rapant S., Halmo J., Határ J.,Klinčeková F., Verbich F.: Geochemicko-ekologický výskum nováckeho uhoľného ložiska , GDÚŠ Bratislava, 1991.
16. Vrána K., Bodiš P.: Hydrochémia zvodnených systémov nováckeho ložiska a bojnickej vysokej kryhy, HB, š.p., Baňa Nováky, o.z. Nováky, 1992.
17. Michalíková F., Jacko V., Sisol M., Kozáková L.: Možnosti zúžitkovania teplárenskej trosky. In: Úprava neroštných surovín a odpadů , Ostrava , VŠB-TU, 2006.
18. Zelenák Š., Škvareková E.: Geochemické kritériá pre použitie základkových zmesí v banskom prostredí, Acta Montanistica Slovaca, Special Issue 1/2005.

Utilization of wastes at mining operations and impact of these operations on quality of underground water

Štefan Zelenák^a

^a Hornonitrianske bane Prievidza, a.s., Matice slovenskej 10, 971 01 Prievidza,e-mail: szelenak@hbp.sk

Summary

Wastes are exploiting at mining operations and coal- mining setting at HBP, a. s., too. Both of these operations influence of the mining water quality. A paper dealt with coal- mining, utilization of wastes and influences both operations of the mining water quality.

Keywords: coal-mining, underground wastes, secondary raw material, mining water

Čistiarenské kaly a ich potenciálne využitie v poľnohospodárskej praxi

Stanislav Torma^a, Svetla Marinova^b, Peter Dimitrov^c

^aVýskumný ústav pôdoznanectva o ochrany pôdy, pracovisko Prešov, Raymannova 1, 080 01 Prešov, Slovenská republika

^b“N. Poushkarov” Institute of Soil Science, 7 Shosse Bankya Street, 1369 Sofia, Bulgaria

^cResearch Institute for Land Reclamation and Agricultural Mechanization, 3 Shosse Bankya Street, 1331 Sofia, Bulgaria

e-mail: s.torma@vupop.sk

Súhrn

Pre zistenie možnosti aplikácie kalov do pôdy bol v Bulharsku založený vegetačný pokus, v ktorom boli použité čistiarenské kaly z mestskej čistiarnie odpadových vôd v Sofii. Založený pokus mal 8 variantov s rôznym množstvom aplikovaného kalu do pôdy (1-11 % sušiny kalu z celkovej hmotnosti pôdy v nádobe) a dva kontrolné varianty - nehnojený a hnojený len minerálnymi hnojivami bez kalu. Pokusnými plodinami boli kapusta a kukurica. Výsledky prvého roku pokusu pôdy na úrodu plodín potvrdili, že ich úrody sa zvyšujú až do dávky kalu zodpovedajúcej 5-7 % hmotnosti pôdy v nádobe, potom nastupuje pokles úrod. V druhom roku nádobového pokusu boli do polovice variantov aplikované aj minerálne hnojivá a v druhej polovici variantov bol sledovaný iba následný účinok čistiarenského kalu. Výsledky ukázali, že úrody oboch plodín sa aj v druhom roku vo variantoch bez minerálneho hnojenia zvyšovala s narastajúcim obsahom kalu v pôde a najvyššia úroda bola dosiahnutá pri dávke kalu 11 % kalu hmotnosti pôdy. Vo variantoch prihnojovaných minerálnymi hnojivami bol tento trend presne opačný, tzn. že najvyššia úroda bola dosiahnutá na variante s dávkou kalu 1 % hmotnosti pôdy.

Napriek tomu, že čistiarenské kaly obsahujú určité množstvá ťažkých kovov, tieto sa ani v rastlinnom materiáli kapusty ani kukurice nekumulovali v takých koncentráciách, ktoré by prevyšovali maximálne prípustné hodnoty z hľadiska hygienického stavu produkcie.

Kľúčové slová: čistiarenský kal, pôdna úrodnosť, hygiena produkcie.

Úvod

V súčasnosti je v prevádzke množstvo čistiární odpadových vôd, ktoré boli postavené v minulých rokoch. Podľa Správy o stave životného prostredia SR ich bolo v roku 2008 celkovo 612 a vyprodukovali takmer 58 tisíc ton sušiny kalu. Prevládajúcimi spôsobmi ich spracovania sú v súčasnosti mechanické odvodnenie a anaeróbna stabilizácia. Pre priame využitie k aplikácii do pôdy prichádzajú do úvahy výlučne tekuté stabilizované čistiarenské kaly a odvodnené čistiarenské kaly, ale vždy len po predchádzajúcej stabilizácii.

Kaly z čistiární odpadových vôd majú rôzne zloženie a okrem vysokého obsahu organickej hmoty s priaznivým pomerom C:N v priemere 18:1 obsahujú v sušine v priemere 1-7% dusíka, 1-4% fosforu a 2-3% draslíka. Zloženie kalov závisí v prevažnej miere od kvality odpadových vôd a od použitej technológie ich čistenia. Kaly sú bohaté na makroprvky a tieto živiny sú v nich viazané v menej prístupných formách, ako v hospodárskych hnojivách, čo z určitej stránky možno považovať aj za pozitívny fakt vzhľadom na menšie nebezpečenstvo ich vyplavovania do podzemných vôd.

Aby sa čistiarenské kaly dali aplikovať priamo do poľnohospodárskej pôdy, musia spĺňať určité indikátory kvality: chemické zloženie, obsah organických látok, teplotu, obsah ťažkých kovov a pod. Tieto indikátory závisia aj od štruktúry pôdy, prípadného existujúceho drenážneho systému, charakteristiky zrážok v danom regióne, požadovaných hodnôt obsahov ťažkých kovov v pôde, meteorologických a hydrogeologických pomerov, ako aj prijatých agrotechnických opatrení. Vhodnosť použitia kalov môže byť určená na základe výsledkov chemických analýz, vegetačných a poľných

pokusov. Práca Panoras et al. ¹ bola braná ako základ pre tento výskum. Hlavným cieľom práce bolo rozpracovanie systému využitia čistiarenských kalov z čistiarní odpadových vôd v poľnohospodárstve. Aj keď výsledky prezentované v tejto práci vychádzajú z pokusov prevádzkovaných v spolupráci s bulharskými spolupracovníkmi, myšlienku a systém hodnotenia možnosti využitia kalov pre účely aplikácie do poľnohospodárskych pôd možno s úspechom využiť v ľubovoľných agro-ekologických podmienkach.

Experimentálna časť

Pre hodnotenie možnosti aplikácie čistiarenských kalov sme zvolili nádobový pokus, realizovaný s použitím čistiarenských kalov z mestskej čistiarene odpadových vôd v Sofii (Bulharsko). Pokusnou pôdou v nádobách bol pseudoglej modálny s obsahom humusu 1,8%, obsahom prístupných foriem fosforu 130 mg.kg⁻¹ pôdy, draslíka 230 mg.kg⁻¹ pôdy, obsah celkového dusíka bol 0,147%. Zrnitostne to bola hlinito-piesočnatá pôda s obsahom ílovej frakcie 25,7% v ornici a 63,9% v podornici. Varianty boli založené v 3 kg nádobách v 4 opakovaniach. Varianty zohľadňovali stúpajúce množstvo aplikovaných kalov do pôdy a boli nasledovné:

1. kontrolný variant bez kalov a hnojív
2. 1% sušiny kalu z hmotnosti pôdy v nádobe, čo zodpovedá dávke 30 ton kalu na hektár
3. 3% sušiny kalu z hmotnosti pôdy v nádobe, čo zodpovedá dávke 90 ton kalu na hektár
4. 5% sušiny kalu z hmotnosti pôdy v nádobe, čo zodpovedá dávke 150 ton kalu na hektár
5. 7% sušiny kalu z hmotnosti pôdy v nádobe, čo zodpovedá dávke 120 ton kalu na hektár
6. 9% sušiny kalu z hmotnosti pôdy v nádobe, čo zodpovedá dávke 270 ton kalu na hektár
7. 11% sušiny kalu z hmotnosti pôdy v nádobe, čo zodpovedá dávke 330 ton kalu na hektár
8. pôda hnojená minerálnymi hnojivami – N90 – P60 – K60 (v kg čistých živín na hektár pôdy).

Na prvý pohľad je vidieť, že dávky kalu sú vysoké a je použitý aj príliš široký interval, no v rámci pokusu to bolo robené zámerne, aby sa dosiahla možná toxická koncentrácia látok obsiahnutých v kaloch, ktorá by mohla výrazne ovplyvniť kvalitu dopestovaných plodín. Pokusnými plodinami boli kapusta a kukurica. Súčasne je treba poznamenať, že podmienky pokusu boli stanovené tak, aby zohľadnili bulharské zákonné normy, pretože podľa našich zákonných predpisov ² je zakázané aplikovať kal na poľnohospodársku pôdu, na ktorej sa práve pestuje ovocie a zelenina, okrem ovocných stromov, resp. na pôdu určenú na pestovanie ovocia a zeleniny, ktorých zberané časti sú v priamom kontakte s pôdou a konzumujú sa surové, a to desať mesiacov pred zberom úrody a počas samotného zberu. Teda aplikovať kal na pôdu, na ktorej sa pestuje kapusta je pri zohľadnení našich podmienok neprípustné.

Charakteristika kalu, použitého v nádobových pokusoch je uvedená v tabuľke 1.

Tabuľka 1. **Chemická a agrochemická charakteristika čistiarenského kalu**

Parametre	Obsah	Max. prípustná koncentrácia v kaloch (podľa Zákona 188/2003 Z.z.)
pH _{H2O}	6,90	—
Sušina (%)	68,00	—
Spáliteľný podiel (% k sušine)	63,61	—
Celkový N (%)	1,90	—
Celkový P ₂ O ₅ (%)	1,30	—
Celkový K ₂ O (%)	0,38	—
As (%)	4	20
Cd (mg.kg ⁻¹)	4	10
Co (mg.kg ⁻¹)	2	1000
Cr (mg.kg ⁻¹)	85	1000
Cu (mg.kg ⁻¹)	247	1000
Ni (mg.kg ⁻¹)	23	300
Pb (mg.kg ⁻¹)	48	750
Zn (mg.kg ⁻¹)	905	2500

Všetky analýzy boli robené na Ústave pôdoznavectva v Sofii podľa bulharských noriem a metodík. Celkový dusík sa stanovoval podľa Kjeldala s koncentrovanou H_2SO_4 , celkový fosfor a draslík so 70% perchlórovou kyselinou s následným meraním na plameňovom fotometri, ťažké kovy pomocou AAS, sušina – sušením vzorky kalu pri $105^\circ C$, spáliteľný podiel (C, O, N, H) v muflovej peci pri teplote $900^\circ C$.

Obsah ani jedného ťažkého kovu, ktorého maximálnu prípustnú koncentráciu definuje zákon, nebol v použitom kale vyšší, ako povoľuje norma. Taktiež aj všetky mikrobiologické parametre kalu, ako aj parametre organických znečisťovateľov boli v súlade so zákonnými normami, teda z hľadiska hygieny nebol žiaden predpoklad znečistenia pôdy, resp. pestovaných rastlín.

V druhom roku vegetačného pokusu boli do polovice variantov aplikované minerálne hnojivá v dávkach 27,3 mg N, 14,0 mg P a 12,5 mg K na nádobu, v ktorej boli 3 kg pôdy, tzn. 41 kg N, 21 kg P a 19 kg K v prepočte na hektár pôdy. Sledoval sa následný účinok čistiarenských kalov na výšku úrody pokusných plodín.

Výsledky a diskusia

Výsledky pokusu s kapustou prezentuje tabuľka 2. Z nej je vidieť, že úroda kapusty sa zvyšovala až do dávky 7, resp. 9% kalu z hmotnosti pôdy v nádobe, potom pri najvyššej sledovanej dávke nastala mierna depresia úrody. Najvyšší prírastok úrody v porovnaní s variantom s nižšou dávkou kalu bol však zaznamenaný v prípade dávky 3 a 5% kalu z hmotnosti pôdy.

Tabuľka 2. Úroda kapusty v závislosti od dávky aplikovaného čistiarenského kalu

Variant	Výška rastliny (cm)	Hmotnosť úrody (g)		Relatívna úroda (kontrola = 100%)
		čerstvá hmota	suchá hmota	
Kontrola	16,4	42,48	8,82	100,0
1 % kalu	19,3	70,56	15,88	180,0
3 % kalu	23,1	140,96	25,75	291,6
5 % kalu	25,6	216,20	31,73	359,7
7 % kalu	27,5	233,78	34,32	389,1
9 % kalu	26,0	264,75	36,81	417,3
11 % kalu	26,2	246,46	30,64	347,4
NPK	29,1	347,29	47,20	535,1

Podobné výsledky boli dosiahnuté v pokuse s kukuricou (tabuľka 3). Aj v tomto prípade sa ako sa úroda pokusnej plodiny zvyšovala až do dávky 7, resp. 9% kalu z hmotnosti pôdy. Podobne, ako v prípade kapusty, aj pri pestovaní kukurice bol najvyšší prírastok úrody v porovnaní s nižšou dávkou dosiahnutý pri aplikácii 3% kalu z hmotnosti pôdy.

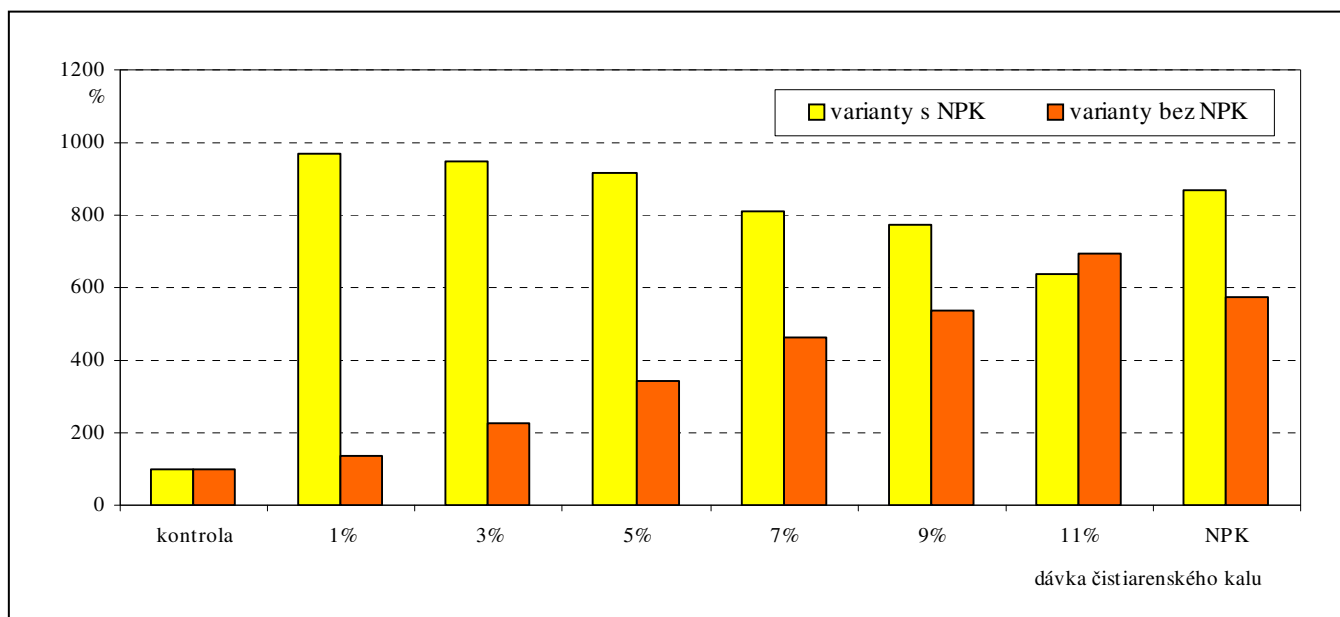
Je viditeľné, že úroda pestovaných plodín bola na variantoch hnojených minerálnymi hnojivami výrazne vyššia (5, 3 v prípade kapusty, resp. 6-násobne v prípade kukurice) v porovnaní s nehnojeným variantom. Čistiarenský kal totiž neobsahuje potrebné množstvo živín (dusíka, fosforu a draslíka) na zabezpečenie dostatočne vysokej úrody.

Tabuľka 3. Úroda kukurice v závislosti od dávky aplikovaného čistiarenského kalu

Variant	Výška rastliny (cm)	Hmotnosť úrody (g)		Relatívna úroda (kontrola = 100%)
		čerstvá hmota	suchá hmota	
Kontrola	70,7	64,73	12,16	100,0
1 % kalu	73,6	85,98	17,83	146,6
3 % kalu	92,2	162,82	34,45	283,3
5 % kalu	95,6	169,50	32,66	268,6
7 % kalu	97,4	185,13	37,86	311,3
9 % kalu	87,2	181,73	35,51	292,0
11 % kalu	90,3	145,00	28,95	238,1
NPK	107,1	417,47	73,18	601,8

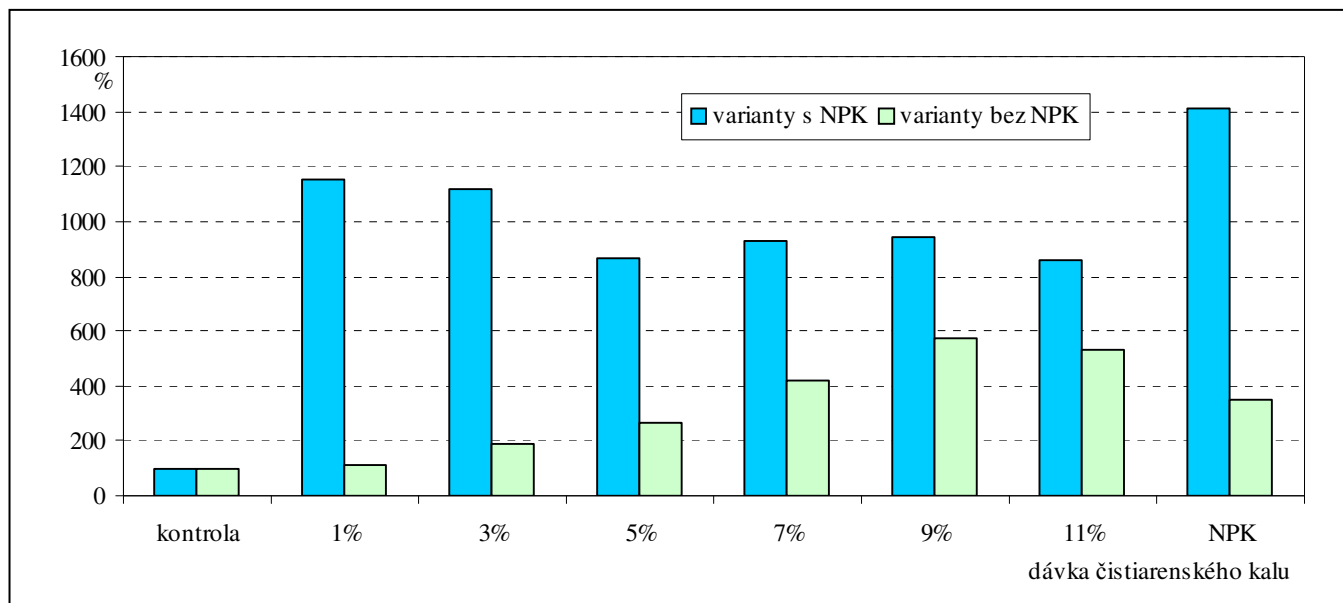
Z analýz rastlinného materiálu bolo zistené, že z hygienického hľadiska ani v jednom prípade nenastalo zvýšenie obsahu ťažkých kovov v pestovaných plodinách nad úroveň maximálnej prípustnej hodnoty pre potraviny stanovenú Potravinovým kódexom SR ³. Podobne aj analýzy na stanovenie patogénnych organizmov a organických znečisťovateľov nepreukázali ich zvýšený obsah. Výsledky vegetačného pokusu ukázali, že sledovaný čistiarenský kal z danej čistiarne odpadových vôd môže byť použitý minimálne ako zdroj organickej hmoty do pôdy, nemôže však nahradiť pravidelné hnojenie. Na druhej strane pre použitie kalov na účely aplikácie do pôdy je treba vykonávať pravidelné ich analýzy a taktiež aj analýzy pôd, na ktorých budú pestované zavlažované plodiny, aby neboli prekročené maximálne prípustné obsahy ťažkých kovov ⁴. Súčasne však treba zdôrazniť, že v tomto pokuse išlo o kal iba z jednej konkrétnej čistiarne odpadových vôd. Je prirodzené, že kaly z iných čistiarní odpadových vôd majú s určitou istotou iné vlastnosti, ktoré je treba pred aplikáciou do pôdy podrobne poznať a až na tomto základe rozhodnúť o možnosti, resp. zákaze aplikácie kalov do poľnohospodárskej pôdy.

V druhom roku vegetačného pokusu boli do polovice variantov aplikované minerálne hnojivá v dávkach 27,3 mg N, 14,0 mg P a 12,5 mg K na nádobu, v ktorej boli 3 kg pôdy, tzn. 41 kg N, 21 kg P a 19 kg K v prepočte na hektár pôdy. Výsledky ukázali, že účinok čistiarenského aj v druhom roku pôsobenia v pôde je dostatočne vysoký. Úrody kapusty sa zvyšovali so stúpajúcim objemom kalu v pôde a najvyššia úroda bola dosiahnutá pri dávke kalu 11 % z objemu pôdy v nádobe. Naopak, pri súčasnej aplikácii kalov a minerálnych hnojív bol zistený negatívny vplyv hnojív na úrodu pokusnej plodiny kapusty. V tomto prípade bola najvyššia úroda kapusty pri dávke kalu len 1% objemu pôdy a so zvyšujúcim sa obsahom kalu v pôde úroda postupne klesala (obr. 1).



Obrázok 1. Úroda kapusty pri aplikácii kalu, resp. kalu a minerálnych hnojív (relatívna úroda – kontrola = 100%)

V prípade druhej pokusnej plodiny – kukurice – je situácia trochu odlišná, najmä pri súčasnej aplikácii kalu a minerálnych hnojív. Aj tu je dosiahnutá najvyššia úroda na variante s dávkou kalu len 1% z objemu pôdy v nádobe, ale pokles úrod so zvyšujúcim sa objemom kalu nie je taký výrazný, ako v prípade kapusty. Relatívna úroda vo variantoch s vyšším obsahom kalu sa pohybuje medzi 860 a 940% v porovnaní s kontrolným variantom. Samotný následný účinok kalu (bez dodatočnej aplikácie hnojív) vykazuje podobný trend, ako v prípade kapusty, tzn. že so zvyšujúcim sa obsahom kalu v pôde, stúpa aj úroda kukurice. Výnimku tvorí variant s maximálnym sledovaným množstvom kalu (11% z objemu pôdy), keď úroda kukurice mierne poklesla v porovnaní s variantom s 9% kalu (obr. 2).



Obrázok 2. Úroda kukurice pri aplikácii kalu, resp. kalu a minerálnych hnojív (relatívna úroda – kontrola = 100%)

Celkovo však možno povedať, že efekt dodatočne aplikovaných minerálnych hnojív je potlačovaný kalom, nachádzajúcim sa v pôde. Podľa očakávania, najvyššia úroda kukurice bola dosiahnutá pri hnojení len minerálnymi hnojivami, čo pri kapuste nebolo pozorované. V tomto prípade zohrávajú svoju úlohu aj biologické vlastnosti jednotlivých plodín, najmä dĺžka vegetačnej doby.

V rámci pokusu bola zistená aj tá skutočnosť, že pri dlhšom časovom období uskladnenia kalu nastáva progresívny pokles obsahu patogénnych organizmov, predovšetkým koliformných baktérií, vrátane *E. coli*, enterokokov a sulfidredukujúcich klostridií. Pokusy ukázali, že optimálny čas skladovania čistiarenských kalov je približne 15 mesiacov. Po tomto čase už kaly nepredstavujú nebezpečenstvo z epidemiologického hľadiska. Proces samoočistenia kalov od patogénnych organizmov je ale spätý s poklesom obsahu organickej hmoty, pretože oba tieto procesy prebiehajú za prítomnosti rôznych mikroorganizmov.

Všeobecne môžu čistiarenské kaly pri aplikácii do pôdy vyvolať krátkodobé alebo aj dlhodobé nežiaduce účinky. Ku krátkodobým efektom možno zaradiť znečistenie povrchových a podzemných vôd dusíkom a fosforom (tzv. eutrofizácia) alebo zvýšený obsah patogénnych organizmov pôdy. Tieto účinky miznú relatívne rýchlo po prerušení aplikácie kalov. K dlhodobým účinkom sa zaraďuje kumulácia ťažkých kovov v pôde a pomaly sa rozkladajúce organické toxické látky. Najproblematickejšími sa javia ťažké kovy. Práve vysoká toxicita ťažkých kovov silno obmedzuje využitie kalov v poľnohospodárstve. Aj keď priamy účinok na človeka je zriedkavý, ich sústavný prísun v malých koncentráciách a dlhodobý účinok na organizmus živočíchov (vrátane človeka) je nebezpečný.

Pri dlhodobejšom vnášaní kalov do pôdy môže v nej nastať kumulácia ťažkých kovov. Tieto toxické prvky po aplikácii do pôdy vo väčšine prípadov ostávajú vo vrchných vrstvách pôdneho profilu a najviac sa kumulujú v hĺbke do 0,6 m, čo je v prípade takmer všetkých pestovaných poľných plodín prakticky celá koreňová zóna. Aj keď pôda je čiastočne schopná adsorbovať a transformovať toxické látky, nijako nezaniká nebezpečenstvo akumulácie ťažkých kovov rastlinami. Ťažké kovy patria v súčasnosti k závažným problémom v kalovom hospodárstve, sú nedegradabilné, a preto predstavujú priame ohrozenie životného prostredia a zdravia človeka cez reťazec pôda – rastlina.

Toxicita ťažkých kovov v kaloch závisí od mnohých faktorov, ako napr. spôsob aplikácie kalov do pôdy, fyzikálno-chemické vlastnosti pôdy, klimatické faktory a pod. Spomedzi fyzikálno-chemických vlastností pôdy najvýraznejšie vplýva na toxicitu ťažkých kovov pôdna reakcia (pH). Pri aplikácii do silno kyslých pôd sú ťažké kovy mimoriadne mobilné, čo uľahčuje ich príjem rastlinami. Aplikovať čistiarenské kaly sa odporúča do pôd s hodnotou pH medzi 6,5 a 7,0 v závislosti od obsahu ťažkých kovov v kaloch. Negatívny vplyv ťažkých kovov sa výraznejšie prejavuje na zemitostne ľahších pôdach a na pôdach s nízkym obsahom organickej hmoty.

Výsledky tohto krátkodobého pokusu nám nedovoľujú vysloviť zásadné odporúčania pre poľnohospodársku prax, a to najmä z toho dôvodu, že bol použitý čistiarenský kal z jednej ČOV a plodiny boli pestované len na jednom type pôdy. Zovšeobecnenie výsledkov nie je v žiadnom prípade možné. Kaly z rôznych čistiarní odpadových vôd majú špecifické vlastnosti, ktoré je treba zohľadniť pred aplikáciou do pôdy. Taktiež rôzne pôdy majú rôzne vlastnosti, ktoré zosilňujú, resp. obmedzujú účinok nepriaznivých vplyvov jednotlivých zložiek obsiahnutých v kaloch. A v neposlednej miere je treba zohľadniť aj druh pestovanej plodiny na pôdach, na ktoré boli aplikované čistiarenské kaly. Práve preto bude potrebné pokračovať v podobných pokusoch na rôznych typoch pôd, ale aj v rôznych klimatických a pôdno-ekologických podmienkach.

Záver

Charakteristika čistiarenských kalov z mestskej čistiare odpadových vôd v Sofii ukazuje, že tieto sú vhodné na priamu aplikáciu do poľnohospodárskych plodín vzhľadom na obsah živinových prvkov a ťažkých kovov v nich.

Výsledky vegetačného pokusu ukázali, že sledované kaly z danej čistiare odpadových vôd majú pozitívny účinok na úrody pokusných plodín (kapusta, kukurica). Úrody sa zvyšovali so stúpajúcou dávkou čistiarenskeho kalu. V prípade súčasnej aplikácie minerálnych hnojív sa ich vplyv na úrodu znižuje priamo úmerne rastúcej dávke kalov.

Pre použitie čistiarenských kalov z ČOV na účely aplikácie do pôdy je treba vykonávať analýzy kalov na obsah ťažkých kovov a taktiež aj analýzy pôd, na ktorých budú pestované hnojené plodiny, aby neboli prekročené maximálne prípustné obsahy ťažkých kovov ani v kaloch, ani v pôde.

V pokusoch s kalmi určenou na aplikáciu do pôdy treba pokračovať v dlhšom časovom intervale, aby sa zistil efekt akumulácie ťažkých kovov v pôde a rastlinách v poľných podmienkach, pretože vegetačné pokusy vytvárajú špecifické podmienky.

Literatúra

1. Panoras, A., A. Zdragas., A. Ilias, K. Anagnostopoulos (1998) Microbiological quality criteria for municipal wastewater reuse in agriculture. *Geothermical Scientific Issues*, v. 9, No. 31/1998, p. 90-103,
2. Zákon NR SR č. 188/2003 Z.z. o aplikácii čistiarenskeho kalu a dnových sedimentov do pôdy
3. Sokol, J., Golian, J., Popelka, P., Lopašovský, L., Čapla, J., Zajác, P.: Aktualizovaný Potravinový kódex SR v elektronickej forme. ISBN 978-80-969655-0-2.
4. Zákon NR SR č. 220/2004 Z.z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy

Sludge and its possible use in agricultural praxis

Stanislav Torma^a, Svetla Marinova^b, Peter Dimitrov^c

^aSoil Science and Conservation Research Institute Bratislava, regional work place Prešov, Raymannova 1, 080 01 Prešov, Slovakia

^b“N. Poushkarov” Institute of Soil Science, 7 Shosse Bankya Street, 1369 Sofia, Bulgaria

^cResearch Institute for Land Reclamation and Agricultural Mechanization, 3 Shosse Bankya Street, 1331 Sofia, Bulgaria

Summary

To determine the possibility of applying the sludge into the soil was in Bulgaria based a vegetation experiment, in which was used cleaning sludge from municipal wastewater treatment in Sofia. The trial had eight variants with different amount of sludge (1-11% of sludge dry mass of the total mass of soil in the pot) and two control variants – without fertilization and fertilized only with mineral fertilizers without sludge. Experimental crops were cabbage and maize. The results of the first year of the experiment confirmed that the yields are rising up to the dose of sludge equivalent to 5-7% by weight of the soil in the pot, and then a decline in yields was observed. In the second year in a pot experiment were applied the mineral fertilizers into the half of variants and in the second half of the variants was observed only follow-up effect of sludge. The results showed that yields of both crops in the second year increased in the variants without mineral fertilization with increasing sludge content in the soil and the highest yield was reached at a dose of sludge 11% by weight of the soil. In the variants with the addition of mineral fertilizers was exactly the opposite trend, i.e. the highest yield was achieved at a dose of sludge variant 1% of the soil mass in the pot. In spite of certain amount of heavy metals in sludge, they did not accumulate in the plant material in such concentrations, which exceeded the maximum value in terms of hygiene state production.

Keywords: sludge, soil fertility, production hygiene

Recycling wastes from the processing of biomass for the preparation of perspective wood composites

Eva Ružinská^a

^aTechnical University in Zvolen, Faculty of Environmental and Manufacturing Technology, Študentská 26, 960 53 Zvolen, Slovakia

e-mail: evaruzin@vlsd.tuzvo.sk

Summary

The article deals with the modification of waste biomass - kraft liquor, resulting in the production of cellulose pulp and paper industry. The proposed modification treatment of waste products (methylation, acidification) as applicable methods of recycling their effective use, allows to evaluate efficiently generated biomass wastes (dendromass) and prepare a new adhesive mixed with reciprocal replacement of toxic compounds (e.g. phenol) compared to traditional polycondensation phenolformaldehyde resins (PF). Prepared adhesives were applied in an experimental preparation of composite wood materials (particle board) with comparable quality characteristics and attributes of environmentally acceptable products, in particular presenting the effective use of waste products from processing of biomass (dendromass) in significant economic savings in material inputs.

Key words: Recycling, Wastes, Biomass, Wood composites

Introduction

Wood research currently looking for further ways to increase the utility of the wood raw material and processing complex, focusing on the most efficient processing of all waste generated in the industrial processing of wood raw material – dendromass¹. Increasing the efficiency of biomass waste must be conducted in real ecological situation in terms of reducing the quality of biomass waste, improving the quality characteristics of recycled products and meeting the current requirements for hygiene, in particular the ecological quality of the proposed application of waste products (e. g. wood composite materials), particularly dendromass^{2,3}.

In the preparation of kraft pulp, which is the main intermediate product in the pulp and paper industry, is due to the ongoing process to create delignification reactions quantities of waste products, f. e. kraft black kraft liquor. Currently, organic ingredients kraft liquor into play in the recovery process (burning) and provide thermal energy and carbon needed to reduce sodium sulfate to sulfide, as one of the components boiling solution to be regenerated before the next cycle³. Such use of the waste is not „environmentally acceptable“ recovery of waste products as the regeneration of the starting chemicals are released to gaseous pollutants (especially inorganic and organic sulfur compounds)^{2,3}.

New kraft recovery of waste liquor is aimed only for the use of certain components to produce liquors of high prices, e. g. derivatives such as kraft lignins or modification reactions modified kraft black liquor that can be applied in the preparation of composite wood materials (plywood panels, agglomerated material)^{3,4} as adhesive hygienically acceptable and economically than currently used polycondensation (phenolformaldehyde - PF) resin^{5,6}. Recovery of toxic constituents (as phenol) in polycondensation adhesives just natural polyphenols (of kraft waste liquor) obtained from chemical processing of biomass is more efficient to use in the preparation of materials with high added value^{3,7,8}.

Although the kraft black liquor is an important part of energy and material balances of pulp can be approximately 10% of them pay for further processing (e. g. for the preparation of mixtures of glue applied to the composite wood materials) without disrupting the balance of the technological process of production³.

Sulphate liquors and their isolated kraft lignin can be a valuable raw material phenolic nature, which may in practice be used for preparation of adhesives mixtures applied in the preparation of composite wood materials used in unmodified form (such as fillers glue mixture) or as mixed adhesive using treatment - modified with increased liquors reactivity to formaldehyde in the PF adhesive mixtures^{9,10,11}.

The chemical structure of sulphate lignins (in kraft liquor), especially aromatic character phenylpropane units allows a number of modification reactions¹². The reactivity of lignins to formaldehyde is one of the indicators of their suitability for use in the PF adhesive¹³.

The condition for the creation of strong cross-linked macromolecular network of adhesive, resulting copolymerization reaction with lignin and rezol prepolymers is sufficient functionality lignin. If lignin macromolecule contains less than one reactive position, kraft lignin filler has the function of which only a portion is chemically bound in mixed polycondensate structure^{10,12}. Modified kraft black liquor can be used as fillers, while reciprocally replace an expensive part and hygienically problematic PF resin. To increase the reactivity of formaldehyde in the adhesive compound PF need to be modified kraft black liquor modification reactions (methylation, acidification)^{9,13,14} and contain at least the three reactive position for creation strong network of mixed adhesives¹⁵.

The paper deals with the efficient use of waste products prepared from the industrial processing of biomass (production of chemical pulp – sulphate black liquors) for the preparation of composite wood materials the environmental attributes of acceptability while preserving the quality characteristics designed and laboratory prepared materials.

Experimental part

In the experimental part of the attention modifier treatment kraft liquor, which were subsequently applied to the reciprocal laboratory prepared glue mixtures. The comparison was designed and prepared various variant adhesive mixtures which are used unmodified kraft black liquor. Prepared mixtures of glue (with reciprocal compensation commercial PF resin 10-60% wt.) was used in the laboratory preparation of composite wood materials – three layers particle board (PB). They were subsequently evaluated selected physical, mechanical and hygienic properties of laboratory PB which were compared with a standard manufactured wood composite.

Waste sulphate liquor

Sulphate waste (kraft black) liquor is characterized by relatively low reactivity of formaldehyde which does not required to be incorporated into a polymeric matrix of mixed lignin-phenolformaldehyde polycondensate created initial reaction of kraft waste liquor and PF adhesive^{9,10}. It is therefore necessary to modify the reactivity of the original kraft effluents modification reactions - methylation and following acidification kraft black liquors^{6,9}.

Methylation

Methylation treatment of kraft black liquor has been carried out experimentally⁹. The basis of methylated treatment was the reaction of formaldehyde with waste sulphate liquor at room temperature for 72 hours. The way was prepared methylated kraft liquor, which was further applied to the adhesive mixture with gradual proportional refund PF adhesives from 10 to 60% wt.⁶.

Acidification

The second variant of the modification adjustment was in the previous post-treatment procedure prepared methylated kraft liquor acidification followed by a strong mineral acid with intensive stirring to value pH = 5^{9,11}.

Adhesive mixtures

Glue mixture to be applied in the preparation of composite wood materials (PB) were prepared with the gradual replacement of the original proportional PF adhesive native and modified liquors gradually from 10 to 60% by weight. Similarly, the reference test were used units - only with PF adhesive glue mixture consisting only of origin kraft black liquor (100% wt)^{4,6,11}.

Particle board

Experimental prepared three variants of three-ply PB mixed with the application of mixtures adhesives:

- A variant: PB with the application of the original, untreated kraft liquor,
- B variant: application of modified PB - methylated liquor,
- C variant: application of the modified PB - acidified liquor,

Conditions for the preparation of PB:

- moisture content of particles: surface 5,01%, middle 3,64%,
- a mixture of glue deposits at the surface 10%, in the midstream 7%,
- prepared PB dimensions: 280 x 360 x 16 mm (three-layers beech PB),
- conditions pressing: 195 °C, specific pressure of 4,8 MPa, the total pressing time 480 seconds
- PB prepared air-conditioned 14 days after preparation, temperature: (20 ± 2 °C), moisture (65 ± 5%).

Evaluation of selected physical and mechanical properties of laboratory prepared PB:

- tensile strength perpendicular to the plane of the plate according to STN EN 319,
- the swelling diameter in water (20 ± 2 °C) for 2 hours and 24 hours according to STN EN 317.

Perforator's method

Perforator's method (FESYP) is based on the extraction of small samples of formaldehyde from PB with hot toluene, formaldehyde and then down spectrophotometrically in mg per 100 g absolutely dry PB. Formaldehyde content is expressed as the perforator's number by (1) and shall be according to STN EN 120:

$$PN = \frac{(A_s - A_b) \cdot f \cdot (100 + H) \cdot V}{m_h} \quad (1)$$

PN - perforator's number (mg formaldehyde /100 g absolutely dry PB),

A_s - extinction of analysed extractive solution ,

A_b - extinction of demineralized water,

f - factor of directive calibration function (mg/mL),

H - moisture of wooden material (%),

V - graduated cylinder volume (200 mL),

m_h - mass of test pieces (g).

Results and discussion

Waste kraft black liquor has been applied in the preparation of the three variants of glue mixtures were prepared in total seven sets of test pieces with a progressive reciprocal compensation PF adhesive original (variant A) or modified sulphate extracts (variants B, C). To compare the experimentally prepared reference samples - PB with 100% wt. presence of sulphate liquor and samples with 100% wt. representation of commercially produced PF.

Adhesive mixtures

Appropriateness applications designed and prepared glue mixtures in the laboratory preparation of composite wood materials (three-layers particle boards) was assessed by selected characteristics of the application components making up the glue mixture, listed in Tab. 1.

How important application characteristics were evaluated: solid content, pH value, dynamic viscosity and density. Original kraft black liquor, which were used in the preparation of glue mixtures were taken for residue in the form of concentrated sulphate black liquor. From Tab. 1 is also an obvious change in pH modification prepared products. Changing the pH changes indicates the degradation products and the right delignified acidified liquor achieve excellent incorporation into the matrix lignin-phenolformaldehyde polycondensate mixture of pH = 5⁸.

Dynamic viscosity is an important evaluation criterion in the preparation of mixtures of glue as the primary influence on the pot life of prepared glue mixtures, and thus the overall technological pot life of prepared adhesives. Density prepared products is also important in handling and application of prepared glue mixtures of components (in praxis) liquor and influence for adhesives (as assessed by the Ford Cup flow).

Table 1. Evaluated characteristics of waste black liquor and PF adhesive for laboratory preparation adhesive mixtures applied to particle board

Evaluated characteristics	Origin kraft black liquor (A)	Methylolated liquor (B)	Acidified liquor (C)	PF adhesive Fenokol 43 (0)
Solid content (%) ^a	54.06	54.08	55.42	44.5
pH value ^b	13.65	13.42	5.01	11.24
Dynamic viscosity (mPa.s) ^c	1245	519	200	780
Density (g.cm ⁻³) ^d	1.319	1.291	1.292	1.207

Legend: ^a - solid content was determined gravimetrically according to STN EN 10082

^b - pH value was determined on a digital pH meter, type OP-208 /1

^c - dynamic viscosity was determined on a rotational viscometers Rheotest 2, type RV 2 according to EN 2555

^d - the density was determined pycnometrically at 20 °C.

Reactivity prepared modification of products - kraft black liquor was evaluated by chemical methods analysis - elemental analysis, thermal analysis, IR spectroscopy and gel permeation chromatography. Results of analysis are listed in the work ^{6,8,11}.

Particle boards

Laboratory PB were prepared to gradually replace (from 10 to 60% wt.) the original reciprocal PF adhesive by waste sulphate liquor – origin and modified liquors as variants A, B, C. The mechanical properties were assessed as representative of the characteristics - tensile strength perpendicular to the plane of the plate (three layers PB). Evaluation of mechanical properties was carried out in the program Statistics.

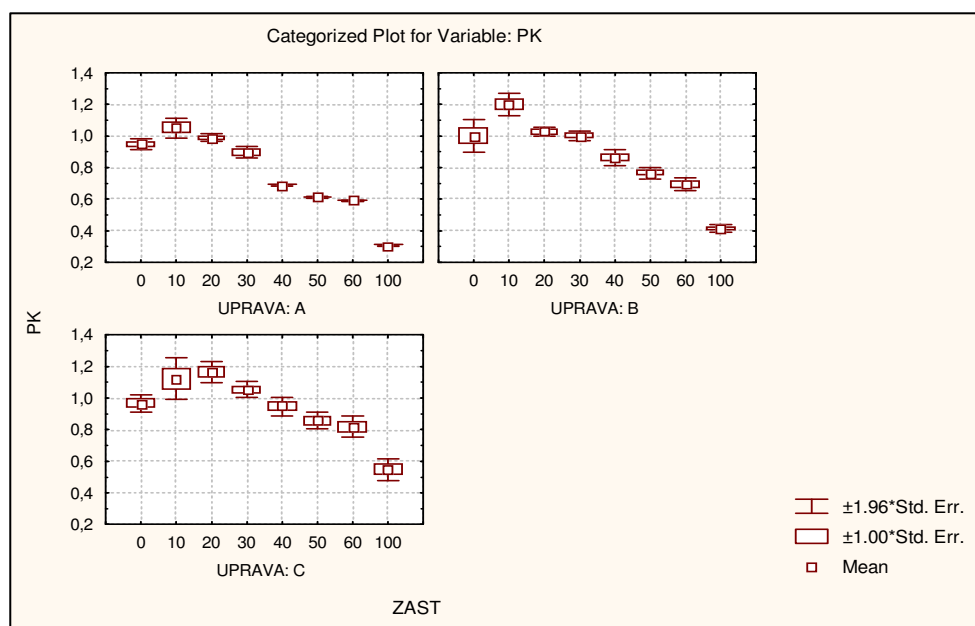


Figure 1. Confidence intervals for means of tensile strength perpendicular to board plain for laboratory prepared PB (A-PB + origin black liquor, B-PB + methylolated liquor, C-PB + acidified liquor)

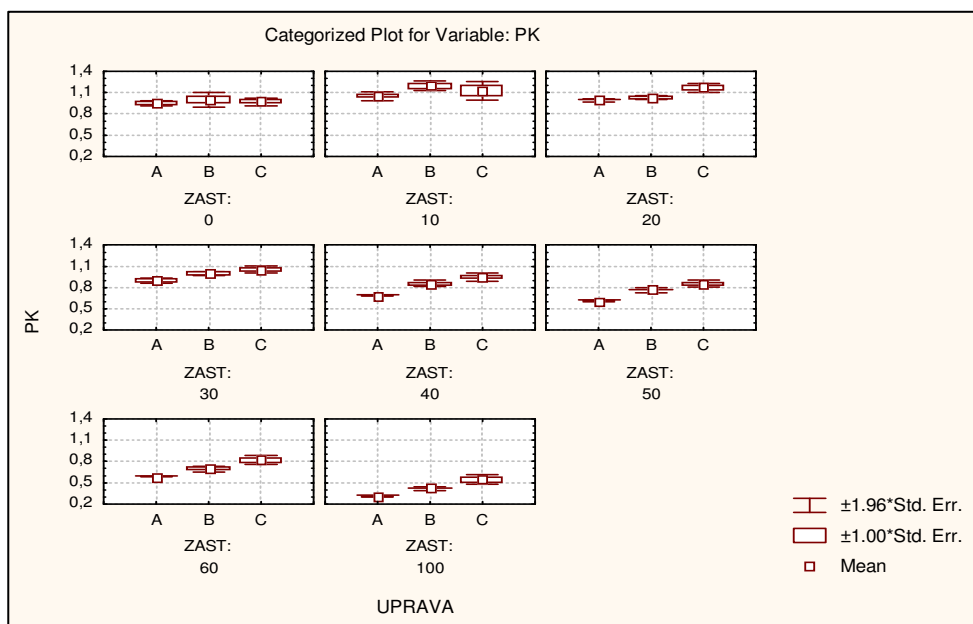


Figure 2. **Mutual comparison of confidence intervals for mean values of tensile strength perpendicular the plain laboratory PB**

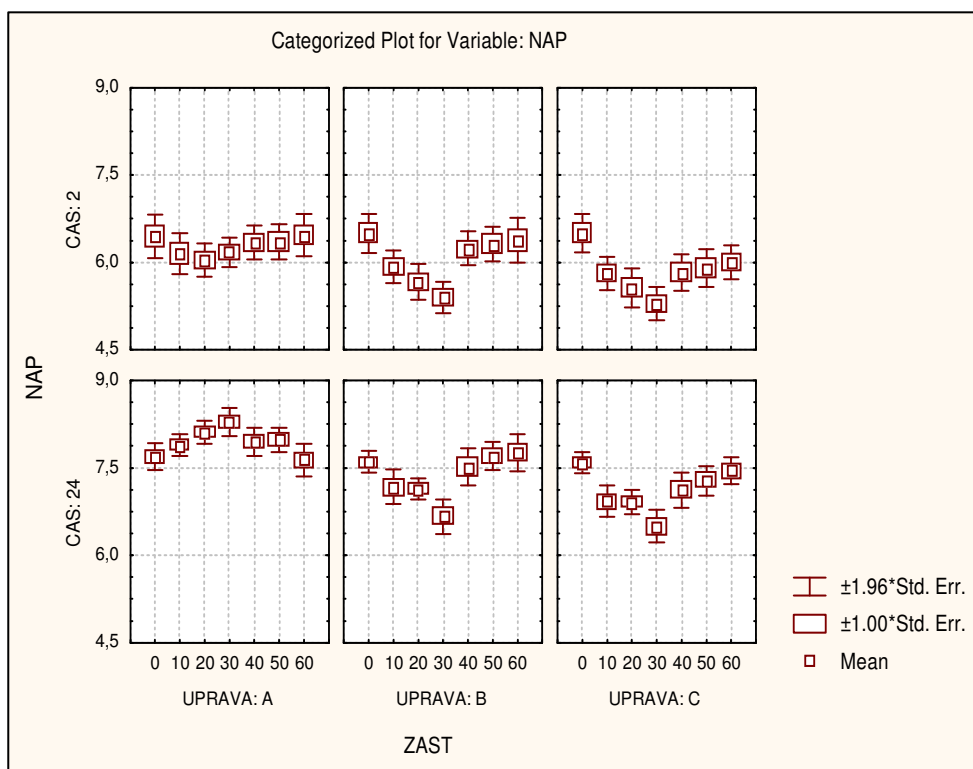


Figure 3. **Confidence intervals the average swelling laboratory prepared PB for exposure 2 and 24 hours (A - origin black liquors, B - methylolated liquors, C - acidified liquors)**

In Fig. 1, 2 are evaluated confidence intervals for tensile strength perpendicular to the plane of the plate (prepared PB) for different variants of the test pieces. The results presented in Fig. 1 are showed that laboratory prepared PB have comparable strength characteristics: A variant in 20% wt., variant B to 30% wt., variant C to 40% wt. compared to the reference sample (designated as 0% wt. - PF resin bonding only).

From Fig. 2 is evident the different variants of comparing laboratory prepared PB that the variant C (and the application of acidified sulphate liquor) is the most favorable variant of tensile strength perpendicular to the plane of the plate, with a view to confirming the findings of the evaluation of the mechanical characteristics of the representative to as shown in Fig. 1.

The first overall evaluation of the other mechanical properties of experimentally prepared PB (modulus of elasticity and bending strength) was confirmed once again that the C variant (with reciprocal replacement of the original PF resins up to 40% wt.) demonstrated improved performance in comparison with commercially produced PB bonding alone PF resin.

Significantly the results were recorded for variant A - the application of the original, unmodified kraft liquor, where a simple reciprocal replacement PF resin waste these liquor were made followed by mechanical characteristics of PB prepared comparable qualitative features such as commercially produced in the reimbursement of the PB 20% wt., thereby causing interesting economic savings in an expensive and problematic hygiene characteristics of PF resins.

Even the experimental PB prepared with 100% wt. replacement PF resin (variant C) has such mechanical properties that meet the quality PB general use (type N) for thickness 22 mm: 0,25 MPa.

The physical characteristics as representative of swelling parameter was evaluated after 2 hours and 24 hours of exposure in water ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). The assessment is clear that PB prepared with the application of modified kraft effluents (variant B, C) demonstrated reduction of swelling after 2 and after 24 hours compared with variant A (the presence of untreated sulphate liquor). Variant A in the evaluation of swelling showed similar swelling values than the reference sample (0% by weight). There was a significant reduction in swelling after 2 hours was just a variant B and variant C up to 30% by weight reciprocal compensation PF resin modified extracts. Even reciprocal compensation in the range 40 - 60% wt. the observed physical property decreased only slightly. The assessment of the diameter of the swelling after 24 hours has been shown to reduce the swelling experimentally prepared PB significantly to 30% by weight, moderate in 40-60% wt. comparable in both models, but better results once again demonstrate variant C.

In Fig. 3 we can see that the application of modified kraft liquor specifically reduced swelling parameter laboratory prepared PB after 2 and after 24 hours compared with commercially produced particle boards assembling only with the use of PF resin. Even compared to the reference sample (0% wt.) was recorded experimental reduction of swelling diameter for prepared PB in all three variants for two after 24 hours with the most favorable results for variant C.

Perforator's method

The assessment of representative hygienic characteristics were assessed levels of free formaldehyde in experimental PB prepared as perforator's number (chapter 2.4, equation 1). From evaluated results are showed that the application of waste liquor reduces the content formaldehyde released from the experimental prepared PB.

The evaluation release formaldehyde from PB by perforator's method are showed in Tab. 2. Decrease were evident in the C variant, the milder variant A and variant B in the least (given the presence of formaldehyde methylation modification necessary for adaptation). The unity of formaldehyde has been evaluated for all three variants (A, B, C) prepared test pieces with 30% wt. reciprocal replacement PF resin native and modified extracts of sulphate.

The reference sample - variant 0 (R) was commercially produced PB application PF resins included in the E0 class issue - with perforator's numbers in the range 4-6 mg formaldehyde / 100 g absolutely dry PB.

Table 2. **Evaluation the content formaldehyde (as perforator's number) release from laboratory prepared PB**

Option	Applied adhesive mixtures in PB	Moisture content (%)	Perforator's number (mg CH ₂ O*/100 g ab. dr.**)
0 (R)	PF adhesive - commercial	7.76	5.3
A	PF adhesive + origin black liquor (30% w.)	7.84	4.1
B	PF adhesive + methylolated liquors (30% w.)	8.12	4.5
C	PF adhesive + acidified liquor (30% w.)	8.05	2.9

Notes: CH₂O* - formaldehyde, ab. dr.** - absolutely dry PB

The evaluation of the hygienic characteristics of a representative, it is evident that the application of waste sulphate liquor reduces emissions of free formaldehyde in all shades ready PB. The most significant reduction achieved variant C – with reciprocal replacement of PF resin with acidified sulphate liquor.

Conclusions

In the experimental part of this work was prepared one variant adhesive mixture to the original, untreated kraft black liquor (variant A) and two variants with modified sulphate liquor (variant B - methylolated, variant C - acidified liquor) and reciprocal compensation PF resin (10-60% wt.).

Consequently, applications were evaluated characteristic properties of prepared glue mixtures were used in the laboratory preparation of composite wood materials three-layers PB. The assessment of the representative of the mechanical (tensile strength perpendicular to board plain PB), physical (swelling after 2 and 24 hours after exposure in water), hygienic (the determination of free formaldehyde in particle boards prepared – as perforator's number) characteristics of the experimental PB prepared with the application of sulphate waste liquor.

The most prepared variant of PB is C variant - the application of an acidified liquor up to 30% wt. refund of the original resin, which demonstrated the achievement of improved quality characteristics compared with the standard produced by PB.

Acknowledgement

Research was supported of Slovak Ministry of Education, VEGA, No. 1/0841/08.

References

1. Zdyha, P., Koleják, M., Réh.: *Perspektívy spracovania dreva v SR*. Vyd. EM Design, Zvolen (2000).
2. Mašura, V.: *Papír a celulóza*, 43, 3 (1988).
3. Bučko, J.: *Chemické spracúvanie dreva*. ES TU Zvolen, 323 s. (1997).
4. Ružinská, E.: *Wood Research*, Vol. 48, 1/2 (2003).
5. Pizzi, A.(eds.): *Wood Adhesives*. M. Dekker Inc., N. York (1983).
6. Ružinská, E., Danihelová, A.: *Chemické listy*, Vol. 104, 6, p. 529-530, (2010).
7. Sarkanen, K.V., Ludvig, C.H.: *Lignin – occurrence, Formation, Structure and Reaction*. Ed. Wiley Interscience, N. York (1971).
8. Ružinská, E.: *Papír a celulóza*, 57, 5 (2002).
9. Dolenko, A.J., Clarke, M.J.: *For. Prod. J.*, Vol. 28, 8 (1978).
10. Olivares et al.: *For. Prod. Journal*, Vol. 45, 1 (1995).
11. Ružinská, E., Marková, I.: *Chemické listy*, Vol. 104, 6, p. 568 (2010).
12. Allan, C.G. et al.: *Adhesives from renewable resources*. ACS Symp. Ser. 385 (1989).
13. Jolly et al.: *Holz-Roh-und-Werkstoff*, 50, 7 (1992).
14. Shimatani, K., Sano, Y.: *Holzforschung*, Vol. 49, 4 (1995).
15. Vasquez, G., Gonzales, J., Freire, S., Antorrena, G.: *Biores. Technol.*, 60, 3 (1997).

Recyklácia odpadov zo spracovania biomasy pre prípravu perspektívnych drevných kompozitov

Eva Ružinská^a

^aTechnická univerzita vo Zvolene, Fakulta environmentálnej a výrobnéj techniky, Študentská 26, 960 53 Zvolen, Slovensko

e-mail: evaruzin@vlsd.tuzvo.sk

Sumár

Príspevok popisuje problematiku modifikácie odpadov z biomasy (dendromasy) - sulfátových výluhov, vznikajúcich pri výrobe buničiny v celulózo-papierenskom priemysle. Navrhnuté modifikačné úpravy odpadových produktov, akými sú metylolácia a acidifikácia, patria medzi aplikovateľné recyklačné spôsoby ich efektívneho využitia. Tieto procesy umožňujú efektívne zhodnotiť vzniknuté odpady z dendromasy a pripraviť, v porovnaní s tradičnými polykondenzačnými živcami (PF), nové zmesové adhezíva s recipročnou náhradou toxických zložiek (napr. fenol). Pripravené adhezíva boli aplikované pri experimentálnej príprave kompozitných drevných materiálov (drevotrieskových dosák), ktorých kvalitatívne charakteristiky boli porovnateľné s kvalitou drevných materiálov pripravených z bežne využívaných materiálov. Výrazná ekonomická úspora materiálových vstupov a predovšetkým ekologicky akceptovateľné výrobky sú hlavnými atribútmi efektívnosti využitia spomínaných odpadových produktov.

Kľúčové slová: recyklácia, odpady, biomasa, drevné kompozity

Production of protein hydrolysates from meat-and-bone tissue

Marcin Banach^a, Agnieszka Makara^a

^a*Institute of Chemistry and Inorganic Technology, Cracow University of Technology, 24 Warszawska St., 31-155 Cracow, Poland,
e-mail: marcinbanach@chemia.pk.edu.pl, amak@chemia.pk.edu.pl*

Abstract

This paper presents essential aspects of hydrolysis applied in the production of protein hydrolysates using chemical and enzymatic methods. It also presents the essential production methods of protein hydrolysates (chemical and enzymatic), along with the production method, properties and application of enzymes. In addition, drying methods used in the production of protein hydrolysates and the properties of products obtained with spray-dried methods are presented.

The objective of this study is to develop a production method of protein hydrolysates using fresh pork meat-and-bone tissue originating from the portioning of half carcasses. The studied technology should allow producers to obtain universal, commercial-grade protein powders. The proposed raw material has so far been disposed of because of declining demand and the absence of alternative applications.

Key words: dried proteins, enzymes, protein hydrolysates

Introduction

Proteins and protein preparations are valuable substances with functional properties that make them widely applicable, especially in the food production industry. Protein hydrolysates are one of the key protein preparations. Proteins are a basic component of all animals, and are therefore applied in animal breeding (feed) and as preparations intended for consumption by humans (treatment-supporting preparations). The synergetic effect of these compounds is also taken advantage of in the production of body cosmetics. Other specific properties of proteins, such as foam forming capacities, are utilized in various industrial sectors.

Proteins and protein derivatives are applied in the food production industry as functional additives that improve the parameters of the final products. These extensive application options are associated with the following properties of proteins:

- solubility attributed to changeable isoelectric point,
- water binding capacities,
- emulsifying capacities,
- gelling capacities,
- binding capacity of fat and aromatic compounds,
- foam-stabilization and forming capacities.

Proteins and protein preparations have been applied on an industrial scale^{1, 2} at various stages of the production of meat and meat preparations:

- proteins soluble in salt solutions, which effectively bind various ingredients of the food stuffing, make product texture flexible and soft, and reduce thermal losses during thermal processing,
- soluble myofibril proteins increase the elimination of juice and fat by muscle fibre contraction, which provides a compact product texture,
- connective tissue proteins responsible for the formation of gels and the binding of water during thermal processing and interaction with other soluble proteins, which provides a compact and dense product structure.

Whey protein is another protein generally applied in the food production industry. Lactoglobulin, the major whey protein, is a valuable nutrient as it contains lysine and leucine. The content of protein in modified protein preparations produced from whey using membrane methods or chromatographic methods can vary between 25 and 91%. These preparations are applied in the production of baby foods

intended for infants, bakery and confectionery products, farm cheeses, cottage cheeses, cold milk desserts and ice-cream, and fruit beverages³.

Proteins are also specifically used in the production of high-protein nutritional additives taken by sportsmen to make up for deficiencies of amino acids after strenuous training sessions. In addition, these products also stimulate fast muscle growth.

Proteins contained in foodstuffs may have specific therapeutic action. Special protein preparations can support specific biological functions. In addition to antibacterial properties, proteins are metabolized to peptides and amino acids, which stimulate the regeneration of epithelial cells in the digestive system. Finally, proteins and protein complexes show an anti-inflammatory action, which consists in specific secretion of immunoglobulin, and in non-specific production of lysozymes, lactoferrin and epithelial peptides⁴.

The objective of our studies was to develop a production method of protein hydrolysates based on fresh meat-and-bone pork tissue originating from half carcass portioning. This raw material has so far been utilized to a very limited extent. Due to very low demand and lack of alternative applications, it has been virtually disposed of. The new method allows producers to utilize raw materials contained in meat-and-bone tissue in an effective and profitable fashion and, in the longer perspective, to close the production chain and eliminate waste in the production of meat of half carcasses (after the calcination process of non-organic fraction is completed)⁵⁻⁸.

This paper presents essential aspects of hydrolysis applied in the production of protein hydrolysates using chemical and enzymatic methods. It also presents the essential production methods of protein hydrolysates (chemical and enzymatic), along with the production method, properties and application of enzymes. In addition, drying methods used in the production of protein hydrolysates and the properties of products obtained with spray-dried methods are presented.

Essential aspects of protein hydrolysis

Protein hydrolysates are mixtures of proteins produced in chemical (acidic or alkaline) or enzymatic hydrolytic catalysis of proteins of natural origin.

Proteins are classified in a variety of ways, in particular, in terms of protein origin (plant, animal, viral, bacterial protein), presence in various organs (plasma, muscle, hepatic protein, etc.) or cellular organelles (cytoplasmic, ribosomal, nuclear, membrane protein, etc). Proteins can also be classified in terms of their biochemical functions: enzymatic, protective, structural, storage, transport proteins, etc.

The most common classification is based on differences in solubility and shape of particles. Globular proteins are soluble in water and diluted salt solutions, and have spherical particles. Fibrillary proteins are insoluble in aqueous and salt solutions, with fibre-like structures at macroscopic level. These proteins are resistant to acids and alkali.

In terms of chemical composition, proteins are divided into two groups:

- simple proteins – total hydrolysis of simple proteins yields amino acids,
- conjugated proteins – total hydrolysis of conjugated proteins yields amino acids and non-protein compounds,

In terms of their origin, proteins can be classified into:

- proteins of animal origin, including post-slaughter raw materials (skin, hair, blood, bones) and milk, meat, etc.
- proteins of plant origin, produced from oils (soya, sunflowers), food grains, rice, potatoes, etc.

Proteins are natural polymers composed of units of amino acids linked by peptide bonds. Proteins are essential for the structure, functions and proliferation of living matter⁹. Proteins are also critical for the nutrient values and functional parameters of foodstuffs. In raw materials used in the production of food, proteins are contained in a variety of cellular structures and tissues. Proteins are soluble in water and salt solutions, produce dispersal systems, bind and retain water, and show gel- (when heated) and foam-forming, lipid-emulsifying and emulsion-stabilising capacities, which are essential functional properties of proteins in food. The properties of proteins can be modified using chemical and enzymatic methods¹⁰.

Specific methods can be developed to produce protein hydrolysates of special properties based on amino acid sequences of various proteins, and the composition of peptides by selecting specific endopeptidases.

Numerous products of protein hydrolysis have powerful, specific tastes. Short peptidases that contain at least one hydrophobic amino acid residue inside the chain produce a bitter taste. Peptides containing hydrophobic residues in –N or –C final positions tend to be less bitter. The taste of hydrolysate depends on the content of hydrophobic amino acid residues in the final protein, the characteristics of proteases used in hydrolysis, and the conformity of peptides, which is decisive for the interaction between hydrophobic residues and taste receptors. Bitterness can be reduced by the elimination of hydrophobic amino acids and bitter peptides after the composition of hydrolysate is modified by means of plastein reaction or the addition of taste-masking substances, such as polyphosphates, dextrans, starch, and gelatine^{2, 10, 11}.

The applicability and optimum utilization of proteins contained in raw materials originating from the aforementioned sources have been studied throughout the world. Full-scale utilization of various protein parameters originating from unconventional sources depends primarily on the following:

- nutritional value and price comparable to proteins from traditional sources,
- use of proteins with desired or at least neutral sensory characteristics,
- development of proteins with functional parameters that are useful in food processing,
- elimination of substances contained in proteins that reduce the therapeutic, nutritional or sensory properties of proteins.

The primary modification objective of proteins intended to be used in food production, and especially of proteins originating from unconventional sources, is to develop a preparation with a high content of full-value protein with beneficial functional properties, and a reduced level of anti-nutritional and harmful substances, with the nutritional value maintained or improved.

Soya protein is a particularly attractive raw material which is commonly enzymatically modified as it contains a high level of proteins as compared to food grain proteins, as well as high nutritional value resulting from its well-balanced content of amino acids, including lysine and tryptophan. In addition, soya protein is easily accessible and is cheap to acquire. If the inhibitors of trypsin in soya are deactivated by means of proteinases, and in particular, papain, the nutritional value of soya protein can be increased, which means that the application of high temperatures and the resulting protein denaturation could be limited.

There is a chance that specific unfavourable properties of protein concentrates originating from fish, seeds, leaves or unicellulars could be modified, so that such products could become applicable in the food industry. Fish proteins of high nutritional value (with 80-100% protein content) could perhaps be used as a valuable ingredient of artificial milk replacers. Not until recently had these products been used only in the production of animal feed. Fish protein concentrates extracted with the use of solvents contain strongly denaturated protein with an unpleasant fishy odour which is weakly soluble and dispersible, and shows only limited wettability and bulking properties, which makes it worthless in the production of foodstuffs. With the application of papain, fish meals and isolates can be produced that are odourless and tasteless, and can be used in the production of food³.

Production methods of protein hydrolysates

Protein hydrolysates are produced by means of hydrolysis introduced to chemical (acidic or alkali catalysis) and enzymatic processes.

The chemical production method of protein hydrolysates consists in high-temperature chemical hydrolysis in a strongly acidic ($\text{pH} < 1$) or alkali environment ($\text{pH} > 12$). In the first case, hydrochloric or sulphuric acid is used as the catalytic substance, and calcium hydroxide or magnesium hydroxide is used in alkaline hydrolysis. This process should be carried out at 80-100°C, for app. 6-18 h to produce non-gelling protein hydrolysates that are applicable mainly as flavourings in the food production industry. The process output is as high as 80%^{5, 12-14}.

The low-temperature enzymatic process consists in the use of proteases that separate the internal bonds of polymer chains (endopeptidases). Endopeptidases that separate single amino acids and double proteins (originating from the decomposition of carbonyl or amine groups) are also used. This reaction is carried out under milder conditions – at max. 65°C, $\text{pH} = 2-11$. Hydrolysis lasts 0.25 to 12 h. The colour and taste of products produced in this reaction are frequently better, compared to chemical methods. It also prevails in terms of the development of specific stereochemical properties, which allow

for more effective process control and a reduced number of side reactions. The amount of chlorides and salts in hydrolysates is lower, compared to chemical hydrolysis. The enzymatic process output is app. 75%^{5, 12, 14}.

Enzymes – production, properties, application

Enzymes are catalytic agents produced by living organisms (biocatalysts). In the presence of enzymes, under mild conditions (at temperatures below 100°C), atmospheric pressure and neutral pH, a variety of metabolic reactions take place. The most important feature of enzymes that differentiates enzymes from other catalytic agents is high specificity, which means that enzymes catalyse a specific type of reaction of a specific substrate only.

In terms of chemical composition, enzymes are categorised into three groups:

- category 1 – simple proteins composed of amino acids (proteolytic enzymes and α -amylase) – the active group is composed of specific amino acid groups that cannot be separated without modifying the protein's structure and damaging the enzyme in its capacity as a catalytic agent,
- category 2 & 3 – conjugated proteins containing non-amino acid groups, referred to as coenzymes, bound to the protein molecule, the so-called apoenzyme; its decomposition into two groups is associated with differences in the bonding method of the two aforementioned components.

In the second group of enzymes, bonds are durable, and the coenzyme is referred to as the prosthetic group. Separation and reconstitution of apoenzyme and this specific group does not always lead to the reconstitution of a catalytically active enzyme.

Enzymes from the third group contain a weakly bonded coenzyme, which can be considered an integral part of the enzyme, similar to the prosthetic group. In this case, both parts of the enzyme can easily be separated, with each group being inactive, and when combined they again form an active enzyme.

Enzymes are biologically active only when arranged in a specific spatial conformation. The most important element of the enzymatic structure, which is vital for its catalytic properties, is an active centre where the substrate is bonded when the reaction is catalyzed. This is a small part of the enzyme molecule that forms a specific three-dimensional space created by functional groups of amino acids^{5,11}. Due to the specific role of the enzyme's active centre, it is essential that this particular structure remains unaltered.

Enzymes are protein substances whose structure is modified under the influence of environmental conditions: pH, temperature, concentration of salt. This may result in the loss of catalytic properties. Elevated temperature and pH are the main denaturing agents that are responsible for the loss of enzyme activity. Temperature also significantly affects the speed of enzymatic reactions. The higher the temperature, the faster the reaction, although only up to the limit value, beyond which protein denaturation begins. The speed of the thermal denaturation of enzymatic proteins is also directly proportional to temperature. The optimal temperature is when enzymatic reaction is the fastest, with no simultaneous enzymatic protein denaturation¹⁵.

The value of optimum temperature depends on the origin of the enzymes. For enzymes of animal origin, this value oscillates around body temperature. The optimum temperature for enzymes of plant and microbiological origin may vary by as much as 90°C.

Enzymes are also specific in terms of the optimum pH of enzymatic action at which the catalyzed reaction is the fastest. Even the slightest deviations reduce the speed of the enzyme-catalyzed reaction. Protein denaturation can be caused by higher pH deviations from the optimum value resulting from interferences of numerous weak non-covalent interactions that maintain the three-dimensional molecular structure. The optimum pH for the majority of enzymes is close to neutral value. However, some major differences may arise that are attributed to differences in the environment where the enzymes act.

The high specificity of enzyme activity allows the control of the production processes by means of modifications introduced to specific raw materials. The enzymatic process can also be easily controlled and interrupted. The majority of enzymes are active under mild conditions, which allows the preservation of components contained in raw materials that are sensitive to elevated temperatures (such as vitamins) and to produce products of high nutritional value. Enzymes are non-toxic, which is another argument supporting their applicability in the food industry. Moreover, enzymes act at low concentrations and exert no negative effect on organoleptic characteristics of the product.

The food industry is where enzymes are applied in the majority of technological processes (Table 1).

Table 1. **Essential industrial enzymes applied in the food production industry**

Enzyme	Application in food production
glucose oxidase	elimination of oxygen from foodstuffs and beverages
lipase	production of flavourings, modification of cheese and fat, synthesis of emulsifiers
α -amylase β -amylase glucoamylase	production of glucose syrups, brewing industry, fruit & vegetable processing, bakery and concentrated foodstuffs
cellulase	fruit processing, production of flavourings, bakery
glucanase	brewing industry, food grain processing
polygalacturonase	fruit processing
β -galactosidase	milk processing
1,3-xylanase	bakery, food grain processing
serine proteases chymotrypsin trypsin bacterial proteases SH-proteases papain ficin bromelain acid proteinases pepsin rennin fungal proteinases malt proteinases	bakery, brewing industry, production of concentrated foodstuffs, milk, meat and fish processing, wine industry, fruit processing, production of beverages and flavourings
glucose isomerase phosphoglucose isomerase	production of high-fructose syrups of starch hydrolysates

In the years to come, the number and amount of enzymes applied in food processing is expected to increase and to positively influence the shelf-life and quality of foodstuffs, the functionality parameters of food ingredients, the modification of solid and liquid fats, cholesterol conversion, selective tenderization, the development of the taste & flavour of meat products, the development of new functional food ingredients and flavourings, the transformation of food industry waste products into usable products, and the biodegradation of polymers applied in new-generation packages.

The production of enzyme preparations intended for special purposes in food production is also expected to develop (such as compositions of glucose oxidase and catalase applied in the production of low-alcohol wines, or enzyme preparations applied in the production of cold cuts). Proteins originating from non-standard raw materials can be applied only if special processes are introduced that are aimed at protein enrichment and modification using hydrolytic enzymes capable of both hydrolysis and re-synthesis, depending on the relevant conditions. The main assumption of enzymatic modification is to improve the nutritional value and functional properties of proteins in order to be able to substitute much more expensive conventional proteins. For example, powdered milk could be substituted with a 100% fish meal produced in the process of enzymatic hydrolysis, provided that the fish protein is effectively processed so as to be white and odourless^{16, 17}.

The application of enzymes in the food industry can be classified into two groups. First, enzymes are applied to control the activity of enzymes contained in the processed raw materials or in eliminating the adverse effects of specific enzymes. To be able to achieve this, specific parameters (temperature or pH) are selected in the processing or storage of raw materials and finished products. In the second type of process, enzymes are extracted from natural products or microorganisms that contain high

concentrations of enzymes. The enzymes are then purified and introduced to the technological processes of food production. Currently, multienzyme systems are starting to be applied, which are composed of carefully selected and, optionally, genetically modified strains of microorganisms introduced in the bioprocesses applied in food production. This type of application seems incomparably more effective and promising when compared to the first one¹⁶.

Drying methods of protein hydrolysates

Among numerous methods applied in the food industry in order to preserve the properties of foodstuffs, drying and chemical methods are the only methods that are essentially applied for proteins and protein derivatives. The first method is based on maximum reduction of the content of water, which is evaporated in order to limit the activity of microorganisms contained in the product, and to reduce enzymatic transformations. The decrease of water content by approximately 15% is assumed to protect the product against the development of microorganisms and moulds, and in order to inhibit enzymatic transformations, the content of water must be reduced to below 5%. The second method consists in the introduction of specific substances to the product in order to reduce or eliminate microorganisms.

Drying is the oldest method for preserving food^{18, 19}. Protein hydrolysates can be dried using a variety of methods. Spray drying is the most common method for liquid food drying. The aim of the process is to produce a dry finished product (powdered) from a liquid material in a single continuous operation. This operation consists in the spraying of a liquid (10-200 μm diameter of drops) within a confined space (drying chamber) filled with dry unsaturated air. Water evaporates within a very short time as the liquid surface is very extensive. "The cooling effect of evaporation" is another important phenomenon of the drying process. In the course of the drying process, virtually all the heat delivered to the drying chamber with the drying gas stream is consumed to evaporate water. The phase transition heat of evaporating water is collected from the dried particles. As a result, despite the high temperature of air introduced into the drying chamber, the temperature of the dried material is relatively low²⁰.

Properties and application of dried proteins

Protein hydrolysates are a mixture of proteins produced in the chemical or enzymatic hydrolysis of proteins of natural origin. Protein hydrolysates are mainly applied in the food and cosmetic industries. Dried proteins have the following properties^{5, 7, 12, 14}:

- colour: light-beige for dried hydrolysates,
- flavour: delicate, specific,
- solubility (2 g of protein): soluble in cold water to form a heterogeneous mixture (similar to the mixture of water and fine semolina), of cream colour; better soluble in warm water, after a while protein sedimentation takes place to form a sediment at the bottom,
- density: 0.9993 g/cm³,
- bulk density: 0.4840 g/cm³,
- chemical composition: 93.97% of proteins, 0.39% of fat and 5.64% of water,
- texture: 275 g,
- pH of the solution (2%): 7.30.

Protein preparations are transported and stored under suitable conditions to preserve freshness and fitness for further processing for as long as possible. All protein products need to be suitably transported before being stored. Protein products need to be stored in clean, dry rooms at carefully selected temperatures. The following natural factors continuously reduce the quality of proteins (leading ultimately to protein decay): air, light, temperature, humidity, time and microorganisms. Table 5 presents the basic requirements for protein preparations.

Table 2. Basic requirements for protein preparations

Parameters	Values
Humidity	Max. 9%
Protein	Min. 92%
Ash	Max. 5%
Salmonella	Absent / 25 g

Gel hydrolysates are uncommon in commercial applications because of high transportation costs (low content of protein), low stability and inconvenient handling. If the product needs to be stored in the form of a gel, it is recommended to store it in containers, in thin layers, in a cold store (temperature below -3°C). Shelf-life depends on the added preservatives, no longer than 21 days from the date of manufacture.

Dried powdered proteins are made of dried protein hydrolysate. Dried powdered proteins are packed in tightly closed film bags. The product is recommended to be stored in a dry, cold room. Shelf-life is approximately 12 months. The same conditions should be provided during transportation.

Conclusion

Protein hydrolysates are added to foodstuffs to produce specific tastes and flavours, exhibit specific stabilizing and foam-forming properties, and reduce water activity. Specific protein hydrolysates show emulsification and gelling properties. Protein hydrolysates are therefore widely applied in the food production industry.

Protein hydrolysates are produced from hydrolysed protein materials using chemical catalytic agents (acids or alkali) or enzymes.

Spray drying is one of the most common production methods for dried proteins. Under convenient conditions of heat and mass exchange, a loose material can be produced which has a longer shelf-life and smaller volume and is easier to proportion, compared to liquid products, which is important in terms of transportation and storage requirements.

The new production methods of protein hydrolysates allow producers to utilize raw materials contained in meat-and-bone tissue in an effective and profitable fashion and, in the longer perspective, to close the production chain and eliminate waste in the production of meat of pork half carcasses.

Literature

1. Kubiak M., *Tekstura atrybutem żywności*, Magazyn Przemysłu Mięsnego, 1-2, 2007.
2. Sikorski Z., *Chemia żywności*, WNT, Warszawa 2002.
3. Warchalewski J.R., *Możliwości stosowania białek niekonwencjonalnych w produkcji żywności*, Akademia Rolnicza im. Augusta Cieszkowskiego w Poznaniu, Katedra Biochemii i Analizy Żywności.
4. Socha J., Stolarczyk A., *Rola białka w leczeniu żywieniowym – podstawy biologiczne*, *Pediatrica Współczesna, Gastroenterologia, Hepatologia i Żywnienie Dziecka*, 2, 2000, 77-81.
5. Cholewa J., Bajcer T., Jankowska P., Kowalski Z., *Modelowe rozwiązania gospodarki odpadami mięsnymi z wykorzystaniem czystszych technologii. Badania nad procesami chemicznymi i enzymatycznymi otrzymywania hydrolizatów białkowych z zastosowaniem enzymów w procesie odproteinizacji odpadów kostnych*, projekt badawczo-rozwojowy, Politechnika Krakowska, 2007 (praca nie publikowana).
6. Konopka M., Kowalski Z., Cholewa J., *Decolorization of protein hydrolysates from deproteinase of bone waste with use of hydrogen peroxide*, *Chemistry and Biochemistry in the Agricultural production, Environmental Protection, Human and Animal Health. Chemistry for Agriculture, Czech-Pol Trade*, Jeseník, Czech Republic, 7, 2006, 742-749.
7. Konopka M., Kowalski Z., Fela K., Cholewa J., Bajcer T., Klamecki G., *Charakterystyka niskotemperaturowego procesu otrzymywania protein na bazie tkanki mięsno-kostnej z zastosowaniem wybranych enzymów*, *Recyclage Odpadu X*, VSB Ostrava, Czech Republic, 2006, 311-316.
8. Kowalski Z., Krupa-Żuczek K., *A model of the meat waste management*, *Polish Journal of Chemical Technology*, 4, 2007, 91-97.
9. Hart H., Craine L.E., Hart D.J., *Chemia organiczna*, PZWL, Warszawa 2006.
10. Bednarski W., Reps A. (red.), *Biotechnologia żywności*, WNT, Warszawa 2003.
11. Kączkowski J., *Podstawy biochemii*, WNT, Warszawa 1999.
12. Eckermann W., Hansen C.L., *Animal by-product processing & utilization*, CRC Press LLC, Boca Raton, Florida 2000.

13. Pezacki W., *Przetwarzanie niejadalnych surowców rzeźnych*, PWN, Warszawa 1987.
14. *Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques in the Slaughterhouses and Animal By-products Industries*, European Commission, May 2005.
15. Samborska K., *Wpływ procesu suszenia rozpyłowego na degradację preparatu α -amylazy z *Aspergillus oryzae**, praca doktorska, Katedra Inżynierii Żywności i Organizacji Produkcji, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, Warszawa 2004.
16. Warchalewski J.R., *Trendy w stosowaniu enzymów w produkcji żywności*, Akademia Rolnicza im. Augusta Cieszkowskiego w Poznaniu, Katedra Biochemii i Analizy Żywności.
17. Warchalewski J.R., *Preparaty enzymowe w wybranych gałęziach przemysłu spożywczego*, w: *Stan aktualny i perspektywy rozwoju wybranych dziedzin przetwórstwa żywności - drobiarstwo, koncentraty spożywcze, mleczarstwo, owoce, warzywa, piekarstwo, piwowarstwo*, tom 1, Wydawnictwo PTTŻ Oddział Wielkopolski, Poznań 1997.
18. Pijanowski E., Dłużewski M., Dłużewska A., Jarczyk A., *Ogólna Technologia Żywności*, WNT, Warszawa 1996.
19. Lewicki P. (red.), *Inżynieria procesowa i aparatura przemysłu spożywczego*, WNT, Warszawa 1999.
20. Pikoń J., *Aparatura chemiczna*, PWN, Warszawa 1978.

Produkcja proteinových hydrolyzátov z väzív z mäsa a kostí

Marcin Banach^a, Agnieszka Makara^a

^a*Institute of Chemistry and Inorganic Technology, Cracow University of Technology,
24 Warszawska St., 31-155 Cracow, Poland,
e-mail: marcinbanach@chemia.pk.edu.pl, amak@chemia.pk.edu.pl*

The physicochemical investigations of bone by-product from meat industry

Agnieszka Sobczak-Kupiec^a, Zbigniew Wzorek^a

^a Institute of Inorganic Chemistry and Technology, Cracow University of Technology, 24 Warszawska, Cracow, Poland

e-mail: asobczak@chemia.pk.edu.pl

Abstract

The meat industry belongs to these branches of industry, which are generated particularly large amounts of waste. 1.0 tone of finished product generates 0.5 tone of different kind of waste. The storage of bone waste from environmental reasons is forbidden. The aim of this work was investigation of physical and chemical properties of pork bone sludge, which is by-product in the production process of protein hydrolysate.

Key words: bone sludge, physicochemical properties, meat industry

Introduction

Polish meat industry is diversified in respect of volume of output. There is ~2000 small plants, which produced 40% of domestic production. The rest of goods are produced by 100 large meat works ¹. Nowadays ~37% of animal waste is utilized, 30% is carried off with manufacturing waters and 33% is stored. The aim is utilization of 90% waste, 9% wastewater and 1% storage. The weight ratio of utilized to produced waste is amounted from 0.42 to 0.92, whereas weight ratio of stored to produced waste in meat industry amounted to 0.12-0.30 ².

The edible and technical bones, bone sludge and bone pulp belong to group of bone by-products from meat industry ^{2,3}. The group of technical bones consists of following types of bone: pork, beef, calf, mutton, horse obtained from partition of carcasses, after mechanical muscles removing. Technical bones are destined for production feed meal, bone glue and etc. ⁴

Bone sludge, i.e. deproteinized and defatted bones, skins, hooves, horns, bristles, feathers and blood. Typical bone sludge varied in size from several to tens of mm and it included 30.0% H₂O, 17% organic substances; mainly protein and fat which results from incompleting defatting and deproteinizing of bones ⁵. The meat industry belongs to these branches of industry, which are generated particularly large amounts of waste. 1.0 tone of finished product generates 0.5 tone of different kind of waste. The storage of bone waste from environmental reasons is forbidden ^{2,3,5}.

One method of bone by-products waste management is transformation into hydroxyapatite. Hydroxyapatite from animal bones could be obtained by chemical means with using concentrated sodium, potassium and lithium hydroxides 0.4-7.0 mol/dm³ at the range of temperatures 20-300 °C. Next, obtained semi-product is washed and calcined at the range of temperature of 200 °C to 1000 °C ⁶. Hydroxyapatite could be obtained via calcining of bone waste from meat industry. The calcining process could be realized in air, nitrogen and oxygen atmosphere ⁷.

Materials and Method

Bone sludge, i.e. deproteinized and defatted bones, skins, hooves, horns, bristles, feathers and blood from animals other than ruminants, elements of slaughtered animals considered suitable for consumption and also those which were rejected as not suitable for human consumption and having no symptoms of diseases transmitted onto people, belonged to the III category of waste. This waste should be eliminated through combustion at the temperature of 1123 K. They can also be processed into feed, biogas or compost ⁸. The next method of bone-waste utilization was based on the possibility of transforming bones or bone-waste into hydroxyapatite by means of chemical methods. In our research

we applied pork bone sludge from Duda-Bis meat plant. 7 samples of bone sludge was draw at regular intervals – one per month.

The defatting degree of bone sludge after the hydrolysis process was estimated on the basis of free fat content. The analyses were performed according to standard ⁹ with SOXTEC apparatus. The basis of this method consist in fat extraction by petroleum benzine from dried sample, solvent removal and gravimetric analysis.

The deproteinization degree of bone sludge after the hydrolysis process was estimated on the basis of protein content. The animal protein consist of nitrogen, which level is constant and characteristic. The method consist in determination of quantity of ammonia nitrogen and calculation on protein. Anasyses were performed according to standard ¹⁰.

Phosphorus content was determined by the spectrophotometric method according to ¹¹ with Marcel Media UV-VIS spectrophotometer after former mineralization in mixture of concentrated hydrochloric and nitric acids. Calcium was determined with titration method according to ¹² in the presence of indicator - calcein and thymolophthalein.

Phase composition was analysed using X-Ray method with Philips X'Pert diffractometer with graphite monochromator.

Contents of microelements: Cu, Co, Ni, Cr and Cd were determined by the AAS method after former mineralization in concentrated nitric acid with Analyst 300 Perkin Elmer Spectrometer. Contents of heavy metals such as Pb, Hg and As were measured by the ICP (inductively coupled plasma).

The microstructure of bone sludge was examined using scanning electron microscope S-4700 Hitachi. Chemical analysis was carried out using energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) at 20.0 kV and 15.0 mA.

Specific surface of bone sludge was evaluated by BET method using apparatus ASAP 2405 Micromeritics Inc. USA. Surface and volume of pores were tested too.

Result and discusion

The bone sludge is formed as by-product in the deproteinization of bone process, in which protein hydrolysate is the main product.

The bones after partition of carcasses were the raw material in protein hydrolyate obtaining process. After disinteration mixture of bone pulp with water and lactic acid was boiled at temperature 125-135°C under pressure 0.26-0.30 MPa. The boiling-out bones (bone sludge) were separated on screen, solution (hydrolysate) was transported into the decanter, where slurry was separated. Next, hydrolysate is hot-centrifuged and then fat was removed from the solution. The large amount protein in hydrolysate could be obtained by part-recycling of product ¹³.

Appearance of all bone sludge samples was similar, size of patricular fragments was in range from several to tens mm. Content of moisure was invastigated with weight-drier at 105°C. Time of drying was amounted average 1 hour (weighed amount 50g), results showed in table 1. Content of moisture in bone sludge from pork bones was in range from 33.15% to 50.43%.

Table 1. *Content of moisture in bone sludge*

Number of bone sludge	Moisture content [%]				Mean	Standard deviation
	1	2	3	4		
I	32.29	32.70	33.20	34.43	33.15	0.80
II	47.04	48.83	47.24	48.01	47.78	0.71
III	35.01	34.66	33.27	35.60	34.63	0.86
IV	47.40	49.27	48.90	48.34	48.48	0.70
V	39.49	40.10	41.15	42.10	40.71	0.10
VI	39.13	37.48	38.52	37.76	38.22	0.65
VII	49.94	50.15	51.03	50.60	50.43	0.42

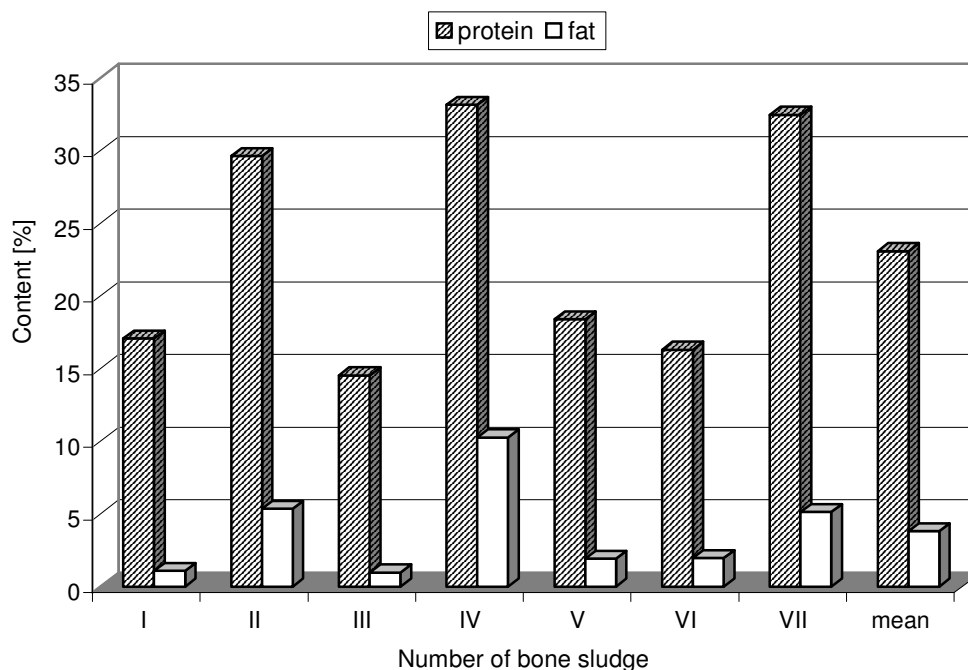


Figure 1. Content of protein and fat in bone sludge

Analysis of protein and fat in bone sludge (fig. 1.) showed that the process of removal protein and fat was incomplected. Content of protein and fat in particular bone sludges vary in wide range, 14.53-33.15% and 0.97-10.27%, respectively.

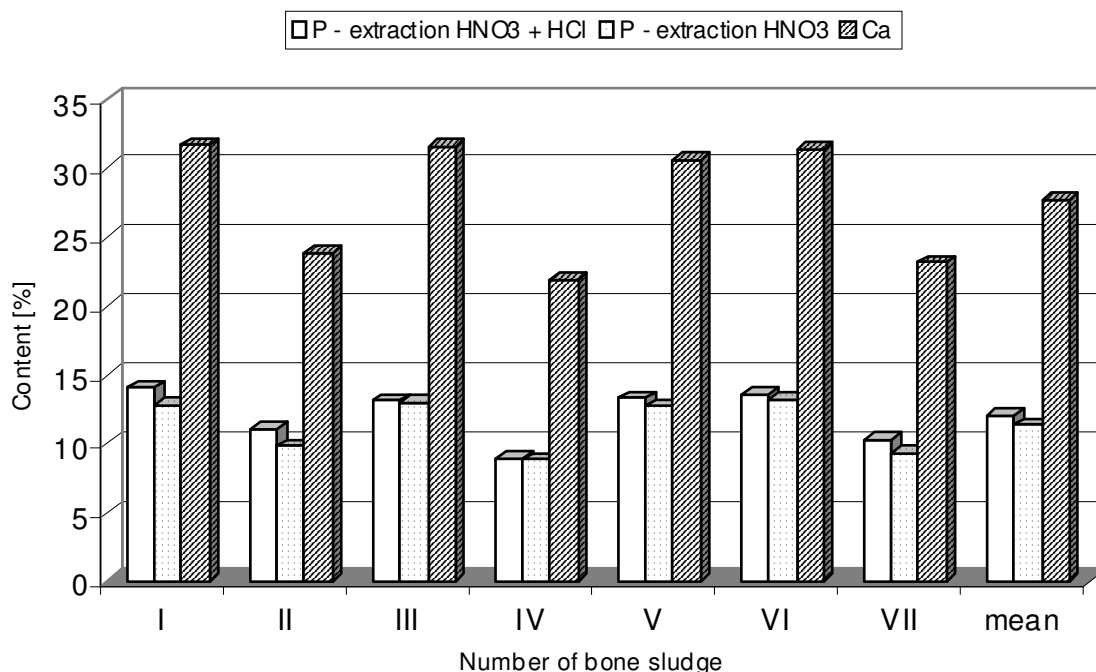


Figure 2. Content of calcium and phosphorus in bone sludge

Content of phosphorus was in range 9-14%, however content of calcium amounted 22-23%. Two methods of extraction were applied to determination of phosphorus content: mixture of concentrated

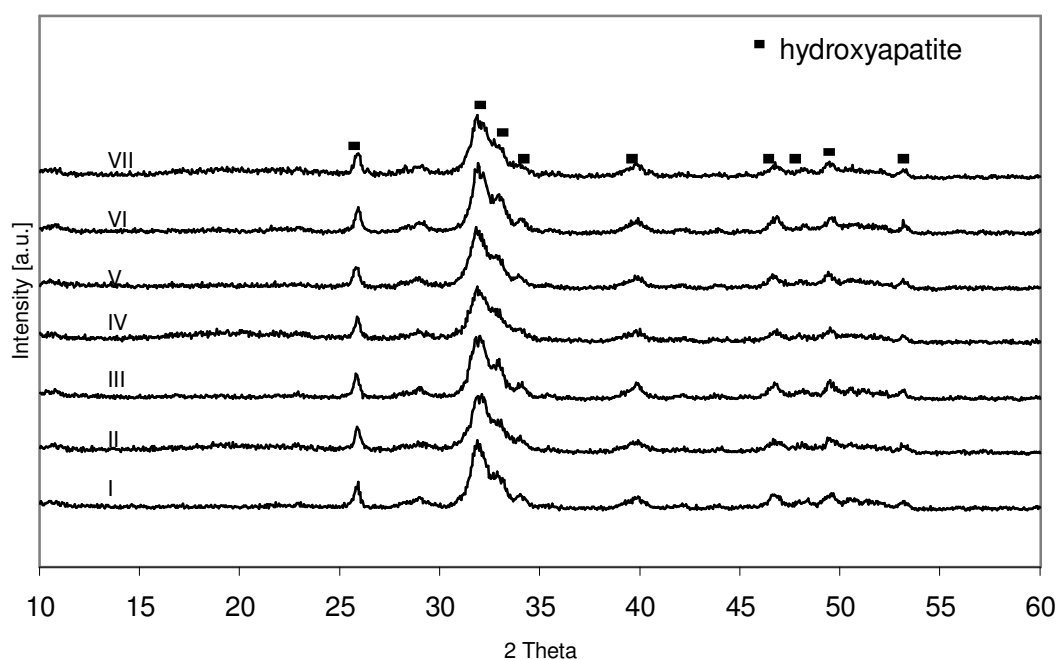
nitric and hydrochloric acid and concentrated nitric acid. Higher results were obtained for extraction with mixture of acids than in case of concentrated nitric acid. For all samples the molar ratio calcium to phosphorus was higher than stoichiometric hydroxyapatite (1.67) and was in the range 1.72-1.91 and it confirmed that biological hydroxyapatite showed departure from stoichiometry (fig. 2.). It could be resulted of elements substitution in structure.

Heavy metals such as Pb, As, Hg were determined with ICP method, however Cu, Co, Ni, Cr and Cd with AAS method. Results were set up in table 2.

All samples of bone by-product were characterized by similar content of particular heavy metals. In all cases low quantity of all elements allow to application bone sludge as a raw material in obtaining calcium phosphates.

Table 2. Content of heavy metals and microelements in bone sludge

Metal	Content [ppm]						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Pb	0.109	0.086	0.053	0.059	0.082	0.090	0.033
As	0.106	0.096	0.086	0.056	0.052	0.067	0.035
Hg	0.0017	0.0023	0.0013	0.00099	0.00098	0.0013	0.0019
Cu	4.83	5.74	4.48	4.80	5.15	4.79	4.25
Co	6.90	6.93	6.33	6.67	7.03	6.71	5.42
Ni	9.52	9.52	9.56	10.97	9.24	9.92	8.82
Cr	10.27	10.34	8.93	8.28	10.04	8.80	6.70
Cd	2.54	2.22	2.47	1.66	2.64	2.64	2.28



Figure

patterns of bone sludge (I-VII)

3. XRD

X-ray analyses showed that hydroxyapatite was the only crystalline phase observed in bone sludge (fig. 3.). The shape and relative intensity of diffraction peaks indicated that hydroxyapatite in bone sludge is poor-crystalline.

The morphology of pork bone sludge surface was investigated with scanning electron microscope SEM-EDS. Fig. 4. shows image of sample number I of bone sludge. Surface of investigated sample was inhomogeneity. The grains with diameter approximately $\sim 5 \mu\text{m}$ were observed, however the

agglomerates about 20-30 μm were also noticed. The shape of particular grains was irregular, however there is an absence of sharp edges.

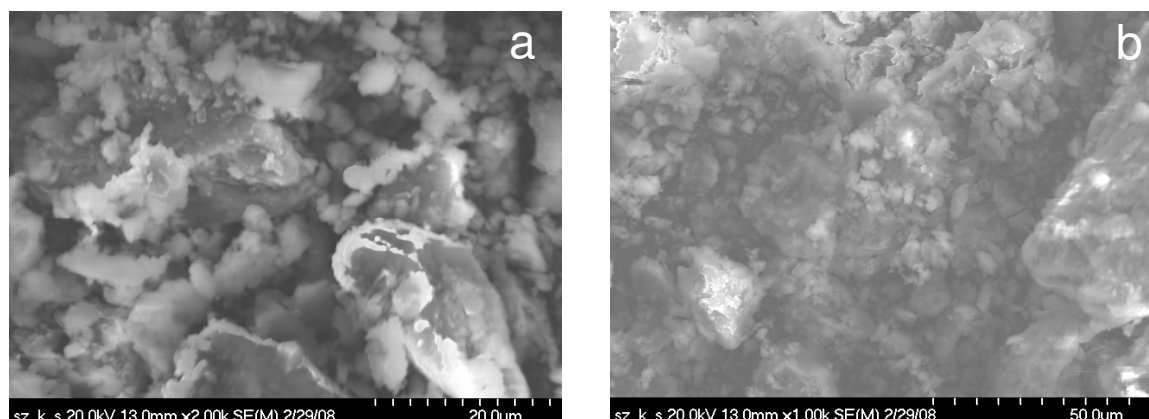


Figure 4. SEM photograph of bone sludge (I): A – magnification 2000, B – magnification 1000

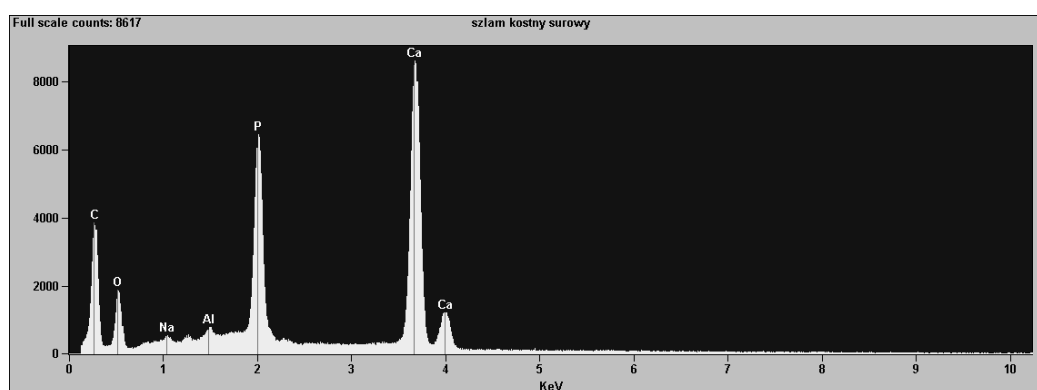


Figure 5. EDS spectrum of bone sludge (I)

Typical EDS spectrum showing the various elements that are present in bone sludge was showed in Fig. 5. Analysis indicated that inorganic phases of bone composed mainly of calcium and phosphorus as the major constituents with some minor components comprising that of C, O, Na, Mg and Si. Peak corresponded to carbon could be resulted of large amount of organic compounds bone sludge.

Table 3. The surface parameters of bone sludge (I)

Parameter	Unit	Value
BET surface area	$[\text{m}^2/\text{g}]$	45.41
Cumulative adsorption surface area of mesopores	$[\text{m}^2/\text{g}]$	59.74
Cumulative adsorption surface area of microspores	$[\text{m}^2/\text{g}]$	15.87
Cumulative adsorption surface volume of mesopores	$[\text{cm}^3/\text{g}]$	0.1979
Cumulative adsorption surface volume of microspores	$[\text{cm}^3/\text{g}]$	0.00781
Average pore diameter	$[\text{nm}]$	16.72

BET research showed that the specific surface of bone sludge was rather developed and amounted approximately 45 m^2/g . The other parameters were put together in table 3.

Conclusion

1. In the protein hydrolysate production proces from pork bones, bone sludge is formed as by-product. One method of bone by-products waste menagement is transformation into hydroxyapatite. Hydroxyapatite form bone sludge could be obtained by calcining at range of temperature 600 °C do 1000 °C.
2. The high content of protein and fat in bone sludge confirmed that the hydrolysis process with lactic acid not removed all organic compounds such as fats and proteins.
3. The only cristalline phase in bone sludge was poor-crystalline hydroxyapatite.
4. Content of heavy metals and other investigated chemical elements was kept at the same low level.
5. The investigations of moisture, calcium, phosphorus and microscope images confirmed that pork bone sludge from meat industry was inhomogeneous.

References

1. Pezacki W.: *Technologia Mięsa*, PWN, Warszawa 1981
2. Rosik-Dulewska Cz.: *Podstawy gospodarki odpadami*, PWN, Warszawa 2005
3. Pezacki W.: *Przetwarzanie surowców rzeźnych. Wpływ na środowisko przyrodnicze*, PWN, Warszawa 1991
4. Olszewski A.: *Technologia przetwórstwa mięsa*, WNT, Warszawa 2007
5. Sobczak A., Błyszczek E.: Kierunki zagospodarowania produktów ubocznych z przemysłu mięsnego, *Czasopismo techniczne*, z. 1-Ch/2009, Zeszyt 4 (106), 141-151, 2009
6. Ooi C.Y., Hamdi M., Ramesh S.: Properties of hydroxyapatite produced by annealing of bovine bone, *Ceramics International* 33, 2007, 1171-1177
7. Kowalski Z., Wzorek Z., Krupa-Żuczek K., Sobczak A.: Możliwości otrzymywania hydroksyapatytu poprzez kalcynację półproduktów kostnych z przemysłu mięsnego *Inżynieria Stomatologiczna Biomateriały* 4 (1), 2007, 7-11
8. Regulation (EC) No 1774-2002 of the European Parliament and of the Council of 3 October 2002 laying down health rules concerning animal by-products not intended for human consumption, *Official Journal of the European Communities*
9. PN-ISO 1444:2000: Mięso i przetwory mięsne. Oznaczanie tłuszczu wolnego
10. PN-EN ISO 5983-1: Oznaczanie zawartości azotu i obliczanie zawartości białka ogólnego. Część 1: Metoda Kjeldahla
11. PN-88/C-87015: Metody badań zawartości fosforanów
12. PN-R-64803:1997: Fosforany paszowe
13. Kowalski Z., Wzorek Z., Cholewa J., Wilkosz A., Krupa K., Kania S.: Instalacja do wytwarzania związków fosforu na bazie tkanek mięsno-kostnych i kwasów mineralnych dla P.P.H.U. „Duda-Bis” w Sosnowcu, Sosnowiec 2004 (not published)

Fyzikalno chemiczny rozbor bio-odpadu z kosti z masopriemyslu

Agnieszka Sobczak-Kupiec^a, Zbigniew Wzorek^a

^a *Institute of Inorganic Chemistry and Technology, Cracow University of Technology,
24 Warszawska, Cracow, Poland
e-mail: asobczak@chemia.pk.edu.pl*

Properties and application of protein hydrolysates and dried protein

Agnieszka Makara^a, Marcin Banach^a

^a Institute of Chemistry and Inorganic Technology, Cracow University of Technology, Warszawska 24, 31-155 Cracow, Poland

e-mail: makara@chemia.pk.edu.pl, marcinbanach@chemia.pk.edu.pl

Abstract

Protein hydrolysates and dried proteins produced from protein hydrolysates are highly functional substances that have gelling, bulking, water-binding and emulsifying properties. They are therefore widely applied in the food production industry to improve specific functional properties of foodstuffs. Raw materials used in the production of foodstuffs and food products must comply with specific microbiological criteria, which can also be used in approving and verifying procedures based on the Hazard Analysis and Critical Control Points (HACCP) system.

Key words: dried proteins, protein hydrolysates, quality requirements

Introduction

The operations of meat-processing companies mainly consist in animal slaughtering, processing by-products, cutting half-carasses into specific elements, and fine meat cutting, as well as the production of meat preparations, meat offal, meat preserves, fats, ready-to-cook meat products and ready-to-serve meat products, including meat portioning, slicing, and packaging. Meat processing is a major sector of the food production industry, accounts for 20% of its total value and employs over 80,000 people^{1,2}.

The products offered by the meat processing industry are mainly intended for:

- household consumption and mass caterers (meat, cold cuts, back fat, and meat preparations),
- meat intended for meat processing facilities,
- 3rd category raw materials (by-products), also used outside the food industry (skin, bones used in the production of meat-and-bone meals and gelatine, technical fats, horns, bristles, pharmaceutical raw materials, etc.).

The Polish meat processing industry uses mainly home-grown raw materials; imported raw materials cover only 10% of the total demand. Based on study results³⁻⁵, there have been methods for the production of protein hydrolysates developed based on fresh meat-and-bone pork tissue originating from the process of half carcass division. This raw material has so far been utilized to a very limited extent due to limited demand and no alternative application options, and has been nearly entirely disposed of. This paper presents the results of market analysis in terms of possible commercial applications of protein hydrolysates, as well as properties of proteins and qualitative requirements for raw materials and finished products.

Raw materials originating from domestic and foreign sources

In analysing the commercial applications of raw materials used in the production of protein hydrolysate, the following factors need to be taken into consideration:

- high fluctuations in production, supply and prices,
- large fragmentation of supplies (app. 60% of livestock population is bred on farms with no more than 50 animals),
- low quality and instability of the qualitative properties of the slaughter animals (small and variable meat yield, diversified carcass sizes).

The meat processing industry is focused on the domestic market (90% of the total sales volume). Fluctuations in production, supply and prices result from, in particular, diversified demand for these types of products accompanying growing expansion into foreign markets. Slaughterhouses and meat

processing plants can be roughly divided into two groups: the first group of app. 500 companies employing over 6 staff members, and 225 companies employing over 50 people, and the second group of over 1000 local slaughterhouses and meat processing plants. In general, the meat processing industry has been evolving in the direction of market concentration, and the market now favours the development of large companies⁵⁻⁷. With the scattered market as of today, it is very difficult, yet possible, to procure large quantities of raw materials to be used in production.

Protein hydrolysates and dried powdery proteins can be produced from meat-and-bone tissue originating from pork and beef half carcasses. To be eligible for production, this tissue needs to be stored in a cooler and minced before being used in the production of hydrolysates. At PPHU Duda-Bis meat processing plant, the maximum daily production of meat and meat preparations is 350 tons. After half carcasses eligible for the production of protein hydrolysates are portioned, there are 6-9 tons⁵ of bones available daily. Protein hydrolysates can be produced from pork and beef bones, the possible applications of which are very limited because of bone's hardness. Table 1⁵ presents the volume of bones produced at PPHU Duda-Bis in the years 2005-2007.

Table 1. Volume of meat-and-bone tissue [t] produced at PPHU Duda-Bis

No.	Raw material	Year			
		2005	2006	2007 (I-VI)	2007 estimated value
17	Pork bones	217.16	32.78	85.79	171.59
117	Beef bones	37.16	207.94	115.49	230.99
369	Poultry bones	10.41	141.35	32.50	65.00
1801	Pork legs	5.78	258.85	171.76	343.52
11187	Technical bones	55.24	1 293.39	719.19	1 438.39
11190	Technical bones I	9.02	475.93	337.14	674.28
Total	(t/per annum)	334.77	2 410.24	1 461.88	2 923.75
	t/ per month	27.90	200.85	243.65	243.65
	t/d (365 days/year)	0.92	6.60	8.01	8.01
	t/d(8760 days/year)	0.04	0.28	0.33	0.33

In theory, a suitable amount of raw materials could be procured at other meat processing companies. If bones are classified as waste material by a specific meat processing company, they cannot be used as a material in the production of protein. If the bones are classified as by-products to be further processed, the meat-and-bone tissue can be used as a high-grade raw material. Technical bones are fully-fledged commercial products, but can be classified differently in terms of legal status. According to Communication from the Commission to the Council and the European Parliament⁸, the problem consists in differentiation between materials potentially classified as by-products other than basic production materials, and those to be considered as waste. This difference is at times difficult to identify in practice.

Manufacturers of protein hydrolysates and dried proteins; market size

The majority of foodstuffs contain preservatives, flavourings, and various types of processing aids. Flavourings, sweeteners, sweetening additives, dyes and, to a smaller extent, food additives extend the shelf-life of foodstuffs. Dried collagen proteins are in high demand as substances that improve specific properties of the functional products.

Throughout the world several dozen companies operate that produce protein from animal tissues. In Poland, there is no single company that produces protein hydrolysates of animal origin that would be eligible as food additives. Table 2 presents data on the international market for proteins.

Table 2. *International market for proteins*⁹

No.	Company	Raw material of animal origin	Product		Application:
			Hydrolysates	Derivatives	
Europe					
1	Croda	+	+	+	C
2	Dt Gelatine	+	+	+	C, F
3	Diamalt	+	+		C, F
4	Grünau/Henkel	+	+	+	C, F, T
5	Sicit	+	+		T
6	Seppic	+		+	C
7	Sonac	+	+	+	F, T
8	Prioliant	+	+	+	C, T, F
9	Veos	+	+	+	F
USA					
10	Hormes	+	+		C
11	Maybrook	+	+	+	C
12	Brooks	+	+	+	C
13	Sheffield	+	+		F
14	APC	+	+	+	F
Asia					
15	Seiva Kasei	+	+		C
Poland					
16	none				

Legend: C- cosmetics, F- food industry, T- technology

Powdery proteins offered by internationally renowned companies are usually produced using a physical method (mechanical and thermal processing). These preparations are exclusively made from fresh pork materials: hides, connective tissues, subcutaneous tissues or cuttings. Powdery proteins are highly functional substances with gelling, bulking, water binding and emulsifying properties (depending on the intended use). They are therefore widely applied in the food production industry.

Qualitative requirements for raw materials and products

General qualitative requirements for raw materials and products are based on Commission Regulation (EC)¹⁰. Manufacturers are required to ensure that the raw materials and foodstuffs that they use and produce comply with the relevant microbiological criteria. The safety of foodstuffs is guaranteed mainly by means of preventive measures, such as the implementation of good hygiene practice and compliance with procedures based on the *Hazard Analysis and Critical Control Points* (HACCP) system. Microbiological criteria can be used in approving and reviewing the respective procedures. Finished and semi-finished products made of meat are a perfect nutrient medium for microorganisms, and this is why special qualitative requirements have been adopted for raw materials and meat products. Any materials that fail to meet the specific requirements are required to be excluded from processing and production. This also applies to meat-and-bone tissue and proteins made of meat-and-bone tissues.

According to the relevant standards¹¹, meat-and-bone tissues and minced pork bones can be classified as "collagen", which is defined as protein products originating from the hides, skin and muscle fibres of animals, including swine, poultry and fish bones. Meat collected during carcass division is to be stored in a cold store at max -7°C, for no longer than 24 h. Within this period of time, the raw material has to be processed, otherwise it has to be neutralized.

Protein hydrolysate originating entirely or partly from ruminant hides and skins is processed at processing plants where 3rd category raw materials are prepared in a process that involves brine baths,

liming and intensive washing¹¹. Protein hydrolysate can be manufactured in a manufacturing process that involves suitable means to minimize the risk of infection of 3rd category raw materials. The molecular weight of protein hydrolysate must be lower than 10,000 Dalton units. Table 3 presents qualitative requirements for powdery proteins. Tables 4-6 feature maximum concentrations of other contaminations in foodstuffs.

Table 3. Qualitative requirements for powdery proteins

No.	Parameter/feature	Value/essential feature
1	Protein content	min. 91%
2	Water content	max. 6%
3	Fat content	max. 4%
4	Ash content	max. 4%
5	Colour	white to creamy (powder)
6	Taste	neutral, specific
7	Flavour	neutral, specific
8	Total count of microorganisms /1 g	max. 10 000
9	Salmonella /25 g	absent
10	Moulds and yeasts 1/g	max. 100

Table 4. Maximum concentrations of microbiological contaminations¹²

Foodstuffs	Type of microorganism	n	c	Limit per 1 g	
				m	M
Gelatine	Mesophilic aerobic microorganisms	5	2	10 ³	10 ⁴
	Coli bacteria	5	2	0	0 (0.1g)
	E.coli	5	1	0 (10g)	0
	Salmonella	5	0	0 (25g)	-
	Staphylococcus aureus	5	2	10	100
	Anaerobic spore-forming sulphate-reducing bacteria	5	0	0 (0.1g)	-
Protein of animal and protein origin	Mesophilic aerobic microorganisms	5	2	2x10 ⁴	10 ⁵
	Coli bacteria	5	2	0 (0.1g)	0 (0.01g)
	Salmonella	5	0	0 (25g)	-
	Staphylococcus aureus	5	2	10	100
	Moulds and yeasts	5	2	10 ²	10 ³

Legend: M – accepted limit value; the product is disqualified if this value is exceeded, m – results equal to or below this value are acceptable, n – number of samples tested per batch, c – number of samples per batch classified between m and M values.

Table 5. Content of heavy metals in products of animal origin¹²

No.	FOODSTUFF	HEAVY METAL [MG/KG]				Notes
		Lead (Pb)	Cadmium (Cd)	Mercury (Hg)	Arsenic (As)	
1	Gelatine	1.00	0.10	0.01	1.00	Fe-50.0
2	Powdered proteins of animal origin (apart from milk protein)	0.30	0.05	0.02	0.20	

Table 6. List of properties and applications of proteins offered by specific companies

Functional properties	Application	Typical product analysis	Microbiological requirements	Other
CAP PORK 90/F/LIBRA POLSKA				
<ul style="list-style-type: none"> - Water binding capacity: 1:6, - Fat binding capacity: 1:6 to 1:8, - Cold, warm and hot emulsions: 1:6:6 to 1:8:8. 	<p>Production of dried and fermented salami and chorizo sausages, finely minced cold cuts, meat roulades, frankfurter sausages, semi-minced cold cuts, luncheon meat, pates, hamburgers, reconstituted hams, stuffing for ready-to-cook meals . Curing brines for injection and soaking (due to high dispergation properties). Applied in dry form during meat cutting or mixing. Dosage: 1-2% for finely and medium minced cold cuts, 0.5% for injected curing brines.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Form: white to creamy (powder), - Taste, flavour: negligible of roasted pork, - Particle size [% by 100 micr.] < 300, - Protein (Nx6.25)[%] 85-90, - Fat [%] 11-12, - Water [%] 3-4, - Ash [%] 1-2, - pH (1% solution) 6.8-7.0 - does not contain GMO. 	<ul style="list-style-type: none"> - Total count of microorganisms /1g - max.10 000, - Salmonella /25g - absent, - Mould and yeast /1g - max. 100. 	<ul style="list-style-type: none"> - Packages: 25 kg white double bags, 750-1000 kg pallet, - Storage: in dry rooms (warehouse) at ambient temperature - Stability: 12 months in a closed container.
CAP PROCURE 95/LIBRA POLSKA				
<ul style="list-style-type: none"> - Retention and binding of brine in meat muscles during thermal processing, reduction of leaks, increased yield, improved slicing, - Easy dispergation, no sedimentation. 	<p>For injected curing brines, production of hams, smoked meat, formed and restructured products made of previously injected pieces of meat. Preparation of emulsion at 1:25:25 proportions with fat and /or oil.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Form: white powder, - Taste, flavour: neutral, - Particle size [% by 100 micr.] 100, - Protein (Nx6.25)[%] 95-97, - Fat [%] 3-4, - Water [%] 1-5, - Ash [%] 1-2, - pH (1% solution) 6.5-7.0, - does not contain GMO. 	<ul style="list-style-type: none"> - Total count of microorganisms /1g - max.10 000, - Salmonella /25g - absent, - Moulds and yeasts /1g - max. 100. 	<ul style="list-style-type: none"> - Container: 25 kg white double bags, 750-1000 kg pallet, - Storage: in dry rooms (warehouse) at ambient temperature, - Stability: 12 months in a closed container.
CAP PREMIUM 90/LIBRA POLSKA				
<ul style="list-style-type: none"> - Water binding capacity: cold gel, below 0°C: 1:20, gel at 74°C:1:25, - Cold, warm and hot fat-water emulsions: 1:20:20. 	<p>Injected curing brines (added in the following order: water, salt, phosphates, CAP Premium 90) in the production of hams, smoked meat, high-yield products made of previously injected muscles and fine meat. Intended for finely and medium minced cold cuts, sausages, luncheon meat, pates reconstituted from meat muscles, fresh cold cuts (unstable), meat preserves and emulsions. Added in a dry form at the beginning of the meat cutting process.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Taste, flavour: neutral, - Particle size [% by 100 micr.] 100, - Protein (Nx6.25)[%] 90-92, - Fat [%] 6-7, - Water [%] 3-4, - Ash [%] 1-2, - pH (1% solution) 6.5-7.0, - does not contain GMO. 	<ul style="list-style-type: none"> - Salmonella /25g - absent, - Mould and yeast 1/g - max. 100. 	<ul style="list-style-type: none"> - Container: 25 kg white double bags, 750-1000 kg pallet, - Storage: in dry rooms (warehouse) at ambient temperature, - Stability: 12 months in a closed container.

Dydon Proximo III				
<ul style="list-style-type: none"> - Highly functional, highly soluble protein made from pork hides, - Gelling properties after being heated and cooled, - Rehydration 1:20. 	Production of curing brines for injection and soaking.	<ul style="list-style-type: none"> - Appearance: white powder, - Taste, flavour: neutral, - Particle size [% by 100 micr.] 100, - Protein (Nx6.25)[%] 90-95, - Fat [%] 5-10, - Water [%] 1-6, - Ash [%] 1, - pH (1% solution) 6.5-7.5, - does not contain GMO. 	<ul style="list-style-type: none"> - Total count of microorganisms /1g max. 10 000, - Salmonella /25g - absent, - Mould and yeast /1g - max. 100. 	<ul style="list-style-type: none"> - Container: 25 kg white double bags, 750-1000 kg pallet, - Storage: in dry rooms (warehouse) at ambient temperature, - Stability: 12 months in a closed container.

Current standards and directives for raw materials and finished products

EU standards¹³⁻¹⁶ applies to raw materials and finished products. These standards establish general conditions for food industry companies in terms of foodstuff hygiene, in particular:

- responsibility of the manufacturer for food safety,
- obligation of the manufacturer to notify food control authorities on the establishment of each manufacturing facility operating in the food industry (registration) and to update information on any significant change in the manufacturing facility's activity or its closure,
- in exceptional cases, apart from its registration, the manufacturing facility must be approved after an inspection of its compliance with the relevant hygiene and sanitary requirements,
- obligatory maintenance of the cold chain for foodstuffs which are to be kept at low temperatures,
- obligatory implementation of procedures based on HACCP and good hygiene practice (GHP),
- rules for food import and export,
- general hygiene regulations for basic production and related activities (transport, storage, processing of raw materials at the site of manufacture).

Only products of animal origin manufactured at manufacturing facilities that meet the requirements set out in the Regulation¹³ and other food laws, as well as products manufactured at facilities registered and approved, if required, by the proper authorities, are allowed to be marketed. Annexes to Regulation of the European Parliament and of the Council¹³ define requirements for specific products of animal origin and for manufacturing facilities of foodstuffs of animal origin. Moreover, Regulation of the European Parliament and of the Council¹³ establishes import rules for products of animal origin. Inspections by competent authorities for products of animal origin apply exclusively to the activities and persons to which the Regulation¹⁴ applies. It establishes rules for the approval of manufacturing facilities and assignment, and establishes procedures in case of non-compliance, and the import of products of animal origin.

Competent authorities are authorised to inspect:

- in-company control systems,
- facility infrastructure,
- raw materials, ingredients and other products used in the production process,
- materials and devices intended for contact with food, cleaning and disinfection agents and methods,
- labelling of pesticides, presentation and advertising,
- hygiene conditions,
- GMP/GHP, HACCP procedures,
- documents and records,
- interviews with entities and staff,
- values indicated by measuring devices.

In addition, the applicable Polish regulations¹⁵⁻²¹ apply.

Conclusion

Protein hydrolysates and dried proteins exhibit specific valuable properties and are therefore widely applied in food production to improve specific functional properties of foodstuffs. Protein hydrolysates and dried powdery proteins can be produced from meat-and-bone tissue originating from pork and beef half carcasses. This raw material has so far been utilized to a very limited extent only, due to limited demand and absence of alternative applications, and has been virtually entirely disposed of.

Finished and semi-finished products made from meat are a perfect nutrient medium for microorganisms, and this is why special qualitative requirements have been adopted for raw materials and finished products. The relevant EU standards¹³⁻¹⁶ apply to specific raw materials and finished products. These standards establish general conditions for food industry companies in terms of foodstuff hygiene.

Literature

1. *Rocznik statystyczny rolnictwa i obszarów wiejskich*, Warszawa 2008.
2. *Mały rocznik statystyczny*, Warszawa 2005.
3. Cholewa J., Bajcer T., Jankowska P., Kowalski Z., *Modelowe rozwiązania gospodarki odpadami mięsnymi z wykorzystaniem czystszych technologii. Badania nad procesami chemicznymi i enzymatycznymi otrzymywania hydrolizatów białkowych z zastosowaniem enzymów w procesie odproteinywania odpadów kostnych*, projekt badawczo-rozwojowy, Politechnika Krakowska, Kraków 2007 (praca nie publikowana).
4. Konopka M., Kowalski Z., Fela K., Cholewa J., Bajcer T., Klamecki G., *Charakterystyka niskotemperaturowego procesu otrzymywania protein na bazie tkanki mięsno-kostnej z zastosowaniem wybranych enzymów*, Recyclage Odpadu X, VSB Ostrava, Czech Republic, 2006, 311-316.
5. Kowalski Z., Krupa-Żuczek K., *A model of the meat waste management*, Polish Journal of Chemical Technology, 4, 2007, 91-97.
6. Eckermann W., Hansen C.L., *Animal by-product processing & utilization*, CRC Press LLC, Boca Raton, Florida 2000.
7. *Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques in the Slaughterhouses and Animal By-products Industries*, European Commission, May 2005.
8. Komunikat Komisji Rady i Parlamentu Europejskiego z 21.02.2007, KOM (2007) 59.
9. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th Edition, Wiley-VCH, 2002.
10. Rozporządzenie Komisji (WE) NR 2073/2005 z dnia 15 listopada 2005 r. w sprawie kryteriów mikrobiologicznych dotyczących środków spożywczych.
11. Rozporządzenie Komisji (WE) NR 808/2003 z dnia 12 maja 2003 r. w sprawie przepisów zdrowotnych dotyczących produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego nieprzeznaczonych do spożycia przez ludzi.
12. Załącznik nr 7 do Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 13 stycznia 2003 r. w sprawie maksymalnych poziomów zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych, które mogą znajdować się w żywności, składnikach żywności, dozwolonych substancjach dodatkowych, substancjach pomagających w przetwarzaniu albo na powierzchni żywności (Dz. U. Nr 37, poz. 326).
13. Rozporządzenie (WE) NR 852/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 29 kwietnia 2004 r. w sprawie higieny środków spożywczych.
14. Rozporządzenie (WE) NR 853/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 29 kwietnia 2004 r. ustanawiające szczególne przepisy dotyczące higieny w odniesieniu do żywności pochodzenia zwierzęcego.
15. Rozporządzenie (WE) NR 854/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 29 kwietnia 2004 r. ustanawiające szczególne przepisy dotyczące organizacji urzędowych kontroli w odniesieniu do produktów pochodzenia zwierzęcego przeznaczonych do spożycia przez ludzi.
16. Rozporządzenie (WE) NR 882/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 29 kwietnia 2004 r. w sprawie kontroli urzędowych przeprowadzanych w celu sprawdzenia zgodności z prawem paszowym i żywnościowym oraz regułami dotyczącymi zdrowia zwierząt i dobrostanu zwierząt.

17. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 12 września 2003 r. w sprawie wykazu materiałów paszowych pochodzących z tkanek zwierząt, które mogą być stosowane w żywieniu zwierząt gospodarskich (Dz. U. Nr 165, poz. 1605).
18. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 23 kwietnia 2004 r. w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych i substancji pomagających w przetwarzaniu (Dz. U. Nr 94, poz. 933).
19. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 21 lipca 2004 r. w sprawie wymagań weterynaryjnych przy produkcji oraz dla niektórych produktów pochodzenia zwierzęcego umieszczanych na rynku (Dz. U. Nr 175, poz. 1822).
20. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 20 listopada 2004 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie znakowania środków spożywczych i dozwolonych substancji dodatkowych (Dz. U. Nr 257 poz. 2577).
21. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 30 kwietnia 2004 r. w sprawie maksymalnych poziomów zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych, które mogą znajdować się w żywności, składnikach żywności, dozwolonych substancjach dodatkowych, substancjach pomagających w przetwarzaniu albo na powierzchni żywności (Dz. U. Nr 120 poz. 1257).

Vlastnosti a aplikácia bielkovinových hydrolyzáto v a sušených bielkovín

Agnieszka Makara^a, Marcin Banach^a

^a *Institute of Chemistry and Inorganic Technology, Cracow University of Technology,
Warszawska 24, 31-155 Cracow, Poland
e-mail: makara@chemia.pk.edu.pl, marcinbanach@chemia.pk.edu.pl*

Aplikácia mikrovlnnej energie pri spracovaní biomasy

Marek Matik, Michal Lovás, Ingrid Znamenáčková, Silvia Čuvanová, Štefan Jakabský, Anton Zubrik

Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice

e-mail: matik@saske.sk, lovasm@saske.sk

Súhrn

V súčasnosti sa mikrovlnný ohrev pri spracovaní biomasy a odpadov najčastejšie využíva pri extrakcii a pyrolýze. Mikrovlnná extrakcia v rôznych rozpúšťadlách sa realizuje za účelom získavania organických látok. Pyrolýza spočíva v zohrievaní biomasy bez prístupu oxidačných činidiel až na teplotu, pri ktorej dôjde k úniku prchavých látok. V tomto príspevku sú uvedené výsledky klasickej a mikrovlnnej extrakcie organických látok z biomasy (trsti obecnej, slamy, výliskov repky olejnej a kukuričného odpadu).

Je uvedená termická analýza z vybraných druhov biomasy určených na klasickú a mikrovlnnú pyrolýzu.

Kľúčové slová: biomasa, mikrovlnný ohrev, extrakcia, pyrolýza.

Úvod

Podstatou využitia energetických surovín sú predovšetkým environmentálne a ekonomické požiadavky. Z pohľadu Slovenska má využitie biomasy výrazný ekonomický prínos. Väčšinu fosílnych palív v súčasnosti dovážame, čo zvyšuje našu energetickú závislosť. Na druhej strane máme dostatok biomasy, ktorú zatiaľ energeticky dostatočne nevyužívame. Premena biomasy na tepelnú energiu prebieha dvoma základnými cestami: termochemickou a biochemickou. Medzi termochemické spôsoby zaraďujeme priame spaľovanie, pyrolýzu a splyňovanie. Pyrolýza spočíva v zohrievaní biomasy bez prístupu oxidačných činidiel až na teplotu, pri ktorej dôjde k úniku prchavých látok. V praxi býva proces pyrolýzy delený do troch kategórií - nízko teplotný (<500 °C), stredno teplotný (500-800 °C) a vysoko teplotný (> 800 °C). Pri pyrolýznom procese vznikajú spravidla 4 hlavné produkty: pyrolýzny plyn (H₂, CO, CO₂), organický kvapalný produkt (oleje), tuhý zvyšok a pyrolýzna voda.

Keďže ide o termický proces, núka sa možnosť aplikácie mikrovlnného ohreву, pri ktorom dochádza k priamemu ohrievaniu materiálu v dôsledku interakcie molekúl alebo atómov s mikrovlnným žiarením. Transformácia elektromagnetickej energie na teplo je závislá predovšetkým na veľkosti dielektrických strát v ožarovanom materiáli. Z technologického hľadiska je nevyhnutná dostatočná hĺbka prieniku mikrovln do materiálu vyjadrená vzťahom:

$$D_p = \frac{c}{2\pi \cdot f \cdot \sqrt{2\epsilon'}} \cdot \frac{1}{\left[\sqrt{1 + \tan^2 \delta} - 1\right]^{1/2}} \quad (1)$$

kde ϵ' - reálna zložka permitivity, $\tan \delta$ - stratový uhol, c - rýchlosť svetla [m.s⁻¹],
 f - frekvencia [Hz].

Nárast teploty môžeme určiť pomocou vzťahu:

$$\rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \Delta \cdot (k \Delta T) + P \quad (2)$$

ρ - hustota [kg.m⁻³], C_p - tepelná kapacita [J.K⁻¹.kg⁻¹], k - tepelná vodivosť [W.m⁻¹.K⁻¹].

V prípade mikrovlnnej extrakcie účinnosť mikrovlnnej energie je silne závislá na povahe rozpúšťadla a tuhej zložky. Najčastejšie aplikované polárne rozpúšťadlá dobre absorbujú mikrovlnnú energiu a teda dochádza k ich intenzívnemu ohrevu.

Mikrovlnnou extrakciou organických látok z rôznych materiálov v rôznych rozpúšťadlách za účelom získavania organických látok sa zaoberali mnohí autori. Zubrik sa zaoberal extrakciou tetracyklického diterpénu - 16 α (H)-phyllokladánu z hnedého uhlia za použitia rôznych extrakčných metód. Zistil, že mikrovlnná extrakcia v porovnaní s ostatnými technikami má jednu veľkú výhodu a to, že je časovo oveľa menej náročná¹.

Pri mikrovlnnej pyrolýze biomasy je situácia zložitejšia. Vo väčšine prípadov ohrevu rôznych druhov biomasy nedochádza k ich výraznému ohrevu v mikrovlnnom poli, preto je potrebné pridať vhodný susceptor, materiál dobre absorbujúci mikrovlnnú energiu. Pre ohrev biomasy je vhodný napr. uhlík, umožňujúci dosiahnutie teploty v mikrovlnnej peci až do 1000 °C za krátky čas. Proces pyrolýzy prebieha v dvoch krokoch: v prvom kroku dochádza k absorpcii mikrovlnnej energie uhlíkom a následnému ohrevu biomasy. V druhom kroku dochádza ku karbonizácii biomasy, ktorá prispieva k efektívnejšiemu mikrovlnnému ohrevu.

V súčasnosti sa mikrovlnný ohrev pri spracovaní biomasy najčastejšie využíva pri extrakcii a pyrolýze. Miura et al.² sa zaoberali pyrolýzou dreva. Ukázali, že distribúcia teploty, prenos tepla a hmoty sú celkom odlišné v porovnaní s konvenčným ohrevom. Tsai et al.³ sa zaoberali problematikou pyrolýzy biosurovín z poľnohospodárskych odpadov (plevy z ryže, cukrová trstina) aplikáciou indukčného ohrevu. Potvrdila sa prítomnosť 21 polycyklických aromatických uhľovodíkov (PAU) použitím GC-MS. Z výsledkov vyplýva, že indukčný ohrev je vhodný pre pyrolýzu biomasy. Huang et al.⁴ sa zaoberali problematikou mikrovlnne indukovanej pyrolýzy ryžovej slamy. Vysoký podiel vodíka po pyrolýze je potenciálny zdroj pre palivá obsahujúce vodík. Termickým rozkladom uhlia a biomasy s použitím termogravimetrickej analýzy sa zaoberali Li et al.⁵.

Experimentálna časť

Materiál a metódy

Klasická a mikrovlnná extrakcia organických látok bola realizovaná zo vzoriek trste obcej, pšeničnej slamy, kukuričného odpadu a výliskov repky olejnej. Vzorky boli podrvené, mleté a presitované.

Vzorky určené aj pre pyrolýzu boli analyzované pomocou termickej analýzy (DTA, DSC) bol použitý prístroj STA 449 C Jupiter (Netzsch). Podmienky merania boli: rýchlosť ohrevu 5 °C/min, argonová atmosféra. Extrakcia organických látok bola realizovaná použitím metanolu a dichlormetánu ako extrakčných činidiel. Pre klasickú extrakciu bol použitý vodný kúpeľ, pre mikrovlnnú extrakciu bola použitá špeciálne upravená laboratórna mikrovlnná pec Whirlpool AVM 434 s max. výkonom 1000 W a frekvenciou 2,45 GHz. Pokusy boli realizované v 500 ml varnej banke napojenej na spätný chladiaci systém. Objem rozpúšťadla bol 200 ml, hmotnosť vzoriek bola 10 g, extrakčný čas bol 20, 40, 60 min, výkon mikrovlnnej pece bol 500 W. Na miešanie vzoriek počas extrakcie bola použitá magnetická miešačka MM1. Klasická aj mikrovlnná extrakcia prebiehala v bode varu lúhovacieho činidla. V prípade klasickej extrakcie bol roztok vyhriaty do bodu varu a následne bola pridaná vzorka.

Chromatografická analýza bola realizovaná na zariadení HPLC–FLD Hewlett–Packard 1100 vybavenom s Hypersil Green PAH (250 x 2,1 mm, 5 μ m ID). Simulácia mikrovlnného ohrevu rozpúšťadiel bola realizovaná pomocou programu COMSOL Multiphysics.

Výsledky a diskusia

Mikrovlnný ohrev rozpúšťadiel

Polárne rozpúšťadlá absorbujú mikrovlnné žiarenie, pričom dochádza k premene mikrovlnnej energie na tepelnú. Mikrovlnné žiarenie spôsobuje nielen rýchly ohrev, ale môže dôjsť až k prehriatiu kvapaliny

("superheating"). Porovnanie teplôt bodu varu použitých rozpúšťadiel v prípade klasického a mikrovlnného ohrevu je uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka 1. **Teplota bodu varu extrakčných činidiel ohrievaných konvenčnou metódou a mikrovlnnou energiou**

Kvapalina	Konvenčný ohrev T_k [°C]	Mikrovlnný ohrev T_m [°C]	$T_m - T_k$
Metanol	65	84	19
Dichlormetán	40	55	15

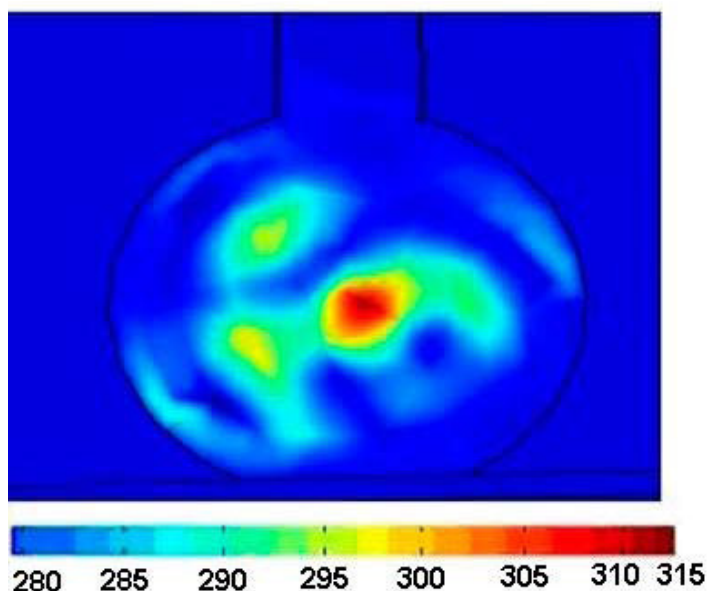
Teplota bodu varu pri mikrovlnnom ohreve je podstatne vyššia ako pri klasickom ohreve. V tabuľke 2 sú uvedené hodnoty veličín, ktoré rozhodujúcou mierou ovplyvňujú mikrovlnný ohrev rozpúšťadiel.

Tabuľka 2. **Fyzikálne vlastnosti chemických rozpúšťadiel**

Kvapalina	Hustota [kg.m ⁻³]	ϵ'	Tan δ	Tepelná kapacita [J.K ⁻¹ .kg ⁻¹]	Tepelná vodivosť [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
Metanol	791	32,66	0,659	2547	0,21
Dichlormetán	1370	8,93	0,042	1190	0,122

Hĺbka prieniku mikrovln, vypočítana podľa vzťahu (1) je v prípade metanolu 0,005 m v prípade dichlormetánu 0,16 m.

Distribúcia teploty (K) pri mikrovlnnom ohreve dichlormetánu určená pomocou programu Comsol Multiphysics je uvedená na obrázku 1.



Obrázok 1. **Distribúcia teploty (K) pri mikrovlnnom ohreve dichlormetánu po 3 s ohrevu (polomer sférického kontajneru 0,10 m)**

Z obrázku je evidentné, že teplota rozpúšťadla v strede sférického kontajnera je vyššia ako na povrchu.

Extrakcia organických látok

Trst' obecná

Mikrovlnná extrakcia vzorky o zrnitosti – 100 µm bola realizovaná v metanole v bode varu. Chromatografickou analýzou boli identifikované polyaromatické uhľovodíky (PAU). Výsledky sú uvedené v tabuľke 3.

Tabuľka 3. **Koncentrácia PAU po mikrovlnnej extrakcii**

Čas [min]	Nap (mg/l)	Acp (mg/l)	PA (mg/l)	FL (mg/l)	Pyr (mg/l)	CHR (mg/l)
10	0,020	0,041	0,032	0,013	0,017	0,006
30	0,017	0,016	0,021	0,008	0,008	0,011
60	0,031	0,032	0,021	0,005	0,006	0

Legenda: naftalén (Nap), acenaftén (Acp), fenantren (PA), antracén (Ant), florantén (FL), pyrén (Pyr), chryzén (CHR)

V hodnotenej vzorke biomasy sa vyskytovalo 6 polycyklických aromatických uhľovodíkov. V závislosti od času extrakcie sa koncentrácia PAU menila. Pri porovnaní prvých troch PAU (Nap – naftalén, Acp – acenaftén, PA – fenantren) sa znížila ich koncentrácia s časom extrakcie 30 min a potom sa zvýšila s predĺžením času na 60 min. Ďalšie tri PAU (FL – florantén, Pyr – pyrén, CHR – chryzén) mali menej významné zmeny koncentrácie v závislosti od času extrakcie. Iba chryzén ukazuje zvýšenie s časom extrakcie 30 min a potom extrémne zníženie s predĺžením času extrakcie na 60 min. Bolo zistené, že s predĺžením času extrakcie dochádza k degradácii PAU.

Pšeničná slama, kukuričný odpad a výlisky repky olejnej

Výnosy po klasickej a mikrovlnnej extrakcii slamy a kukurice zrnitostnej triedy - 0,5 mm a repky o zrnitosti - 1 mm sú uvedené v tabuľke 4.

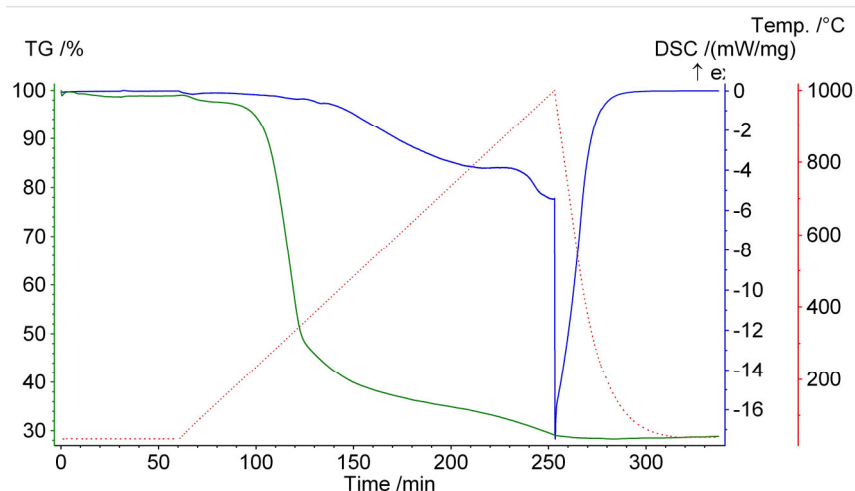
Tabuľka 4. **Extrakcia organických látok**

Vzorka	Zrnitosť /mm/	Čas ohrevu /min/	Lúhovacie činidlo	Výnos [%]	
				Klasický ohrev	MW ohrev
kukuričný odpad	- 0,5	20	metanol	4,308	4,059
pšeničná slama	- 0,5	20	metanol	3,98	4,349
pšeničná slama	- 0,5	40	metanol	4,876	4,443
pšeničná slama	- 0,5	60	metanol	4,49	4,181
výlisky repky olejnej	- 1	20	metanol	18,499	19,618
pšeničná slama	- 0,5	20	dichlormetán	4,969	4,686
výlisky repky olejnej	- 1	20	dichlormetán	7,325	8,74

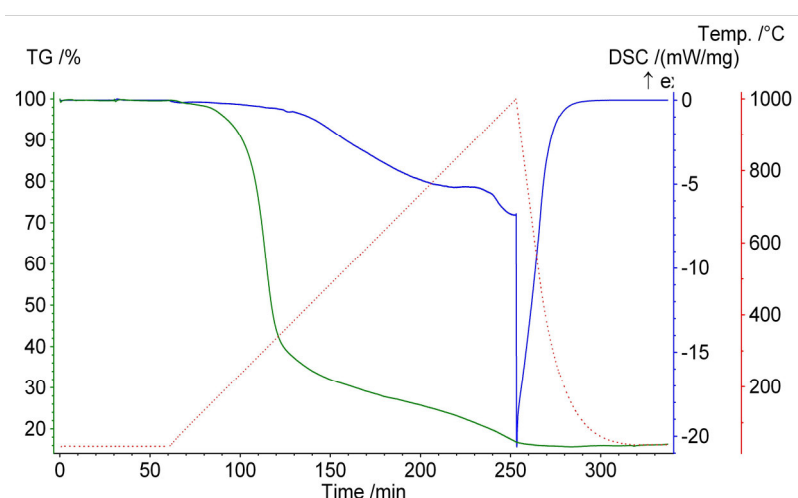
Výnosy organických látok v prípade klasickej a mikrovlnnej extrakcie sú porovnateľné. V prípade výliskov z repky olejnej bola podstatne vyššia výťažnosť v prípade použitia metanolu ako rozpúšťadla.

Termická analýza

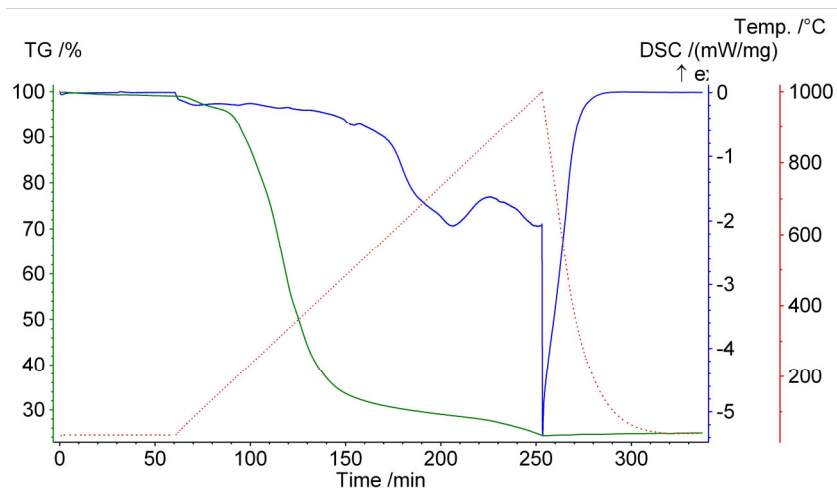
Predpokladom správnej voľby parametrov pyrolýzy biomasy sú poznatky získané z ich termickej analýzy. Krivky TG a DSC pre pšeničnú slamu, kukuričný odpad a výlisky z repky olejnej sú uvedené na obrázkoch 2-4.



Obrázok 2. Termická analýza pšeničnej slamy



Obrázok 3. Termická analýza kukuričného odpadu



Obrázok 4. Termická analýza výliskov repky olejnej

Na obrázkoch 2-4 krivky TG zobrazujú pokles hmotnosti vzoriek v závislosti na čase resp. teplote. Pri teplote 100 °C začína odparovanie vody, čo sa prejavuje miernym poklesom hmotnosti vzoriek.

Termogravimetrická analýza vzoriek ukázala, že k termickému rozkladu dochádza pri teplote okolo 200 °C, kedy dochádza k odpareniu viazanej vody a k postupnému úniku pyrolitických plynov. Intenzita rozkladu sa postupne od teploty asi 400 °C výrazne znižuje. Priebeh DCS kriviek pre skúmané vzorky je približne zhodný. Z DSC kriviek môžeme vidieť, že tepelný prúd nie je konštantný a od teploty asi 400 °C sa výrazne mení.

Záver

Efektívnou mikrovlnnou extrakciou boli získané PAU z mechanicky aktivovanej vzorky trste obcej. Bola realizovaná klasická a mikrovlnná extrakcia organických látok z pšeničnej slamy, kukuričného odpadu a výliskov repky olejnej. Pre účely pyrolýzy bola realizovaná termická analýza uvedených vzoriek. K najvýraznejšiemu termickému rozkladu dochádza v intervale teplôt 200 – 400 °C. Uvedené poznatky budú využité pri klasickej a mikrovlnnej pyrolýze vzoriek odpadovej biomasy.

Pod'akovanie

Táto práca vznikla v rámci riešenia grantovej úlohy VEGA č. 2/0141/10 / 6.

Literatúra

1. Zubrik, A.: Extrakcia biologicky aktívnych látok z mechanicky aktivovaného uhlia. In: Doktorandská dizertačná práca, Ústav geotechniky SAV, Košice 2007.
2. Miura, M. et al.: Rapid pyrolysis of wood block by microwave heating, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2004, 71, 187–199.
3. Tsai, W. et al.: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bio-crudes from induction-heating pyrolysis of biomass wastes, Bioresource Technology, 2007, 98, 1133–1137.
4. Huang, Y.F. et al.: Total recovery of resources and energy from rice straw using microwave-induced pyrolysis, Bioresource Technology, 2008, 99, 8252–8258.
5. Li, Z. et al.: Analysis of coals and biomass pyrolysis using the distributed activation energy model, Bioresource Technology, 2009, 100, 948–952.

Application of microwave energy for processing biomass

Marek Matik^a, Michal Lovás^a, Ingrid Znamenáčková^a, Silvia Čuvanová^a, Štefan Jakabský^a, Anton Zubrik^a

^a Institute of Geotechnics of SAS, Watsonova 45, 043 53 Košice, Slovak Republic

Summary

Microwave-induced heating is mostly used for extraction and pyrolysis in biomass and waste treatment. Microwave extraction of organic compounds is achieved using different solutions. In pyrolysis process, the biomass is heating without oxidant to temperature, when volatile matter is escaped. The results of conventional and microwave-induced extraction of organic compounds from biomass (straw and corn wastes) are presented in this paper.

The thermal analysis of selected sort of biomass suitable for conventional and microwave-induced pyrolysis is also mentioned.

Keywords: biomass, microwave heating, extraction, pyrolysis.

Leather industrial waste characteristics for the thermal processing

Katarzyna Fela^a, Krystyna Wieczorek-Ciurowa^a, Michał Konopka^a, Zenon Woźny^b, Adam Tabor^c

^aFaculty of Chemical Engineering and Technology, Cracow University of Technology, 24, Warszawska, 31-155 Cracow, Poland

e-mail: kf@chemia.pk.edu.pl

^bCERMET ISP, 2, Ładna, 31-444 Cracow, Poland

^cFaculty of Mechanical Engineering, Cracow University of Technology, 24, Warszawska, 31-155 Cracow, Poland;

Abstract

The hides and skins are a very valuable raw material for leather industry. Unfortunately, tanning uses only about 50% of the material. The remainder becomes a waste, which must be disposal. The physicochemical as well as thermal stability characteristics of leather waste, non-tanned hide waste, leather waste and sludge from tannery wastewater treatment plant for the thermal processing have been made. Possibility of energy recovery and harmfulness of generated ashes for environment were estimated. It was stated that the process enables the energy recovery from the waste. It may be used for technological heat production, for example to combusted material pre-heating, water heating or steam production. The ash containing mainly Cr_2O_3 and calcium and iron compounds can be used as a substitute of chromic ore in sodium chromate(VI) production.

Keywords: leather industry waste, thermal treatment, waste utilization, heat recovery

Introduction

Raw hides and skins processing to leather causes the generation of wastes. One tonne of wet salted hides yields 200 kg of leather, ca. 250 kg of tanned solid waste, ca. 350 kg of non-tanned waste; and 100 kg sludge from wastewater treatment plant¹. Their characteristics depend on kind and quality of hides and the requirements of the final product.

So far leather industry waste management involves partial utilization of the waste and mainly their storage. Non-tanned waste has been used as a raw material for glue, gelatine, technical fats, protein sheaths, feed and fertilizers. Nowadays, because of BSE-related restrictions such waste became unusable. Other wastes for various, mostly economic reasons are not treated. Applying the tanned leather waste to secondary leather production as a result of Western companies competition are unprofitable in Poland². In such a situation the disposal of the waste from tanneries becomes significant problem and development of new optimal guidelines of this waste utilization is a current issue.

The waste products contain high concentrated organic compounds, which posses the high values of combustion heat. On the other hand, tanneries consume more than 30 kW energy to produce a single completed hide³. The considerable amounts of energy accumulated in tannery wastes are not yet recovered being mainly on landfill. The implementation of their thermal treatment offers significant cost benefits in terms of energy generation and waste disposal and increase sustainability within the industry.

The thermal processing can be one of the effective methods of waste utilization. Although, it requires the physicochemical and thermal characteristics of materials. This process generates solid residues (ashes) and besides exhaust gases. It can cause formation more concentrated toxic components or new substances far more harm for the ecosystem and threaten human health.

The main aim of our investigation is characterization of the tannery wastes, estimation energetic effects of waste combustion and finding of solid residues/ashes utilization method. In particular, we focused our attention on the practical aspects of waste application.

Experimental

Materials

Different types of real tannery wastes i.e. flashing, skin and leather trimmings, shavings, buffing dust and wastewater sludge were investigated. They derived from one of the biggest tannery in Poland.

Combustion tests

The attempts of mentioned above waste combustion were provided in a laboratory muffle furnace in air, at 850 °C. The ash samples were used for chemical analyses.

Apparatus and procedure of analysis

Thermal analyses were carried out on a thermoanalyzer Universal V2.3C TA Instruments. Records were obtained with samples heated in air up to 1000 °C at a rate of 20 °C min⁻¹ in an open platinum crucible.

The combustion heat value measurements were made using calorimeter KL-12Mn, according to the applicable standard PN-86/C-04062.

X-ray powder diffraction patterns were obtained with a Philips X'Pert diffractometer using CuK_α radiation in the range of 2θ = 10-60°.

XRF-spectra were obtained with a PW4030 (MiniPal 4) spectrometer.

Results and discussion

Non-tanned hide waste

The basic tanning process is preceded by many chemical processes and mechanical operations in following sequence: soaking, liming, fleshing, splitting, deliming, defatting and pickling. This procedure aims at skin, hair, fat and needless tissue removal and giving proper shape of the hide. Water with Na₂S or NaOH addition, lime, lactic acid and ammonium salts and NaCl solution are applied to chemical treatment, respectively.

The mentioned processes generate currently useless wastes - fleshings and hide trimmings, which compositions are similar to raw hides. Main components are as follows: water, proteins, fat and minerals, compounds of Ca (mainly) and P, K, Cl, S and Fe (in trace amounts).

Thermal analysis of the waste samples was provided to estimate the changes of these materials during their thermal treatment. Thermoanalytical curves are shown in Fig. 1.

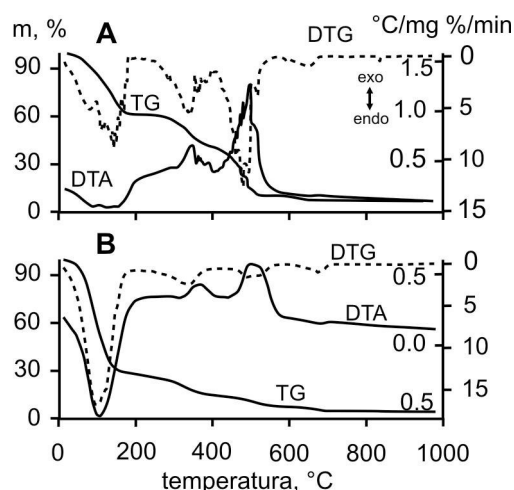


Fig. 1. The TG/DTG-DTA curves of waste: A – fleshings, B – hide trimmings

The thermal treatment of non-tanned wastes gives ca. 95% weight loss. It is water removal, evaporation of volatile organic compounds and combustion of gases and solids. Loss of capillary and micellary (intracellular) water occurs to 150 °C with strong endothermic effect in 72% wt. for hide trimmings and 39% wt. for fleshings. After it, evaporation and incineration of the volatile organic

compounds take place. The ignition effect occurs at about 300°C in both causes. The combustion of solids is at about 500°C.

Tanned leather waste

Tanning is the main process of leather dressing. Many inorganic chemicals, such as chromium(III), zirconium(IV), aluminum(III), iron(III), titanium(IV) compounds and organic, for example formaldehyde, glutaraldehyde have tanning ability. However, in most of the tannery chrome worts are applied. Chromium(III) ions with aminoacids form internal complexes causing the collagen fibers stabilization and leather persistence.

The tanned hide wastes are as follows: shavings, leather trimmings and buffing dust. They consist of the hide components and elements introduced during the tanning process.

Fig. 2 illustrates mass changes and the thermal effects during heating to 1000°C for three types of waste.

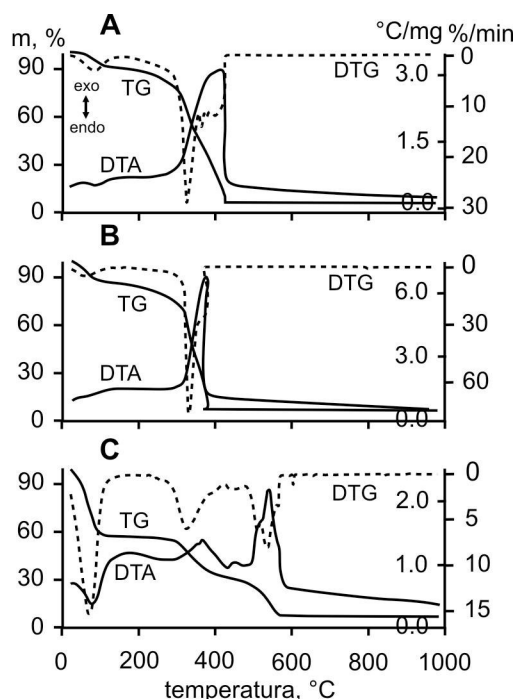


Fig. 2. **The TG/DTG-DTA curves of waste: A – leather trimmings, B – buffing dust, C – chrome shavings**

For leather trimmings and buffing dust two decomposition stages to 415°C can be clearly distinguished. They can be interpreted as moisture removal in 10-14% wt. to 130°C and organic substances combustion with mass loss above 80% wt.

Thermal transformations of chrome shavings i.e. by-products of hide tanning process are somewhat different than in the case of leather trimmings and buffing dust. They are similar to changes observed for non-tanned wastes. The process is multi-stage; moisture removes in 42% wt. to 130°C, above 200°C subsequent mass changes appear: removal of micellar water and volatile compounds and solid combustion.

Sludge from wastewater treatment

Most of raw hides pretreatment and tanning processes are carried out in water solutions. Therefore the wastewaters of diverse composition are generated. This wastewater treatment is source of large amount of sludge which is formed in the precipitation processes with using i.g. lime, whitewash, sodium hydroxide, sodium carbonate, portland cement. It contains precipitated pollutants, such as heavy metals (Cr, Fe) hydroxides and organic compounds.

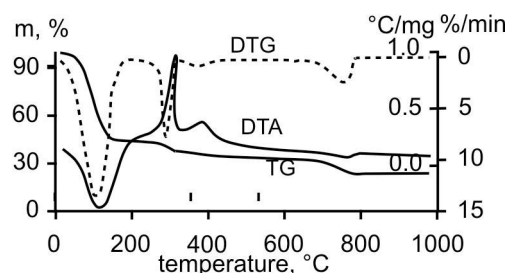


Fig. 3. *The TG/DTG-DTA curves of sludge from wastewater treatment plant*

TG/DTG-DTA curves shows that during thermal treatment the sludge is decomposed due to moisture evaporation, organic substances oxidations and chemically bounded water removal.

Heat combustion values of tannery waste

Amounts of wastes generated during 1 tonne cow hide processing, values of combustion heat of these wastes and energy demanded for their drying (moisture removal) are in Table 1.

Table 1. *Characteristics of some tannery wastes*

No	Kind of waste	Waste amount, kg/1 tonne of hide	Heat of water removal, MJ/kg	Heat of combustion, MJ/kg
1.	Hide trimmings	260	6.62	24.2
2.	Fleshings	300	1.69	27.0
3.	Shavings	150	1.91	19.4
4.	Leather trimmings	9	0.29	23.6
5.	Buffing dust	0.1 – 0.2	0.42	21.4
6.	Sludge from wastewater treatment plants	-	3.22	5.8

All leather industry wastes have high combustion heat comparable to high-quality steam coal. They are the highest for non-tanned hide waste and exceed 24 MJ/kg of dry matter. Tanned hide wastes have slightly lower values of combustion heat (from 19.4 to 23.6 MJ/kg). Sludge from wastewater treatment plant has the lowest values of combustion heat. The differences in these values are because of different contents of organic compounds in the material.

Because of high moisture in the waste, for the energetic assessment of the thermal treatment of these materials it should be taken into account the amount of heat of water heating and subsequently its evaporation. The balance is advantageous. In the case of sludge, heats of combustion and water removal are comparable. In another cases the heats of combustion far exceed the energy demanded for these materials drying.

Ashes from the tannery wastes thermal treatment

Combustion of all kinds of tannery waste results in their mass reduction. It is caused by water removal and organic compounds conversion to gaseous products (mainly CO₂ and H₂O). The exhausted gases after purification are emitted to atmosphere. The ashes should be, if possible, utilized.

The results of elemental and phase analyses of ashes from combustion processes of individual leather industry wastes are presented in Fig. 4 I and II.

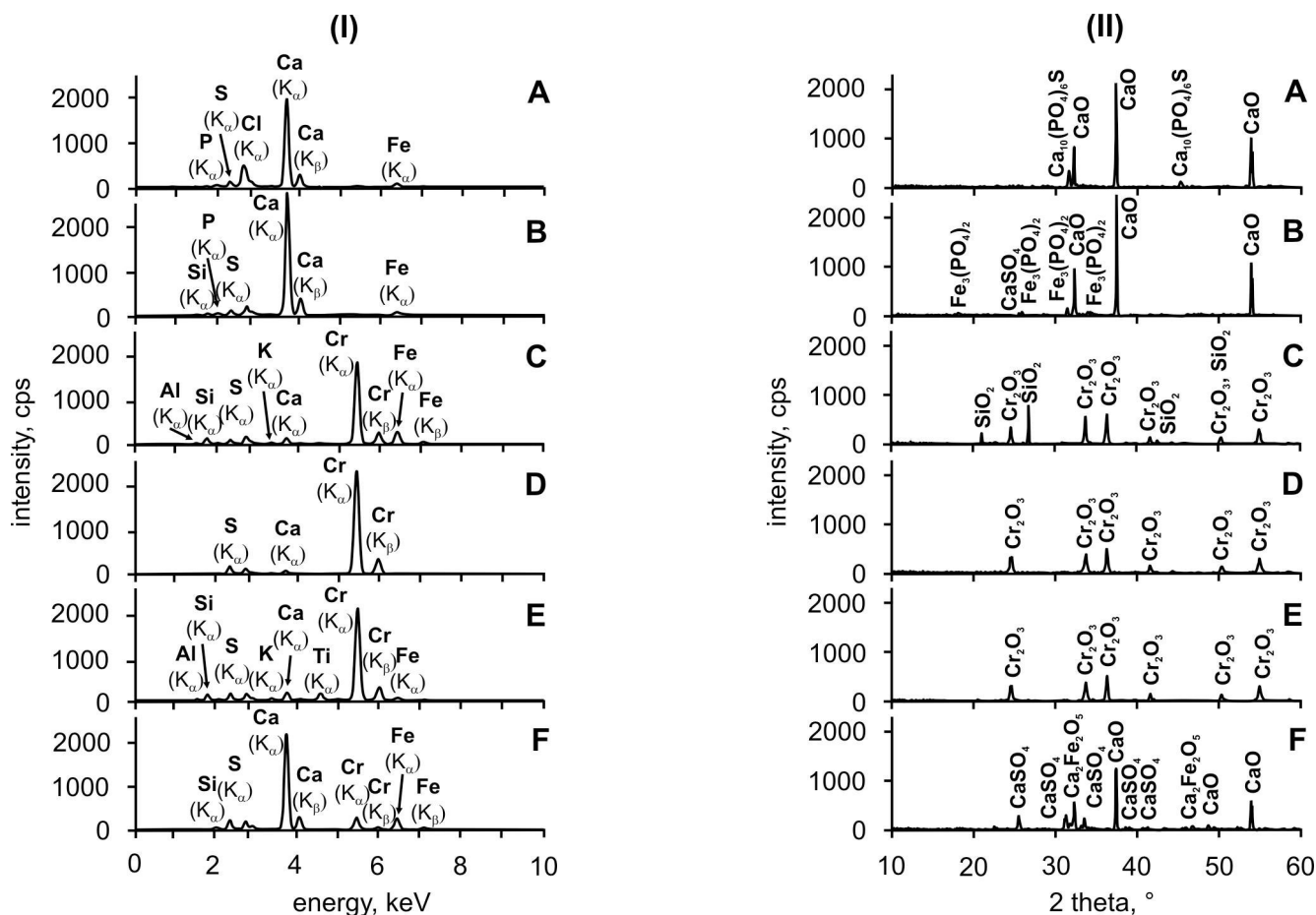


Fig. 4. **XRF-spectra (I) and X-ray diffraction patterns (II) of ashes from combustion processes of individual leather industry wastes: A – hide trimmings, B – fleshings, C – shavings, D – leather trimmings, E – buffing dust, F – sludge**

It can be seen that the spectra of ashes from fleshings and hide trimmings combustion process show lines of Ca, Fe, S, P and Si. Calcium compounds are the main component of the samples. Other elements exist as traces. Moreover, in hide trimmings samples, the presence of Cl was stated.

The solid residue from chromic tannery waste combustion is green-coloured what suggests the Cr(III) presence in the sample. It was confirmed by XRF analysis results. In the samples of tanned hide wastes ashes small amounts of Fe, Ca, S, K, Si, Al and Ti are also identified.

The ash of sludge from wastewater treatment plant differs from the other ashes. It contains large amounts of calcium and relatively high concentrations of Fe and Cr. Moreover, presence of S and Si was stated.

The recorded diffractograms exhibit the presence of chromium(III) oxide, which exists in the materials after combustion of tanned leather waste (leather trimmings and buffing dust). The main crystalline component of non-tanned tannery waste ashes is lime. Phosphorus and iron compounds are present. In ash after combustion of fleshing $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ phase is identified and for hide trimmings ash – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{S}$. The ash sample of sludge from tannery wastewater treatment plant was identified as a mixture of CaO , CaSO_4 and $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. In solid residue from non-tanned waste and sludge combustion presence of chromium compounds is not revealed. In tested materials SiO_2 as a natural impurity of the waste – sand was also present.

The study on modification of sodium chromate(VI) production technology indicates on the possibility of chromic ore substitution of chromic waste. The waste, in order to be used in this process, must fulfil several conditions according to factory standards. There are as follows: chromium content $>3\%$; SO_4^{2-}

<25%, Cl⁻ <3.5%, colouring metals such as Cu, Ni, Fe <1% (in relation to Cr), Cd and Pb below 0.01%. The chromic waste should be also characterized by ignition losses at 1000°C not exceeding 40%.

All these requirements are met by ashes from combustion process of leather industry waste. Therefore they can be recycled to the mentioned process.

Conclusions

Thermal treatment of the leather industry waste due to their physicochemical properties seems to be preferred method of their disposal.

The tannery waste combustion offers the possibility of tanneries environmental problem solution by diminishing of the waste amounts as well as the heat recovery. The energy can be used for technological heat production and ashes containing chromium(III) and calcium compounds can be used in sodium chromate(VI) production technology⁴.

Acknowledgements

The work is supported by the National Centre for Research and Development (Poland) Project No N R14 0028 06/2009

References

1. CABEZA L.F., TAYLOR M.M. *et al.* 1998, Processing of leather waste: pilot scale studies on chrome shavings. Isolation of potentially valuable protein products and chromium, *Waste Management*, 18, 211-218.
2. KLEPACZEWSKI K. 2004, Ekologiczne sukcesy i dylematy, *Przegląd Włókienniczy – Włókno, Odzież, Skóra*, 8, 855-56.
3. BOOTH S., LONG A.J., ADDY V.L. 2006, Converting tannery waste to energy, [Online] <http://www.aaqtic.org.ar/congresos/istanbul2006/Visual%20Displays/V%2021%20-20Converting%20Tannery%20Waste%20to%20Energy.pdf>
4. KOWALSKI Z., FELA K., WIECZOREK-CIUROWA K. 2000, Charakterystyka odpadów chromowych z punktu widzenia ich przydatności do produkcji chromianu sodu, *II Międzynarodowa Konf. „Ekologia Wyrobów”*, Kraków, Mat. Konf. s. 480-489.

Charakteristika odpadu z kożiarskeho priemyslu pre termálne spracovanie Katarzyna Fela^a, Krystyna Wieczorek-Ciurowa^a, Michał Konopka^a, Zenon Woźny^b, Adam Tabor^c

^aFaculty of Chemical Engineering and Technology, Cracow University of Technology, 24, Warszawska, 31-155 Cracow, Poland
e-mail: kf@chemia.pk.edu.pl

^bCERMET ISP, 2, Ładna, 31-444 Cracow, Poland

^cFaculty of Mechanical Engineering, Cracow University of Technology, 24, Warszawska, 31-155 Cracow, Poland;

Characteristic of meat waste and proposal of their thermal utilisation

Kinga Krupa-Żuczek^a, Zbigniew Wzorek^a, Paweł Staroń^a

^aCracow University of Technology, Institute of Inorganic Chemistry and Technology, Warszawska St. 24, 31-155 Cracow, Poland,
e-mail: wzor@chemia.pk.edu.pl

Abstract

Meat waste can be considered as one of the alternate sources of phosphorus compounds. Physico-chemical investigations of bone waste, generated by meat industry, revealed that phosphorus content (14%) was on the level of that of typical rock phosphates, while Ca was on the level of 23%. A method of thermal utilization of bone by-products in a rotary kiln has been developed. Incineration of bone yields pure hydroxyapatite. That can be utilized as a source for the phosphoric acid production. It is characterized by quite a high level of phosphorus (~ 16% P) and minimal impurity content. In the present paper some results on thermal treatment of bone wastes, derived from meat industry, and utilization of ashes, obtained through bone wastes incineration

Key words: meat waste, phosphorus recovery, thermal utilisation

Introduction

About 18mln t/year of meat wastes, containing phosphorus compound, are generated by the meat industry in the European Union countries. That sort of waste can be an alternative source of phosphorus, while the amount of natural phosphate rock is in continuous depletion¹⁻⁵. According to the “cleaner technology” rules, more considerations has been given to the substitution of natural raw materials for wastes and for preventing the waste release in the environment^{1,2}.

Practical processing of meat industry wastes is regulated by European Union law^{5,6}. According to the law, the wastes are divided into categories depending on the risk of infectious disease. Wastes such as meat-bone crushes and all kind of animal parts that may generate potential risk of CJD disease belong to the 1st category of high risk^{5,6}.

The only possible method, enabling neutralisation of these wastes, is thermal treatment at temperatures higher than 850°C. Wastes of the 2nd category are side products derived from animals (droppings, enteron content), sludge from slaughterhouse sewage utilisation, and animal products containing veterinarian medicines. Wastes of this category have to be utilised in incinerating plants, too. Bone sludge (protein-free and fat-free bones) - skin, hoofs, horns, pigs bristle, feathers, blood recovered from other than ruminant animals, parts of the animals suitable for consumption, and those, though discarded by the people, estimated as no causing danger of a disease transfer from animal to human being belong to the 3rd category of wastes. They can be utilised thermally or processed into biogas or compost.

Sewage treatment – a source of sewage sludges

Bone tissue, beside the meat tissue, is the main constituent of the wastes, generated by slaughterhouse^{7,8}. The bones, after removing metallic pieces and partition into smaller parts, are subjected to hydrolysis⁹. The hydrolysis results in “protein hydrolysate” and bone sludge. Chemical composition of sludge, obtained from different sorts of bone, does not differ much (Table 1). Phosphorus content (~ 14 %) is at the level of that in phosphate rocks. The investigated in our laboratory bone sludge (a mixture 1:1:1 by weight), composed of pig legs, pig bones and ox bones contained pieces from a few to dozens cm in large. Composition (wt.%) of the sludge was: H₂O ~ 7.0; organic matter ~ 16.1 (in wet mass), ~ 17.3 (in dry); fat = 2.98; protein = 14.29; phosphorus P ~ 13.1 (in wet mass), ~ 14.1 (in dry); CaO ~ 35.7 (in wet mass), 38.4 (in dry)⁹. Combustion energy determined using calorimeter KL-12Mn (Precyzja-Bit Company) = 7.90 MJ/kg⁹⁻¹².

Table 1. **Chemical composition of bone sludge**

Sludge of	Content [%]				
	H ₂ O	P	Ca	Fat	Proteins
Ox bones	7.07	14.12	25.8	2.37	20.38
Pig bones	6.53	14.09	22.8	3.13	24.04
Pig legs	7.06	13.98	20.6	2.89	18.69

X-ray diffraction analysis, (XRD), using Philips X'Pert diffractometer, equipped with graphite monochromator PW 1752/00, revealed that hydroxyapatite, (HA), is the only crystalline phase in bone sludge (Figure 1).

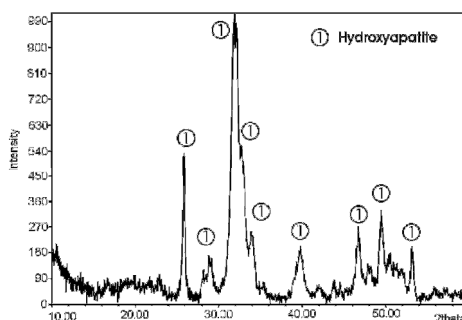


Figure 1. **X-ray diffraction pattern (XRD) of bone sludge**

Result of thermogravimetric analysis, (TGA), using simultaneously recorded DTA-DTG system SDT 2960 TA Instruments, is showed that, there are three steps of bone sludge decomposition in the air while temperature has been increasing. Combustion of the organic matter is performing up to ~ 600°C. The endothermic effect around 800°C is likely to be associated with CaCO₃ decomposition.

Physico-chemical properties of the ashes obtained in stationary chamber oven

The temperature for bone sludge incineration (600-950°C) was selected on the basis of our former investigations on incineration of municipal sludge and effects of temperature on properties of the ashes obtained. First, the sludge of the individual bone (pig bone, pig legs or ox bone) was dried at 105°C. To prepare the mixture of the weight ratio of 1:1:1 the three sorts of dried sludge were mixed. About 150 grams of the mixture was placed in a quartz crucible and incinerated in the oven in the air atmosphere for 3 hours. The X-ray diffraction picture of the ash obtained is presented in Figures 2.

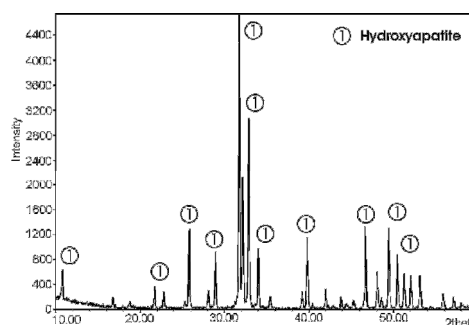


Figure 2. **XRD of the ash obtained by the sludge incinerated in the air at 600°C**

Results of grain size analysis are presented in table 2, chemical composition in table 3, while the amount of phosphates soluble in different medium in Table 4.

Table 2. **Grain size analysis of the ashes obtained by incineration of bone sludge**

Fraction [mm]	Content [%] in the ash ignited at temperature		
	600°C	800°C	950°C
below 0.1	58.9	53.0	57.8
0.1-0.16	9.5	6.0	5.2
0.16-0.25	24.4	29.2	20.1
above 0.25	7.1	11.8	16.9

Table 3. **Chemical composition of the ashes derived from bone sludge after incineration at 600-900°C in stationary chamber oven**

Incineration temperature [°C]	Weight loss [%]	Phosphorus content [%]		Calcium content [%]	
		by [16]	by [14]	by [16]	by [14]
600	33.6	17.8	17.8	38.4	39.1
650	33.6	18.0	17.8	38.3	39.0
700	33.8	18.1	17.9	38.2	38.4
750	33.8	18.2	18.0	38.6	38.7
800	33.8	18.4	18.0	39.0	39.1
850	34.0	18.5	18.2	39.4	39.3
900	34.0	18.5	18.3	39.5	39.2
950	34.2	18.5	18.6	39.5	39.4

Table 4. **Chemical analysis of phosphorus in ashes obtained from bone sludge after incineration at 600-950°C in stationary chamber oven**

Incineration temperature [°C]	Total phosphorus content [% P]	Phosphorus soluble in 0.4% HCl [% P ₂ O ₅]	Phosphorus soluble in 2% citric acid [% P ₂ O ₅]
600	17.80	15.30	15.20
650	17.90	15.60	15.40
700	18.00	15.50	15.50
750	18.10	15.70	15.30
800	18.20	15.90	15.20
850	18.35	15.90	15.30
900	18.40	16.10	15.90
950	18.55	16.40	16.00

The data presented in table 3 indicate that calcium and phosphorus content (~ 18.5% and 38.5% respectively) in the ashes is on the similar to that of typical phosphate rock level, and an increase in P and Ca content with incineration temperature is not very significant. The results presented in Table 4 prove that phosphorus in analyzed ashes is easily available for plants.

Incineration of bone wastes in enlarged laboratory scale rotary kiln

Experimental rotary kiln was constructed in PPUH Duda-Bis Plant in Sosnowiec (Poland) according to the principles developed in our laboratory. The length of chamber is 1120 mm, the diameter is 150 mm. The oven is equipped with gas heater. The temperature was measured at the outlet wall of the kiln. The kiln was rotating 1.25 rpm. Mean feeding rate of material was 42 g/min. Gas flow velocity was 2.97 m³/h for 600 °C, 3.36 m³/h for 800 °C and 3.48 m³/h for 950 °C.

Material for incineration used was bone sludge = S, bone pulp = P and their mixtures having ratio by weight: 1P/2S, 1P/1S and 2P/1S. The bone sludge, containing pieces below 1cm large and organic matters ~ 17 % in dry substance, was a mixture (1:1 by weight) of pig legs and ox bones. Typical bone pulp contains pieces from a few to dozens of cm large and ~ 37 % of organic matters in dry substance. Chemical composition of sludge and pulp is presented in table 5³.

Table 5. **Chemical composition of the bone sludge and pulp**

Content [%]	Bone sludge	Bone pulp
Water	7.07	55.0
Phosphorus	14.10	10.73
Calcium	25.79	29.25
Fat	3.0	2.98
Protein	20.0	14.29

The ashes obtained after incineration were subjected to phase analysis. Phosphorus content and rate of decomposition was also determined.

The ash obtained at 800°C, contains white large pieces. Uniformity in the whiteness of ash suggests the absence of unburned organic substances. On the other hand, the ash obtained at 600°C is composed of gray, small grains (Figure 14-right). That suggests that the incineration temperature is likely to be low. Content of heavy metals (Cd, Hg, As, Cr, Pb, Cu) determined by AAS method, using Perkin Elmer AAnalyst 300, was below 0.1 ppm³.

Total phosphorus content, phosphates soluble in 0.4% HCl and soluble in 2% citric acid as well as calcium content in bone and bone-pulp ashes incinerated in rotary kiln at temperature of 600°C, 800°C and 950°C are shown in Tables 6-8. The total content of P₂O₅ is on the level of 40%. It is interesting that almost total phosphate is soluble in 0.4% HCl. That was not observed in the ashes obtained in stationary chamber oven³. Ca content in the ashes analyzed is on the level of 39.5%, and that corresponds to stoichiometric hydroxyapatite Ca₅(PO₄)₃OH.

Table 6. **Phosphorus content in ashes, incinerated in rotary kiln at 600°C**

Incinerated material	P ₂ O ₅ [%]		
	Total	Soluble in 0.4% HCl	Soluble in 2% citric acid
Bone pulp	41.0	39.4	17.3
1 pulp : 2 sludge	41.4	37.5	19.0
1 pulp : 1 sludge	40.0	38.0	18.0
Pulp : 1 sludge	39.6	38.6	18.3
Bone sludge	39.0	35.5	19.6

Table 7. **Phosphorus content in ashes incinerated in rotary kiln at 800°C**

Incinerated material	P ₂ O ₅ [%]		
	Total	Soluble in 0.4% HCl	Soluble in 2% citric acid
Bone pulp	41.6	40.5	15.4
1 pulp : 2 sludge	41.3	39.7	14.7
1 pulp : 1 sludge	41.0	40.2	14.8
Pulp : 1 sludge	41.2	39.6	14.9
Bone sludge	40.6	40.2	14.3
Bone pulp 950 °C	41.7	39.9	15.0

Table 8. **Calcium content in ashes obtained in rotary kiln**

Incinerated material	Temperature	Content of Ca [%]
Bone pulp	600 °C	
1 pulp : 2 sludge		39.5
1 pulp : 1 sludge		39.5
Pulp : 1 sludge		39.6
Bone sludge		39.5
Bone pulp	800 °C	39.7
1 pulp : 2 sludge		39.5
1 pulp : 1 sludge		39.5
Pulp : 1 sludge		39.5
Bone sludge		39.6
Bone pulp 950 °C	950 °C	40.0

Conclusions

Studies of physicochemical properties of bone-wastes from meat industry have shown that phosphorus content was ~14% and it is on the level of phosphorus in typical phosphorite used in the production of phosphoric acid; calcium contents were to 23%. Research of bone-wastes calcined in a stationary laboratory furnace at temperatures 600-950 °C made it possible to determine parameters of thermal utilization of deproteinated bone sludge. The obtained ash contained mainly crystal phase of hydroxyapatite with traces of sodium, aluminium and silicon. Average content of phosphorus was ~16% and calcium 39%. Bone ash is a homogeneous raw material in terms of chemical composition and physical properties. This product could be a good raw material for the production of phosphorus compounds.

Literature

1. Steen I., Phosphorus availability in the 21st century: Management of a non-renewable resources, *Phosphorus and Potassium*, **1998**, 217, 25-31.
2. Dulley B.: Recycling phosphorus by recovery from sewage, Rhodia Consumer Specialities UK Ltd. for Centre European d'Etudes des Polyphosphates, Second International Conference on the recovery of phosphorus from sewage and animal wastes, 12-13 march **2001**
3. Phosphates a sustainable future in recycling, Materially European Chemical Industry Council, August **1998**
4. Krupa -Żuczek K., Receiving phosphoric acid from bone sludge from meat industry, Doctor's thesis, Cracow University of Technology, **2007** (not published)
5. Directive Council 1999/31/WE z 26 April 1999 about waste scratching
6. Directive Council 96/23/WE z 28 April 1996 about supervise of hazardous material and its residue in animal.
7. Barbati S., Fontanie V., Ambrowio M., Wet air oxidation of meat-and-bone meal and raw animal byproducts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, 47 (9), 2849-2854.
8. Kowalski Z., Feczko P., Wzorek Z., Kulczycka J., Koneczny K., Tora B.: Thermal sewage sludge utilization with phosphorus recovery, 7th Conference on Environment and Mineral Processing, VSB-TU Ostrava, Czech Republic **2003**
9. Kowalski Z., Wzorek Z., Gorazda K., Jodko M., Przewrocki P., Kulczycka J.: Thermal Utilization of sewage Sludge In Poland, *Minerals and Energy*, **2003** 18, 2
10. Kowalski Z., Wzorek Z., Gorazda K., Jodko M., Przewrocki P., Kulczycka J.: Possibilites of phosphorous recovering from municipal sewage and sewage sludge, *P. J. of Appl. Chem.*, **2003**, 47, 2, 51-63
11. Krupa K., Gorazda K., Wzorek Z., Kowalski Z.: The abilities of management of manure from animal farm, 7th Conference on Environment and Mineral Processing, VSB-TU Ostrava, Czech Republic **2003**
12. Krupa - Żuczek K., Wzorek Z., Wilkosz A.: Physical and chemical properties of poultry manure and possibilities of its management, VI Konferencja Technologie Bezodpadowe i Zagospodarowanie Odpadów w Przemysle Chemicznym i Rolnictwie, Międzyzdroje **2004**

Charakteristika odpadu z mäsa a návrh jeho termálneho využitia

Kinga Krupa-Żuczek^a, Zbigniew Wzorek^a, Paweł Staroń^a

^aCracow University of Technology, Institute of Inorganic Chemistry and Technology,
Warszawska St. 24, 31-155 Cracow, Poland,
e-mail: wzor@chemia.pk.edu.pl

Proposition of energetic utilization of sewage sludge from Bochnia

Bogdan Kosturkiewicz^a, Barbara Tora^b

^aBurmistrz Miasta Bochnia,

e-mail: bogdan.kosturkiewicz@um.bochnia.pl

^bUniversity of Science and Technology – AGH, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, e-mail: tora@agh.edu.pl

Abstract

In this paper authors presented possibilities of sewage sludge from waste water treatment plant in Bochnia, Poland, utilization as a fuel. Yearly about 350 tones (dry mass) of sewage sludge are produced. Alternative fuel produced on basis of sewage sludge consists also of saw dust and wooden chips. Net calorific value of this fuel is 12 MJ/kg, gross calorific value is 15 MJ/kg.

Key words: sewage sludge, fuel from waste, energetic utilization of waste, City of Bochnia,

Introduction

Great progress in technology and big investments in the area of preserving potable water causes that larger and larger amounts of sewage sludge from wastewater treatment plant are produced. These sewage sludges are currently mainly landfilled. This causes that one of the main issue is to management of sewage sludges.

Waste-to-energy (WTE) is the process of creating energy in the form of electricity or heat from the waste incineration; it is the form of energy recovery.

Many countries, whether members of EU or not, have in general adopted and implemented EC policy on waste. The general emphasis for waste management is to increase diversion from landfill and maximize all forms of recycling and recovery including recovery of energy. Waste to Energy has an important role to play in dealing with the municipal waste stream.

In 1994 and 1999 two directives aiming the increase the recycling and recovery of packaging waste (Packaging and Packaging Waste Directive) and to divert biodegradable municipal waste away from landfill (Landfill Directive) were introduced. Structural Indicator published by Eurostat shows the landfill rate of wastes in 2006 41% for the EU27. Incinerating of waste with energy recovery is assumed to reach 23% in 2020.

The aim of this paper is to show the technology of Solid Recovery Fuel (SRF) production on the base of sewage sludge and several additives (as saw dust and wooden chips) Sewage sludge can be disposed of in its raw form, but it is generally treated prior to disposal or recycling. The disposal of sewage sludge presents a major problem and generally accounts for half the overall costs of sewage treatment. Sludge treatment is generally carried out using one of the following methods:

- Dewatering - the water content of the sludge is reduced through centrifugal treatment or filter pressing.
- Thickening - the solidity of the sludge can be increased by drying it in the sun or using gravity and mechanical dehydration techniques. Other less commonly used methods include ultrasound and freeze-drying.
- Digestion - organic matter is broken down by bacteria and micro-organisms to produce methane gas for energy production.
- Thermal drying - reduces the sludge content to approximately 80% solids.
- Lime treatment - the addition of lime to lower the acidity for a specified length of time, which produces a material for use as an agricultural liming agent.
- Composting - the biological treatment of sludge using composting techniques to produce a stabilized material with high dry solids content.

Over 60,000 toxic substances and chemical compounds can be found in sewage sludge and each year 700-1,000 new chemicals are being developed. The heavy metal content in sewage sludge (copper, nickel, zinc, cadmium, mercury, lead and chromium) present major restrictions to the use of sewage sludge in agriculture. Some towns associated with a particular industry have high levels of metals linked with that industry in their sewage.

Sludge dewatering

Sewage consists of waste water from domestic, trade and industrial sources as well as rainfall and surface water. It contains faeces and urine as well as other solid material. A sewage treatment works initially separates solids from the liquid through a process of **primary treatment**, involving both screening and passing the sewage through large settlement tanks where approximately 70% of material sinks to the bottom.

Many sludges are treated using a variety of digestion techniques, the purpose of which is to reduce the amount of [organic matter](#) and the number of disease-causing [microorganisms](#) present in the solids. The most common treatment options include [anaerobic digestion](#), aerobic digestion, and [composting](#).

Preliminary treatment process

Mechanical dewatering

The first stage in the solid recovery fuel process is the requirement to dewater the sludge i.e. to reduce the water content. This allows for easier processing of the sludge and less energy requirements for the incinerator to deal with this excess water. Incoming sludge usually contains around 6% dry solids content (d.s.) and 94% water content. For incineration purposes you have to dewater the sludge to produce a cake of around 28% d.s. Since sewage sludge plant performs best in continuous mode of operation, whatever dewatering plant is ought to have the features of continuous operation and control. In principle this will favour the selection of centrifuges or filter belt presses.

The composting process

The aim of composting process is to stabilize the sludge and deodorize them; the sludge is dewatered to approximately 35% d.s. This allows the sludge to be self-supporting in a pile or stack and so facilitate composting. It is then mixed with a bulking agent to dry out the blended mix. Bulking agents can be sawdust, leaves, paper and solid waste however wood chips are the most common. It is mixed in a ratio of three parts wood chips to one part sludge to achieve 55% d.s. There are three main composting systems: traditional wind-row, aerated static pile, in-vessel.

Thermal drying

Thermal drying with incineration of the refuse-derived fuel (RDF) works by dewatering the sludge to a solids content of 25-32% d.s. using centrifuges or filter presses. The sludge cakes are then thermally dried to 90-95% d.s. This fuel can be used in a coal fired power station where it is mixed with coal to a mixture of 99% coal and 1% RDF. Depending on the type of sludge, the calorific value of this RDF can be similar to brown coal. The main problem in this process is odors from the thermal drying.

Experimental Part

One of the alternative waste-to-energy concepts is the production of SRFs, derived from mixed- or mono-waste streams, and their cofiring with fossil fuels in existing facilities, such as cement kilns or coal-fired power plants. The substitution of fossil fuels by SRFs brings significant environmental benefits, such as savings of valuable resources and reduction of carbon dioxide emissions. The biomass content of SRF is also of high importance for the characterization of the specific fuel because of its correlation with the estimated CO₂ reduction potential.

Solid Recovered Fuel was processing from treated sewage sludge from Bochnia wastewater Processing Yearly in Bochnia about 350 tones (dry mass) of sewage sludge are produced Plant mixed with sawdust and wooden chips. Tables 1 and 2 show analysis of sewage sludge.

Table 1. *Analysis of sewage sludge originating in Bochnia*

L.	Parameter	Unit	Sample		Limit
			After drying	On lagoon	
1	pH	-	10.5	6.8	-
2	Dry mass	% d.s.	35.5	35.5	-
3	Organic substance	% d.s.	43.7	46.6	-
4	Nitrogen (N)	% d.s.	2.9	1.6	-
5	Phosphorus (P)	% d.s.	3.3	3.3	-
6	Calcium (Ca)	% d.s.	2.4	2.7	-
7	Magnesium (Mg)	% d.s.	0.33	0.36	-
8	Lead (Pb)	mg/kg d.s.	75.6	87.6	500
9	Cadmium (Cd)	mg/kg s.m.	3.6	3.4	10
10	Mercury (Hg)	mg/kg s.m.	0.6	2.6	5
11	Nickel (Ni)	mg/kg s.m.	22.8	30.6	100
12	Zinc (Zn)	mg/kg s.m.	1183	1257	2500
13	Copper (Cu)	mg/kg s.m.	103	206	800
14	Chrome (Cr)	mg/kg s.m.	36.1	118.3	500

Table 2. *Net calorific value of sewage sludge*

L p.	Material	Flammable substance content [%]	Net calorific value [kJ/kg]
1.	Fat and surface scum	88	38 750
2.	Screenings	74	24 000
3.	Dirted sand	33	4 000
4.	Preliminary settling		
	- raw		25 560
	- after digestion	60 – 80	11 620
	- chemical		16 270
5.	Activated sludge	70 – 80	20 920
6.	Final sludge	65 – 80	19 000

Alternative fuel on the basis of sewage sludge.

Fuel was produced from sewage sludge after digestion with addition of sawdust, wooden chips. Energetic properties of samples of state fuel were examined.

Fuel was produced from the following components:

1. Saw dust – 50%,
2. Wooden chips – 20% - 25% ,
3. Stabilized sewage sludge - 25% - 30%.

Energetic properties of obtained fuel are presented in Table 3.

Table 3. *Energetic properties of SRF*

Parameter	unit	Solid Recovered Fuel Grain composition 2- 8 mm	Solid Recovered Fuel Grain composition 5-50 mm
W - moisture	%	14.3	11.2
A – ash content	%	17.1	11.0
Q – net calorific value	kJ/kg	12 227	14 052
S – sulphur content	%	0.03	0.03

Table 4 shows characterizes of alternative fuel produced on the basis of sewage sludge.

Table 4. **Characteristic of Solid Recovered Fuel**

Parameter	Unit	Solid Recovered Fuel Grain composition 2- 8 mm	Solid Recovered Fuel Grain composition 5-50 mm
Grain composition	mm	2-8	5-50
Bulk density d.s.	Kg/m ³	200 - 300	200 - 400
Moisture	%	30.0 – 47.0	25.0 – 40.1
Ash	%	10.6	7.4
Net calorific value	kJ/kg	13 471	15 461
Sulphur	%	0.03	0.03
Carbon	%	50.0	49.0
Hydrogen	%	7.30	5.60
Nitrogen	%	2.0	1.8

Results and discussion

Thermal utilization of sewage sludge is perspective method. One should choose this method because of economical facts and formal requirements (among others: there should be less than 5% of organic substances in waste stockyard).

Thermal utilization requires decrease of moisture content in sewage sludge (lower than 25%) or addition of such substances, which increase the calorific value of mixture (ex. plastics, wood). However products obtained in this process are characterized by increased amount of heavy metals.

Strategy of developing renewable energy in Poland is showing that energetic use of solid bio-fuels should be developing at most. Solid Recovered Fuel is a kind of renewable energy source.

Fresh sewage sludge calorific value is 16-20 MJ/kg d.s., after digestion, sewage sludge calorific value is lower, i.e. 10-15 MJ/kg d.s detailed data is presented in Table 3.

Summary

Production of alternative fuel from sewage sludge with addition of saw dust and wooden chips can be treated as a good way of utilization. It is characterized by easy regulation of energetic properties. Obtained fuel can be easily transported. It is not burdensome for the environment, as it is odorless because of stabilization process.

Acknowledgement

Paper was made as a part of grant AGH TU no 11.11.100.238

Literature

1. Strategia rozwoju gminy miasta Bochni, Bochnia 2006
2. Gminny **Plan Gospodarki Odpadami** dla miasta **Bochni**, 2009
3. WOJEWÓDZKI PLAN GOSPODARKI ODPADAMI WOJEWÓDZTWO MAŁOPOLSKIE
4. www.bochnia.pl
5. Zmuda W., Budzyń S. i in. : *Badanie paliwa z osadów ściekowych* w: Uprawa nerostnych surowin a odpadu 2006, Ostrava, VSB-TU , 2006. S. 13–18.
6. Kosturkiewicz B.: Zagadnienie wykorzystania pras walcowych do zagospodarowania osadów ściekowych. *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów*, Nr 4/2005(228), 138-145.

Návrh energetického zúžitkovania odpadového kalu z Bochnie

Bogdan Kosturkiewicz^a, Barbara Tora^b

^aBurmistrz Miasta Bochnia,

e-mail: bogdan.kosturkiewicz@um.bochnia.pl

^bUniversity of Science and Technology – AGH, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,

e-mail: tora@agh.edu.pl

Qualitative characteristics of aggregates obtained from coal-mining waste by means of jaw crusher

Tomasz Gawenda¹, Zdzisław Naziemiec², Daniel Saramak³

¹ Dr. Eng.; AGH University of Science and Technology, Department of Mineral Processing and Environmental Protection, Faculty of Mining and Geoengineering, Mickiewicza 30 street, 30-059 Krakow, Poland,
e-mail: tomegawenda@hotmail.com

² Dr. Eng., Institute of Glass, Ceramics, Refractory and Building Materials, Department of Mineral Building Materials, Krakow, Cementowa 1 street, 30-969 Krakow,
e-mail: znaziemiec@immb.com.pl

³ Dr. Eng.; AGH University of Science and Technology, Department of Mineral Processing and Environmental Protection, Faculty of Mining and Geoengineering, Mickiewicza 30 street, 30-059 Krakow, Poland,
e-mail: dsaramak@agh.edu.pl

Summary

Presented investigations enabled us to determine the grain size composition for coal-mining waste collected in fixed points of the hard coal upgrading flowsheet in the mine. After crushing the waste collected from different processing devices it assumed that grain size composition of jaw crushers' product is not influenced by the feed graining.

It appears that comminuting of coal-mining waste in jaw crushers is beneficial as the content of regular grains in aggregates increases. Additionally, the application of multistage comminution process causes that rocks with unfavorable endurance parameters are being crushed at the beginning and then they are discharged during screening operations on vibratory screens.

Application of jaw crusher is most common in smaller concentrators as well in simple and inexpensive flowsheets for waste and rock material beneficiation. Flowsheet for production of aggregates from coal-mining waste, which is suitably designed together with properly selected technological parameters of crushing devices, makes possible obtaining the final product (aggregate) with more favorable parameters, comparing with the process of just selection of aggregates from the gangue.

Keywords: coal-mining waste, aggregates, jaw crushers, comminution

Introduction

In Polish mining industry considerable amount of mineral wastes is produced and they come into being during the coal extraction as well as at its preparation process. Amount of waste production is determined by quality of coal deposits, exploitation techniques as well as by processing technology. High efficiency of beneficiation processes results in better quality of final products, but also causes increase in waste weight production. On the other hand low-upgraded coal also contributes to higher waste production that is generated in heat and power plants in the form of ashes, slag and air pollutants.

Approximately 100 million tones of hard coal is annually extracted in Poland in recent years (the eighth place in the world's list) and it is estimated that about 300 kilos of rock waste is generated per 1 tone of mined coal. As a result, roughly 30 million tones of coal-mining waste is produced each year and new technologies heading towards more efficient utilization of these wastes are under investigations. Such handling with the waste is also a result of the EU directive number 89/106/EEG dated on 21st of December 1988 concerning the possibility of waste application for building material production as well as increasing demand on building aggregates.

Generation and utilization of coal-mining waste

In recent years hard coal mine plants run investigations over possibility of utilization the coal-mining waste together with building-up of technological circuits devoted to production different aggregates that may be utilized in road-building engineering, hydraulic engineering (dams, river embankments etc.), concrete components production as well as different types of pavement production (component of bituminous mix, surface enforcements, special fillers and others).

Properties of aggregates produced mainly depend on the lithologic types of deposits which are diverse in different mines. However, through accurate selection of technology for waste preparation and through selective comminution and screening it is possible to obtain good quality aggregates, which meet demands determined in respective standards.

In the gangue following lithologic form with different usefulness from the viewpoint of aggregates production can be distinguished:

- Sandstones – sedimentary rocks with rather good physical-mechanical properties, determined mostly by the type of binding agent,
- Slates – relatively low mechanical resistance, determined by the coal content,
- Mudstone – sedimentary rocks with low mechanical resistance, as well,
- Ironstone (siderite) – mineral with good mechanical resistance but rarely occurring.

Percentage content ratios of these minerals in the mine run can vary. Apart from the coal content in the mine runs also a form of its occurrence in it plays role, as that determines the possibility of separation during preparation process.

Some coal-mining waste generated on the stage of preparatory, opening out or exploitation works are not necessary extracted on the surface, especially when some primary rock separation is run underground. Aggregates can be produced from all other wastes obtained during coal preparation process except for the flotation waste. Various ranges of waste grain sizes can be therefore generated depending of the enrichment process:

- from 20 to 200 mm (or 300 mm) in coarse coal washer,
- from 0.1 to 20 mm in fine coal washer,
- below 0.1 mm in flotation machines.

General flowsheet of coal preparation operating in mines belonging to the Mining Company association is presented in Fig. 1.

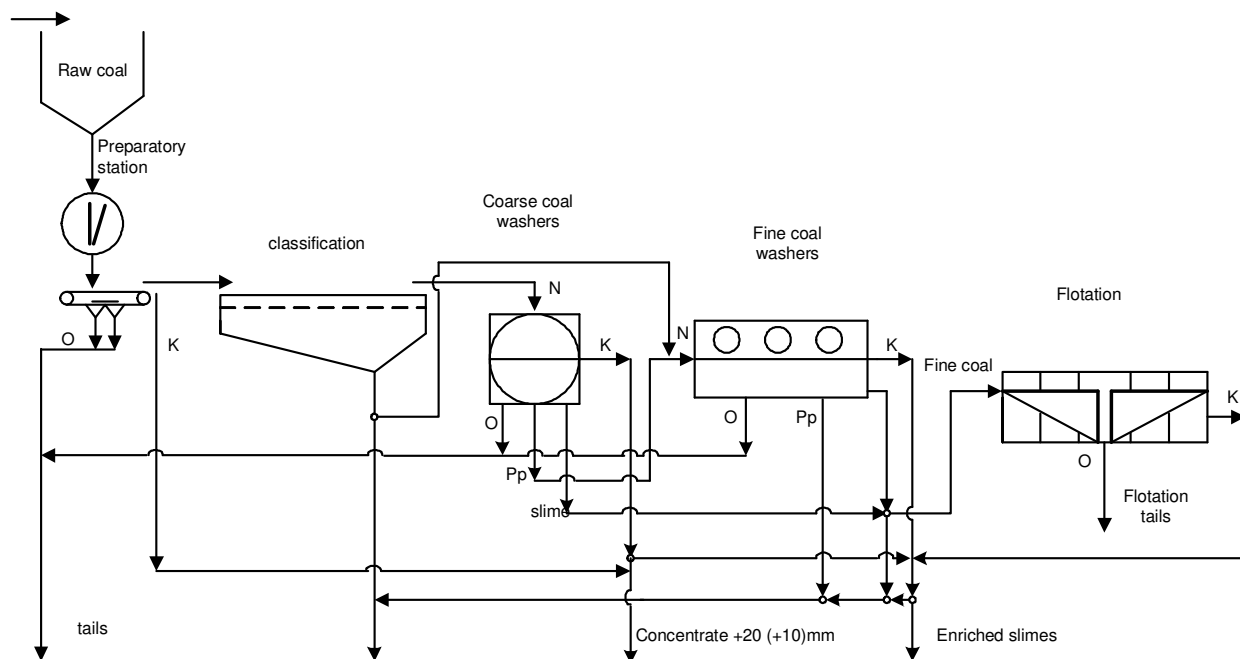


Figure 1. The idea diagram of hard coal beneficiation for every mine in KW S.A. in 2003

In the coal-mining waste recovery process, the rocks are separated from the run-of-mine coal by means of feed comminution and classification, which is proceeded in various machines.

In order to meet demands on coal-mining aggregates, stable characteristics of the product should be maintained, like for example: specific grain size ranges (0 to 31.5 mm, 31.5 to 63 mm or 0 to 63 mm), proper particle size distributions, moisture, absorbability, combustible matter content, loss on ignition (LOI), freeze resistance and Los Angeles comminution resistance (in Tables 1 and 2) ratio.

Production of aggregates from the gangue should head towards the separation of rocks with unfavorable physical-mechanical properties as well as the coal from the feed. The most efficient way of the separation is repeated several times the operation of comminution connected with screening. During the screening operation the finest fractions with the lowest resistance to comminution are eliminated from the feed stream. Apart from the feed comminuting, obtaining of grains with favorable shape (round or symmetric) is essential, and multistage crushing helps in it.

Aggregates produced from coal-mining waste without deeper upgrading have lower mechanical durability as well as freeze resistance, what considerably limits their industrial application. Characteristics of the aggregate separated from the gangue before and after mechanical upgrading are presented in Tables 1 and 2.

Table 1. Parameters of the aggregate separated from the gangue before mechanical upgrading⁴

Number of the sample	Comminution resistance LA index [%]	Density [Mg/m ³]	Soaking [%]	Freeze resistance, weight loss [%]	Coal content [%]
1	26	2.71	2.0	29.0	12
2	26	2.66	1.5	12.2	11
3	38	2.52	1.9	22.1	14
4	32	2.67	3.8	63.5	12

Table 2. Parameters of the aggregate separated from the gangue after mechanical upgrading⁴

Number of the sample	Resistance to comminution LA index [%]	Density [Mg/m ³]	Soaking [%]	Freeze resistance, weight loss [%]	Coal content [%]
1	23	2.56	1.5	9.1	7
2	23	2.56	1.4	7.4	8
3	24	2.66	1.4	14.0	8
4	25	2.63	2.0	29.1	7

Presented results point out on the significant improvement in qualitative parameters of aggregates obtained from coal-mining waste as a result of beneficiation including additional operations of crushing and screening out of fines. As a result of crushing, an increase in fine fractions with lower endurance parameters and higher coal content, was observed. Further investigations, concerning the roasting of coal-mining waste with higher content of coal and obtaining the artificial semi-product for cement industry, are currently in progress.

Grain shape importance in products of comminution

Demands directed to the rock processing plants by the industry applying aggregates obtained from rock materials, are on the high level if about the final products quality. The wide application of aggregates and specialized target market expect considerable amount of supply with narrow range of grain size composition and with specific shapes (i.e. cubic), together with as low as possible accepted content of elongated or flat grains. The shape of grain as well as irregular grains content is correlated with their durability, and this principle applies to all grains no matter the type³.

Irregular grains amount in the aggregate influences on the value of comminution resistance index (LA index) as well as resistance to squashing and it depends on the manner of the feed crushing^{9,10}.

In comminuting product, the most desirable are grains with shapes congenial to the sphere, because other grains have greater total surface and compose themselves in anisotropic way. The shape of grains plays significant role in durability and the quality of the concrete, as well. Among the undesirable grains, especially unfavorable are elongated and flat ones. Flat grains have tendency towards placing themselves along certain direction in one plain, what might cause forming the air containing spaces.

Increase in amount of flat grains influences on increase of inter spaces what results in higher consumption of mortar in concrete and higher cement consumption as well, additionally irregular grains have lower durability in comparison with regular ones⁹.

Mineral aggregates have an application in many industrial lines, apart from the concrete production they are component in road and rail building industries where they are the base extender of carrying layer as well as superstructure. The aggregate for concrete production makes approximately 70% of its volume, that is why a careful selection of the material is important if about the concrete quality and maintaining its structure. Especially important are grains with high relation surface/volume, because they cause increase in water demand for the mixture⁸.

Coal-mining waste obtained in coal upgrading process have specific grain size composition. Their analytical investigation include determination of grain composition of products collected from chosen points of hard coal beneficiation flowsheet, namely from Disa coarse coal washer, from the fine coal washer (jig) and finally, from the waste deposit. Particle size distributions are presented in Figure 2¹.

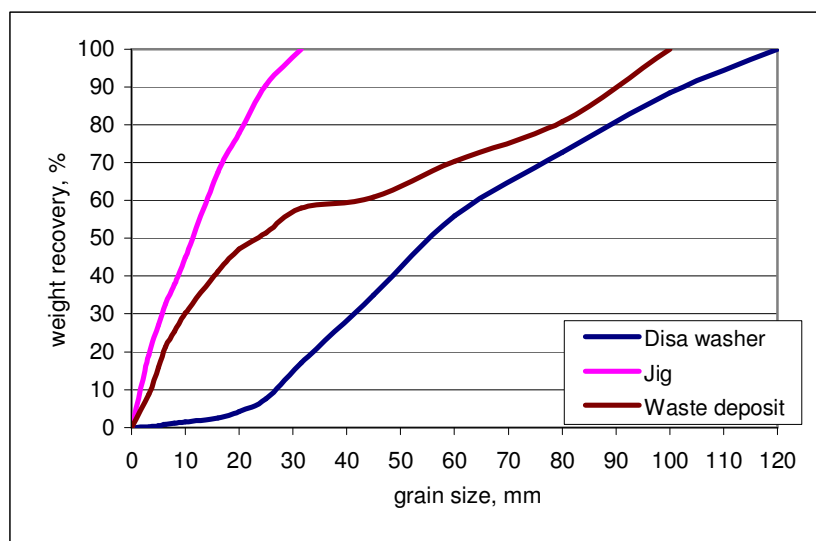


Figure 2. **Cumulative passing curves for coal-mining waste**¹

On the basis of analyses proceeded, one can state that waste from Disa washer have coarse graining within the range 30-120 mm, but they also contain finer fraction 0-30 mm (approx. 15%), which (as we assume) arose by self-comminution of some less concise waste rocks. Wastes from jig are generally within the range 0-30 mm, while within the range 0-20 mm about 78%. Waste from the tile deposit have graining 0-100 mm and have greater content of 0-30mm fraction (60%) - Fig. 2. When analyzing waste from respective devices it can be stated that considerable fraction of waste is self-comminuting during the transport, as well as during thickening in the waste deposit – especially grains coarser than 100 mm. In investigations wastes from Bradford crusher were not taken into consideration (only few samples of rock 100-120 mm were collected).

Jaw crushers application – irregular grain content analysis

Further investigations concern the analysis of irregular grain content before comminuting as well as after comminuting in semi-industrial jaw crusher with complex jaw's movement type L44.41 produced by Makrum, Poland (Fig. 3) and the laboratory crusher Eko-Lab. The L44.41 crusher was equipped with jaw linings allowing obtaining the highest content of regular grains, according to previous investigations (Naziemiec and others, 2006). It means that one jaw is plain, while the second one has trapezoidal type of grooving. After determination of particle size distributions, the content of irregular grains with using the slotted screen (flatness index) and with using the Shultz slide caliper (shape index). Results are presented in Table 3.



Figure 3. **Semi-industrial L44.41 jaw crusher with complex jaw's movement produced by Makrum, Poland**

Table 3. **Percentage content of irregular grains in coal-mining waste before crushing in crushers** ¹

Grain size [mm]	Slotted screen [mm]	Irregular grain contents [%]					
		Bradford	Disa washer		Jig	Waste deposit	
		Schultz's slide caliper	Slotted screen	Schultz's slide caliper	Slotted screen	Slotted screen	Schultz's slide caliper
0	-	-	-	-	-	-	-
3.15	-	-	-	-	-	-	-
5	2.5	-	0.5	-	4.3	8.4	-
6.3	3.15	-	0.4	-	1.4	5.0	-
8	4	-	0.4	-	1.5	3.6	-
10	5	-	0.6	0.1	1.9	4.2	-
16	8	-	2.7	0.7	10.4	12.6	-
20	10	-	2.4	1.1	2.6	6.3	-
25	12.5	-	5.5	2.4	5.4	3.7	-
31.5	16	-	11.0	5.1	4.0	7.0	-
45	-	-	-	11.9	-	-	1.4
60	-	-	-	15.8	-	-	22.7
80	-	-	-	5.5	-	-	24.8
100	-	71	-	15.8	-	-	0.0
120	-		-	0.0	-	-	-
Flatness or shape index K, %		71	23.6	58.4, 62.4 for (31.5-100)	31.4	50.9	48.9

It is noticeable that the lowest value of flatness index has the waste separated from the Disa washer (23.6%) while the highest – waste from the deposit (50.9%). Samples under investigation had graining within the range 5-31.5 mm. In fraction 31.5-100 mm the shape index for waste after Disa washer equals 62.4% and is greater than for waste from the waste deposit (48.9%). The index is highest for waste from Bradford crusher (over 71%). Complete results are presented in Figure 4.

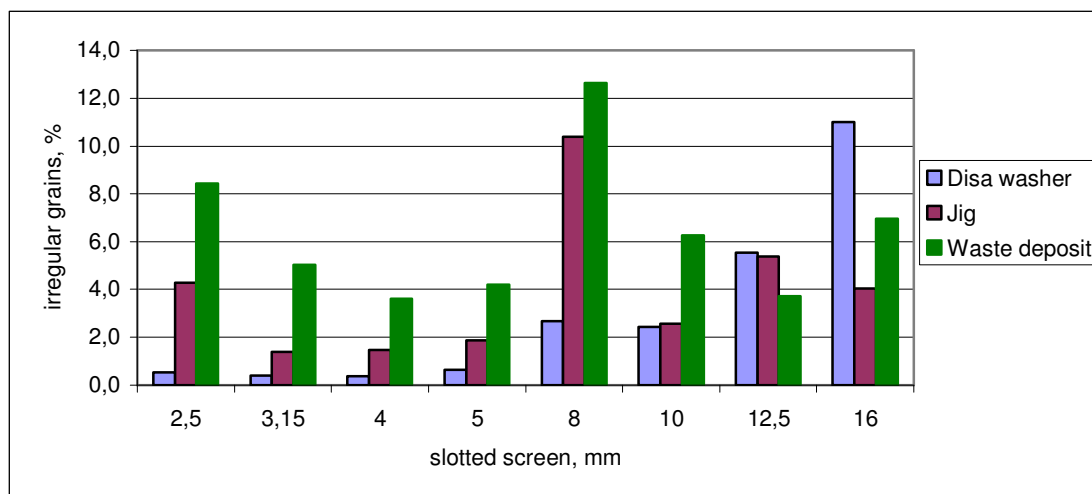


Figure 4. **Percentage content of irregular grains in dependence on mesh of slotted screens before comminuting**¹

In the next stage of investigations waste from the Bradford crusher as well from Disa washer were crushed in jaw crusher L44.41 with the gap $e=12\text{mm}$, while waste from the jig were comminuting in Eko-Lab jaw crusher ($e=4.4\text{mm}$). Both products from L44.41 crusher have graining 0-31.5mm and have similar content in respective size fractions (see Fig. 5) despite the fact samples had different graining and were collected from different points in the flowsheet. It is easy to conclude that graining of feed have no influence on the particle size distribution of products, but the key parameter is the gap width of crusher. Contents of irregular grains for respective products are presented in Table 4.

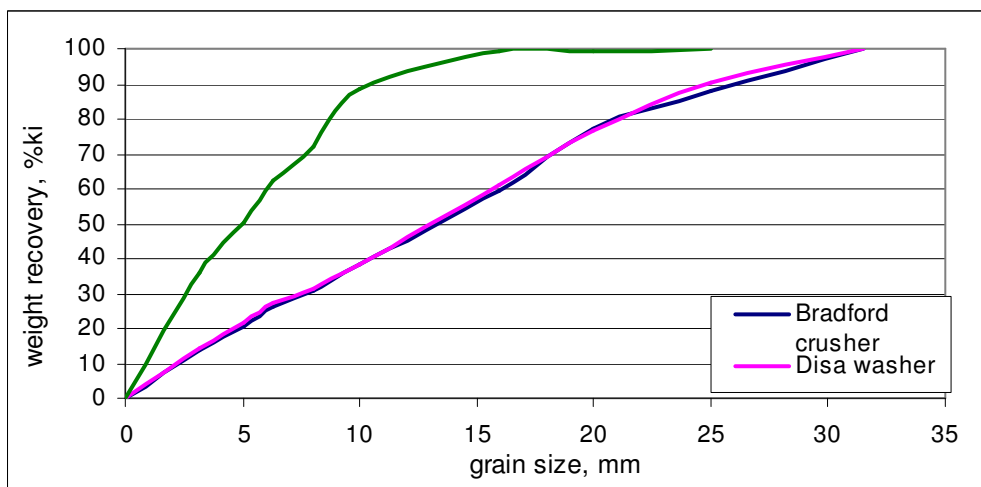


Figure 5. **Cumulative passing curves obtained after crushing in jaw crushers**¹

Table 4. **Percentage content of irregular grains after comminuting in crushers**¹

Grain size [mm]	Slotted screen [mm]	Irregular grains content [%]			
		Bradford crusher		Disa washer	Jig
		Schultz's side caliper	Slotted screen [mm]	Slotted screen [mm]	Slotted screen [mm]
0	-	-	-	-	-
3.15	-	-	-	-	-
5	2.5	-	4.1	3.6	8.3
6.3	3.15	-	2.1	1.3	3.0
8	4	-	1.8	0.9	2.0
10	5	-	1.6	1.6	3.9
16	8	5.0	10.3	6.8	11.8
20	10	6.8	3.1	2.4	0.0
25	12.5	5.3	2.8	1.5	0.8
31.5	16	6.1	5.9	2.5	-
Flatness and shape index K [%]		23.2	31.7	20.7	29.7

According to Table 4 the lowest contents of irregular grains (flatness index) was obtained for waste from Disa washer (20.7%), while the highest for waste from Bradford crusher (31.7%). Comparing tables 3 and 4 it appears that flatness indices are better for waste from the jig (decrease in flatness index from 31.4% to 29.7%) as well as for waste from Disa washer (respective decrease from 23.6% to 20.7%). For waste from Bradford crusher the shape index decreased itself considerably (from 71% to 23.3%).

On the basis of above results one may say that crushing of waste in jaw crushers gives profitable effects, as it causes increase in content of regular grains and, as a result of that, improves other endurance parameters like for example comminution resistance (LA index).

Figure 6 shows percentage contents of irregular grains obtained after crushing, measured in respective size grades depending on cut-points of slotted screens. Comparing Figs. 4 and 6 (material before and after comminuting) we can see that the content of irregular grains after comminuting in the grain size class 4-16mm slightly increased (less than 2%) for wastes from jig and Disa washer. Next, in coarser class 16-31.5mm irregular grains content after crushing decreased considerably, in example for Disa washer product – for about 8%.

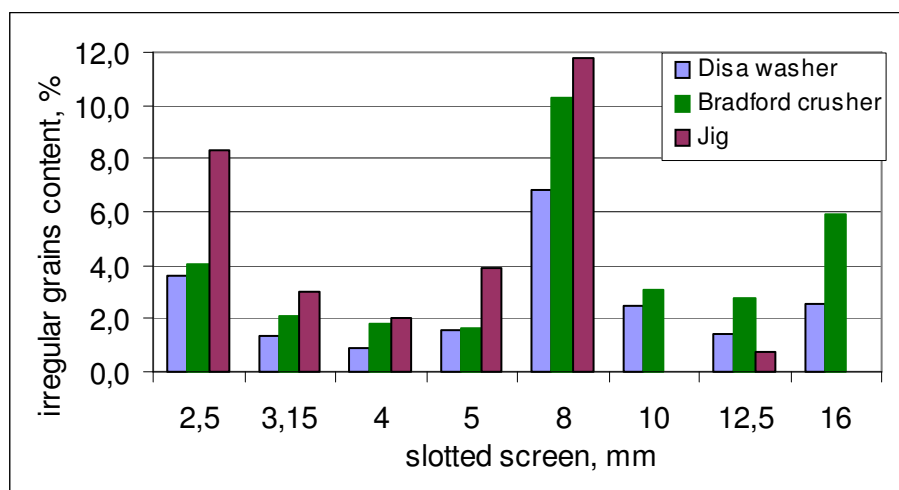


Figure 6. **Percentage contents of irregular grains obtained after crushing in dependence on the mesh of slotted screens**¹

Such grains passing from the coarser to finer grades causes decrease in irregular grains content in coarser size grades, but at the same time an increase in content of these grains in finer grades. It is usual phenomenon, because grains passing to finer size grades increase their quantitative content according to the principle that the finer the grain, the more difficult to obtain its regular shape. An

application of other circuits for aggregates production allows reducing the irregular grain content in fine size grades.

Summary

Presented investigations enabled us to determine the grain size composition for coal-mining waste collected in fixed points of the hard coal upgrading flowsheet in the mine. After crushing the waste collected from different processing devices it assumed that grain size composition of jaw crushers' product is not influenced by the feed graining.

It appears that comminuting of coal-mining waste in jaw crushers is beneficial as the content of regular grains in aggregates increases. Additionally, the application of multistage comminution process causes that rocks with unfavorable endurance parameters are being crushed at the beginning and then they are discharged during screening operations on vibratory screens.

Application of jaw crusher is most common in smaller concentrators as well in simple and inexpensive flowsheets for waste and rock material beneficiation. Flowsheet for production of aggregates from coal-mining waste, which is suitably designed together with properly selected technological parameters of crushing devices, makes possible obtaining the final product (aggregate) with more favorable parameters, comparing with the process of just selection of aggregates from the gangue.

Acknowledgement

The article is the result of statutory work no. 11.11.100.276.

References

1. Chorowski F.: *Analiza zawartości ziaren nieforemnych w produktach rozdrabniania wybranych odpadów*. MSc. thesis, tutor: T. Gawenda, Biblioteka AGH, Kraków 2008
2. Gawenda T., Olejnik T.: *Produkcja kruszyw mineralnych z odpadów powęglowych w Kompanii Węglowej S. A. na przykładzie wybranych kopalń*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi Polska Akademia Nauk. Komitet Gospodarki Surowcami Mineralnymi; ISSN 0860-0953 2008 t. 24 z. 2/1 s. 27–42
3. Gawenda T., Naziemiec Z.: *Sposoby poprawy kształtu ziaren kruszyw mineralnych w kruszarkach szczękowych*. Inżynieria Mineralna, Zeszyt specjalny Nr S.3 (10) 2003
4. Góralczyk S., Mazela A., Stankiewicz J., Filipczyk M., *Przywęgłowa skała płonna - odpad czy surowiec*. Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej nr 125. Konferencja Kruszywa Mineralne, Szklarka Poręba 2008, Wyd. Politechnika Wrocławska, Wrocław 2008 r.
5. Koperski T., Lech B.: *Produkcja kruszyw z odpadów powęglowych*. Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej nr 119. Konferencja Kruszywa Mineralne, Szklarka Poręba 2007, Wyd. Politechnika Wrocławska, Wrocław 2007 r.
6. Kuczyńska I., Bednarek A., Marcinkiewicz D., Cukiernik Z., Demkiewicz B.: *Nowe spojrzenie na procesy przeróbki w kontekście minimalizacji odpadów*. Innowacyjne Systemy Przeróbcze Surowców Mineralnych, Wyd. Centrum Mechanizacji Górnictwa Komag, Komeko, Zakopane 2006 r.
7. Naziemiec Z., Gawenda T., Saramak D., Tumidajski T.: *Investigations over the influence of technological parameters and operating conditions for jaw crushers on the optimization of geometrical properties of comminution products*. XXIV International Mineral Processing Congress, Beijing, 24-28 September 2008
8. Neville A.M.: *Właściwości betonu*. Polski Cement. Kraków 2000
9. Tumidajski T., Naziemiec Z.: *Wpływ warunków procesu kruszenia na kształt ziaren kruszyw mineralnych*. IV Konferencja „Kruszywa Mineralne – surowce – rynek – technologie – jakość”, Szklarska Poręba 2004, Wyd. Politechnika Wrocławska, Wrocław 2004
10. Naziemiec Z.: *Wpływ kształtu powierzchni płyt roboczych w kruszarkach szczękowych na skład ziarnowy i kształt ziaren produktów*. Doctoral thesis, Biblioteka Główna AGH, 2006

Kvalitatívna charakteristika agregátov z uhoľného priemyslu pomocou čelústového drviča

Tomasz Gawenda¹, Zdzisław Naziemiec², Daniel Saramak³

¹ Dr. Eng.; AGH University of Science and Technology, Department of Mineral Processing and Environmental Protection, Faculty of Mining and Geoengineering, Mickiewicza 30 street, 30-059 Krakow, Poland,

e-mail: tomekgawenda@hotmail.com

² Dr. Eng., Institute of Glass, Ceramics, Refractory and Building Materials, Department of Mineral Building Materials, Krakow, Cementowa 1 street, 30-969 Krakow,

e-mail: znaziemiec@immb.com.pl

³ Dr. Eng.; AGH University of Science and Technology, Department of Mineral Processing and Environmental Protection, Faculty of Mining and Geoengineering, Mickiewicza 30 street, 30-059 Krakow, Poland,

e-mail: dsaramak@agh.edu.pl

Technical and Technological Solution for Energy Recovery of Plastic Waste in Rotary Kiln

Dušan Dorčák^a, Ján Spišák^a, Anna Babjaková^a, Július Lišuch^a, Imrich Košťal^a

^a Fakulta BERG TU v Košiciach, VRP, B. Němcovej 32, 043 84 Košice, Slovensko, Tel./Fax: 00421 55 6025193, e-mail: dusandorcak@gmail.com

Summary

The use of industrial aggregates for waste disposal with co-incineration provides the series of legal regulations, which prescribe the operating conditions under which waste can be disposed of and what are the responsibilities of the waste disposer.

Rotary kilns for firing magnesite raw materials are thanks to its technical and operational parameters, an ideal device for energy recovery of waste with co-incineration. Its distinguished is the firing at high temperature (temperature of fresh gases, about 2000 °C) and long holding time (about 30 seconds) of the flue gas over temperature 850 °C. Certain limitations are connected with the need to ensure the product unpolluted by the rest of waste incineration. Appropriate waste has sufficient heat value and after combustion produces the least amount of residue. These conditions perfectly go with the plastic waste (technological, respectively. separated municipal) and pre-processing wooden, or cellulose respectively. pulp waste.

Keywords: co-incineration, energy recovery, rotary kiln, production process, production line, plastic waste

Introduction

The use of industrial aggregates for waste disposal with co-incineration provides the series of legal regulations, which prescribe the operating conditions under which waste can be disposed of and what are the responsibilities of the waste disposer.

Slovmag Lubeník, a.s. is the largest producer of refractory - magnesite bricks in Slovakia and its production capacity ranks it among the biggest in the world. It was created after the privatization of the former company Slovenské magnezitové závody š. p. Košice in April 1994.

Rotary kiln of Slovmag Lubeník is due to its technical and operational parameters an ideal device for energy recovery of wastes with co-incineration them. Its distinguished is the firing at high temperature (temperature of fresh gases, about 2000 °C) and long holding time (about 30 seconds), flue gas temperature above 850 °C. Certain limitations are connected with the need to ensure the product unpolluted by the rest of waste incineration and which does not burn any waste in any quantity. Appropriate waste has sufficient heat value and after combustion produces the least amount of residue. These conditions perfectly go with the plastic waste (technological, respectively. separated municipal) and pre-processing wooden, or cellulose respectively pulp waste.

Experimental part

Technical and technological parameters of the rotary kiln and the process of firing magnesite clicker

a) Basic technical and technological parameters of rotary kiln

Table 1. *Parameters of rotary kiln*

Length of kiln	72 000 mm
Internal diameter of shell	2200/2600 mm
Internal diameter of lining	1840/2160 mm
Useful content of kiln	218 m ³
Average kiln power	3,5 – 4 t.h ⁻¹
Nominal kiln power	4 t.h ⁻¹
Speed of kiln	0,2 – 1,1 rev/min.
Slope of kiln	4% i.e. 2°17'26"
Firing temperature	1420 – 1560 °C
Burner	Unitherm
Nozzle	2,8 mm
Fuel	Natural gas
Average gas consumption	1200 Nm ³ /h ⁻¹
Blow ratio	3
Amount of heat to burn 1 t of clinker	10,5 GJ
Temperature of combustion in dust chamber	Max. 400°C
Average temperature of material leaving kiln	1200°C
Period of transition of material trough kiln	4-5 hour
Full dial the kiln	7 hour
Speed kiln	0,2 – 1,1 ot.min ⁻¹
Temperature in burning box	1420 - 1560 °C
Quantity of primary combustion air	2100 – 3360 m ³ .h ⁻¹
Vacuum kiln	- 40 – 70 kPa
Temperature of outlet clinker	Max. 1200°C

b) Other theoretical parameters of firing

Table 2. *Parameters of firing in rotary kiln*

Loss incineration	51,5 %
Minimum weight	2,06 t/t clinker
Oxy crushing burden	350 kg / t clinker
Energy consumption for 1t clinker	9,021 GJ
Combustion volume for 1m ³ gas	14,07 m ³
Decomposition heat MgCO ₃	1381 kJ/kg
Heat value 1m ³ gas	8 000 kcal = 33 500 kJ
Cp combustion	0,3 kcal/kg K
Cp material	0,25 kcal/kg K
Density of charge	3,05 – 3,15 t/m ³
Bulk density of charge	1,7 – 1,8 t/m ³
Ratio of components in MgCO ₃	47,81% - MgO, 52,19% - CO ₂

c) Emission limits for rotary kiln

Table 3. Emission limits for rotary kiln

Pollutant	Total emission limits in mg/m ³
Total solid pollutant	30
Gas compounds chlorine HCl	10
Gas compounds crape HF	1
NO _x as a NO ₂	500
Cd + Tl	0,05
Hg	0,05
Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V	0,5
Dioxins and furans	0,1 ng.m ⁻³
SO ₂	50
Total organic carbon TOC	10

Technological site of co-incineration plastic waste in rotary kiln

Co-incineration plastic waste in the rotary kiln will change its operation and the technology of firing magnesite clinker:

1. Burning 1000 kg /hr of plastic waste of calorific value of 20 671,8 KJ /kg is replaced by the 620 m³/hr natural gas calorific value of 34,350 KJ/ m³.

$$1000 \text{ kg /hr} \times 20\,671,8 \text{ KJ /kg} = 20\,671\,800 \text{ KJ} = 34\,350 \text{ KJ /m}^3 \times 620 \text{ m}^3 \text{ /hr}$$

2. To burn 1000 kg of waste is need 4 833 m³ of air, to burn 620 m³ natural gas needs to 5 902,4 cubic meters of air. I.e. to supply the same amount of heat the burning of waste, there should be delivered to the burning area and also heated for 1 069,4 N m³/hr air less. In the burning process of 1000 kg /hr waste is created by the 948,4 m³ /hr flue gas less than 620 m³ /hr the burning of natural gas, which also significantly contribute to improving the operating conditions of the firing process, particularly to reduce the speed of exhaust gases in a rotary kiln, causing a decrease its ability to carry the dust share away and reducing the burden on the exhaust fan. At the same time reducing of the volume outgoing combustion means reducing the heat loss from the process in the flue gas leaving by the quantity supplied to the process of burning 12,14 m³ /hr natural gas:

$$((948,4 \text{ m}^3 \text{ /hr} \times 0,3 \times 350 \text{ °C}) \times 4,187) / 34,350 \text{ KJ / m}^3 = 12,14 \text{ m}^3 \text{ /hr natural gas}$$

The calculation of appropriate air was due to comparable conditions for waste incineration and gas calculated at stoichiometric combustion conditions, i.e. without a surplus of air.

The calculation of air consumption for stoichiometric combustion of natural gas:

Regarding to the chemical combustion of natural gas is the exothermic reaction of its components (only counted for methane CH₄) with oxygen as reaction $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

The need 2 m³ of oxygen to burn 1 cubic meter of natural gas in the presence of 21 vol.% O₂ and 79% vol. N₂ in the air to be delivered: $2 \text{ m}^3 \text{ O}_2 + 7,52 \text{ m}^3 \text{ N}_2 = 9,52 \text{ Nm}^3 \text{ air}$

Necessary amount of air to burn 620 m³ / h natural gas:

$$620 \text{ m}^3 \text{ /hr} \times 9,52 \text{ Nm}^3 = 5\,902,4 \text{ Nm}^3 \text{ /hr}$$

Flue gases generated by burning 1 cubic meter of gas:

$$1 \text{ m}^3 \text{ CO}_2 + 2 \text{ m}^3 \text{ H}_2\text{O} + 7,52 \text{ m}^3 \text{ N}_2 = 10,52 \text{ m}^3$$

The amount of exhaust gases from the combustion of 620 m³/hr:

$$620 \text{ m}^3 \text{ /hr} \times 10,52 \text{ Nm}^3 = 6\,522,4 \text{ Nm}^3 \text{ /hr}$$

The calculation of air consumption in the stoichiometric combustion of plastic waste:

The oxygen in the stoichiometric combustion of waste (without excess air) is 1,015 m³/kg i.e. 4,833 N m³/kg air.

Necessary amount of air to burn 1000 kg / hr of waste:

$$1000 \text{ kg / hr} \times 4,833 = 4\,833 \text{ Nm}^3 \text{ /hr}$$

Flue gases generated by burning 1 kg of waste:

$$5,574 \text{ Nm}^3 \text{ /kg}$$

The amount of exhaust gases from the combustion of waste 1t:
 $1000 \text{ kg/hr} \times 5,574 \text{ Nm}^3/\text{kg} = 5\,574 \text{ Nm}^3/\text{hr}$

Table 4. **Comparison of air consumption and exhaust gas amounts of exhaust gas**

Fuel	Delivered heat	Air consumption	The amount of exhaust gas
1000 kg/hr waste	20 671 800 KJ	4 833,0 Nm ³ /hr	5 574,0 Nm ³ /hr
620 m ³ /hr gas	20 671 800 KJ	5 902,4 Nm ³ /hr	6 522,4 Nm ³ /hr
Difference	0 KJ	- 1 069,4 Nm ³ /hr	- 948,4 Nm ³ /hr

- Burning of waste at the same technological and operating conditions (present status) is at a higher theoretical (adiabatic) combustion temperature of 2812 °C above 2608 °C for natural gas. This means that the heat supplied by combustion of waste is of higher quality in terms of the needs of the technological process.
 Depending on the amount preheated air and the degree of preheating changes ratio between the combustion of waste to the gas combustion and thus changes the theoretical temperature of combustion. Maximum of theoretical temperature waste incineration is in the burning of clean waste and maximum preheat air.
- Higher theoretical combustion temperature allows to extend the length of the clinker zone with change of the flame shape (flame extension, i.e. change its shape and temperature profile) in compliance with the required clinker temperature (or its reduction) in clinker zone, which makes it possible to increase measurement of rotary kiln.
 The extension of clinker zone and reducing the temperature in the zone will be also in the mechanical extension of the period of material stay in the clinker zone. By fitting in the end of the rotary kiln will extend the period of material stay in clinker zone and also increase the load clinker zone with material. Enlarging of kiln load increases the effective heat exchange area and reduces the area of the reveal lining, which helps to reduce overheating of walls, which produces undesirable adhesions and increasing losses with shell of kiln. Extension of material stay in the clinker zone and increase heat exchanging surface contributes to improving measurement of rotary kiln.
- Burning of plastic waste leads automatically in an extension of the flame length as burning period of waste is longer than burning natural gas.
- To seal the contact of rotary kiln and piston replacement of an existing lamella seals on cooler spring radial seal and sealing the hole under rotary kiln perfectly allow to control pressure conditions in the rotary kiln, shaft storm, especially in the cooler. The aim of these measures is to sift about 1000 m³ /hr air through the cooler and to use part of useful clinker heat for heating the air, required for combustion of fuel and waste.
- For the optimization of work as well rotary kiln and as co-incineration of waste is essential to exchange existing SRTP. Modification SRTP consists primarily in fulfilling the existing regulatory circuits of the elements that are necessary for managing the process of firing clinker co-incineration of waste. SRTP is then used for managing of analysis process the chemical composition of gases (CO, O₂). Selection of refill analyzer combustion for control system is recommended to consult with relevant government authorities of the air, because of its use in the form of continuous monitoring stations outgoing flue gas composition.

Results and discussions

Description of the technical and technological solutions to waste co-incineration in a rotary kiln

The proposed technical-technological solution to plastic waste co-incineration in a rotary kiln for firing magnesite clinker is the result of the research project, addressing the staff of the promoter, in collaboration with staff of the Faculty of BERG TU Košice and ATIM Company Košice. The result of the joint resolution is draft the co-incineration of plastic waste, which reached synergy between co-incineration and the firing of magnesite clinker. The concept minimizes the negative impacts of co-incineration for technological process and maximizes all the benefits.

In the present approach are addressed the following issues:

- a) Input method of waste into the combustion chamber,
- b) Place of entry into the piston
- c) The modification of pressure conditions in the system,
- d) Modification of the combustion, flame shape,
- e) Modification of managing process
- f) The sealing system
- g) The pretreatment of waste plastic.

a) Input method of waste into the combustion system

As an appropriate input method of waste into the combustion chamber due to the nature of the waste and temperature conditions in the rotary kiln was selected pneumatic input of chopped waste. Pneumatic input eliminates the problems with high temperature, but the disadvantage is a certain unsteadiness of input, which must be corrected by changing power of natural gas. Location of waste entering in the kiln was also consulted and agreed with the manufacturer of the burner, company Unitherm.

b) Place of entry into the piston

Placing the power lines in front of the piston reaches the guidance of air transport flow and scattered waste along the burner through the primary flame direction to charge. This is achieved by providing appropriate combustion conditions, and desirable thermal power to charge. By modification the shape of the primary flame is achieved the locally increasing excess air to be perfect to burned waste.

c) The modification of pressure conditions in the system

Waste supply into the combustion chamber with transport air will change the current combustion conditions, that to be modified by changing of pressure conditions and inputs of the media in the system. Supply of cold transport air into the system means a loss of heat (heat required for its heat, the temperature of combustion) which can be eliminated only by intensive preheating the combustion air to the kiln shell, because the structure of cooler does not allow pre-heat more than about 1000 m³ /hr of secondary air.

Supply of air transport in the piston the rotary kiln will change the pressure conditions in the piston towards the pressure and thus an unwanted outflow of the exhaust gases from waste incineration and fuel, and clinker dust by leakages to the kiln surroundings. To eliminate this negative fact is necessary to move the pressure zero level on the ceiling of piston, which can be achieved by sealing the contact of piston and rotary kiln, but especially contact of piston and rotary cooler.

d) The modification of the combustion, flame-shaped

Co-incineration fuel and plastic waste will change the combustion mode, the shape and intensity of flame and intensity of burning. Plastic waste has a much longer burning time, and requires more mixing fuel and combustion air and prolongs the flame, which results in its cooling. For the above reasons, for the effective co-incineration of waste is necessary to make changes in the set of proportions combustion gas - air in the distribution of primary air to the radial - axial. It is also necessary to make a change in shape and structure torch heads to simulate the shape of the flame so as to ensure a perfect burned of waste and technological fuel.

e) The modification process control system

No modifications in the current management system of co-incineration of waste is not possible technological, economically effective and in view of minimizing the negative impacts on the ecology to guarantee.

In the project therefore is a proposal for a new hardware and software solution of management system.

f) The sealing system

The sealing contact of the rotating kiln and the static head (cold, respectively. hot), there are different technical solutions. The common denominator of all solutions is fact, that does not provide a perfect seal, but mostly they are broken at higher pressure.

It is therefore necessary the existing system of lamella sealing, which is installed on the kiln dismantled and replaced for this purpose by newly developed solution of radial seal with axial displacement.

g) The pretreatment of plastic waste

As the pretreatment of plastic waste in this case means the modification of its shortness dismantling pressed and subsequent input of small parts in a transport ventilator. In the first stage of co-incineration

envisages the burning only crushed waste from producers of waste (or waste possessing appropriate shortness).

Description of the operating mode of co-incineration of plastic waste

Operating mode of line of co-incineration of plastic waste consists of the following technological operations:

1. Import of waste
2. Short storage
3. Launching co-incineration line
4. Input waste into the production line
5. Pneumatic transport waste into the combustion chamber
6. Co-incineration waste in a rotary kiln
7. Management system of technological process and process of co-incineration
8. Monitoring and recording of the composition of waste gases and combustion conditions
9. Ending co-incineration of waste
10. Faulty mode

1. Import of waste

Imports of combustible plastic waste will be provided with its own truck. In order to prevent pollution of the environment and the handling of waste, the waste is packed in polythene ticket packages tied to a steel wire, about 200 to 250 kg, respectively. the big bulk bags.

2. Short storage

After the arrival of a truck, after weighing and registration of the cargo, this is unloaded by hand store, where the it will be set until its processing. This prevents the possibility of contamination of waste, sucking the waste by water and pollution around the line.

In the case of a downtime of rotary kiln and filling capacity the cabin storage is secured by suitable alternative storage sites in the area of company for temporary storage of waste a few days of delivery.

3. Launching co-incineration lines

Starting co-incineration line in operation includes the launch of exhaust fan and blowing air through the transport tube into the combustion chamber until the air transport tube cooled itself down below 40 °C. At the end of tube fitted a sensor of the temperature if reach the mentioned temperature unlocks a power feed and shredder, which will lead to the initiation input of waste into line.

4. Input of waste into the production line

From cabin storage, the waste will be input by a forklift conveyor on the belt feeder, which also serves as the tank waste. On the belt service of line removes steel wires from the packaging waste. Power of line (the amount of waste submitted) will be regulated by the speed of movement of belt feeder. Belt feeder transports waste to a shredder to ensure its shortness (waste is due to reduction the transport volume during transport by producers pressed) and submission to the suction pipe fan.

5. Pneumatic transport of waste into the combustion chamber

Intake air entrains pieces of waste to a special fan, whose leaves have cutting surfaces which crumble waste I. Small particles of waste are transported by pipeline into the combustion chamber. The design necessity of air to transport 1 kg of waste is one cubic meter. The output of the transport pipeline will penetrate into the piston and provided with closing flap, protecting the pipe and fan to prevent overheating during line stoppages. At the end of the pipe is fitted a sensor of temperature, that will block the submission of waste into the line during start up until transport air cooled itself down below a temperature of 40 °C.

6. Co-incineration of waste in a rotary kiln

Co-incineration of waste in the rotary kiln will be work only during normal operation. Rotary kiln during start-up, downtime and failures of rotary kiln, SRTP will be blocked running of waste line. This measure will ensure that all necessary conditions for co-incineration of waste in a rotary kiln. Co will then take

place at temperatures around 1700 °C, a sufficiently large combustion chamber and over a long period of time. By co-incineration there always will be operate natural gas burner, which will regulate, if necessary, heat input into the process.

7. Management system of technological process and process of co-incineration

SRTP rotary kiln role is primarily to ensure optimal operating conditions of the process of firing magnesite clinker. For the co-incineration of waste is necessary to install a new powerful control system that includes all the necessary regulatory loop.

In terms of co-incineration of waste will aim of SRTP to launch the process of co only a pre-defined conditions and to ensure the co:

- conditions for perfect incineration of waste, i.e. minimum content of CO in the exhaust gas,
- conditions to maximize using the energy potential of waste, i.e. ensure adequate excess O₂ in the exhaust gas,
- compliance with waste co-incineration and technological mode of magnesite firing.

Providing the thermal conditions for waste dosage (maximum temperature piping. 40 °C) is secured by autonomous blocking.

The managing process of co-incineration, it is important to operate subsequent control loop from control system of rotary kiln:

Management of CO and O₂ content in flue gas

Requirements for co-incineration of waste primarily relate to the content of O₂ and CO in the flue gas. The device of rotary kiln must be equipped by analyzer of flue gas (CO and O₂ sensor), which will constantly scan the content of CO, O₂ and C O₂ in flue gas and to provide information to managing system. O₂ content in flue gas will be regulated automatically by changing the intake secondary air suction.

Management of the combustion temperature

The temperature of gas in the dust chamber is a reference value that determines the temperature conditions in the kiln. Operator specifies it by required firing temperatures for the performance of the kiln. As the dosage of waste is not regulated (varies quantity and quality) management system maintains the desired temperature of gases at the exit of kiln. Controlled value is the input of fuel to the burner. This loop exists and co-incineration of waste for the purpose of co-incineration of waste will be used unchanged.

The management of temperature conditions for the dispensing of waste

The decommissioning of device for waste incineration causes overheated tail supply pipe by radiant heat in the piston. Since the waste treated at a temperature of 55 °C begin to soft and stick to the pipe, the pipe temperature will be detected by temperature sensor, positioned outside the pipe. After starting up line for the incineration of waste, the fan of air transport is turn on. Dosing device is switched on after cooling pipes to the desired temperature.

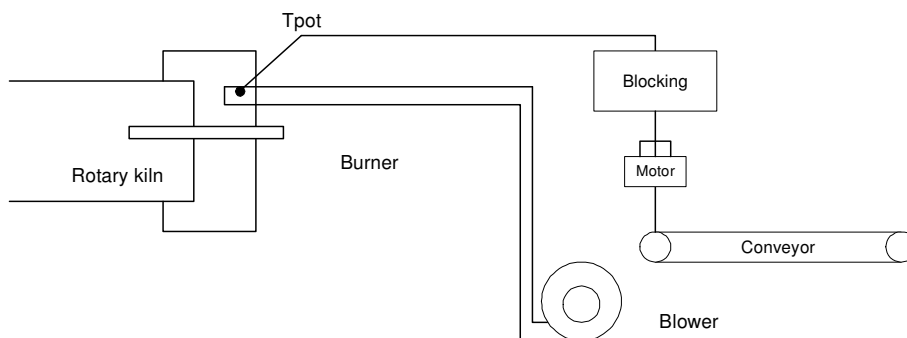


Figure 1. Scheme blocking loop

8. Monitoring and recording of the composition of waste gases and combustion conditions

The proposed control system of the combustion process is based on the use of information from the analysis of the composition of the outgoing gases. Because of this, considering the purchase of a continuous monitoring device (analyzer) flue gas composition, which would provide for the management of information about composition of gases in several seconds intervals. In addition to this analyzer

project involves purchase of an automated monitoring system installed before getting flue into the chimney for permanent monitoring of the composition of the national authorities of the atmosphere.

9. Ending of co-incineration of waste

If feeder finishes feeding of waste feeder and shredder are switched off, following suction of all waste from the hopper and transporting into the combustion chamber will be switched off the fan and will be closed the combustion pipe prior piston, thus preventing heat transfer from the piston to the transport pipe.

10. Faulty mode

For each disorder, respectively rotary kiln burner outage, will automatically shutdown the feed waste, then the fan shut-down and closure of the pipeline. Re-run line on co-incineration of waste is possible after start up a rotary kiln to normal operating mode. Starting line will be in sequence as the normal start line.

Conclusion

Energy assessment of plastic waste co-incineration in technological aggregate for firing magnesite clinker is achieved not only the eco-efficient destruction, but optimally will be used energy potential contained there in.

It should be noted that the co-incineration of waste in technological aggregate, it has to pay the technological fuel (natural gas) to other fuels. To achieve the target essential power of equipment is needed to keep required heat input into the process.

The chapter no. 2.2 defines the contribution of burning a 1 ton of mixed plastic waste as a substitute m^3 gas 632 m^3 gas. Taking into account the technical efficiency of co-incineration waste pollution and humidity and so on can be expected with contribution about 60% of the calorific value of plastic waste therefore yield co plastic waste in the rotary kiln is expressed as a direct saving of gas corresponding to the quantity of heat supplied in a plastic waste by reduced the effectiveness of the co. Conversion of the benefits of co impacts to enhance performance, reducing the total level of dusting and to reducing of exhaust gases, improving heat transfer, reducing total heat loss in the process can be very difficult to express. Actual benefits will be known after the starting up the process of co-incineration of waste in other technical and operational measures in the long-term verification.

The benefits of converting waste co-incineration in the rotary kiln were used the following background information:

- The price of natural gas 0,234 Eur/ m^3
- The initial amount of 4000 t of waste per year with an annual increase of 250 t
- Time fund rotary kiln work 8162 hours / year
- Performance of a rotary kiln 3,7 tons / hour magnesite clinker
- The current technology of fuel consumption m^3 gas 269 / t clinker.

Acknowledgement

This publication is the result of the project implementation OPVaV-2009/2.1/01-SORO "Research Excellence Centre on Earth's sources extracting and treatment " supported by the Research & Development Operational Programme funded by the ERDF.

References

1. Dorčák, D., Zelko, M., Spišák, J., Šindler, V.: Technical and Technological Conditions for Energy Recovery of Plastic Waste in the Rotary Kiln. 14th Conference on Environment and Mineral Processing & Exhibition, Ostrava, 2010, Part I, p. 37-44
2. SLOVMAG, a.s. Lubeník: Detailed Technological Prescription Plant Production of Bulk Materials, 2001, Lubeník
3. SPIŠÁK, J., a kol...: Complex Optimization of a Rotary Kiln, ATIM, s.r.o. Košice, 2002, Košice

Technické a technologické riešenie energetického zhodnocovania plastových odpadov v rotačnej peci

Dušan Dorčák^a, Ján Spišák^a, Anna Babjaková^a, Július Lišuch^a, Imrich Košťal^a

^a Fakulta BERG TU v Košiciach, VRP, B. Němcovej 32, 043 84 Košice, Slovensko, Tel./Fax: 00421 55 6025193,
e-mail: dusandorcak@gmail.com

Súhrn

Využitie priemyselných agregátov pre zneškodňovanie odpadu spoluspaľovaním upravuje rad zákonných nariadení, ktoré predpisujú, za akých prevádzkových podmienok je možné odpad zneškodňovať a aké povinnosti má zneškodňovateľ odpadu.

Rotačné pece, pre výpal magnezitovej suroviny, sú vďaka svojim technicko-prevádzkovým parametrom, ideálnym zariadením pre energetické zhodnocovanie odpadov, spoluspaľovaním. Ich špecifikom je výpal na vysokú teplotu (teplota čerstvých spalín cca 2000 °C) a dlhá doba výdrže (cca 30 sekúnd) spalín nad teplotou 850 °C. Určité obmedzenia sú spojené s potrebou zabezpečenia neznečistenia produktu zbytkom po spaľovaní odpadu. Vhodným odpadom je odpad majúci dostatočnú výhrevnosť a ktorý po spálení produkuje minimálne množstvo zvyškov. Týmto podmienkam dokonale vyhovuje odpad plastový (technologický, resp. triedený komunálny) a pedspracovaný drevný, buničinový resp. celulóзовý odpad.

Kľúčové slová: plastový odpad, enegetické zhodnotenie, rotačná pec

Possibilities of communal sewage sludges management

Zbigniew Wzorek^a, Anna K. Nowak^a, Katarzyna Gorazda^a

^aCracow University of Technology, Institute of Inorganic Chemistry and Technology,
Warszawska St. 24, 31-155 Cracow, Poland,
e-mail: wzor@chemia.pk.edu.pl

Abstract

This paper presents the analysis of the methods of sewage sludges processing and utilization as a potential source of phosphorus. The recovered phosphorus, as a raw material or half-product with parameters close to or identical with those of natural materials, can be utilized both as fertilizers and fodder additives, as well as in the production of detergents or antipirenes.

Key words: sewage sludges, phosphorus recovery

Introduction

According to the current trends in the waste management, as far as possible, wastes should be treated not as a leftover after some life or economic processes, which is difficult to manage, but as a source of half-products or raw materials for the production of new and fully valuable products. Sewage sludges are an example of such a waste. Besides the wastes originating from animal husbandry and slaughtering industry, these contain significant amounts of phosphorus, which is relatively easy to recover. The civilization development will, on the one hand, result in an increase in sewage production, and as a result in sewage sludges, and on the other hand, will lead to an increase in demand for food, which means an increasing demand for phosphorous fertilizers and fodder additives.

In the developed countries, phosphorous fertilizers are responsible for the largest share in the structure of phosphorus compounds usage, and together with fodder and food additives they cover more than 85% of their total usage. Other groups of products include detergents (12%), preparations for phosphatizing and protection against corrosion, antipirenes and ceramics¹. According to other estimations, the production of phosphorous fertilizers is already responsible for 90% of the total usage of phosphorus compounds².

Sewage treatment – a source of sewage sludges

Modern methods of sewage treatment rely on the application of closely connected physical, biological and chemical processes. In order to completely remove phosphorus, very frequently the precipitation methods with the addition of iron or aluminium salts (FeCl_3 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) or calcium in the form of whitewash are implemented³.

Biological removal of phosphorus from sewage is always conducted simultaneously with the reduction of nitrogen content. The condition for the increased fixation of phosphorus by bacteria (e.g. *Acinetobacter-Moraxella-Mima*, *Aeromona*, *Pseudomonas Spp.*)⁴ is their exposure to specific conditions, by the application of a completely oxygen-free environment and an excess of easily assimilated food – volatile fatty acids (VFA).

Sewage purification leads to the production of large amounts of hydrated wastes. Wastes produced at particular stages of waste treatment exhibit different properties. At the initial stages of treatment the mechanical pollutions are separated of varying, predominantly large size, the so-called rakings, sand and fat. From the point of view of sewage sludge usage, the importance should be attached to the sludge from sedimentation tanks in which the following are separated:

- initial sludge – the leftover after the process of suspension sedimentation from sewage in initial sedimentation tanks. The sludge contains approximately 80% of pollutants contained in sewage. This is easily putrescible sludge with an arduous odour;
- excess sludge – is produced in the process of biological sewage treatment. This is active sludge from biological chambers, excessive in relation to the needs of the biological treatment plant. The content of mineral substances in this sludge is relatively low (approximately 30%), the rest contains organic matter.

The management of wastes left after waste treatment, as well as the reduction of their mass, is currently one of the most important issues in the field of sewage management. As late as in the mid 90s of the 20th century, almost half of the produced sewage sludges were stored⁵. At present the binding European Union regulations aim at eliminating the storage of biodegradable wastes, including sewage sludges. The preferred methods of managing this type of wastes are: composting, use in agriculture and in reclamation of industrially degraded areas. One of the waste management methods, in accordance with the current hierarchy of waste utilization, is also combustion. It is profitable when connected with energy recovery.

Agricultural use of sewage sludges poses a threat related to the release into the ground of considerable amounts of heavy metals, pathogenic organisms as well as toxic organic compounds, such as: polychlorinated biphenyls (PCBs), polychlorinated dibenzodioxins (PCDDs) or polychlorinated dibenzofurans (PCDFs). Research indicates that in comparison with "traditional" mineral fertilizers, the portion of heavy metals introduced into the soil with sewage sludges may be significantly higher⁶.

Sewage sludges can also be used for the production of compost. Usually they are composted together with segregated municipal wastes, plant biomass and food industry waste. However, they may also be composted separately. The obtained compost is most frequently used as an insulation layer in municipal waste landfills, or to fertilize soils and reclaim grounds. The suitability of compost for further usage is determined on the basis of heavy metals content.

The biogas obtained in the commonly applied process of methane fermentation is used for the needs of waste treatment plant (for the heating of fermentation chambers as well as buildings of technological and sanitary infrastructure). Its excess (in relation to the treatment plant requirements) is transferred for the production of electrical energy in generators. As a result of fermentation, the waste mass is reduced by approximately 40% (calculated per dry mass), and the sludge itself is stabilized⁷.

Methane fermentation, however, also has its disadvantages. A high content of organic substances (approximately 40%) in the sludge resulting from the process excludes the possibility of its storage, and hence it should be further processed by either composting or combustion⁷. Moreover, the production of biogas leads to a decrease in the sludge calorific value from 16-18 MJ/kg DM to approximately 11-13 MJ/kg DM. This has a negative impact on the potential for the sewage sludges neutralization with thermal methods. High investment costs and installation operating costs together with small economic benefits lead to the possibility that this method may be given up in the nearest future.

Drying of sewage sludges allows to significantly decrease their mass and stabilize them at the same time. However, the evaporation of water (approximately 75% of sludge mass) requires a considerable energy use. Therefore, the operating costs of the installation used to dry sewage sludge are very high. What is more, investment costs are also considerable due to the necessity of expanding the installation of gas purification. This results from the fact that the process of drying sludge is burdensome because of emitted odours. Dried sewage sludge is used as a material for land reclamation and as an additional fuel in heat and power plants and cement works⁸.

The application of thermal methods to neutralize sewage sludges ensures a particularly high degree of their mass and volume reduction as well as their complete hygienization and thermal destruction of harmful substances. Pyrolysis and combustion are the most commonly applied methods of thermal processing of sewage sludge.

In the process of pyrolysis, which consists in oxygen-free baking of substances rich in organic carbon at a temperature of 200-800 °C, the following are created:

- gas fraction with a solid residue including, among others, breeze – may be used for the production of energy,
- liquid fraction may in turn be used as a secondary raw material in the chemical or petrochemical industry⁷.

Wastes combustion is the most preferred method of waste neutralization in spite of the fact that it is currently considered the most expensive method. In this method, the operating costs are related to the necessity of evaporating significant amounts of water and purifying combustion gases⁷. Moreover, the construction of a waste incineration plant is frequently connected with the necessity of consulting and strong objections from local communities. The combustion of sewage sludge on an industrial scale can be conducted separately or as co-incineration of communal or industrial wastes. In the case of separate combustion of sewage sludges, for the reason of their consistency, the process should not be carried out in stoker furnaces, but rather in rotating kilns or fluidized bed furnaces.

In order to recover raw materials and energy from sewage sludges, these undergo various types of processing aiming at changing their structure through the application of pasteurization and thermal hydrolysis, biological hydrolysis, chemical treatment, mechanical and ultrasound disintegration, microwave processing, wet oxidation (*Wet Air Oxidation*, *Supercritical Water Oxidation*)⁷.

One of the most common technologies of sewage sludge treatment is the process of thermal hydrolysis *Cambi*, whose scheme is presented in Figure 1⁹.

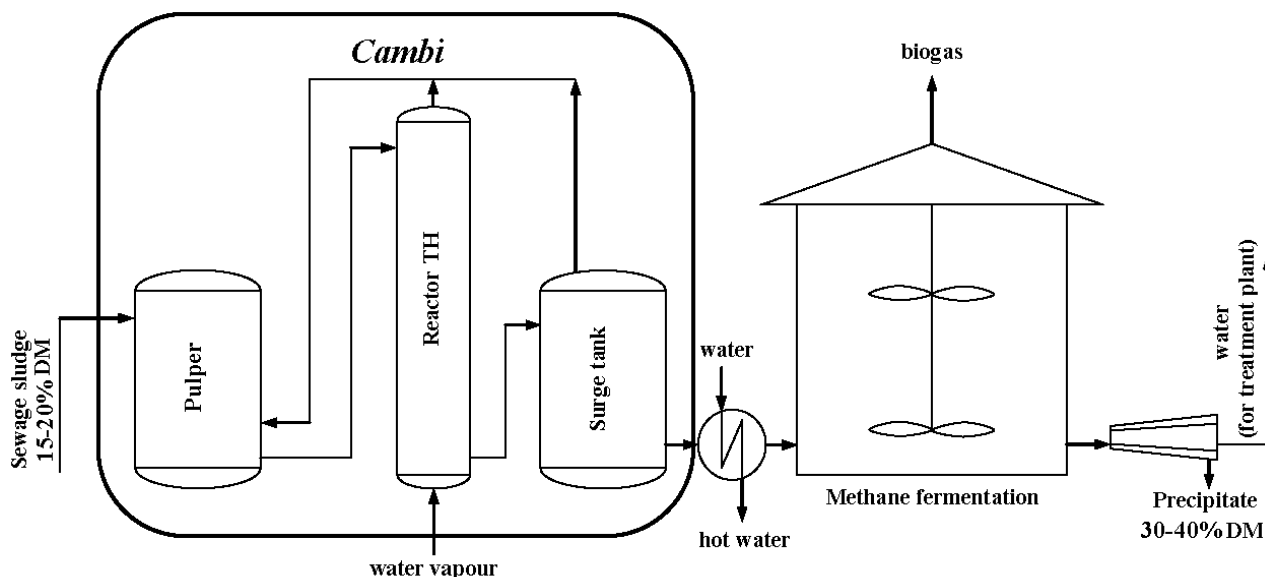


Figure 1. **Scheme of the Cambi process**⁹

The advantages of the thermal hydrolysis process are: a high degree of organic matter conversion into biogas (55-65%), a high degree of dehydration of the fermented sludges (30-40% DM), stabilization of sludges and elimination of pathogenic organisms.

The methods of the recovery of phosphorus compounds from sewage sludges and of phosphorus reintroduction as a raw material or half-product into the agriculture and food market are well-known.

The most popular technology of recovery of phosphorus compounds from sewage sludges was developed by Kemira company¹⁰. The KREPRO process (*Kemwater REcycling PROcess*) is based on the thermal hydrolysis of sewage sludges in the sulphuric acid environment. The scheme of the process is presented in Figure 2.

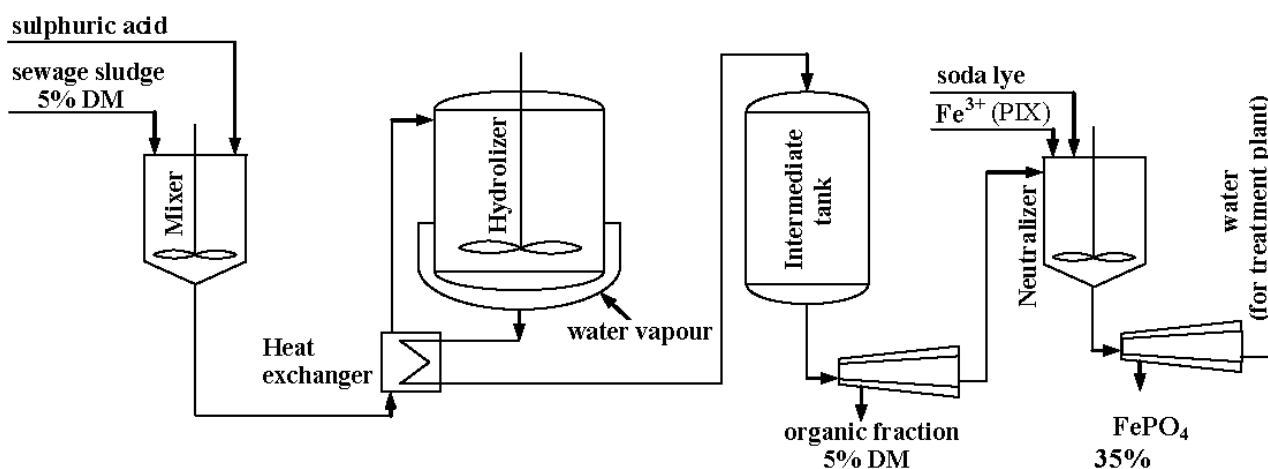


Figure 2. **Scheme of the KREPRO process**¹⁰

There already exist combinations of the above methods – processes *Cambi/KREPRO* or *Kemicond*¹¹.

The German *Seaborne Environmental Research Laboratory GmbH* developed a method of complex processing of sewage sludges together with the purification of biogas and recycling of phosphorus and nitrogen¹⁰. The scheme of the *Seaborne* process is presented in Figure 3.

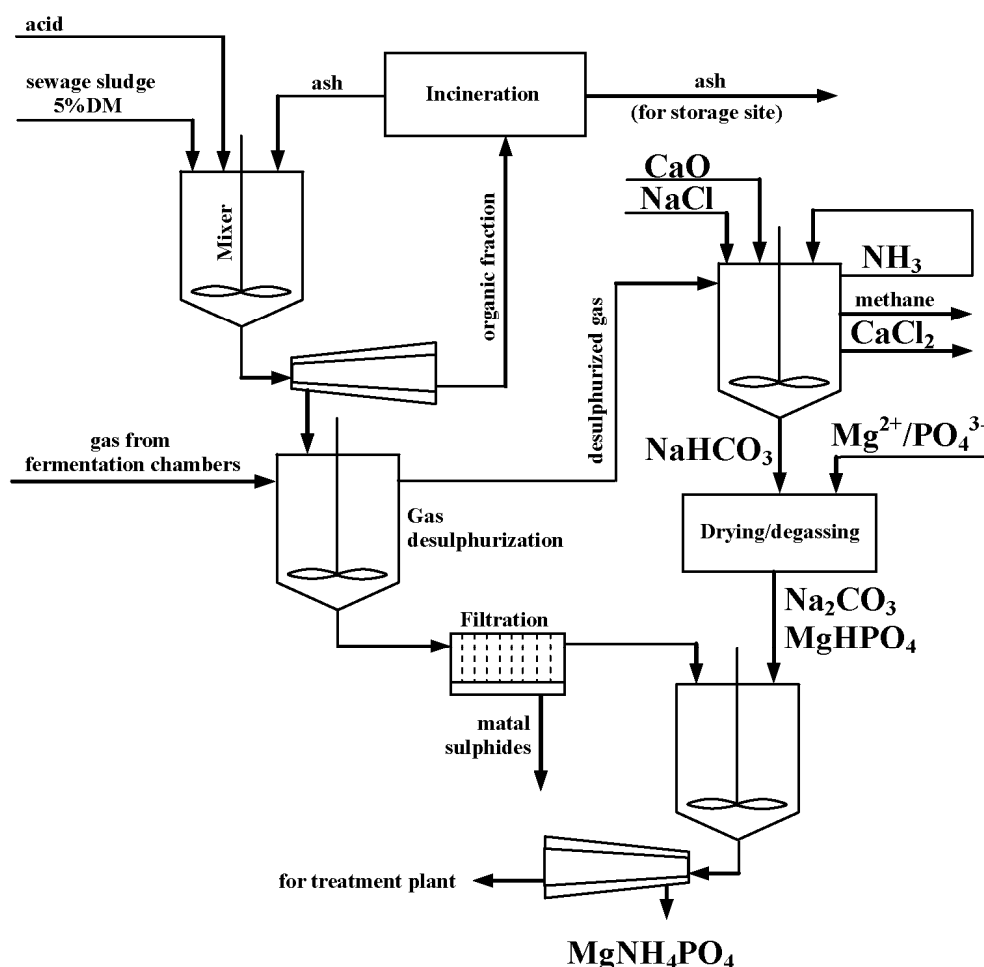


Figure 3. Scheme of the Seaborne process¹⁰

Additionally, the following processes are popular and applied:

- *Auqa Reci* – oxidation to gaseous products in the presence of pure oxygen, under supercritical conditions, in accordance with the *Supercritical Water Oxidation* method, and the following phosphorus recovery with the application of NaOH and CaO¹²,
- *BioCon* – combustion of sewage sludges, and the following leaching with phosphoric acid¹⁰,
- *SEPHOS* (*SEquential precipitation PHOSphorus*) - combustion of sludges, and the following leaching with phosphoric acid and the addition of CaO¹³.

Not only ashes resulting from the combustion of sewage sludges but also sludges treated with pyrolysis at a temperature of 400-700 °C¹⁴ may be used for the production of phosphorus. The condition is low contents of iron, zinc and copper, which lower the energetic efficiency of the arc-resistance furnace, the efficiency of phosphorus production, and the quality of the final product.

As a result of the research conducted at the Institute of Inorganic Chemistry and Technology of the Cracow University of Technology, the (*TGOS-PK*) technology of sewage sludge utilization was developed. The suggested process encompasses the incineration of sewage sludges and leaching of the obtained ashes with mineral acids¹⁵.

When selecting the leaching factor, the crucial importance was attached to:

- the possibility of use of leaching products,
- the possibility of producing burdensome waste which is difficult to manage.

The costs of mineral acids increase in-line: H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , H_3PO_4 . Therefore, it appeared natural to apply sulphuric acid or hydrochloric acid for leaching ashes. However, the application of these acids would lead to the production of large amounts of wastes which are difficult to manage.

The *TGOS-PK* method is based on the application of nitric acid or phosphoric acid. Then the high costs of the applied acid are compensated by the use value of the final product. The product may be successfully applied in the production of fertilizers. The scheme of the process is presented in Figure 4.

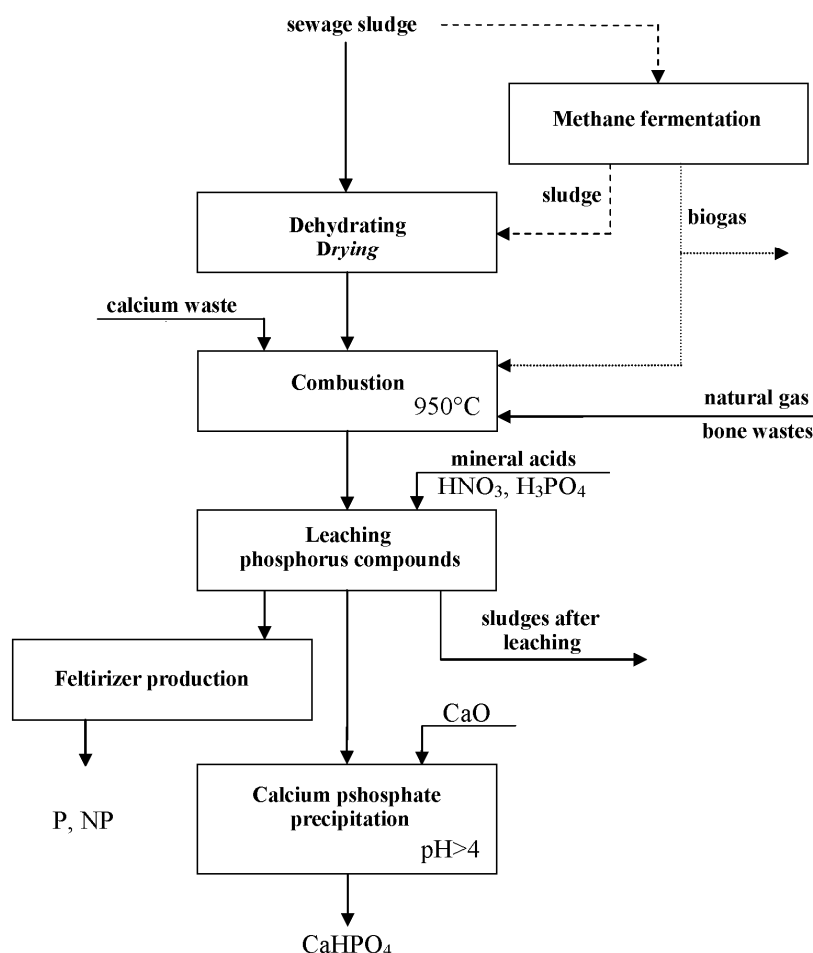


Figure 4. Scheme of communal sewage sludge treatment

The temperature of sludge incineration, which is 950°C, guarantees the maximum degree of phosphorus recovery, i.e. above 90%. What is more, such a high temperature results in binding most of iron ions in the form of hematite, which is insoluble in acids.

Handling the acidic extracts is dependent on local conditions. In the case when the incineration plant is located near chemical plants, they may be directly used for the production of phosphorous or nitrogen and phosphorous fertilizers. Also, calcium hydrophosphate(V) may be precipitated from the extracts by alcalizing them with calcium oxide or whitewash. When a pH is above 4, 90% of PO_4^{3-} ions are precipitated, whereas a part of trace metals ions remains in the solution. Raising pH to the level 7 guarantees almost 100% of phosphorus recovery from the leaches. However, the degree of metal pollutants precipitation increases then. The obtained precipitate may be applied directly for fertilization purposes or, with the maintained control of heavy metals contents, for fodder purposes.

Literature

1. Steen I., Phosphorus availability in the 21st century: Management of non-renewable resources, *Phosphorus and Potassium*, **1998**, 217, 25-31.
2. Hoffman J., Nowe kierunki wykorzystania fosforanu mocznika w technologii związków fosforowych. *Prace Naukowe Instytutu Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej*, **2001**, 49, 16, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
3. Clark T., Stephenson T., Pearce P.A., Phosphorus removal by chemical precipitation in a biological aerated filter, *Wat. Res.*, **1997**, 31, 10, 25-53.
4. Kuroda A., Takiguchi N., Gotanda T., Nomura K., Kato J., Ikeda T., Ohtake H., A simple method to release polyphosphate from activated sludge for phosphorus reuse and recycling. *Biotech. Bioeng.*, **2002**, 78, 3, 333-338.
5. *Summary of conclusion and discussion*, International Conference on Recovery of Phosphates for Recycling from Sewage and Animal Wastes, Warwick University, UK, may **1998**.
6. Giuffré de López Camelo L., Ratto de Miguez S., Marbán L., Heavy metals input with phosphate fertilizers used in Argentina, *Sci. Total Environ.*, **1997**, 204, 245-250.
7. Rosik-Dulewska Cz., *Podstawy gospodarki odpadami*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, **2005**.
8. Stasta P., Boran J., Bebar L., Stehlik P., Oral J., Thermal processing of sewage sludge, *Appl. Therm. Eng.*, **2006**, 26, 1420-1426.
9. Kristensen G.H., Jörgensen P.E., Strube R., Henze, M., Combined pre-precipitation, biological sludge hydrolysis and nitrogen reduction – a pilot demonstration of integrated nutrient removal. *Wat. Sci. Tech.*, **1992**, 26, 5-6, 1057-1066.
10. Berg U., Schaum C., Recovery of phosphorus from sewage sludge and sludge ashes – applications in Germany and Northern Europe, *I. Ulusal Aritma Çamurlari Sempozyumu AÇS2005*, 23-25 Mart 2005, İzmir, 87-98.
11. Lundin M., Olofsson M., Pettersson G.J., Zetterlund H., Environmental and economic assessment of sewage sludge handling options, *Resour. Conserv. Recy.*, **2004**, 41, 4, 255-278.
12. Ødegaard H., Sludge minimization technologies - An overview, *Water Sci. Technol.*, **2004**, 49, 10, 31-40.
13. Schaum C., Cornel P., Jardin N., Possibilities for a phosphorus recovery from Sewage Sludge Ash, *Management of Residues Emanating from Water and Wastewater Treatment*, Johannesburg, South Africa, 9-12 August **2005**.
14. Schipper W.J., Klapwijk A., Potjer B., Rulkens W.H., Temmink B.G., Kiestra F.D.G., Lijmbach A.C.M., Phosphate recycling in the phosphorus industry, *Environ. Technol.*, **2001**, 22, 11, 1337-1345.
15. Wzorek Z., Jodko M., Gorazda K., Rzepecki T., Extraction of Phosphorus Compounds from Ashes from Thermal Processing of Sewage Sludge, *J. Loos. Prevent. Proc.*, **2006**, 19, 39-50.

Možnosti hospodárenia s komunálnymi odpadovými kalmi

Zbigniew Wzorek, Anna K. Nowak, Katarzyna Gorazda

Cracow University of Technology, Institute of Inorganic Chemistry and Technology,
Warszawska St. 24, 31-155 Cracow, Poland,
e-mail: wzor@chemia.pk.edu.pl

Centrum spracovania odpadov a jeho aktivity

Tomáš Havlík, Dušan Oráč, Andrea Miškuřová^a

^aCentrum spracovania odpadov, Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Letná 9, 04200 Košice, Slovensko

e-mail: tomas.havlik@tuke.sk

Súhrn

Táto práca hovorí o výskumných aktivitách Centra spracovania odpadov (CENSO) na Katedre neželezných kovov a spracovania odpadov Hutníckej fakulty Technickej univerzity v Košiciach (TUKE HF). Bližšie sú predstavené vízie, smerovanie, činnosti, snahy a pôsobenie Centra v oblasti tuhých odpadov. Spomenuté sú tiež riešené projekty, ktorým sa CENSO venovalo a venuje od jeho založenia. Bližšie sú popísané dve oddelenia s uvedením zariadení, ktoré do nich spadajú. V závere sú spomenuté aj ocenenia, ktoré Centrum získalo a tak isto aj činnosti v oblasti organizovania vedeckých podujatí.

Kľúčové slová: priemyselný odpad, komunálny odpad, spracovanie odpadov, recyklácia

Úvod

Centrum spracovania odpadov (CENSO) vzniklo na pôde Technickej univerzity v Košiciach, Hutníckej fakulty, Katedry neželezných kovov a spracovania odpadov v roku 2003 ako výsledok dlhoročnej výskumnej práce v oblasti výroby a spracovania kovov a odpadov, skúseností a úsilia¹.

CENSO (Obr. 1) predstavuje výskumné laboratórium, ktoré je určené na skúmanie možností úpravy, spracovania alebo využitia odpadov ako potenciálnych druhotných surovín sofistikovanými metódami a vyvíjanie a overovanie nových postupov. Pritom sa aplikujú najmodernejšie spôsoby vedeckého poznania¹.



Obrázok 1: Centrum spracovania odpadov a jeho pracovná skupina

Snahou Centra je na požiadanie odberateľa navrhnuť a zároveň preskúmať chovanie sa odpadu v procese jeho spracovania a stanoviť know-how optimálneho postupu spracovania. Zároveň sa Centrum neustále venuje základnému výskumu v oblasti spracovania a využitia odpadov a ponúka služby v oblasti poradenstva, štúdií a rešeršných služieb v oblasti problematiky nakladania s odpadmi².

CENSO sa vo svojej praktickej činnosti zameriava predovšetkým na prepracovanie priemyselných a komunálnych odpadov kovových a kovonosných s cieľom využiť ich hodnotu a získať nové využiteľné materiály. V oblasti priemyselných odpadov sa CENSO v doterajšej činnosti venovalo výskumu spracovania:

- použitých zlievarenských pieskov,
- oceliarskych úletov a kalov,
- kalov z povrchovej úpravy kovov,
- odpadov z výroby hliníka,
- hliníkových sterov z tavenia hliníka.

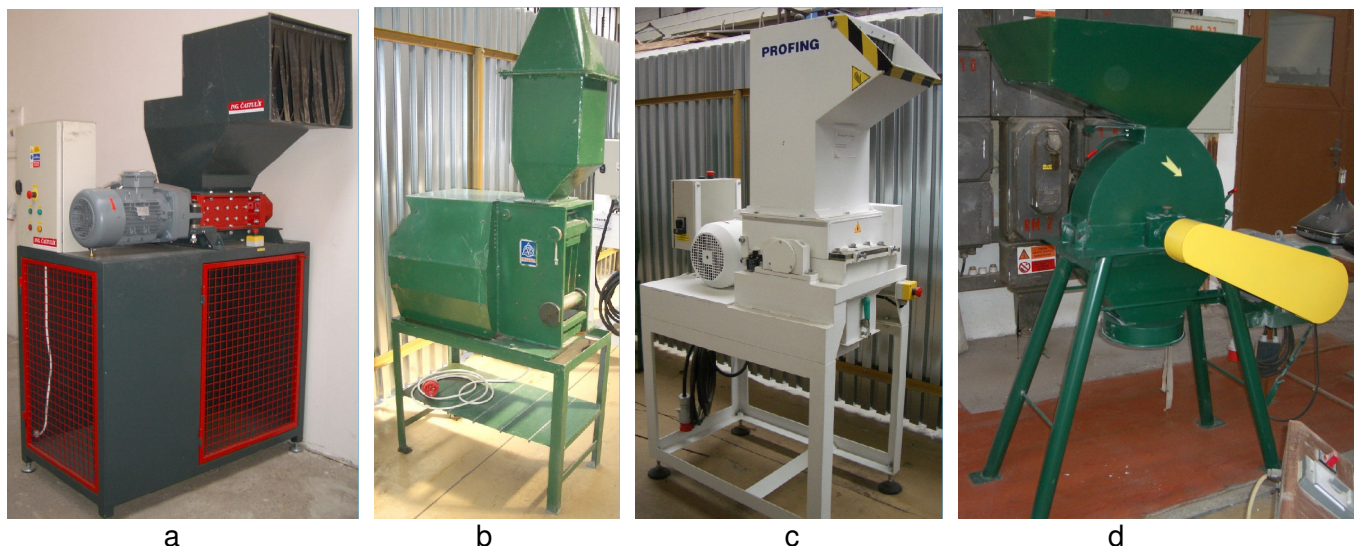
V oblasti komunálneho odpadu je to problematika spracovania:

- odpadu z elektrických a elektronických zariadení (dosky plošných spojov a mobilné telefóny),
- použitých prenosných batérií a akumulátorov.

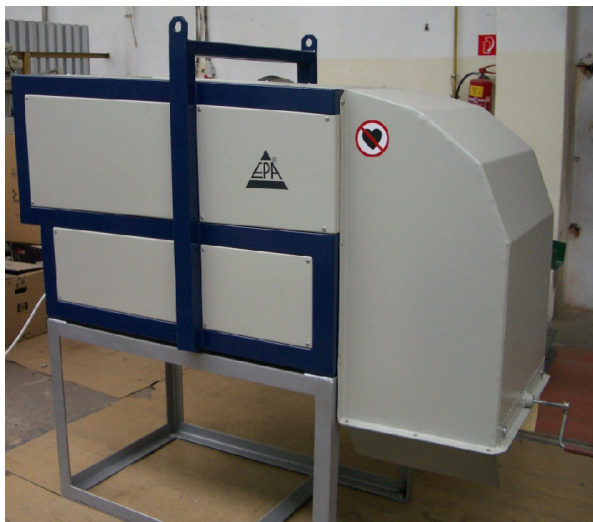
Laboratórium CENSO realizuje experimentálne práce v rámci dvoch oddelení. Oddelenie fyzikálnej resp. mechanickej úpravy a spracovania (Obr. 2) používa:

- čelúšťové drviče,
- kladivový drvič,
- nožový drvič,
- vibračné mlyny,
- trecí mlyn,
- guľový mlyn,
- sitovacie zariadenie,
- magnetický separátor.

Unikátnymi zariadeniami sú separátor neželezných kovov (Obr. 3) a veľkokapacitný delič vzorky (Obr. 4).



Obrázok 2: Zariadenia na mechanickú predúpravu materiálu
a) dvojrotorový drvič, b) čelúšťový drvič, c) drvič plastov, d) kladivový drvič



Obrázok 3: **Separátor neželezných kovov**



Obrázok 4: **Automatický delič vzorky**

V oddelení fyzikálno–chemického spracovania sa realizuje finalizácia cestou pyrometalurgického, hydrometalurgického a elektrometalurgického spracovania druhotných surovín využitím laboratórnych a poloprevádzkových lúhovacích zariadení a elektrolyzéroov (Obr. 5). Na vysokoteplotné procesy sa používajú laboratórne a poloprevádzkové pece s možnosťou ohrevu do 1400 °C.



a



b



c

Obr. 5: Zariadenia na fyzikálno – chemické spracovanie

a) poloprevádzková lúhovacia aparátúra, b) aparátúra na lúhovanie pomocou ozónu, c) elektrolyzér

Centrum spracovania odpadov prevádzkuje aj vlastnú internetovú stránku www.censo.sk, kde sa nachádzajú všetky potrebné informácie. Okrem základných informácií a fotogalérií jednotlivých oddelení, sa na stránke nachádzajú aj iné zaujímavé sekcie.

V sekcii „Naše produkty“ sa nachádzajú demo verzie databáz **BaterDATA** a **LiteraDATA**. Databáza BaterDATA obsahuje záznamy o prenosných typoch batérií a akumulátorov vyskytujúcich sa na trhu a taktiež aj materiálové listy jednotlivých batérií a akumulátorov. Databáza vedeckých publikácií LiteraDATA je pokračovaním úspešnej databázy LITERA vyvíjanej na našom pracovisku v 90-tych rokoch minulého storočia. Databáza LiteraDATA slúži na vkladanie, uchovávanie a vyhľadávanie článkov, reportov, zákonov, patentov atď. z oblasti odpadového hospodárstva ako aj z oblasti metalurgie. Súčasťou databázy sú aj články vo formáte PDF., ktoré je možné otvoriť priamo z databázy.

Zaujímavé a potrebné sú tiež sekcie „K stiahnutiu“ a „Legislatíva“. V sekcii „K stiahnutiu“ sa sú dostupné vedecké články v PDF formáte, ktoré sú voľne prístupné a v sekcii „Legislatíva“ sa nachádzajú zákony a vyhlášky Slovenskej republiky, týkajúce sa odpadov.

Aktivity a výsledky Centra spracovania odpadov neostali bez povšimnutia odbornej verejnosti, čoho dôkazom je udelenie ceny Odpadového hospodárstva Zlatý mravec v kategórii „Inovatívne riešenia“ za rok 2007. Na základe dosiahnutých výsledkov udelil podpredseda vlády a minister školstva doc. Ing. Andrei Miškufovej, Ph.D. ocenenie Vedec roka 2008 v kategórii „Osobnosť vedy a techniky do 35 rokov“ a zároveň v rámci týždňa vedy a techniky bol ocenený aj Ing. Dušan Oráč za najlepšiu doktorandskú prácu na Technickej univerzite v Košiciach z pohľadu dizajnu.

Centrum spracovania odpadov nevykonáva len experimentálnu činnosť, ale podieľa sa aj na zveľaďovaní teoretických poznatkov v oblasti spracovania a recyklácie odpadov. Okrem aktívnej publikačnej činnosti sa CENSO podieľa aj na organizácii vedeckých podujatí, napr. medzinárodnej konferencie Waste – Secondary Raw Materials, ktorá je zameraná na najnovšie pokroky v spracovaní a nakladaní s odpadmi (WASTE) a Recyklácia použitých prenosných batérií a akumulátorov (RPPBA).

Záver

Od roku 2003 je neoddeliteľnou súčasťou Katedry neželezných kovov a spracovania odpadov Centrum spracovania odpadov. Toto centrum vzniklo na základe dlhodobej a cieľavedomej práce na katedre a nadviazalo na jej históriu a tradíciu, ktorá sa začala písať v roku 1952 založením Vysokej školy technickej v Košiciach, súčasnej Technickej univerzity v Košiciach. CENSO ponúka širokú paletu činností v oblasti spracovania a recyklácie tuhých priemyselných odpadov, ako aj zložiek separovaného zberu. O správnosti rozhodnutia založiť laboratórium CENSO a o jeho životaschopnosti svedčia riešené a vyriešené projekty recyklácie viacerých druhov odpadu, získané ocenenia a organizácia vedeckých podujatí slovenskej aj medzinárodnej úrovne.

Pod'akovanie

Táto práca sa vykonala v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0123/11 a za jeho finančnej podpory, ako aj pri riešení projektu Centra excelentnosti v rámci operačného programu Výskum a vývoj, číslo ITMS 26220120017.

Literatúra

1. www.censo.sk.
2. ORÁČ Dušan, HAVLÍK Tomáš, MIŠKUFOVÁ Andrea: Výskumné aktivity Katedry neželezných kovov a spracovania odpadov TUKE HF. In: Recyklácia použitých prenosných batérií a akumulátorov: Medzinárodná konferencia: 21. - 24. apríl 2009, Sklené Teplice, Slovenská republika. [Košice]: Equilibria, 2009. s. 133-135. ISBN 978-80-89284-27-6.

Centre of Waste Processing and its activities

Tomáš Havlík, Dušan Oráč, Andrea Miškufová^a

^aCentre of Waste Processing, Technical University of Kosice, Faculty of Metallurgy, Department of Non – ferrous Metals and Waste Treatment,, Letná 9, 04200 Kosice, Slovakia
e-mail: tomas.havlik@tuke.sk

Summary

This paper inform about research activities of Centre of Waste Processing (CENSO) on Department of Non-ferrous Metals and Waste Treatment, Faculty of Metallurgy, Technical University of Kosice (TUKE HF). Visions, direction, activities, efforts and acting of CENSO in the area of waste processing are closer introduced. There are also mentioned solved project which CENSO was dealing with in the past as well as on the present. Two divisions with their equipments are closer described. Some awards acquired by CENSO and its activities in the area organizing of scientific conferences are also mentioned in the end.

Keywords: industrial waste, municipal waste, waste processing, recycling

Ecological education of adults as basis of correct municipal waste management

Małgorzata Pawul^a

^a Department of Ecology of Industrial Areas, AGH-UST, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, e-mail: pawul@agh.edu.pl

Abstract

A lot of municipal waste, which are currently produced, may threaten environment. Solution of problems concerning waste management needs not only high level of technological knowledge and huge cost, but it also needs high level of ecological awareness of citizens, local governments and national authorities. Unfortunately, society knowledge and involvement in waste management and social acceptance of waste management infrastructure are not sufficient. So that, the permanent increase in ecological awareness in waste management is the necessity. There are a lot of nationwide and local educational actions addressed to different age and social groups organized in Poland. A few of them addressed to adults are described in this paper.

Keywords: ecological education of adults, waste management

Introduction

Protection of air, water, land and nature are very important issues. These issues include waste management. A lot of municipal waste, which are currently produced, may threaten environment. The correct waste management requires different actions, such as minimization of waste production, utilization and disposal. Waste landfilling should be treated as the least preferred method in the waste management ^{1,2}. Solution of problems concerning waste management needs not only high level of technological knowledge and huge cost, but it also needs high level of ecological awareness of citizens, local governments and national authorities.

Currently, society knowledge and involvement in waste management are not sufficient. Social acceptance of waste management infrastructure is still scant. The most of polish citizens know that selective collection of waste is necessary in correct waste management, but not all of them segregate waste at source. A lot of people do not know which waste may be composted. People understand that landfills, composting plants and incinerator plants are necessary, but on the question: "Do you want these plants in your region?" - they answer "not in my back yard". Therefore, the permanent increase in ecological awareness in waste management is necessary ³.

The objectives of education in waste management are to show problems related to waste produced, to show available practices, society involvement in waste management (e.g. selective collection of waste, including hazardous waste) as well as achievement of high level of social acceptance of waste management infrastructure. Promotion of products made of secondary materials is essential too. Passing on knowledge in waste management should be associated with sensitivity to the beauty of nature and threats connected with incorrect behaviour with waste ^{3,4}.

Ecological education should embrace all citizens. Education of children and youth people is carried out in schools and outside of schools in different forms. Ecological education of adults is carried out by professional trainings, workshops, studies and postgraduate studies (the formal system) and by local and nationwide educational actions (the informal system) ⁵. These actions should be addressed to different social and professional groups. The forms and methods of education must be adjusted to knowledge and intellectual abilities of citizens. Ecological education should be carried out regularly and individual campaigns and events should be a part of long-term educational programs.

The education forms should be not monotonous. They should arouse interest, surprise and inspire. Sometimes, educational actions are initially interesting, but with time they stop being attractive and their effectiveness decreases.

Preparing of effective educational programs is difficult and needs co-operation of specialists in waste management, psychology, sociology, pedagogy^{6,7}. Local governments and national authorities, non-governmental environmental organizations, Regional Centres for Environmental Education, National Parks and Landscape Parks also should share in this process. This co-operation helps to realize education in an interesting and completed way and enables all participants to exchange of experiences. The international co-operation in waste management is also important.

Nationwide educational actions addressed to adults

Ecological education promoting minimization of waste production and correct behaviour with waste is one of the main trends in waste management, specified in The 2010 National Waste Management Plan⁸. This Plan assumes also promotion of products created from wastes. The Plan obliges Environment Minister to carry out of nationwide promotion campaigns and information programs in public media (TV, radio, daily and weekly press).

The media (TV, radio, daily and weekly press, trade and specialized press, Internet) are the main channel of passing on information. They have a large impact on society awareness with regard to environmental protection and waste management. Currently, Internet plays a huge role in passing on information. There is basic information in correct waste management on World Wide Web. A handbook in waste management for each households published on website of Ministry of the Environment is a good example of using Internet to education of adults. Information which waste should be segregate and why, how segregate waste, what should be done with different type of waste (biowaste, electric waste, old medicines, mercury thermometers, end-of-life vehicles, used up tyres, bulky waste and others) are in this handbook⁹. There are also more professional and branch information such as information about recycling firms, conferences, professional trainings, legislative acts and many others on WWW [9-12]. Internet allows exchanging of information and experiences between people engaged in waste management and others.

There are a lot of nationwide promotion campaigns that are carried out in media. Campaign called "Minimization of waste production and correct waste processing" is one of them. This campaign is realized by Environment Ministry. It is mainly addressed to women 20-54 years old, living in small towns and villages. The objectives of this action are: increasing knowledge in minimization of waste production and correct waste processing, increasing awareness in threats connected with waste burning in house stoves and change of people behaviour (e.g. involvement in selective collection of waste, not waste burning in stoves)⁹. The short educational films called "Do not clutter your conscience", which are televised in nationwide TV, are part of this campaign. In these films, the agreeable priest talks to his parishioners that incorrect waste processing is ecological sin. Interview with experts, short specialized films and programs in morning time are also televised. There are also short educational programs transmitted by radio, which are connected with TV films and information in daily and feminine press. All information about campaign and correct waste processing are also available on WWW. There are also planned happenings and educational actions during mass events as family festivities, church fetes, harvest homes. Competition for journalists is also interesting idea. The condition of participations in competition is to publish determined number of articles, TV or radio programs, which promote correct waste management⁹.

Public Ecological Education Program is another nationwide educational action. The Program is carried out by Ecological Education Coalition, associating a number of waste recovery organizations and ecological non-governmental organizations (i.a. organizations which co-ordinate famous action "Clean Up The World"). The main aim of Coalition is to achieve waste recovery and recycling levels, which are required by European Union. The detailed aims are: increasing society knowledge in correct waste management, initiation of actions leading to put into practice rational waste management, support for local authorities in carry out of integrated waste management¹⁰. Portal containing a number of different information about waste management (i.a. the rules of selective collection, legislative acts, recycling technology, events connected with waste management and education in waste management, etc.) was done within the confines of this program. The informative and educational actions on radio, TV, Internet and outdoor campaigns are also carried out.

Local educational actions addressed to adults

Issues connected with ecological education in waste management are mentioned in each communal, poviát or voivodship waste management plan. According these plans local and regional authorities should be engaged in actions, which will cause the increase of ecological awareness of citizens. A lot of such educational actions have been carried out in Poland.

The Festival of Recycling is a local event, which is organized in Kraków each year. The first Festival was organized in 2003. It is the best example of outdoor event promoting collection of recyclable materials. This action is addressed not only to adults but also to youth people and children. Everybody may give back waste paper, glass, PET bottles, cells and electric waste during Festival. Participants bringing this waste receive a seedling of tree or flower (Fig. 1, 2).



Figure 1. The Festival of Recycling – queue for seedlings

The main attraction and symbol of this festival is a model of famous object made of waste. The models of the Barbakan Tower, Christopher Columbus' sail boat „Santa Maria”, the Sukiennice Cloth Passage, the Floriańska Gate with fragments of battlements, the Wawel Dragon sculpture and a lot of miniature model of famous building were made as yet. Plain-air concerts, laser and fireworks shows are also organized during the Festival. Passing on knowledge as fun form allows absorbing it in causal way and gives chances of changing behaviour. The Festival as annual event regularly moulds and consolidates pro-ecological behaviour of Kraków citizens. It was the first such event in Poland. Nowadays similar festivals are organized in other towns ¹¹.



Figure 2. The Festival of Recycling – participant receives tree seedling

The Clean Action, currently on-going in Kraków, is an example of huge and long-term society campaign promoting waste segregation¹². This action is addressed to all citizens of Kraków. The aim of this action is to increase consciousness and knowledge of Kraków's citizens about the huge quantities of waste produced by them. Passing on this information should appeal to imagination, e.g. by comparison. Therefore, the waste capacity produced by Kraków's citizens was compared with famous Kościuszko Mound. Billboards, presented Kościuszko Mound made of waste, were the first part of this action. A number of different information about waste management in Kraków can be obtained within the confines of the Action. An Internet portal entirely devoted to waste management was made. Information about waste selective collection rules (which waste should be segregate, how to prepare waste before throw them to the bins, how organized selective collection in household) is available the Clean Action website. There is also information about location of bins for selective waste collection in Krakow. The important element of this program is a didactic path about communal waste management in waste landfill of Barycz. In the first part, promotion was also carried out in Kraków cinemas where educational short subjects with known citizens of Kraków were projected before feature films.

Educational actions carried out by employers play a huge role in increasing of ecological awareness of citizens. The Action called "Starting from ourselves" is executed in Ministry of the Environment. It is a good example of internal environmental campaign. The aim of this action is promoting of good practices in work, such as economical using of materials, waste segregation and others. The action is based on non-standard methods of education, using the element of surprise. The campaign has long-term character but individual actions go on one or two months. The location of educational contents in copyright note of internal documents and letters was very surprising action⁹.

Summary

Increase of ecological awareness of citizens is a base of correct municipal waste management. It is necessary to involve society in waste management through selective collection and aware limitation of created waste. Educational actions have led to increase knowledge in waste management, but society involvement and social acceptance of waste management infrastructure are still not sufficient [13]. Education of children and youth people is carried out in schools and there are also a lot of outside forms of education addressed to these age groups. It is very important to expand ecological education forms addressed to adults, as group of people that have an influence on waste management now. This education should be more intensive. Ecological education should be permanent, carried out with all the available methods and means, and addressed to all social and professional groups. In this paper, only a few on-going educational actions were described. There are a lot of similar local and nationwide programs in Poland carried out by local and national authorities, non-governmental environmental organizations, National Parks and Landscape Parks, industrial plants, offices, etc.

References

1. Key elements for optimal integrated USW management – international experiences, 2006, IUWMM CP2 Handbook, Bolonia.
2. GRODZIŃSKA-JURCZAK M., Management of industrial and municipal solid wastes in Poland. Resources. Conservation and Recycling 32, 85, 2001.
3. PAWUL M., KUCZYŃSKA I., The rules and forms of out-school ecological education preparing society for execution of correct waste management, w: *Materiały Konferencji: Ochrona i Inżynieria Środowiska - Zrównoważony Rozwój*, Kraków, 2007.
4. PAWUL M., Przegląd form edukacji w zakresie gospodarki odpadami w Polsce, w: *Materiały Seminarium: Zarządzanie gospodarką odpadami w świetle aktualizacji Planów Gospodarki Odpadami*, Kraków, 2007.
5. Through education to sustainable development. National Ecological Education Strategy (polish version). Warszawa 2001.
6. SOBCZYK W., Edukacja ekologiczna i prozdrowotna; Wydawnictwa Naukowe Akademii Pedagogicznej, Kraków 2000.
7. SOBCZYK W., Teoretyczna i eksperymentalna analiza edukacji ekologicznej młodzieży; Wydawnictwa Naukowe Akademii Pedagogicznej, Kraków 2003.
8. The 2010 National Waste Management Plan (polish version).
9. www.mos.gov.pl
10. www.recykling.pl
11. www.festiwal.krakow.pl
12. www.czystaakcja.pl
13. BURGER T., Świadomość ekologiczna społeczeństwa polskiego; Warszawa, 2005.

The paper was made within confines of statutory research no. 11.11.100.280

Ekologické vzdelávanie dospelých ako základ pre správne nakladanie s komunálnymi odpadmi

Małgorzata Pawul^a

^a Department of Ecology of Industrial Areas, AGH-UST, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, e-mail: pawul@agh.edu.pl

Čistenie pôdy kontaminovanej ťažkými kovmi s využitím rastlín

Jana Kavuličová^a, Jana Kaduková^b, Juraj Podracký^b, Dana Ivánová^a, Hedviga Horváthová^b, Karol Flórián^a, Zuzana Dietzová^c

^aKatedra chémie, ^bKatedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Letná 9, 042 00 Košice

e-mail: jana.kavulicova@tuke.sk

^cRegionálny ústav verejného zdravotníctva, Ipeľská 1, 040 11 Košice

Súhrn

Znečistenie pôdy je v súčasnosti veľmi vážny problém, ktorý zasahuje všetky priemyselne vyspelé krajiny, vrátane Slovenska. Vzhľadom na to, že technológie čistenia pôdy používané v súčasnosti sú limitované, je nevyhnutné venovať sa hľadaniu nových technológií, ktoré budú aj z pohľadu ekonomiky procesu aj z pohľadu zaťažovania životného prostredia vyhovujúce. Medzi takéto technológie patrí fytoremediácia, ktorá využíva schopnosti rastlín akumulovať ťažké kovy. Táto technológia bola v prezentovanej štúdii aplikovaná na čistenie pôdy znečistenej meďou, zinkom, chrómom a kadmíom vo vybranej lokalite Geča a v laboratórnych podmienkach pomocou ľanu (*Linum usitatissimum*) a astry (*Calistephus chinensis*). Aplikáciou týchto rastlín sa podarilo vyčistiť kontaminovanú pôdu od medi a chrómu pod limitnú hodnotu udávanú zákonom č. 220/2004 Z. z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy už po tridsiatich dňoch od výsevu. Okrem štúdia možnosti vyčistenia pôdy bolo cieľom práce sledovať aj toxické účinky kovov na metabolizmus použitých rastlín. Študované parametre (klíčivosť a produkcia biomasy) sa použili k vyhodnoteniu tolerancie rastlín na stres vyvolaný ťažkými kovmi. Veľmi výrazne sa prejavil toxický vplyv týchto kovov už na klíčenie použitých rastlín. Pri silnom znečistení pôdy bola klíčivosť podstatne zredukovaná, hlavne u rastliny *Calistephus chinensis*. Tolerancia ľanu a astry na stres indukovaný kovmi bola vyjadrená malou zmenou v produkcii biomasy.

Kľúčové slová: fytoremediácia, ťažké kovy, *Linum usitatissimum*, *Calistephus chinensis*

Úvod

V rokoch 2003-2007 bola Regionálnym úradom verejného zdravotníctva (RÚVZ) v Košiciach vykonávaná monitorovacia štúdia v štyroch lokalitách v blízkosti košickej spaľovne tuhého komunálneho odpadu s cieľom vyhodnotiť vplyv spaľovne na životné prostredie a zdravie obyvateľov žijúcich v jej okolí. Výskum bol zameraný na stanovenie obsahu vybraných ťažkých kovov vo vzduchu, v pôde a vo vode, takisto aj v ľudskom tele – v moči, krvi a vo vlasoch¹. Koncentrácia niektorých ťažkých kovov v pôde presiahla limitné hodnoty udávané zákonom č. 220/2004 Z. z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy².

Vzhľadom na to, že limity stanovené zákonom boli prekročené len mierne a že sa jedná o rozsiahle územie, na ktorom sa nachádzajú záhrady alebo polia, boli na sanáciu pôdy navrhnuté fytoremedičné metódy. Fytoremediácia označuje skupinu metód, ktoré využívajú zelené rastliny a ich rizosférické mikroorganizmy na fixáciu, akumuláciu a degradáciu znečisťujúcich látok nachádzajúcich sa v pôde, sedimentoch, spodnej alebo povrchovej vode alebo dokonca aj v atmosfére³. Ich výhodou je, že pôdu netreba premiestňovať, po ukončení je okamžite vhodná na ďalšie použitie, sú finančne veľmi nenáročné a pre veľké plochy je možné využívať klasické poľnohospodárske technológie pri realizácii sanácie. Výhodou týchto metód je aj to, že pôsobia esteticky a celkovo sa stretávajú s pozitívnymi ohlasmi aj zo strany laickej verejnosti⁴.

Na základe odporúčaní z RÚVZ bola na experimentálne štúdium vybraná záhrada v Geči. V rokoch 2008-2009 bol v týchto podmienkach realizovaný fytoremedičný výskum na odstránenie vybraných ťažkých kovov Cd, Cr, Zn, Cu z pôdy pomocou zvolených rastlín *Linum usitatissimum* a *Callistephus chinensis* na takú hodnotu, aby sa opätovne dala používať na poľnohospodárske účely. Pre porovnanie bol experiment uskutočnený aj v laboratórnych podmienkach.

Okrem možnosti vyčistiť kontaminovanú pôdu v lokalite Geča od vybraných ťažkých kovov Cd, Cr, Zn, Cu z pôdy pod zákonom stanovené hodnoty aplikáciou *Linum usitatissimum* a *Callistephus chinensis* bolo cieľom tejto práce študovať vzťah medzi fyto toxicitou kovov a stresom vyvolaným ťažkými kovmi v týchto v rastlinách. Toxické účinky vyvolané ťažkými kovmi (Cu, Cd, Zn) v rastlinách ľanu a astry boli vyhodnotené fyziologickými parametrami ako je klíčivosť rastlín a produkcia biomasy.

Experimentálna časť

Charakteristika študovanej oblasti

Spaľovňa tuhého komunálneho odpadu spoločnosti Kosit a.s. sa nachádza približne 5 km vzdušnou čiarou juhovýchodne od okraja mesta Košice. Do prevádzky bola spustená v roku 1990, jej účelom je spaľovanie tuhých domových a priemyselných odpadov z mesta Košice a okolia. Na základe výsledkov merania emisií je podľa platných právnych predpisov spaľovňa zaradená ako veľký zdroj znečistenia ovzdušia. V spolupráci s RÚVZ sa na fyto remediacný výskum podarilo získať políčko v obci Geča, a to z južnej strany od spaľovne, kde povolené hodnoty koncentrácie ťažkých kovov v pôde presahovalo až sedem prvkov z deviatich: As, Cd, Cr, Cu, Hg, Zn, Se¹. Dôvodom je prevládajúce prúdenie vetrov v tejto oblasti, smer sever - juh, ktoré unáša zo spaľovne tuhého komunálneho odpadu spoločnosti Kosit a.s. nebezpečné splodiny s obsahom ťažkých kovov na územie obce Geča.

Materiál a metódy

Rastlinný materiál

Linum usitatissimum – ľan siaty je liečivá rastlina z čeľade ľanovité (*Linaceae*). Ľan je jednoročná rastlina, ktorá sa pestuje prevažne v miernom podnebnom pásme a rastie v priemyselne znečistených oblastiach. Ľan sa používa hlavne na výrobu priemyselného oleja, ale aj ako potrava pre zvieratá, či na ľudskú konzumáciu. Ľan sa považuje za rastlinu, ktorá toleruje kovy bez evidentného zníženia produkcie biomasy, či zníženia kvality zozbieraných produktov. Medzi plodinami je ľan známy ako akumulátor ťažkých kovov, napr. *Linum usitatissimum* akumuluje Cd, často obsahuje viac ako 0,1 mg Cd. kg⁻¹ suchej biomasy a tiež akumuluje Pb, Cu a Zn⁵.

Callistephus chinensis – astra čínska je rastlina z čeľade astrovité (*Asteraceae*). Astra je nielen obľúbená celoročná okrasná rastlina, ale aj významný komerčný kvet, ktorý je prispôsobivý nielen rôznym pôdnym typom, ale aj klimatickým podmienkam. Veľmi dôležitá je tendencia astry akumulovať mikroživiny a ťažké kovy ako napr. Na, Mn, Pb, Cd a Ni⁶.

Experiment uskutočnený na políčku Geča

Experiment prebiehal od polovice mája do začiatku septembra 2008, čo predstavuje 120 dní. Vonkajšiu časť experimentu predstavovalo políčko v obci Geča vysiate zmiešanou kultúrou rastlín *Linum usitatissimum* a *Callistephus chinensis*. Políčko malo rozmery 1,5 m x 1,5 m.

Odber vzoriek pôd

V apríli 2008 sa uskutočnil odber pôdnej vzorky z políčka v obci Geča podľa vyhlášky Ministerstva pôdohospodárstva SR číslo 338/2005 Z. z., ktorou sa ustanovujú podrobnosti o postupe pre odber pôdnych vzoriek, spôsobe a rozsahu vykonávania agrochemického skúšania pôd, zisťovania pôdnych vlastností lesných pozemkov a o vedení evidencie hnojenia pôdy a stavu výživy rastlín na poľnohospodárskej pôde a na lesných pozemkoch⁷. Odber vzoriek bol vykonaný v predpísanom termíne stanovenou metodikou 30 vpichmi sondážnou tyčou do maximálnej hĺbky 30 cm. Po odobratí pôdnej vzorky nasledovala úprava políčka k výsevu semien rastlín.

Stanovenie obsahu ťažkých kovov

Obsah ťažkých kovov Cu, Cd, Cr a Zn v pôde na políčku v Geči bol pre všetky pôdne vzorky stanovený spektrograficky pomocou optického emisného spektrografu PGS-2 vo vstupnej vzorke pôdy odobratej pred výsevom, v pôdnej vzorke odobratej po 30 dňoch od výsevu semien rastlín a vo vzorke pôdy odobratej po ukončení experimentu.

Laboratórny experiment

Laboratórnu časť experimentu tvorila zmiešaná kultúra rastlín *Linum usitatissimum* a *Callistephus chinensis* vysiata do troch pôd s rôznou koncentráciou ťažkých kovov. Semená rastlín klíčili a rástli v umelohmotných kvetináčoch naplnených organickým substrátom (Florcom, záhradný substrát), ktorý bol sušený pri 80 °C po dobu 24 hodín. Hmotnosť substrátu v každom kvetináči predstavovala 1130g. Prvú skupinu tvorilo päť rastlín v nekontaminovanej pôde (kontroly) a desať rastlín v kontaminovaných pôdach s koncentráciou kovov Cu, Cd a Zn ako je uvedené v tabuľke 1. Med', kadmium a zinok vo forme vodných roztokov CuSO_4 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ a $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ boli pridané do každého kvetináča na začiatku experimentu. Rastliny boli zalievané dvakrát v týždni približne 200 ml vody, tak aby jej objem nepretiekol z kvetináčov.

Tabuľka 1: Koncentrácia kovov v laboratórnej pôde

Pôda	Koncentrácia kovu v pôde [mg.kg ⁻¹]		
	Cu	Cd	Zn
Kontrola (nekontaminovaná)	-	-	-
Nízka koncentrácia kovov	144,3	0,9	220
Vysoká koncentrácia kovov	721,5	4,3	1100

Pre lepšiu orientáciu a prehľadnosť boli v tabuľke 2 jednotlivé pôdy označené písmenami A, B, C a D.

Tabuľka 2: Označenie pôdy

Pôda		Označenie pôdy
Laboratórny experiment	Kontrola (nekontaminovaná)	A
	Nízka koncentrácia kovov	B
	Vysoká koncentrácia kovov	C
Políčko Geča		D

Klíčenie

Klíčivosť určuje počet klíčiach semien schopných ďalšieho vývoja a je vyjadrená v %. Po výseve semien rastlín *Linum usitatissimum* a *Callistephus chinensis* na políčku v Geči sa sledovala klíčivosť semien rastlín. Laboratórna klíčivosť semien *Linum usitatissimum* a *Callistephus chinensis* bola stanovená štandardnou metódou ako priemerná hodnota zo 4 x 100 semien. Za klíčivé sa považovalo semeno s dĺžkou koreňa aspoň 5 mm. Klíčivosť semien sa sledovala v Petriho miskách na filtračnom papieri s vyznačenou sieťou 10x10 štvorcov umiestnenom na vrstve vaty pri laboratórnej teplote. Filtračné papiere boli navlhčené destilovanou vodou a následne pripravenými roztokmi s koncentraciami uvedenými v tabuľke 1. V prikrytých Petriho miskách, kde bol obsah udržiavaný vo vlhkom stave, sa pozorovala klíčivosť.

Produkcia biomasy

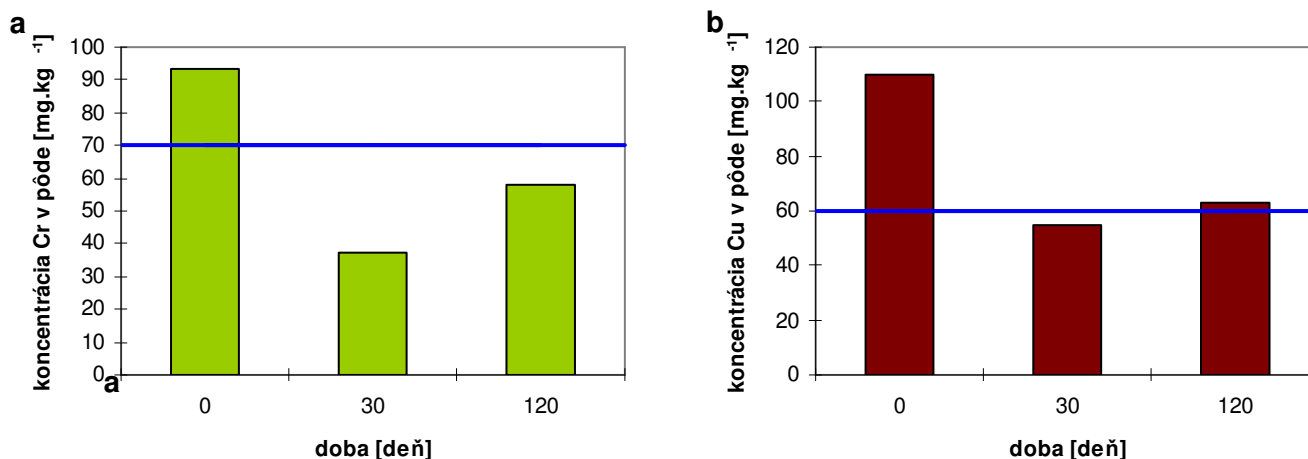
Začiatkom septembra 2008 boli rastliny *Linum usitatissimum* a *Callistephus chinensis* pozbierané z políčka v Geči aj z kvetináčov v laboratóriu. Jednotlivé rastliny boli oddelené na nadzemnú časť a korene, dôkladne premyté obyčajnou a destilovanou vodou, následne sušené pri 80 °C do konštantnej hmotnosti a stanovené ich hmotnosti.

Výsledky a diskusia

Koncentrácia ťažkých kovov v pôde

Pôsobením rastlín *Linum usitatissimum* a *Callistephus chinensis* došlo k zníženiu koncentrácie Cu a Cr v pôde na políčku v Geči (D) už po 30 dňoch od výsevu pod limitnú hodnotu udávanú zákonom č. 220/2004 Z. z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy² (Obr. 1 a, b). Po 120 dňoch síce

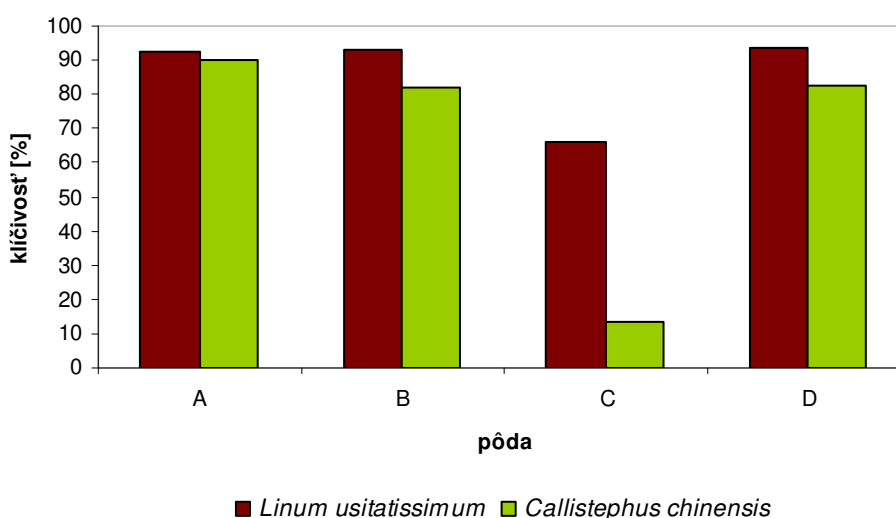
koncentrácia Cu v pôde vystúpila tesne nad tento limit (Obr. 1 b), ale to bolo spôsobené opadávaním spodných listov rastlín, v ktorých boli kovy uložené. Jedná sa o prirodzenú reakciu rastlín, ktoré sa týmto spôsobom zbavujú škodlivín. Opätovnému prieniku kovov do pôdy sa dá zabrániť skorším zberom rastlín. Neznížila sa koncentrácia zinku, čo je však pozitívne, pretože zinok, okrem iných dôležitých funkcií v organizme, pôsobí ako ochranný kov pred účinkom iných ťažkých kovov. U kadmia je nevyhnutné ešte ukončiť merania, až potom bude možné jednoznačne povedať, či naozaj došlo k poklesu jeho koncentrácie v kontaminovanej pôde.



Obrázok 1 a, b: **Koncentrácia chrómu a medi v pôde na poličku v Geči (D)**

Klíčenie

Klíčenie je základný postup, ktorým sa určujú toxické účinky ťažkých kovov na rastliny⁸. Prítomnosť ťažkých kovov negatívne ovplyvňuje klíčenie. Priebeh klíčenia a následne rast semien je citlivejší na stres vyvolaný ťažkými kovmi z dôvodu, že niektoré obranné mechanizmy v klíčiach semenách ešte nie sú vyvinuté⁹. Semená ľanu a astry začali klíčiť 5. deň od výsevu vo všetkých pôdach. Klíčivosť semien ľanu a astry bola najvyššia v nekontaminovanej pôde (A). Klíčivosť semien ľanu v pôdach A, B, D sa pohybovala na úrovni 90%, pričom v pôde s vysokou koncentráciou kovov (C) klíčivosť klesla o 33,5% (Obr. 2).

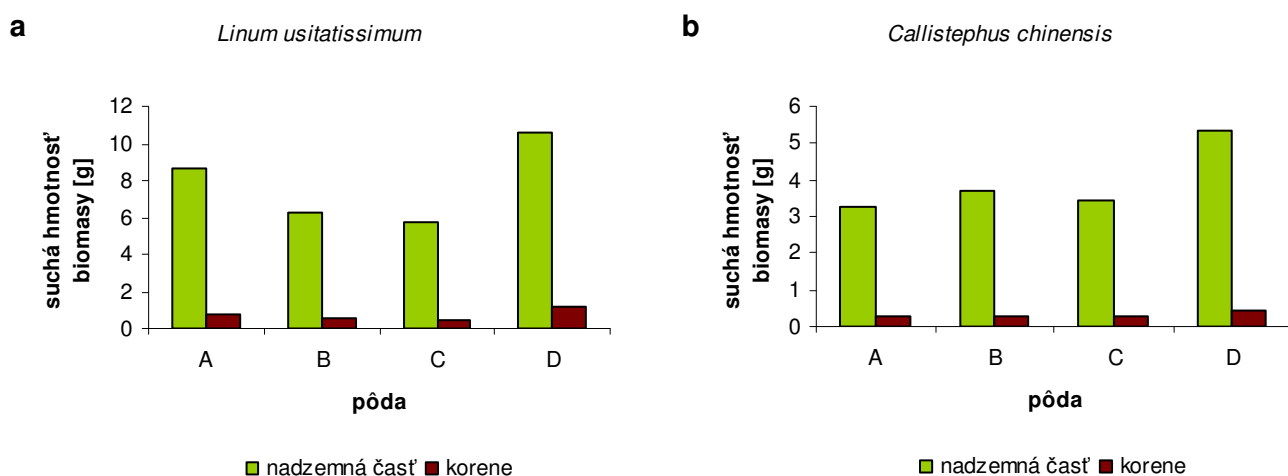


Obrázok 2: **Klíčivosť *Linum usitatissimum* a *Callistephus chinensis* v jednotlivých pôdach**

So zvyšujúcou sa koncentráciou ťažkých kovov v pôde klíčivosť semien astry výrazne klesla o 86,5% v pôde s najvyššou koncentráciou kovov (C). To znamená, že až vysoké koncentrácie kovov v pôde majú nepriaznivý vplyv na klíčivosť semien ľanu a astry. Z výsledkov vyplýva, že semená *Callistephus chinensis* sú pri klíčení citlivejšie na obsah ťažkých kovov v pôde ako semená *Linum usitatissimum* (Obr. 2).

Produkcia biomasy

Jednou z dôležitých vlastností ideálnej rastliny pre fytoremediáciu je rýchly rast a produkcia dostatočne veľkého množstva ľahko pozbierateľnej nadzemnej časti rastliny. Ťažké kovy majú zvyčajne vplyv na redukciu rastu rastliny. Redukcia rastu môže byť vyjadrená ako znížená rýchlosť rastu alebo znížená produkcia biomasy, čo môže byť spôsobené špecifickou toxicitou kovu na rastlinu, antagonizmom s ďalšími živinami v rastline alebo inhibíciou koreňovej penetrácie v pôde¹⁰. Najviac biomasy vyprodukovali rastliny ľanu a astry rastúce na poličku v Geči (D). Za zníženú produkciu biomasy v nekontaminovanej pôde (A) sú zodpovedné nepriaznivé svetelné podmienky v laboratóriu. V pôdach s nízkou a vysokou koncentráciou kovov (B a C) je znížená produkcia biomasy spôsobená kombináciou nepriaznivých svetelných podmienok a koncentráciou ťažkých kovov v pôde (Obr. 3 a, b).



Obrázok 3 a, b: Suchá hmotnosť biomasy v nadzemnej časti a v koreňoch rastlín

Záver

Pri výbere rastliny vhodnej na fytoremediáciu pôd znečistených ťažkými kovmi je hlavným predpokladom rastliny jej schopnosť kumulovať ťažké kovy bez závažnejšieho poškodenia metabolizmu. Vybrané rastliny ľan a astra preukázali, že sú schopné klíčiť a rásť v kontaminovaných pôdach, aj keď pri veľmi vysokých koncentráciách ťažkých kovov v pôde došlo k výraznému zníženiu klíčivosti, hlavne u astry. Sú tiež schopné produkovať dostatočné množstvo biomasy, ktorá sa môže energeticky zhodnotiť.

Vysadenie zmiešanej kultúry astier a ľanu, s prevahou ľanu, prispelo už počas jednej sezóny k výraznému zníženiu koncentrácie sledovaných kovov - medi a chrómu a pravdepodobne aj kadmia aj napriek tomu, že podľa nameraných výsledkov nepatria až k takým výrazným akumulátorom ťažkých kovov. Koncentrácia zinku sa neznížila.

Na základe spomínaných výsledkov by sme odporučili pre sanáciu pôdy na území v blízkosti spaľovne, prípadne inom území s podobným znečistením a typom pôdy, použitie ľanu, prípadne zmiešanej kultúry astier a ľanu. Na začiatku je nevyhnutné urobiť analýzu kovov v pôde. Pokiaľ sa stanovená koncentrácia pohybuje okolo dvojnásobku povolených limitov v pôde, je možné predpokladať, že už po jednej vegetačnej sezóne dôjde k výraznému zníženiu koncentrácií znečisťujúcich kovov v pôdach.

Výsledky nášho experimentu indikujú, že fytoremediácia je perspektívna metóda aplikovaná na čistenie pôd s plytkou kontamináciou a je vhodná na čistenie miest s veľkou rozlohou a nízkou koncentráciou kovov.

Pod'akovanie

Táto práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou MŠ SR a SAV (grant 1/0134/09).

Literatúra

1. Dietzová, Z., Labancová, J.: *Vplyv emisií spaľovne TKO (KOSIT a.s. Košice) na kvalitu ovzdušia, pôdy, vody a zdravie obyvateľov okolitých obcí*. Regionálny úrad verejného zdravotníctva so sídlom v Košiciach 2008. <http://www.ruvzke.sk/aktuality/hzp-spal.pdf>, stiahnuté 16.októbra 2008.
2. Zákon č. 220/2004 Z. z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy, (Príloha č. 2). Zbierka zákonov 2004, čiastka 96, str. 2290.
3. [Ouyang, Y.](#): Journal of Hydrology 266, 66 (2002).
4. Kaduková, J., Štofko, M.: *Environmentálne biotechnológie pre hutníkov*, Equilibria, Košice 2006.
5. Angelová V., Ivanová R., Delibatová V., Ivanov K.: Industrial Crops and Products 19, 197 (2004).
6. Grigatti, M., Ciavatta, C., Giorgioni, M. E.: Acta Hort. (ISHS) 779, 607 (2008).
7. Vyhláška Ministerstva pôdohospodárstva SR 338/2005 Z.z., ktorou sa ustanovujú podrobnosti o postupe pre odber pôdných vzoriek, spôsobe a rozsahu vykonávania agrochemického skúšania pôd, zisťovania pôdných vlastností lesných pozemkov a o vedení evidencie hnojenia pôdy a stavu výživy rastlín na poľnohospodárskej pôde a na lesných pozemkoch, (§ 2, odst. 1a, 2a; § 3, odst. 3). Zbierka zákonov 2005, čiastka 142, str. 3438.
8. Di Salvatore, M., Carafa, A. M., Carratù, G.: Chemosphere, 73, 1461 (2008).
9. Liu, X., Zhang, S., Shan, X., Zhu, Y.G.: Chemosphere 61, 293 (2005).
10. Begonia, G.B., Davis, C.D., Begonia, M.F.T., Gray, C. N.: Bull. Environ. Contam. Toxicol., 61, 38 (1998).

The cleaning up of the heavy metal polluted soil with the use of plants

Jana Kavuličová^a, Jana Kaduková^b, Juraj Podracký^b, Dana Ivánová^a, Hedviga Horváthová^b, Karol Flórián^a, Zuzana Dietzová^c

^aKatedra chémie, ^bKatedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Letná 9, 042 00 Košice

e-mail: jana.kavulichova@tuke.sk

^cRegionálny ústav verejného zdravotníctva, Ipeľská 1, 040 11 Košice

Summary

The soil pollution is very serious problem today, which concerns all developed and industrialised countries, including Slovakia. Given the fact that technologies currently used for soil cleaning up are insufficient, it is necessary to seek new technologies, which would not only have limited impact on environment, but would be economically viable as well. The phytoremediation, which is based on the ability of the plants to accumulate heavy metals, is one of the promising technologies. In the presented research this technology was applied to clean up the soil polluted by Cu, Zn, Cd in the selected location of Geča and in the laboratory conditions with help of flax (*Linum ussitatissimum*) and aster (*Calistephus chinensis*). When were used these plants, already after 30 days from the sowing we were able to clean up the polluted soil from Cu and Cr below the limit given in the Low NR SR No 220/2004 Statutes at Large: About preservation and using of agricultural land. Besides studying the possibilities of soil cleaning up, the objective of the research was to study toxic effects of metal on the metabolisms of plants used. The studied parameters (seed germination and dry biomass production) served to assess the tolerance of plants against stress caused by heavy metals. The toxic effects of these metals were significantly manifested already during the seed germination of plants. In the strongly polluted soil seed germination was substantially reduced, in particular when was used aster. The flax and aster tolerance to metal stress was reflected in the slight change in dry biomass production.

Keywords: phytoremediation, heavy metals, *Linum ussitatissimum*, *Calistephus chinensis*

Cleaning of industrial magnesium sulfate solutions in aspect of their application in some processes

Andrzej Jarosiński^a, Sylwester Żelazny^a, Piotr Radomski^a

^aFaculty of Engineering and Chemical Technology, Cracow University of Technology, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków, Poland
e-mail: ajar@chemia.pk.edu.pl

Abstract

The goal of the research was to eliminate impurities contained in industrial magnesium sulfate solutions in aspect of their application for example to winning of flame retardant additives into polymers.

In the work two basic methods of solution cleaning were used: classical chemical way – this is precipitation of insoluble compounds containing impurities and physicochemical method-ion-exchanging. To precipitation of deposits the following agent was used: magnesium, sodium and calcium hydroxides. Especially by two stages cleaning of solution obtained results was interested from the point of its further application. The mass balance of cleaning process was represented.

Key words: magnesium sulfate, cleaning process, waste.

Introduction

Raw materials to winning of magnesium and its compounds are rock-forming minerals and soluble compounds such as chlorides and sulfates, which occur in waters of sea and oceans or salt lakes. Moreover in the industrial practice is used waste containing magnesium for example chromium mud [1]. The base of modern magnesium industry there are carbonate ores containing magnesite and dolomite as well as raw materials in which occurs magnesium chloride, for example carnallite.

These all materials are used to production of refractories, fertilizers. binders or application in polymer compositions as flame retardants.

Especially the chemical industry requires raw materials containing limited content of impurities. Increase of impurities enforces application of solution purifying what is time-consuming. For example, content of impurities in solutions of magnesium sulfate is limited. However presence of some impurities such copper as zinc in solutions can be [favorable](#) in case their processing of fertilizers. These impurities fill role of microelements.

Upon the whole the impurities from solutions of magnesium sulfate are removed by means of their precipitation. Forming compounds are characterized by weak solubility. From these solutions iron is removed as trivalent iron hydroxide, particularly as hematite, goethite many or jarosite [2]. Often precipitation of impurities from magnesium salts solutions is complicated and difficult.

According to [3] jarosite method possesses advantages as high efficiency of iron removal, regulation of sulfates amount in solution, ease of filtration of formed deposit and the like. The process of the jarosite formation describes following equation:

In dependence of used salt Me(I) adequate form of jarosite is obtained.

In practice to undesirable metals removal from solution ion exchanger method are used. These methods have some limitation on account of requirement of dilute solution application.

Generally precipitation methods are used to purifying of industrial solutions turn in hydrometallurgical processes more and more believers gains jarosite method. Choice of precipitation conditions is connected with kind of solution, concentration, ionic valence and the like.

The aim of this work was to determine conditions of Fe(III) ions precipitation and efficiency of industrial solution of magnesium sulfate purifying by means of iron hydroxide precipitation.

Experimental

The objective of research was the industrial solution of magnesium sulfate obtained from secondary materials. In the Table 1. properties of this solution are presented. The presence of magnesium phase in initial materials is shown in Fig.1. X-ray diffraction data showed that the sample is composed of two phases: $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Table. 1. The composition and properties of industrial magnesium sulfate

Density [g/cm^3]	Wetness [%]	Composition	
		MgSO_4 [g/dm^3]	Fe [mg/dm^3]
2.222 ± 0.193	18.236 ± 0.052	276.54 ± 0.08	13.18 ± 0.10

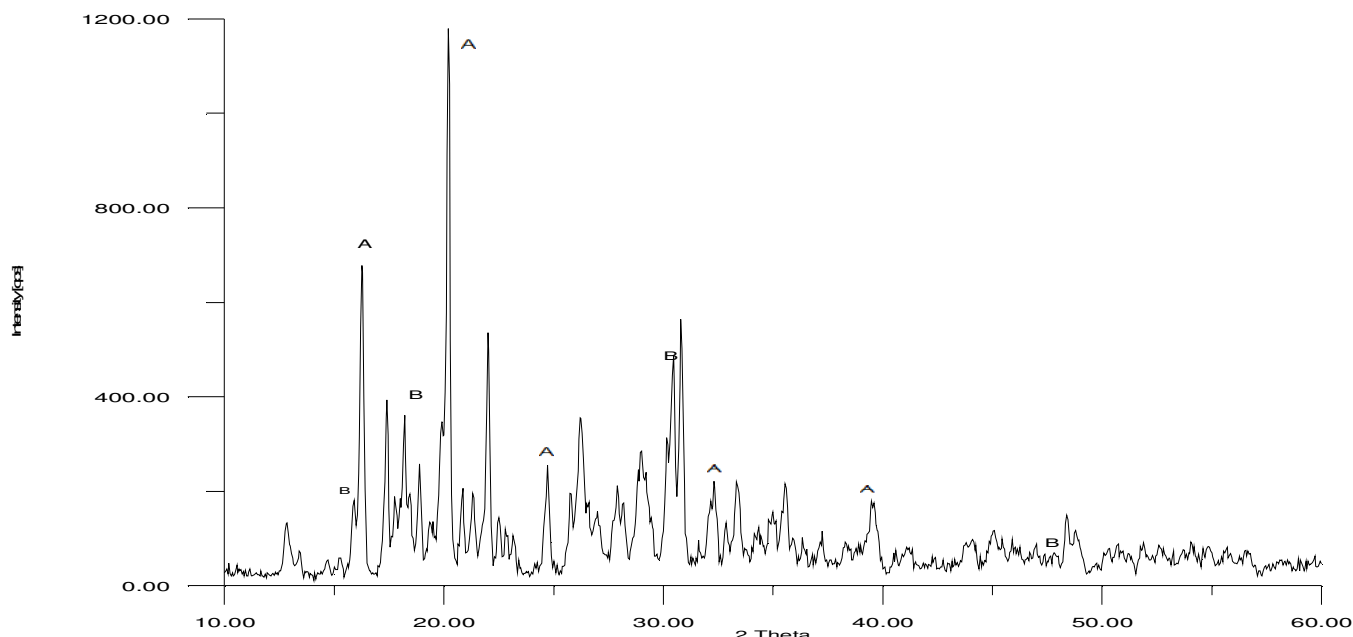


Fig. 1. Diffraction pattern of industrial magnesium sulfate: A - $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; B - $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Magnesium sulfate was dissolved in distilled water in round bottom flask placed in a thermostat. Ferrous ions were oxidized by means of 33% solution of hydrogen peroxide.

Removal of trivalent iron ions from solution by means of precipitation method was carried out. The tests were carried out in glass reactor of 110 cm^3 capacity in which solution of required concentration was present. Sodium hydroxide solution was used as a neutralization agent.

Purifying of tested solution was conducted at room temperature. Neutralization agent was introduced until the requested pH was achieved. The tests were carried out for various levels of pH ranging from 7 to 9.5. After having attained the last value of pH the pulp was then filtered. From such solution magnesium sulfate in the solid phase was obtained. The chemical composition of tested solutions was determined by spectrophotometer using colorimeter type SPEKOL 11 Carl Zeiss Jena.

First the hydroxylamine solution was used for iron reduction from Fe(III) to Fe(II). Then this solution was analyzed in order to determine the concentration of iron in ferrous form [4].

Results

The initial and final pH of solution needed for removal of trivalent iron from solution was calculated from approximate formulas. The initial calculated pH reached the value 2.8 whereas the final pH was estimated at 7.16.

The obtained results were recapitulated in Table 2.

Table 2. Results of cleaning process

pH of solution	Concentration of MgSO ₄ or Fe				Degree of iron elimination from solution [%]
	Solution		Precypitate		
	MgSO ₄ [g]	Fe [mg]	MgSO ₄ [g]	Fe[mg]	
After cleaning	276.954	13.18	-	-	0.000
7.00	276.954	13.18	-	-	0.000
7.50	276.954	13.18	-	-	0.000
8.00	272.739	6.60	4.117	6.57	49.85
8.50	269.463	1.63	7.489	11.52	87.74
9.00	267.487	0.31	14.419	12.86	97.57
9.50	259.786	<0.01	17.008	12.98	98.84

In this Table the degree of iron elimination from solution was also given. This degree was calculated from formula:

$$\alpha = \frac{V_p \cdot c_p - V_k \cdot c_k}{V_p \cdot c_p} \cdot 100$$

Where:

α - degree of iron elimination [%],
 V_p - volume of initial solution [dm³],
 c_p - iron concentration in initial solution [g/dm³],
 V_k - final volume of solution [dm³],
 c_k - iron concentration in final solution [g/dm³].

The data indicates that iron precipitation took place at pH of 8 which was considerably higher than the calculated value. The degree of iron elimination depends on solution pH - with increase of pH of tested solution the above degree reached higher value. For pH 9.5 it reached maximum value – practically 100%, however during removal of iron losses of magnesium sulfate were observed. The change of concentration of iron as well as magnesium was presented in Figure 2 and 3. In the range of pH from 7.5 to 9.0 the decrease of iron ions in tested solution was observed.

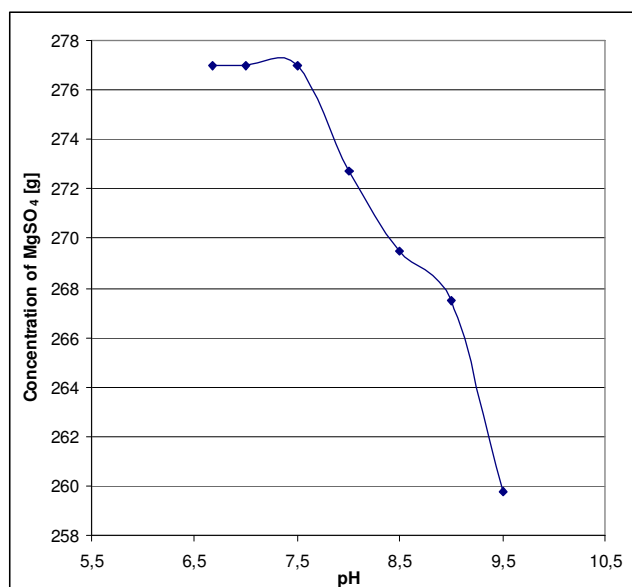


Fig. 2. The change of concentration of magnesium sulfate

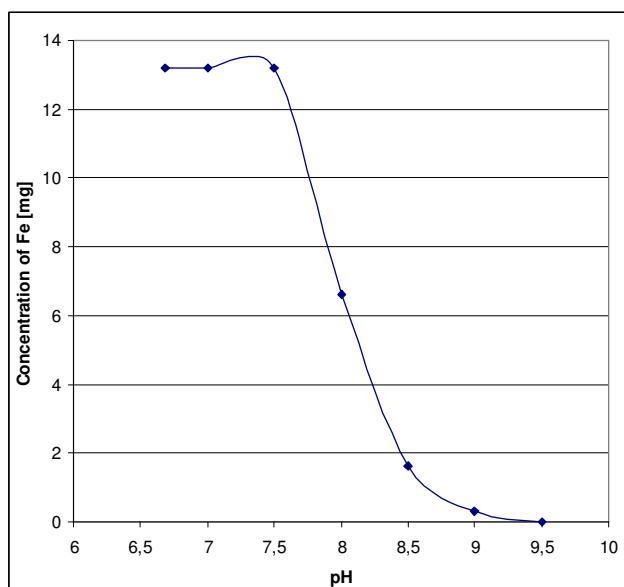


Fig. 3. The change of concentration of iron

It should be stressed (underlined) that the obtained magnesium solution is very pure and can be used in pharmaceutical industry or as base to obtain magnesium hydroxide – flame retardant.

Remarks

The presented method of purifying magnesium solution from trivalent iron ions was effective. The obtained results indicate that iron removal from magnesium sulfate by its neutralization occurs in higher pH range than in the case of other water solutions of sulfate [4]. For example for zinc sulfate solution removal of trivalent iron with the same concentration the process runs in the pH range from 4 to 7.2. High cleanness of obtained magnesium sulfate enables the application in various industry branches.

References

1. Jarosiński A., Nowak A. K.: Doskonalenie technologii przerobu przemysłowych odpadów magnezowych na przykładzie błota pochromowego, 4th International Scientific Conference, Theoretical and practical problems of management of metallurgical wastes, 27-29 may 2004, Kraków
2. Łętowski F. Podstawy hydrometalurgii, WNT Warszawa 1975
3. Dutrizac J.E., The behaviour of impurities during jarosite precipitation, 1984 Ed. Bautista R.G. "Hydrometallurgical process fundamentals" Part I, Plenum Press, New York and London, s.125-169
4. Marczenko Z.: Spektrofotometryczne oznaczanie pierwiastków, WNT Warszawa 1979
5. Jarosiński A.: Badanie nad usuwaniem magnezu z koncentratów cynku i utylizacja produktów ubocznych, Kraków 2009

Čistenie priemyselných roztokov s obsahom síranov horčíka vzhľadom k ich využiteľnosti v niektorých procesoch

Andrzej Jarosiński^a, Sylwester Żelazny^a, Piotr Radomski^a

^aFaculty of Engineering and Chemical Technology, Cracow University of Technology, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków, Poland

e-mail: ajar@chemia.pk.edu.pl

Hodnotenie prašného spadu v oblasti Košíc

Erika Fedorová^a, Jarmila Remiášová^a, Jozef Hančulák^a, Oľga Šestinová^a, Tomislav Špaldon^a

^aÚstav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice

e-mail: fedorova@saske.sk, remiasova@saske.sk

Súhrn

V oblasti Košíc bola spadová prašnosť s určitými prestávkami sledovaná a analyzovaná od roku 1980. Článok sa venuje problematike atmosférickej depozície v okolí Košíc a následne sledovaniu a monitoringu ťažkých kovov. Oblasť Košíc predstavuje typické mestské prostredie s významným podielom emisií z dopravy a stavebnej činnosti. Medzi najväčšie zdroje TZL (tuhé znečisťujúce látky) patrí práve U.S.Steel Košice. V oblasti prevládajú vetry severných a južných smerov¹.

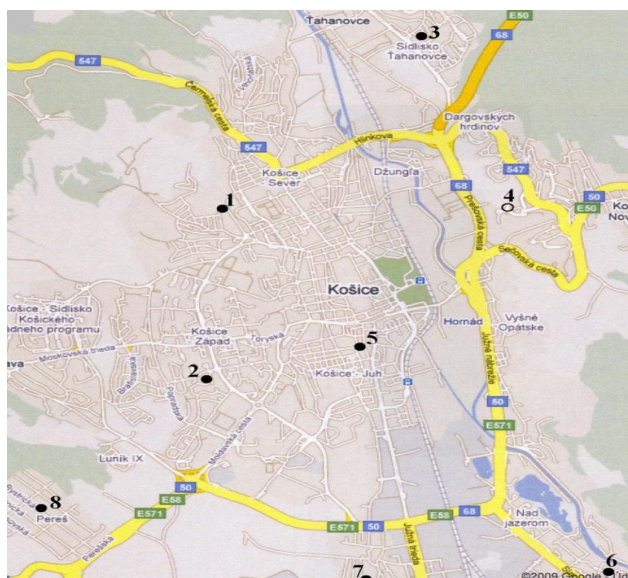
Kľúčové slová: prašný spad, tuhé znečisťujúce látky, atmosférická depozícia

Úvod

Znečisťujúce látky, ktoré sa nachádzajú v ovzduší sa po určitom čase dostávajú atmosférickou depozíciou do ostatných zložiek životného prostredia. Podľa svojho charakteru môžu ovplyvňovať určitý okruh prírodnej aj kultúrnej sféry, ktorú využíva človek ku svojej existencii. Kvalitatívne aj kvantitatívne zloženie atmosférickej depozície je ovplyvnené zvlášť v oblastiach s prítomnosťou veľkých zdrojov.

Materiál a metódy

Na odbery vzoriek prašného spadu boli použité plastové nádoby tvaru valca, s priemerom 12,5 cm, výškou 16 cm, umiestnené po štyroch na stojanoch vybavených držiakmi nádob, s celkovou sedimentačnou plochou 490 cm². Stojany boli umiestnené na strechách budov vo výške okolitej zástavby, na sídliskách s panelovými domami a to na strechách výtahových šacht. Vzorky prašného spadu z okolia Košíc sme odoberali mesačne z ôsmich odberových miest. Ich lokalizácia je znázornená na obrázku č.1. Nádoby boli naplnené deionizovanou vodou do výšky 2 cm z dôvodu možnej resuspenzie častíc. Tuhá fáza bola po odbere vzoriek, po vymytí nádob v laboratóriu za pomoci ultrazvuku, oddelená podtlakovou filtráciou s použitím membránových filtrov Synpor, s priemerom pórov 0,85 μm. V prípade suchých vzoriek bola na vymytie nádob použitá deionizovaná voda. Tuhá fáza zachytená filtráciou bola z jednotlivých stanovišť za sledované obdobie kumulovaná do jednej vzorky a mineralizovaná v mikrovlnom rozkladnom zariadení MWS-3. Takto pripravená vzorka bola analyzovaná na obsah jednotlivých sledovaných prvkov metódou AAS, na zariadení SpectrAA 240FS/240Z VARIAN, s použitím GTA pre príslušné prvky. Taktiež bol stanovený aj obsah sledovaných prvkov v rozpustnej fáze a odparok po filtrácii vzoriek. Z týchto chemických analýz a gravimetrie bola vypočítaná priemerná depozícia sledovaných ťažkých kovov, vyjadrená v jednotkách μg.m⁻².deň⁻¹ pre každé odberné miesto.



Obrázok 1: **Lokalizácia miest odberu vzoriek**

(1-Sever, Watsonova; 2-Západ, Humenská;
3-Tahanovce, Americká; 4-Dargovských hrdinov, Lidické
námestie; 5-Staré mesto, Palárikova; 6-Nad Jazerom,
Čingovská; 7-SPŠ Barca; 8-MŠ Pereš)



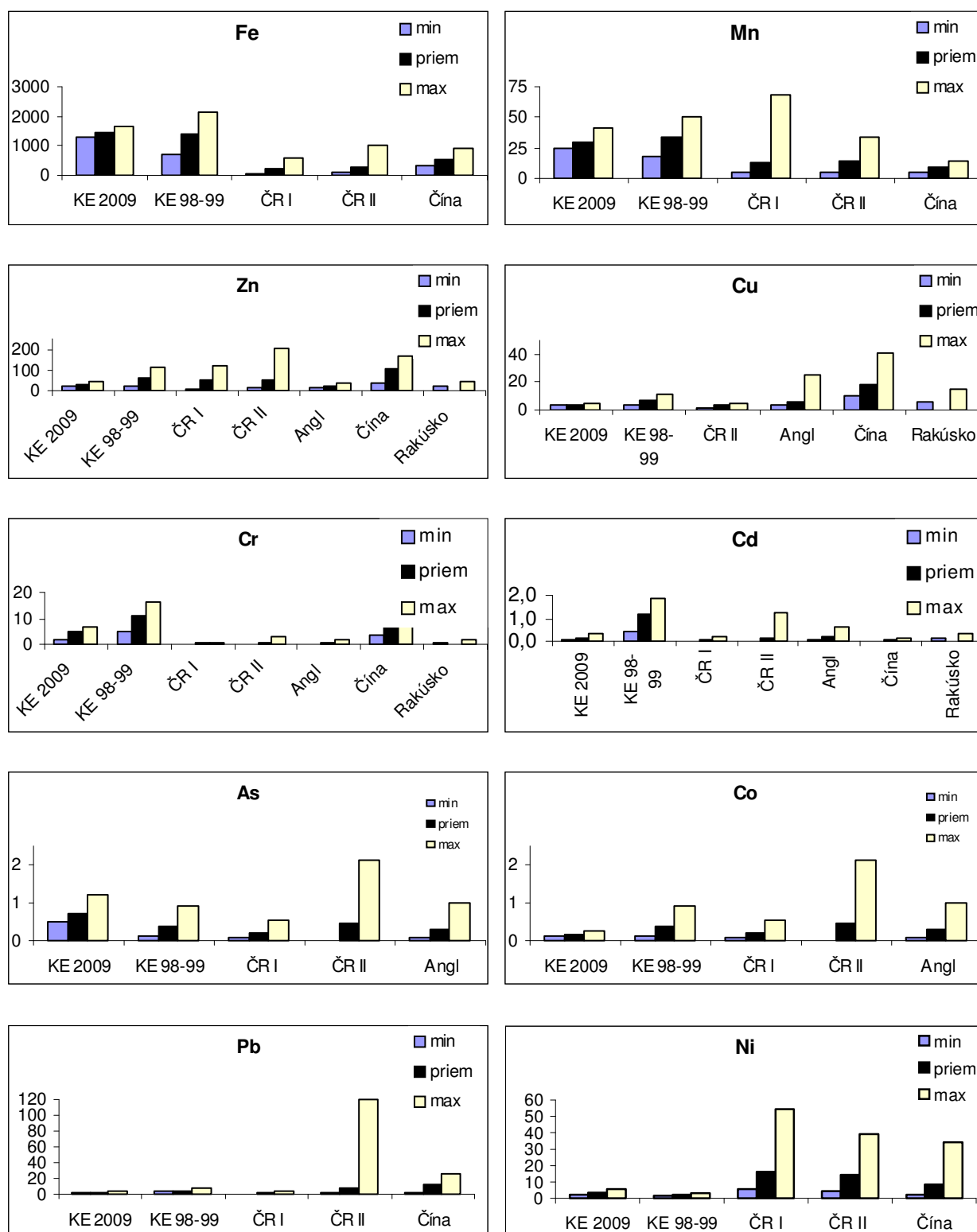
Obrázok 2: **Pohľad na Watsonovu ulicu
zo strechy SAV** (odberné miesto 1 –
Sever, Watsonova)

Tabuľka 1: **Priemerná denná depozícia ťažkých kovov na jednotlivých stanovištiach z meraní za rok 2009 ako aj priemerné výsledky monitoringu v Košiciach v rokoch 1998-1999.**

Stanovište		Celk. dep.	Fe	Mn	Zn	Pb	Cu	Cr	Cd	As	Co	Ni
		[$\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{deň}^{-1}$]										
1	Watsonova	92383,00	4392,00	82,85	87,22	3,77	10,19	13,21	0,37	1,71	0,61	11,90
2	Terasa	72368,00	4106,16	77,66	62,92	3,09	10,15	11,06	0,77	3,26	0,66	15,35
3	Tahanovce	88085,00	3619,95	72,36	60,43	3,01	9,61	9,27	0,23	1,68	0,41	5,92
5	Palárikova	162581,00	4718,86	112,08	131,02	10,52	13,85	15,08	0,98	1,99	0,58	9,67
6	Jazero	68496,00	2937,33	58,34	53,43	2,97	8,38	5,62	0,26	1,63	0,35	8,60
7	Barca	93836,00	4513,62	91,71	78,46	5,86	8,55	17,10	0,21	1,37	0,42	7,32
8	Pereš	65709,00	3511,41	67,25	63,42	6,75	7,95	18,19	0,23	1,86	0,24	6,91
Priemer		91922,57	3971,33	80,32	76,70	5,14	9,81	12,79	0,44	1,93	0,47	9,38
Košice 1998-1999	Min.	59 556	1839	50,1	53,7	8,56	10,22	12,77	1,04	0,34	1,80	4,08
	Priem.	107467	3879	92,4	159,5	13,16	19,03	30,52	3,20	1,01	2,61	5,91
	Max.	173 556	5849	140,0	302,8	20,78	32,11	45,37	5,18	2,54	4,31	8,86

Výsledky a diskusia

V tabuľke 1 je zobrazená priemerná denná depozícia sledovaných ťažkých kovov na jednotlivých stanovištiach z meraní v Košiciach za rok 2009 a priemerné výsledky z monitoringu takisto v Košiciach, ale v rokoch 1998 – 1999. Pre porovnanie sme v tabuľke uviedli aj minimálne, priemerné a maximálne hodnoty z 5 stanovišť a to z monitoringu v rokoch 1998 a 1999 a za rok 2009. Ak porovnávame hodnoty depozície v Košiciach s predchádzajúcim obdobím, podiel TZL oproti rokom 1998 a 1999 podstatne klesol. Z priemerných hodnôt depozície kovov zo sledovaných období bol zistený pokles depozície skoro u všetkých kovov až na mierny vzostup depozície Fe v roku 2009. Najviac oproti rokom 1998 – 1999 poklesli hodnoty depozície v prípade zinku, kadmia, kobaltu a olova. Na Slovensku nie sú stanovené limitné hodnoty pre depozíciu ťažkých kovov z atmosférickej depozície, resp. prášneho spadu. Pri hodnotení úrovne imisnej záťaže je preto možné vychádzať len z relatívneho porovnania depozície sledovaných ťažkých kovov z rôznych oblastí.



Obrázok 3: Porovnanie atmosférickej depozície vybraných ťažkých kovov

Na obrázku č. 3 sú graficky porovnané hodnoty atmosférickej depozície z Košíc za celý rok 2009 s výsledkami depozície za rok 1998 a 1999¹ ako aj s meraniami z Českej republiky na subsystémoch základných (ČR I) a kontaminovaných plôch (ČR II), z roku 2005², z Rakúska v rokoch 1999 – 2001³, z Anglicka s Walesom z rokov 1995 – 1998 a urbánnej a suburbánnej krajiny z delty Perlovej rieky v Číne, z rokov 2001 – 2002⁴. Merania a monitoring jednotlivých stanovišť v Košiciach za rok 2009 bol z hľadiska depozície porovnateľný s ostatnými lokalitami v ČR a Číne. Z grafického porovnania depozície všetkých sledovaných ťažkých kovov v Košiciach je zrejmé, že hodnota depozície železa a mangánu je

na približne rovnakej úrovni, naopak v Českej republike a Číne sú tieto hodnoty omnoho nižšie ako v Košiciach ale to sa týka len železa, u mangánu bolo maximum namerané práve v Českej republike (I) a najnižšie hodnoty boli namerané v Číne. Čo sa týka zinku, hodnoty tohto prvku boli vo všetkých krajinách porovnateľné s Košicami. Hodnoty olova sú oproti Košiciam podstatne vyššie v ČR (II). Zinok a meď môžeme pozorovať takisto približne rovnako vo všetkých monitorovaných oblastiach všetkých sledovaných krajín.

Záver

Z uvedených výsledkov monitorovania v sledovaných oblastiach bol na niektorých stanovištiach zaznamenaný výrazný pokles hodnôt. Naopak najväčšie hodnoty atmosférickej depozície boli namerané v Košiciach, a to hlavne na stanovišti Palárikova – v centre mesta, kde sme zaznamenali najväčší podiel u ťažkých kovov, a to železa a mangánu, pričom tieto hodnoty boli zvýšené aj na iných odberných miestach a sú porovnateľné aj s údajmi z Českej republiky a Číny. Hodnoty depozície ostatných ťažkých kovov boli takisto porovnateľné s hodnotami nameranými na iných lokalitách a ani u jedného prvku nedošlo k výraznému vzostupu či poklesu. Na zvýšenú depozíciu niektorých ťažkých kovov má v okolí Košíc vplyv aj U.S.Steel.

Pod'akovanie

Článok vznikol vďaka podpore v rámci Operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: Centrum excelentnosti pre integrovaný výskum geosféry Zeme (ITMS: 26220120064), ktorý je spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja ako aj s pomocou finančného príspevku Vedeckej grantovej agentúry MŠ SR (VEGA) pri riešení projektu č. 2/0131/08.

Literatúra

1. Hančulák J., Bobro M., Brehuv J., Slančo P.: Depozícia ťažkých kovov z prašného spadu vo vybraných územiach Východného Slovenska, *Acta Montanistica Slovaca* 2005, 246
2. Prášková L., Kubík L., Malý S.: Kontrola a monitoring cizorodých látok v zemiedelské pôde a vstupech do pôdy, Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský v Brně 2006, 13
3. Nicholson Fa., Böhm Ke., Roth K., Sager M.: 7th Int. Conf. On the Biogeochem. Of Trace elements; Uppsala 03: Atmospheric deposition of trace metals on to arable land in Austria 2003, 90
4. Wong Csc. Xd., Zhang G. Qi. Sh., Peng Xz.: Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta China, *Atmospheric Environment* 2003, 767

Evaluation of dust fallout in the area of Košice

Erika Fedorová^a, Jarmila Remiášová^a, Jozef Hančulák^a, Oľga Šestinová^a, Tomislav Špaldon^a

^a Institute of Geotechnics of SAS, Watsonova 45, 043 53 Košice, Slovak Republic

Summary

The dust deposition were measured and analyzed with some pauses from 1980 year in the area of Košice. The article devoted atmospheric deposition problems and monitoring of heavy metals in the area of Košice. Košice region have a typical urban environment with important emission part mainly from traffic. U.S. Steel Košice is the one of biggest sources of solid pollutants.

Key words: dust fallout, solid pollutants, atmospheric deposition, heavy metals

Atmosférická depozícia ťažkých kovov vo vybraných oblastiach s banským a hutníckym priemyslom východného Slovenska

Jozef Hančulák^a, Erika Fedorová^a, Oľga Šestinová^a, Jarmila Remiášová^a, Tomislav Špaldon^a

^aÚstav geotechniky Slovenskej akadémie vied, Watsonova 45, 043 53 Košice, e-mail: hanculak@saske.sk

Súhrn

Príspevok sa zaoberá hodnotením monitoringu atmosférickej depozície modifikovanou metodikou „bulk deposition“ (suchá a mokrá depozícia) so zameraním na vybrané ťažké kovy (Fe, Mn, Zn, Pb, Cu, Cr, Cd, As) z dvoch oblastí. Dlhoročný monitoring (2001-2009) bol realizovaný v oblasti železozrúdného závodu v Nižnej Slanej. Z oblasti Krompách, s medenými kovohutami sú prezentované výsledky z prvých deviatich mesiacov monitoringu (júl 2009-marec 2010). V oblasti Nižnej Slanej boli v rokoch 2001-2008 (medián) v porovnaní s inými oblasťami namerané vysoké hodnoty depozície arzénu ($1,32-33,62 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$), mangánu ($50-674 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$) a železa ($1033-10062 \text{ mg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$). Bola zistená štatistická závislosť medzi množstvom emisií a depozíciou týchto kovov. V roku 2009 po zastavení výroby v závode bol zaznamenaný na najviac kontaminovaných stanovištiach pokles depozície arzénu, mangánu a železa o viac ako 90 %. V oblasti Krompách, boli v porovnaní s depozíciou z iných oblastí namerané vysoké hodnoty depozície kadmia ($0,8-10,5 \text{ } \mu\text{g.m}^{-2}.\text{deň}^{-1}$), olova ($11-130 \text{ } \mu\text{g.m}^{-2}.\text{deň}^{-1}$), medi ($11-225 \text{ } \mu\text{g.m}^{-2}.\text{deň}^{-1}$) a zinku ($100-831 \text{ } \mu\text{g.m}^{-2}.\text{deň}^{-1}$).

Kľúčové slová: atmosférická depozícia, ťažké kovy, baníctvo, hutníctvo

Úvod

Znečisťujúce látky, ktoré sa do ovzdušia dostávajú z prírodných aj antropogénnych zdrojov, sa po určitom čase dostávajú atmosférickou depozíciou do pôdy a ostatných zložiek životného prostredia, pre ktoré môžu predstavovať hlavný zdroj kontaminácie. Z tohto dôvodu sa výskumu zložiek atmosférickej depozície venuje primeraná pozornosť¹⁻⁶. Špecifické emisie z tepelných technológií spracovania rúd a výroby kovov ovplyvňujú kvalitatívne aj kvantitatívne zloženie atmosférickej depozície predovšetkým v blízkosti svojich prevádzok. Príspevok sa zaoberá hodnotením výsledkov monitoringu atmosférickej depozície modifikovanou metódou „bulk deposition“ (vertikálna zložka mokrej depozície a nedefinovaná časť suchej depozície) so zameraním na vybrané ťažké kovy Fe, Mn, Zn, Pb, Cu, Cr, Cd a As. Prezentované sú výsledky z monitoringu v dvoch rôznych oblastiach. Z dlhodobého, prebiehajúceho od roku 2001, v oblasti pôsobenia železozrúdného bansko-úpravničkeho závodu v Nižnej Slanej, s odstavenou výrobou od augusta 2008. Začínajúceho, z prvých deviatich mesiacov monitoringu v oblasti Krompách, s emisiami z výroby medi na báze medeného šrotu a odpadov.

Charakteristika sledovaných oblastí

Nižná Slaná

Železozrúdný závod je lokalizovaný v údolí rieky Slaná, orientácie sever – juh, severozápadne od Rožňavy, v katastri obce Nižná Slaná. Veterné pomery sú určené orografiou tohto údolia. Z meteorologických pozorovaní v neďalekej Rožňave vyplýva, že prevahu v oblasti majú vetry severných – 46 % a južných smerov – 27%, výskyt bezvetria je okolo 10%, smery vetra kolmé na orientáciu údolia sú menej časté⁷.

Závod ťažil a upravoval siderit, ktorý je vysoko železnatý, so zvýšeným obsahom mangánu. Mangán je viazaný izomorfne v mriežke sideritu. Ruda obsahuje taktiež prímies viacerých ťažkých kovov, ktoré vystupujú vo forme, sírníkov, síranov, sulfosolí a oxidov. Najvýznamnejšou nežiadúcou prímiesou z kovov je arzén, s variabilným obsahom v rude od 0,01 do 0,1%, ktorý je viazaný hlavne v arzenopyrite⁸. Celý postup úpravy rudy pozostával z drvenia, magnetizačného praženia, mokrého

mletia, magnetickej separácie a peletizácie, čím sa vyprodukovala priama vsádzka do vysokých pecí. Okrem plyných emisií, závod produkoval určité množstvo tuhých emisií, hlavne oxidov železa s obsahom ďalších ťažkých kovov. Zdrojmi úletov tuhých znečisťujúcich látok (TZL) boli drviareň, rotačné pece, chladiče praženca a peletizácia. Na úletoch TZL mali rozhodujúci podiel tepelné technológie rotačných pecí a peletizácie. Po jednotlivých stupňoch odprášenia boli emisie odvádzané 120 m vysokým komínom do ovzdušia. V tabuľke 1. sú uvedené ročné emisie TZL v rokoch 1998 až 2009. Pri plnej prevádzke závod spracoval vyše 600 000 ton rudy a emitoval vyše 150 ton TZL ročne.

Tabuľka 1: **Emisie TZL zo železorudného závodu v Nižnej Slanej [t.rok⁻¹]**

1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
156,4	116,3	116,9	86,7	32,9	63,3	63,8	121,5	155,8	148,4	89,4	0

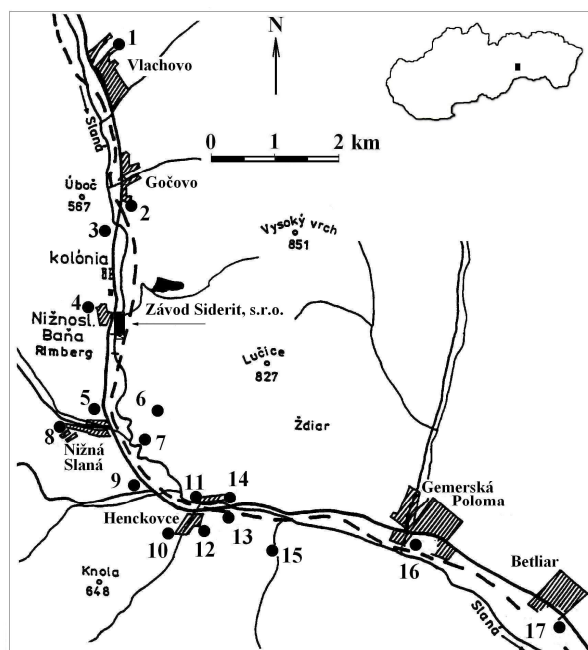
Kropachy

Hlavný emisný zdroj v oblasti, Kovohuty, a.s., Kropachy, je situovaný v údolí rieky Hornád s generálnou orientáciou údolia západ – východ, na severovýchodnom okraji Kropách, v oblasti stredného Spiša. Veterné pomery sú podmienené orografiou údolia, ktoré je relatívne málo veterné, s častými inverznými stavmi. Z meteorologických pozorovaní v 7 km západne vzdialených Spišských Vlachoch boli zaznamenané vetry malých rýchlostí, najčastejšie zo západných a východných smerov, a vysoký, 58% výskyt bezvetria⁹. V kovohutách sa pyrometalurgicky spracovávajú rôzne druhy odpadu s obsahom medi na báze kovového medeného, mosadzného, bronzového a bimetalového šrotu. Využívajú sa taktiež technologické odpady, ako sú medená troska, stery, filtračné kaly, koláče a rôzne iné druhy odpadov s obsahom medi nad 5%. Hlavnými technológiami pyrometalurgie sú: šachtová pec, ktorá je hlavným zdrojom emisií, konvertory a anódová pec. Finálnym produktom je anódová meď a medené drôty. Vedľajšie produkty pyrometalurgie a zachytené úlety sú hydrometalurgicky spracované na heptahydrát síranu zinočnatého. Celkové emisie TZL boli v roku 2007 34,94 ton, v roku 2008 33,31 ton a v roku 2009 poklesli na 28,76 ton. Menšími zdrojmi TZL v oblasti sú s emisiami v roku 2008: Zlieváreň SEZ, a.s. – 0,7 tony, dve miestne kotolne na výrobu tepla 1,49 a 0,14 ton. Celá oblasť stredného Spiša je známa dlhodobou záťažou z historickej banskej a nadväznej metalurgickej činnosti.

Experimentálna časť

Metodika „bulk deposition“ spočíva v záchyte zrážok a tuhých častíc pasívnou sedimentáciou (mokrú a nedefinovanú časť suchej depozície) na presne definovanú plochu za určitý čas. Z gravimetrie a chemických analýz po laboratórnom spracovaní vzoriek sú vypočítané depozičné toky sledovaných látok. V oblasti Nižnej Slanej na odbery vzoriek boli použité plastové sedimentačné nádoby tvaru valca, s vnútorným priemerom 12,5 cm a celkovou sedimentačnou plochou 245 cm², umiestnené po dvoch na stojanoch, vo výške 2,5 až 3 m nad terénom, plnené 250 ml deionizovanou vodou s prídavkom izopropanolu. Vzorky boli odoberané v mesačných intervaloch zo sedemnástich, v roku 2009 zo štrnástich stanovišť. Rozmiestnenie stanovišť je znázornené na obrázku 1. Po odbere vzoriek bol v laboratóriu obsah nádob kvantitatívne prenesený na odparovacie misky a po odparení gravimetricky vyhodnotený v hmotnostných jednotkách prepočítaných na plochu a príslušné časové obdobie. Vyhodnotené vzorky spadov z jednotlivých stanovišť boli kumulované do jednej ročnej vzorky a po mineralizácii v mikrovlnom rozkladnom zariadení Merck MWS-3 analyzované metódou AAS, prístrojom SpectrAA-30 a SpectrAA 240FS/240Z VARIAN, s použitím GTA pre príslušné prvky.

V oblasti Kropách boli použité držiaky pre štyri nádoby so sedimentačnou plochou 490 cm², umiestnené na stojanoch vo výške 2 m nad terénom, na okrajoch, mimo intravilánu obcí – 4 stanovišť, v dvoch prípadoch boli stanovišťá v intraviláne obcí na strechách budov. Chemická analýza bola stanovená osobitne pre rozpustnú a nerozpustnú fázu. Tuhá fáza bola po vymytí nádob v laboratóriu za pomoci ultrazvuku, oddelená podtlakovou filtráciou s použitím membránových filtrov Synpor, s priemerom pórov 0,85 µm. Rozpustná fáza bola po nakoncentrovaní priamo analyzovaná metódou AAS, v prípade vzoriek tuhej fázy bol postup ako v prípade vzoriek z oblasti Nižnej Slanej za využitia popísanej prístrojovej techniky.



Obrázok 1: **Lokalizácia stanovišť odberov atmosférickej depozície v oblasti Nižnej Slanej**

Výsledky a diskusia

V tabuľke 2 sú porovnávané hodnoty depozičných tokov sledovaných ťažkých kovov pre jednotlivé miesta odberov z oblasti Nižnej Slanej, za obdobie rokov 2001 až 2009. Stanovištia sú číslované vzostupne, v smere orientácie doliny a najčastejšieho prúdenia vetrov sever – juh, ktorých poloha je vyznačená na obrázku 1. V ľavom stĺpci je uvedený medián pre príslušný prvok z rokov 2001 až 2008, v čase prevádzky hlavného zdroja emisií, závodu Siderit, s.r.o., Nižná Slaná. Vpravo je uvedená ročná depozícia z roku 2009, kedy závod zo svojich prevádzok neprodukoval žiadne primárne emisie. Zo sledovaných kovov sú v atmosférickej depozícii z kvantitatívneho hľadiska sledované kovy zastúpené v poradí: Fe >> Mn >> Zn > As > Cu > Cr > Pb. Zastúpenie železa, mangánu a arzenu odráža zloženie vsádzky a použité technológie jeho úpravy. Hlavnou zložkou úletov sú oxidy železa. V práci Balúchovej bolo študované mineralogické zloženie vzoriek tuhej fázy depozície¹⁰. Boli identifikované minerály, ktorých pôvod je jednoznačne v tepelných technológiách spracovania sideritovej rudy. Takéto sú hematit + maghemit, magnetit a wüstit. Ďalej boli v depozite identifikované kremeň, chlorit, siderit, ankerit, čo sú minerály, ktoré sa do ovzdušia môžu dostávať pri manipulácii s vyťažanou surovinou, ale aj vyvievaním z okolitého prostredia. Do oboch kategórií spadá výrazne zastúpený siderit.

Vybrané vzorky tuhej fázy z roku 2008 boli študované aj z hľadiska granulometrického zloženia častíc. Podiel jemných častíc pod 5 µm, tzv. respirabilný podiel sa v jednotlivých vzorkách pohyboval v rozpätí 6,76 až 13,20%¹¹.

Hodnoty depozície prvkov Zn, Pb, Cu, Cd čiastočne Cr (medián 2001-2008) na jednotlivých odberných miestach sú relatívne vyrovnané, bez výrazného vplyvu ich lokalizácie vzhľadom na hlavný zdroj emisií. Veľké rozdiely v depozícii na rôznych odberných miestach boli zistené v prípade železa, mangánu a arzenu. Medzi emisiami TZL v jednotlivých rokoch a depozíciou týchto troch prvkov bola preukázaná štatistická závislosť¹². Najvyššie hodnoty ich depozície boli namerané na stanovištiach lokalizovaných južne od závodu, v centrálnej časti údolia v jeho blízkosti, na stanovištiach č. 5 a č. 7. Najnižšie hodnoty boli zaznamenané na najvzdialenejšom stanovišti č. 17, vo vzdialenosti cca 8 km od zdroja a č. 8, vzdialenom len cca. 1400 m od hlavného komína. Odberné miesto č. 8 je však lokalizované na západnom okraji doliny a komínovou vlečkou je pravdepodobne zasiahnuté len sporadicky.

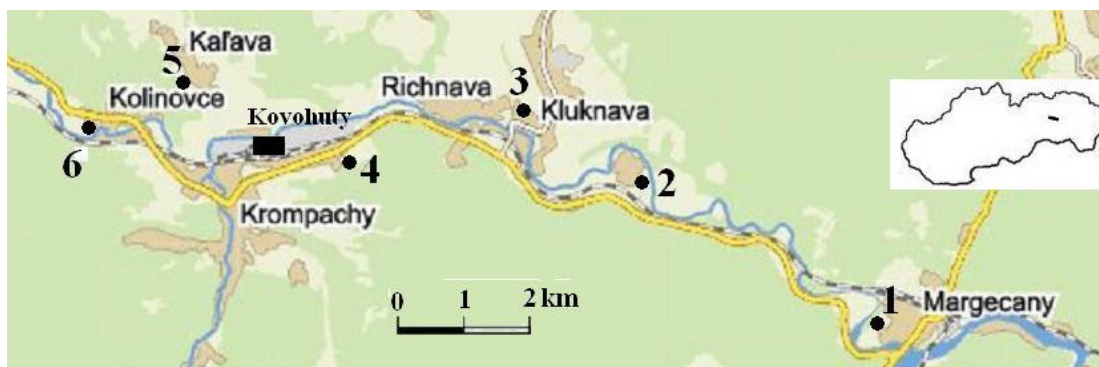
Tabuľka 2. Porovnanie ročnej atmosférickej depozície sledovaných ťažkých kovov zo stanovišť z oblasti Nižnej Slanej v rokoch 2001-2008 (medián) a v roku 2009 [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$]

Označenie stanovišťa	Fe		Mn		Zn		Pb	
	2001-2008	2009	2001-2008	2009	2001-2008	2009	2001-2008	2009
1	2306	1700	69,9	21,0	23,4	18,1	0,20	0,37
2	3501	581	206,3	13,3	11,3	10,2	0,26	0,43
3	4915	-	276,9	-	16,2	-	0,58	-
4	5904	675	317,0	23,5	14,4	11,7	0,74	0,36
5	10062	-	673,9	-	15,9	-	0,92	-
6	6650	756	423,4	24,3	17,4	11,4	0,91	0,29
7	9634	512	639,4	18,7	41,1	52,4	1,03	0,49
8	1223	577	49,3	19,6	10,7	14,0	0,16	0,66
9	4540	-	289,6	-	54,0	-	0,31	-
10	2892	471	227,2	7,5	9,8	10,6	0,22	0,45
11	4353	579	314,9	12,1	13,2	12,4	0,32	0,32
12	2774	462	143,0	10,5	8,7	37,8	0,14	0,53
13	4417	459	287,4	12,9	13,6	14,9	0,26	0,40
14	5814	1238	355,9	18,4	24,7	350,4	0,96	2,41
15	3308	1042	176,8	22,5	12,8	11,6	0,35	0,43
16	4650	905	266,2	26,2	24,2	32,5	1,66	1,61
17	1033	950	48,9	38,9	8,9	10,6	0,29	3,83
Minimum	1033	459	48,9	7,5	8,7	10,2	0,14	0,29
Maximum	10062	1700	673,9	38,9	54,0	350,4	1,66	3,83
Medián	3927	628	246,7	19,1	13,4	13,2	0,31	0,44

Označenie stanovišťa	Cu		Cr		Cd		As	
	2001-2008	2009	2001-2008	2009	2001-2008	2009	2001-2008	2009
1	2,62	3,36	2,79	2,06	0,050	0,018	3,42	2,16
2	2,85	1,93	3,52	0,97	0,024	0,019	10,65	0,77
3	3,68	-	2,92	-	0,051	-	11,27	-
4	3,55	2,62	3,08	0,76	0,035	0,023	15,76	0,82
5	5,89	-	2,82	-	0,030	-	33,26	-
6	3,57	1,71	2,21	0,98	0,019	0,024	19,44	1,03
7	5,27	2,16	2,78	1,60	0,068	0,039	20,81	1,00
8	1,93	2,51	1,39	1,73	0,047	0,028	1,32	0,45
9	3,13	-	2,22	-	0,064	-	6,60	-
10	2,96	2,79	1,56	1,09	0,037	0,018	4,41	0,36
11	2,80	1,96	1,91	1,13	0,034	0,019	9,19	0,47
12	1,90	1,62	1,11	1,06	0,030	0,026	2,46	0,58
13	3,38	2,02	2,13	0,86	0,025	0,034	13,42	0,43
14	3,88	2,91	2,37	1,07	0,036	0,027	17,14	1,56
15	3,28	4,04	1,86	1,73	0,033	0,021	8,51	1,05
16	4,43	5,69	2,77	1,97	0,043	0,066	14,56	0,61
17	1,37	3,79	0,98	0,62	0,027	0,030	2,11	3,12
Minimum	1,37	1,62	0,98	0,62	0,019	0,018	1,32	0,36
Maximum	5,89	5,69	3,52	2,06	0,068	0,066	33,26	3,12
Medián	3,12	2,56	2,17	1,08	0,034	0,025	9,92	0,80

V roku 2009 bol zaznamenaný vysoký pokles depozície mangánu, železa a arzénu oproti depozícii z rokov 2001-2008. Depozícia železa poklesla na všetkých stanovištiach v rozmedzí 26,3-94,7%, depozícia mangánu od 20,4 do 97,1%. Hodnota depozície arzénu vzrástla len v jednom prípade, na najvzdialenejšom stanovišti č. 17, na ostatných stanovištiach bol zaznamenaný pokles od 36,8% do

96,8%. Najmenej výrazné poklesy boli zaznamenané na miestach, ktoré v predchádzajúcom období dosahovali najnižšie absolútne hodnoty depozície, najvýraznejšie v blízkosti závodu, s najvyššou mierou záťaže vplyvom jeho emisií. Pokles bol zaznamenaný aj v prípade chrómu, okrem jedného stanovišťa a v prípade kadmia na väčšine stanovišť. Časť chrómu mala zrejme pôvod v abrázii výmuroviek rotačných pecí, ktoré obsahujú chromit. Pokles pre medián zo všetkých stanovišť dosiahol pre chróm 50,2%, pre kadmium 26,4%. Hodnoty depozície zinku a medi sú porovnateľné s predchádzajúcim obdobím, až na jednu extrémne vysokú, pravdepodobne náhodnú hodnotu depozície zinku zo stanovišťa č. 14, ktorá bola vylúčená z následného porovnávania. V prípade olova bol zaznamenaný mierny nárast hodnôt depozície.

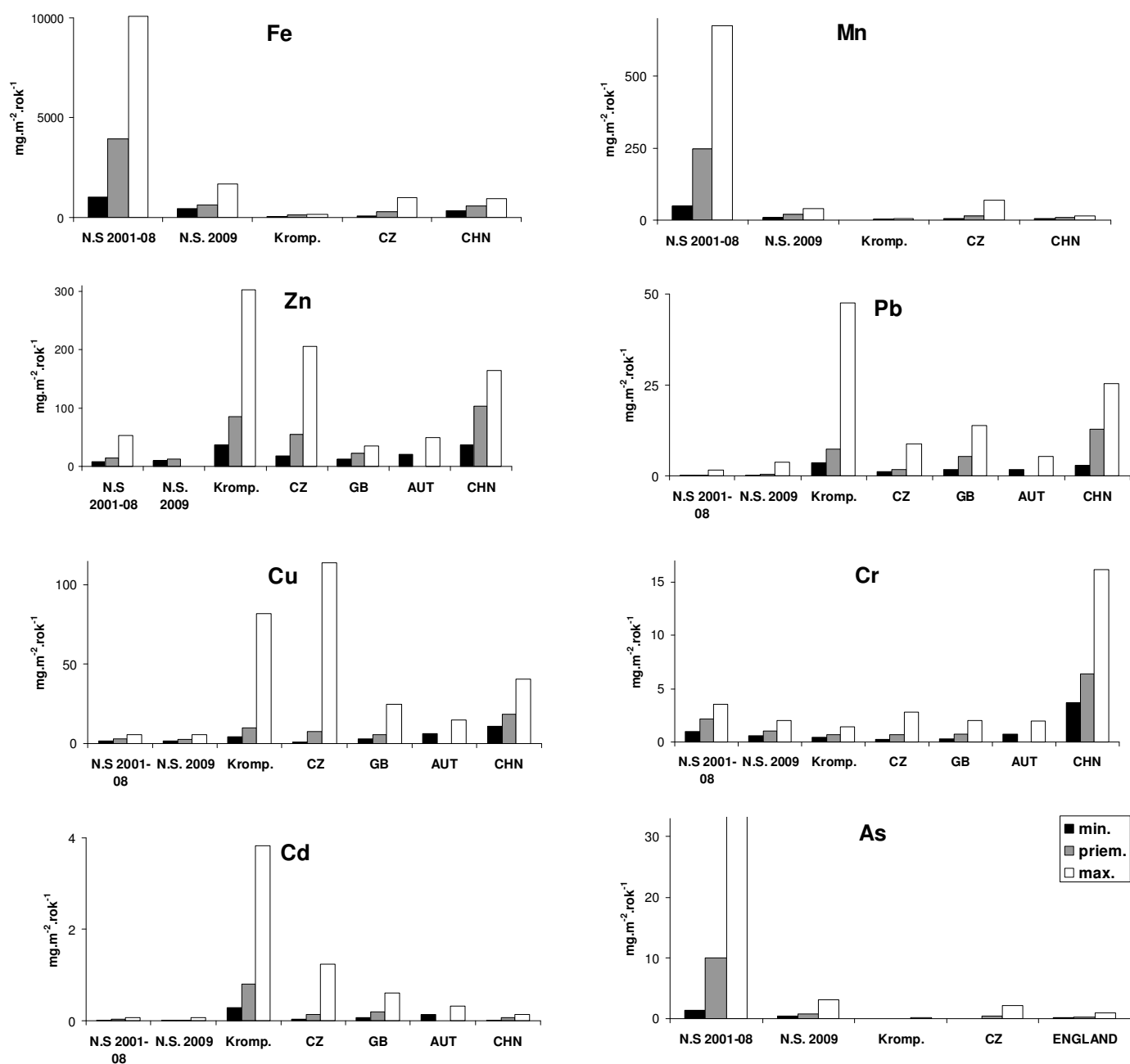


Obrázok 2: Lokalizácia stanovišť odberov atmosférickej depozície v oblasti Krompách

Tabuľka 3: Priemerné denné hodnoty atmosférickej depozície sledovaných ťažkých kovov z oblasti Krompách za obdobie júl 2009 až marec 2010

Stanovište	Fe	Mn	Zn	Pb	Cu	Cr	Cd	As
	[$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{deň}^{-1}$]							
1. Margecany	263	11,9	100,5	11,23	10,96	1,50	0,79	0,031
2. Štef. Huta	281	6,2	168,1	19,74	18,87	1,32	1,71	0,021
3. Kluknava	327	6,2	300,2	20,27	35,69	2,13	2,65	0,039
4. Krompachy	333	8,5	830,7	129,98	225,28	3,53	10,46	0,212
5. Kaľava	106	3,5	144,4	9,91	13,75	1,25	1,65	0,011
6. Kolinovce	443	9,3	405,0	75,95	136,00	3,94	5,29	0,128
Minimum	106	3,5	100,5	9,91	10,96	1,25	0,79	0,011
Maximum	443	11,9	830,7	129,98	225,28	3,94	10,46	0,212
Medián	304	7,4	234,1	20,00	27,28	1,81	2,18	0,035

V tabuľke 3 sú spracované priemerné hodnoty dennej depozície zo šiestich stanovišť, z prvých 9 mesiacov začínajúceho monitoringu v oblasti Krompách. Z tohto dôvodu sú uvádzané denné, nie ročné hodnoty depozície. Stanovištia sú od hlavného zdroja emisií vo vzdialenosti od 1,2 km (stanovište č. 4 Krompachy) do 10 km (Margecany). Ich lokalizácia je znázornená na obrázku 2. Z kvantitatívneho hľadiska na najviac zaťažených stanovištiach v blízkosti hlavného zdroja sú absolútne hodnoty depozície v poradí $\text{Zn} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Mn} > \text{Cr} \gg \text{As}$. Najnižšie hodnoty depozície boli zaznamenané na najvzdialenejšom stanovišti č. 1 Margecany. Podobne nízke hodnoty boli zaznamenané aj v prípade stanovišťa č. 5, Kaľava, vo vzdialenosti 1,4 km, od hlavného komína kovohúť, ktoré je však mimo hlavných smerov vetra. V smere hlavného prúdenia je pokles absolútnych hodnôt depozície výrazne pomalší. V prípade Krompách bola celková depozícia stanovená osobitne pre rozpustnú a odfiltrovanú nerozpustnú fázu. Podiel zinku z rozpustnej fázy sa na jeho celkovej depozícii bol na jednotlivých stanovištiach 91-97%, podiel kadmia 85-95%, medi 35-67%, olova 22-63%, mangánu 33-66%. Rozpustná fáza železa sa na svojej celkovej depozícii podieľala maximálne do 11%, chróm a arzén boli viazané na tuhú fázu.



Obrázok 3: Porovnanie atmosférickej depozície sledovaných ťažkých kovov z rôznych oblastí

Na Slovensku nie sú stanovené limitné hodnoty pre depozíciu ťažkých kovov z atmosférickej depozície. Pri hodnotení úrovne imisnej záťaže je preto možné vychádzať len z relatívneho porovnania depozície sledovaných kovov z rôznych oblastí. Na obrázku 3 sú graficky porovnané hodnoty atmosférickej depozície z Nižnej Slanej z rokov počas prevádzky železorudného závodu (2001 – 2008) po jej ukončení (2009) a z oblasti Krompách s výsledkami z iných lokalít. S meraniami prevedenými na poľnohospodárskych pôdach v Českej republike (CZ), na subsystémoch základných (30 miest) a kontaminovaných (18 miest) plôch, z roku 2005⁶, z vidieckych oblastí v Rakúsku (AUT), v rokoch 1999-2001, na desiatich miestach⁵ a Anglicka s Walesom (GB) z rokov 1995-1998 na 34 miestach. Z urbánnej a suburbánnej krajiny z delty Perlovej rieky v Číne (CHN)³, z rokov 2001-2002 na 14 miestach.

Ako je zrejmé z grafického porovnania na obrázku 3, oblasť Nižnej Slanej v rokoch 2001-2008 bola nadpriemerne zaťažená železom, mangánom a arzénom. Z hľadiska toxicity najzávažnejší problém predstavovala vysoká depozícia arzénu. V roku 2009, po odstavení železorudného závodu došlo

k výraznému poklesu depozície všetkých troch kovov. Hodnoty depozície ostatných sledovaných kovov boli porovnateľné s hodnotami nameranými na iných lokalitách.

V oblasti Krompách bolo zhodnotené relatívne krátke časové obdobie deviatich mesiacov. Porovnaním boli zistené vysoké hodnoty depozície kadmia, olova, medi a zinku na stanovištiach v blízkosti hlavného zdroja, medených kovohút. Hlavne depozícia toxického kadmia niekoľkonásobne prevyšuje depozíciu nameranú na iných lokalitách a jeho viazanosť prevažne na rozpustnú fázu zvyšuje možné ekologické riziko.

Záver

Analýza atmosférickej depozície v oblasti pôsobenia banského a hutníckeho priemyslu poukázala na možné riziká a mieru záťaže blízkeho okolia sledovanými ťažkými kovmi. Aj v rámci relatívne plošne malého sledovaného územia sa v miere záťaže nachádzajú veľmi významné rozdiely. Je to dané množstvom faktorov, meteorologických, orografických, emisných a iných, ktoré majú vplyv na dynamiku transportu a sedimentácie častíc a na nich naviazaných škodlivín. Záťaž veľmi rýchlo vyznieva s rastom vzdialenosti od závodu aj v smeroch prevládajúcich vetrov.

Oblasť Nižnej Slanej bola v porovnaní s inými oblasťami z ťažkých kovov najviac zaťažená, arzénom, mangánom a železom, čo odrážalo zloženie vsádzky a použité technológie úpravy sideritovej rudy v závode. Pre tieto tri kovy bola zistená štatistická závislosť medzi množstvom emisií a ich depozíciou. V roku 2009 po zastavení výroby v závode poklesla depozícia železa, mangánu a arzenu na najviac závozom exponovaných stanovištiach aj viac ako o 90%. Významný bol aj pokles depozície chrómu a kadmia, ktorých absolútne hodnoty depozície aj v predchádzajúcom období boli porovnateľné s inými oblasťami. V oblasti Krompách, s hlavným zdrojom emisií z výroby medi, boli v porovnaní s depozíciou z iných oblastí namerané vysoké hodnoty depozície kadmia, olova, medi a zinku.

Pod'akovanie

Článok vznikol vďaka podpore v rámci Operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: Centrum excelentnosti pre integrovaný výskum geosféry Zeme (ITMS: 26220120064), ktorý je spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja ako aj s pomocou finančného príspevku Vedeckej grantovej agentúry MŠ SR (VEGA) pri riešení projektu č. 2/0131/08.

Literatúra

1. Lawlor, A.J., Tipping, E.: *Environ. Pollut.* 121, 153, (2003).
2. Nicholson F.A., Smith S.R., Alloway B.J., Carlton-Smith C., Chambers B.J.: *The science of the Total Environment* 311, 205 (2003).
3. Wong C.S.C., Li X.D., Zhang S.H.Qi., Peng X.Z.: *Atmospheric Environment*, 37, 767 (2003).
4. Fišák J., Tesař M., Řezáčová D., Eliáš V., Weignerová V., Fottová, D.: *Atmos. Res.*, 64, 75 (2002).
5. Spiegel H., Böhm K.E., Roth K. Sager M.: *Proceedings 7th Intern. Conf. on the Biogeochem. of Trace Elements; Uppsala '03*, 15 -19 June 2003 (Gobran G., Lepp N., ed.), p.19, Uppsala 2003.
6. Prášková L., Kubík L., Malý S., 2006: Kontrola a monitoring cizorodých látok v zemiedelské pôde a vstupech do pôdy. Zpráva za rok 2005, UKZUS Brno 2006, http://www.zeus.cz/publikace/pudy/AE_MAD_zprava, Stiahnuté 15.2. 2007.
7. Kyntera F., Nevyjel, E., Leško O.: Meranie škodlivín v oblasti závodu ŽB, n.p. Nižná Slaná, *Správa, ÚVR Košice pre ŽB Nižná Slaná*, Košice, 1984.
8. Mihók J.: *Acta Montanistica Slovaca*, 2, 125, (1997).
9. <http://enviroportal.sk/pdf/dokumenty/programy/Krompachy.pdf>, Stiahnuté 20.6.2010.
10. Baluchová B., Fejdi P., Bobro M.: *Mineralia Slovaca*, 36, 357 (2004).
11. Hančulák J., Briančin J., Fedorová E., Šestinová O., Fabián M., Špaldon T.: *Zborník Recyklace odpadů XIII*, (Fečko P., Čáblík V. ed.), p.77, Ostrava 2009.
12. Hančulák J., Fedorová E., Šestinová O., Špaldon T., Brehuv J., Slančo P.: *Chem. Listy* 102, 309 (2008).

Atmospheric deposition of heavy metals in selected areas with mining and metallurgical industry in eastern Slovakia

Jozef Hančulák^a, Erika Fedorová^a, Oľga Šestinová^a, Jarmila Remiášová^a, Tomislav Špaldon^a

^a Institute of Geotechnics of SAS, Watsonova 45, 043 53 Košice, Slovak Republic

Summary

The contribution deals with the evaluation of atmospheric deposition monitoring by the modified bulk deposition methodology (wet and dry), which was focused on selected heavy metals (Fe, Mn, Zn, Pb, Cu, Cr, Cd, As) from two areas. Firstly, a long-time monitoring (2001-2009) was realised in the vicinity of siderite mining and processing plant in Nižná Slaná. Secondly, the results from the first nine months (July 2009 – March 2010) of monitoring in the area of Krompachy with cooper smeltery are presented.

High values of the deposition of arsenic ($1.32\text{--}33.62\text{ mg.m}^{-2}\text{.year}^{-1}$), manganese ($50\text{--}674\text{ mg.m}^{-2}\text{.year}^{-1}$) and iron ($1033\text{--}10062\text{ mg.m}^{-2}\text{.year}^{-1}$) were measured in the area of Nižná Slaná in the years 2001-2008 compared with other areas. The statistical dependence between emissions of solid pollutants and deposition of these metals was evaluated.

In 2009 after shutdown in the plant, the decrease of values at the most contaminated sites of deposition of arsenic, manganese and iron by more than 90% was recorded.

In the area of Krompachy high values of deposition of cadmium ($0.8\text{--}10.5\text{ }\mu\text{g.m}^{-2}\text{.day}^{-1}$), lead ($11\text{--}130\text{ }\mu\text{g.m}^{-2}\text{.day}^{-1}$), copper ($11\text{--}225\text{ }\mu\text{g.m}^{-2}\text{.day}^{-1}$) and zinc ($100\text{--}831\text{ }\mu\text{g.m}^{-2}\text{.day}^{-1}$) in comparison with other areas of deposition were measured.

Keywords: atmospheric deposition, heavy metals, mining, metallurgy

Odpadové teplo a netradičné zdroje tepla

Miriam Ledererová^a, Libor Taliga^a

^a STU Stavebná fakulta, Bratislava,
e-mail: miriam.ledererova@stuba.sk

Súhrn

Problematika využitia odpadového tepla je súčasťou, ktorá súvisí s oblasťou energetiky, kde sa využívajú netradičné zdroje energie. Hlavným cieľom je ušetriť primárne zdroje energie. Tak ako sa využíva odpadové teplo z rôznych energetických zariadení, využíva sa odpadové teplo aj napr. z kompresorových staníc tranzitného plynovodu a geotermálna energia. Jednou z možností je aj využitie rekuperácie (spätného získavania tepla). Sú to aktuálne úlohy vyspelej spoločnosti, a to nielen z hľadiska energeticko-ekonomického, ale čoraz viac aj z hľadiska sociálno-ekologického.

Kľúčové slová: Odpadové teplo, kompresorové stanice, vykurovacie sústavy, rekuperácia

Úvod

Pri stále vyššej intenzifikácii výrobných procesov v priemysle sa zvyšuje produkcia škodlivín a odpadového tepla v budovách, pričom výsledná kontaminácia internej klímy zle odvetraných alebo nevetraných priestorov často hraničí s únosnosťou koncentrácie škodlivín z hľadiska hygieny.

Medzi závažné škodliviny internej klímy budovy sa v medzinárodnom meradle zahŕňajú napr. škodliviny pri (fajčení), nedokonalom spaľovanom procese, t.j. NO₂ a CO, ďalej emisiách formaldehydov a toxických substanciách, emitovanie v hmotách a zariadeniach budov. Zvlášť kritické a s ďalekosiahlymi dôsledkami je znečisťovanie ovzdušia z globálneho pohľadu spôsobené spaľovaním fosílnych palív, podieľajúcich sa cca 80% na celkových emisiách oxidov uhlíka, dusíka a síry. Priemerná koncentrácia CO₂ predstavujúca absolútne najvyššie znečistenie atmosféry stúpla za posledných 20 rokov o 30%, t.j. na hodnotu 345 ppm¹.

Výsledkom všetkých energetických premien, teda i výsledná produkcia všetkej antropogénnej činnosti v konečnej forme je teplo. Zvýšenou urbanizáciou regiónov sa zvyšujú priemerné ročné teploty vzduchu dnes cca o 3 °C, v budúcnosti sa očakáva na územiach týchto vyrastajúcich celkov zvýšenie teplôt o 5 °C. Negatívne vplyvy na celý ekosystém v týchto oblastiach sú varujúce¹.

Pri súhrnom hodnotení je jasné, že terajšie prevažne extenzívne prístupy k energetickým surovinovým nárokom sú problematické. Pri reálnej perspektíve tieto požiadavky v budúcnosti budú nárokované využívaním fosílnych menej hodnotných palív, že sa terajšie technológie (i keď nastáva pokrok) spaľovania z ekologického hľadiska výrazne nezmenia, môže nastať strata adaptability zemskej biosféry z vážne nepredvídateľnými dôsledkami.

Racionalizácia spotreby úspor a využitia všetkých druhov palív a energie

I. Využívanie druhotných palív – energetických zdrojov

V dnešnom štádiu rozpracovania tohto programu nie je známa náväznosť cieľových programov, ktoré sa podľa svojho zamerania zaoberajú touto problematikou v SR.

Je známe, že sa upriamujeme na nové úspornejšie technológie pri spaľovaní fosílnych palív, ale druhotné palivo – energetické zdroje, ich rozvoj a riešenie technológii využívania zostávajú takmer nepovšimnuté.

Napätie v palivo energetickej bilancii vyžaduje energetickejšie a dôslednejšie realizovať úsporné opatrenia v celej škále tepelne – energetických zdrojov a priniesť poriadok do hospodárneho využitia všetkých zdrojov energie a súčasne prepracovať možnosti využitia netradičných zdrojov energie.

II. Zdroje netradičných foriem energie a možnosti jej využitia

a) Základné údaje o využití odpadového tepla a kompresorové stanice tranzitného plynovodu

V kompresorových staniciach tranzitného plynovodu sú inštalované pre plynový pohon turbo miešadlá - spomaľovacie turbíny s regeneráciou vzduchu. Odpadové teplo sa rozumie teplo získavané z odchádzajúcich spalín plynových turbín odovzdávané do cirkulujúcej vody v horúco vodných výmenníkoch spaliny – voda. Do výfukového traktu každej spaľovacej turbíny sa osadia výmenníky umožňujúce plynulú reguláciu.

Celý systém riešenia bude ako uzatvorený regulovateľný primárny okruh. Prevádzkový režim pre celý systém musí byť vypracovaný a dohodnutý s dodávateľom a odberateľom tepla.

Zdroje odpadového tepla v SR sú vybudované v nasledovných lokalitách:

KS01 – Veľké Kapušany, okres Trebišov

KS02 – Jabloňov nad Turňou, okres Rožňava

KS03 – Veľké Zlievce, okres Veľký Krtíš

KS04 – Ivanka pri Nitre, okres Nitra

b) Možnosti využitia OT – KS – TP

- Stavebníctvo: zvýšenie drevnej hmoty, sušenie keramických hmôt, vykurovanie bytov, priemyselných podnikov, komunálnej sféry, rodinné domy.
 - Energetika: výroba elektrickej energie doplnením spaľovacích turbín rekuperačnými kotlami, pričom para bude vedená do parnej turbíny. Výroba elektrickej energie pri určitých technických úpravách je reálna.
 - Potravinárstvo: sušiarstvo ovocia, zeleniny, liečivých rastlín, atď.
 - Poľnohospodárstvo: vykurovanie zakrytých plôch, skleníkov, fóliových krytov, sušiarstvo, ohrev pôdy, výroba bioplynu z odpadov živočíšnej výroby, pestovanie veľkých húb, kompostárne, atď.
- Dodávky odpadového tepla z jednotlivých kompresorových staníc TP sú určené pracovným režimom sústavy, t. z. množstvom kompresorovej práce potrebnej k doprave dodávaných objemov zemného plynu, t. z., že množstvo odpadového tepla závisí od počtu turbosústrojov v prevádzke a na ich výkone.

c) Využitie odpadového tepla z kondenzačných zariadení na výrobu elektrickej energie – elektrárne.

Medzi ne zaraďujeme:

- výroba elektrickej energie z fosílnych palív (uhlie..),
- výroba elektrickej energie z jadrových palív.

Doterajšie zahraničné i domáce úvahy o využití odpadového tepla z výroby elektrickej energie vychádzajú z viacerých alternatív.

- vybudovanie kúrenárskych systémov pre možnosti využitia v širšom spektre najmä potravinárskej, poľnohospodárskej i ďalšej priemyselnej výroby, ktorá by zabezpečovala počas celého roka plynulý odber tepla. Podľa niektorých zahraničných úvah náklady na toto zariadenie by sa mohli vyrovnáť nákladom na chladiace veže, nehovoriac na priaznivý dopad na ekológiu prostredia.
- odpadové teplo sa dá využiť pri rôznych prevádzkach potravinárskeho priemyslu, poľnohospodárstva, výrobe bioplynu i v stavebnej výrobe.

Úplne špeciálna otázka je cena odpadového tepla požadovaná výrobcom. Keď je potrebné toto teplo nákladne likvidovať chladením, jeho hodnota pre výrobcu je záporná. Ako náhle sa javí možnosť jeho ďalšieho využitia stáva sa predmetom ekonomických úvah.

Podotýkam, že v SR boli vybudované a sú úspešne prevádzkované sústavy CZT (Centralizované zásobovanie teplom) na zdroje výroby elektrickej energie. Najmä v prípade jadrovej elektrárne Jaslovské Bohunice, jadrovej elektrárne Mochovce, ale i ďalšie elektrárenské výrobné. Sústavy ČZT vykurejú najmä bytovú sféru mestských aglomerácií ale i priemyselné objekty.

Využitie odpadového tepla zatiaľ zostalo len pri úvahách jeho využitia najmä v poľnohospodárstve. Vykurovacie sústavy CZT odoberajú teplo na úkor zníženia elektrickej energie, tendencie znižovania energetickej náročnosti bytových domov objektov zdravotníctva, školstva, administratívy ako i ďalších.

NR SR prijala počnúc rokom 2005 zákony, ktoré ustanovujú postupy a opatrenia zlepšenia energetickej hospodárnosti budov, znížiť potrebu energie ako i emisií oxidu uhličitého.

Tieto opatrenia najmä v bytovej sfére majú dosiahnuť významné zníženie spotreby energie. Ak budeme chcieť dosiahnuť významnejších úspechov zavedením opatrení vyplývajúcich z príslušných zákonov bude potrebný systémový prístup k návrhom a realizácii opatrení obsahujúcej aplikáciu realizácie údržby pravidelné vyhodnocovanie výsledkov ekonomického programu.

Stavebné predpisy, nariadenia a normy vrátane ISO zabezpečujú a ponúkajú možnosti ako dosiahnuť úspory energie. Určitá úroveň energetických úspor dosiahnutá technickými úpravami v stavebnej výrobe, vykurovacích systémoch jej regulácie je nemenná – teda trvalá.

Opatrenia dosahujúce úspory energie jestvujúcich budovách sú zlučiteľné s modernizáciou a prestavbou bytového fondu a sú životne dôležité pre údržbu bytového fondu.

Poznanie, že sa objavujú sťažnosti na zdravotné ťažkosti modernizovaných bytov, úspory energií zvädzajú k porušovaniu vnútorného prostredia. Je často známe, že výmena vzduchu vo vysoko energetických účinných budovách je nedostatočná. Hospodárenie s energiou by sa malo realizovať s vedomím potreby zabezpečiť dobrú vnútornú klímu a nemalo by viesť k syndrómu nemocnej budovy.

Potrebné informácie pre odberateľov a budúcich užívateľov zostávajú kľúčovým prvkom energeticky úsporných politík, lebo chovanie a rozhodnutia odberateľov orientujú energetické chovanie širokej verejnosti.

Efektívnosť rekuperácie odpadového tepla

Problematika znižovania energií a palív pri racionálnom uplatňovaní spiatočného získavania tepla z odvádzaného vzduchu pri vetraní budov a technologickom odsávaní z výrobných procesov je v súčasnej dobe vysoko aktuálna úloha.

Pri stále vyššej intenzifikácii výrobných technológií v priemysle sa zvyšuje produkcia škodlivín a odpadového tepla v budovách, pričom výsledná kontaminácia internej klímy nedostatočne odvetraných alebo nevetraných priestorov hraničí často s únosnou hranicou koncentráciou škodlivín.

Rekuperácia alebo spätné získavanie tepla je dej, v priebehu ktorého sa do budovy privádzaný vzduch predhrieva teplom odpadového vzduchu. Teplý vzduch teda nie je bez úžitku vypustený otvoreným oknom von, ale v rekuperačnom výmenníku odovzdá väčšinu svojho tepla privádzanému vzduchu.

Rekuperačné výmenníky tepla sa najčastejšie osadzujú priamo do vetracích jednotiek. Rekuperáciu tak možno využiť prakticky vo všetkých typoch objektov počas hygienicky nevyhnutného vetrania či už bytov a rodinných domov, občianskych stavieb, ale aj bazénov a priemyselných objektov. V posledných rokoch sa v súvislosti s rastúcimi cenami energií stále častejšie rekuperácia využíva aj v rodinných a bytových domoch.

Záver

Výsledkom súčasného nakladanie s odpadmi a skládkovaním odpadov je, že problém sa nerieši, ale iba odkladá. Čoraz viac odpadu nechávame budúcim generáciám na skládkach. Recyklačný biznis je z hľadiska ekonomickej návratnosti odkázaný na dotácie. Napr. výrobcovia cementu, ktorí používajú palivá na báze odpadov namiesto tradičných fosílnych palív, sú nútení tieto alternatívne palivá dovážať. Elektrická energia a teplo sa vyrábajú s použitím prírodných palív, ako je napríklad zemný plyn, od dovozu ktorého je Slovensko závislé.

Mnohé európske krajiny zaviedli daň zo skládkovania odpadov, aby podporili konkurencieschopnosť iných, environmentálne priaznivejších spôsobov nakladania s odpadmi. Zároveň si tak vytvárajú fondy na odstraňovanie takzvaných environmentálnych záťaží. Zvýšenie nákladov a tým obmedzenie skládkovania odpadov môže vytvoriť viaceré celospoločenské prínosy. Pre životné prostredie to znamená menej odpadu na skládkach a zníženie ťažby prírodných surovín. Pre našu ekonomiku to môže priniesť zníženie závislosti od dovozu prírodných surovín vrátane strategického, no drahého zemného plynu na výrobu tepla pre domácnosti, využitie existujúcich kapacít.

Literatúra

1. Šiška, B., Mundáš, J., Škvarenina, J., Takáč, J.: Zmeny podnebia, extrémny počasie a pôdohospodárstvo, In: Conference proceedings – Climat-weather extremes, organisms and ecosystems. International Bioclimatological Workshop. Viničky, 2004
2. Taliga, L. a kol: Štúdia využitia tepla z jadrových elektrární Mochovce, Bratislava, 1984
3. Franko, O.: Geotermálna energia Slovenska a jej využitie, Zborník GÚDŠ, Bratislava, 1995
4. Taliga, L.: Využitie odpadového tepla z KS – TP pre poľnohospodársku výrobu a sušiarstvo v SR – skúsenosti z prevádzky, 1997

Waste heat and non heat source

Miriam Ledererová^a, Libor Taliga^a

^a Civil Engineering STU, Bratislava, miriam.ledererova@stuba.sk

Summary

The issue of waste heat utilization is part of that is related to energy, where the use of unconventional energy sources. The main objective is to save primary energy resources. Just as it uses waste heat from various power equipment, using the waste heat from the transit pipeline compressor stations, geothermal energy, as well as the use of heat recovery in technology spending different manufacturing process. These are the current tasks advanced society, not only in terms of energy-economic, but increasingly also in terms of socio-ecological.

Keywords: Waste heat, compressor stations, heating systems, heat recovery



Ústav geotechniky Slovenskej akadémie vied Košice



História a vývoj

Začiatok základného výskumu v banských vedách v rámci Slovenskej akadémie vied možno datovať do obdobia jej vzniku v roku 1953. Ako prvá organizačná jednotka v SAV pre banský výskum bola v roku 1954 zriadená Komisia pre baníctvo, z ktorej rozhodnutím Predsedníctva SAV bol v roku 1955 založený Kabinet baníctva SAV. V tomto období mal kabinet 1 vedeckého pracovníka a 1 inžiniera I. stupňa.

Od 1. januára 1957 bol Kabinet baníctva SAV premenovaný na Laboratórium baníctva SAV, ktorého pracovisko bolo dňa 11. apríla 1957 presťahované do Košíc a takto začala sa písať košická história ústavu. Miestnosti pre pracovníkov laboratória poskytla Banícka fakulta Vysokiej školy technickej v pavilónoch v Parku Komenského. Laboratórium malo ku koncu roka 5 pracovníkov, štyroch s vysokoškolským a jedného so stredoškolským vzdelaním.

V rokoch 1959-1961 bola na Solovjevovej (teraz Watsonovej) ulici realizovaná výstavba budovy pre Laboratórium baníctva SAV a Laboratórium hutníckej technológie SAV. Keď bola budova v roku 1961 odovzdaná do užívania malo Laboratórium baníctva SAV 25 zamestnancov. Dňa 1. januára 1962 bolo pracovisko premenované na Ústav baníctva SAV, ktorý sa stal samostatnou rozpočtovou jednotkou.

Počas svojej existencie prešiel ústav ďalšími reorganizáciami a koncepčnými zmenami, ktoré opäť vyvolali aj zmeny jeho názvu, ako aj zmeny v počte pracovníkov. Napríklad v roku 1986 mal Banícky ústav SAV už 64 kmeňových pracovníkov, z toho bolo 21 vedeckých (6 DrSc., 15 CSc.), 7 vedecko-technických, 8 odborných s vysokoškolským vzdelaním, 23 odborných so stredoškolským vzdelaním a 5 ostatných pracovníkov.

V súčasnosti má ústav 66 kmeňových zamestnancov, z toho 41 vedeckých pracovníkov (3 DrSc., 38 CSc./PhD., ďalej v rámci tohto počtu 3 prof., 2 doc., 3 vedúci vedeckí pracovníci, 21 samostatní vedeckí pracovníci – kat. 2a, 17 vedeckí pracovníci – kat. 2b), 3 odborných pracovníkov VŠ, 18 odborných pracovníkov ÚS, 4 ostatných pracovníkov a 8 doktorandov v dennej forme doktorandského štúdia. Smerné číslo dané zriaďovateľom je 54. Šiesti pracovníci majú úväzky na riešených projektoch, traja sú na dlhodobých sťahoch v zahraničí. Priemerný vek pracovníkov ústavu je 45,05 roka (muži 36,40, ženy 45,93).

Riaditelia

22. 11. 1954 Komisia pre baníctvo SAV	Ing. Eugen Stacha	1955 – 1958
15. 10. 1955 Kabinet baníctva SAV	JUDr. Ing. Karol Ugor, CSc.	1958 – 1965
01. 01. 1957 Laboratórium baníctva SAV	RNDr. Jozef Kupka, DrSc.	1965 – 1967
05. 11. 1962 Ústav baníctva SAV	akademik Tibor Kolbenheyer	1967 – 1969
31. 12. 1966 Ústav vlastností hornín SAV	Ing. Vincent Mihalík, CSc.	1969 – 1974
01. 01. 1976 Banícky ústav SAV	Prof. Ing. Ľudovít Kovanič, DrSc.	1975 – 1987
01. 05. 1993 Ústav geotechniky SAV	Prof. Ing. Félix Sekula, DrSc.	1987 – 1998
	Host. prof. Ing. Vítazoslav Krúpa, PhD.	od r. 1998

Zameranie

Ústav geotechniky Slovenskej akadémie vied je vedeckou organizáciou s príspevkovou formou hospodárenia. V rámci organizačnej schémy SAV je Ústav geotechniky SAV zaradený do I. Oddelenia vied o neživej prírode, do skupiny Technické vedy.

V rámci akreditácií ústavov SAV v roku 2007, Ústav geotechniky SAV obhájil kategóriu „A“. V zmysle platných predpisov vydalo Ministerstvo školstva SR pre ústav „Osvedčenie o spôsobilosti vykonávať výskum a vývoj.“

Ústav geotechniky SAV je organizačne rozdelený do 5 výskumných oddelení, ďalej do 2 servisných tímov a organizačno-technického útvaru, ktoré svojou činnosťou podporujú výskum realizovaný vo vedeckých oddeleniach.

Základný účel a predmet činnosti je definovaný v článku I. Zriaďovacej listiny č. 468/G/12/2008 zo dňa 28. 07. 2008:

1. Ústav svojím zameraním pôsobí v oblasti: Vedy o Zemi a environmentálne vedy, Environmentálne inžinierstvo, Environmentálna biotechnológia a Nanotechnológie. Vykonáva základný výskum geologických a geotechnických aspektov kontinuálneho porušovania horninového masívu a skúmania stability podzemných diel a objektov, transportu energie a hmoty v procese dezintegrácie horniny; základný výskum zákonitosti tvorby tuhých disperzií v mikro- a nanorozmeroch, a modifikácie ich vlastností fyzikálnymi, mechanickými, chemickými, biotechnologickými postupmi a postupmi nanotechnológií; základný výskum interakcii fáz v disperzných sústavách a pri ich šírení v pracovnom a životnom prostredí.
2. Ústav sa cieľovo orientuje na využitie teoretických poznatkov z uvedených oblastí na rozpracovanie princípov špičkových technológií v oblastiach: rozpojovania hornín, komplexného spracovania nerastných surovín, odpadov a materiálov mineralurgickými a hutníckymi postupmi, monitorovania vybraných zložiek životného a pracovného prostredia a environmentálnych, chemických a geologických zmien na skládkach odpadov s cieľom ekologickej revitalizácie.
3. Ústav poskytuje poradenské a expertízne služby, ktoré súvisia s hlavnou činnosťou ústavu.
4. Ústav uskutočňuje doktorandské štúdium v zmysle všeobecne platných právnych predpisov.
5. Ústav zabezpečuje publikáciu výsledkov vedeckovýskumnej činnosti prostredníctvom periodickej a neperiodickej tlače. Vydávanie periodickej a neperiodickej tlače sa riadi uzneseniami Predsedníctva SAV.

Aktivity Ústavu geotechniky SAV za posledných 10 rokov na národnej a medzinárodnej úrovni zahŕňajú riešenie 12 projektov APVV/APVT, 1 úlohy Štátneho programu výskumu a vývoja, 2 Štátnych objednávok, 52 projektov VEGA, 2 projektov rámcových programov EÚ, 2 projektov NATO, 1 projektu COST, 20 projektov bilaterálnej/MVTS spolupráce, 1 projekt Centra excelentnosti SAV a 7 projektov zmluvného výskumu pre prax a verejnú správu - spolu 100 projektov.

Najdôležitejšou aktivitou v súčasnosti je zapojenie sa ústavu ako partnera do riešenia projektov Agentúry Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR pre štrukturálne fondy EÚ:

- Centrum excelentného výskumu získavania a spracovania zemských zdrojov,
- Centrum excelentného výskumu získavania a spracovania zemských zdrojov – 2 etapa,
- Centrum excelentnosti progresívnych materiálov s nano a submikrónovou štruktúrou – nanoCEXmat,
- Budovanie infraštruktúry Centra excelentnosti progresívnych materiálov s nano a submikrónovou štruktúrou - nanoCEXmat II,
- Slovenská výskumno-inovačná platforma pre trvalo udržateľné surovinové zdroje,
- Centrum excelentnosti pre integrovaný výskum geosféry Zeme,
- Ústavy SAV v Košiciach – modernizácia infraštruktúry a vnútorného vybavenia učební pre lepšie podmienky vzdelávania.

Súčasný vedenie ústavu

riadiťel:	host'. prof. Ing. Víťazoslav Krúpa, DrSc.
štatutárny zástupca riadiťela:	Ing. Slavomír Hredzák, PhD.
vedecký tajomník:	Prof. RNDr. Peter Baláž, DrSc.
predseda Vedeckej rady:	Mgr. Marcela Achimovičová, PhD.

Vedecké oddelenia Ústavu Geotechniky SAV

Oddelenie minerálnych biotechnológií

Vzniku oddelenia predchádzal proces schválenia nového výskumného smeru (biologicko-chemické metódy úpravy surovín), ktorý bol zavŕšený v roku 1985 Dr.h.c., Prof., Dr. Ing. Františkom Špaldonom, DrSc., členom korešpondentom SAV. Do roku 1992 výskum v tomto smere bol realizovaný v oddelení fyzikálno-chemických metód úpravy. Samotné oddelenie vzniklo organizačnými zmenami v roku 1992 pod vedením doc. Ing. Márie Kušnierovej, PhD. V súčasnosti sa pracovníci oddelenia zaoberajú štúdiom v oblastiach:

- **objasnenia procesov biologicko-chemickej oxidácie a transformácie sulfidov** pre vývoj environmentálnych technológií ich spracovania s využitím autochtónnych a fyziologicky adaptovaných baktérií *Acidithiobacillus ferrooxidans* a *Acidithiobacillus thiooxidans*. Objasnené boli deje biologicko-chemickej oxidácie a transformácie arzenopyritu, pyritu, antimonitu, tetraedritu, galenitu, sfaleritu a chalkopyritu. Vyvinutá bola napríklad technológia biologicko-chemickej úpravy a získavania Au z refraktorných Au-As-Sb-Fe rúd z Pezinka a neextrakčnej aplikácie mikroorganizmov v procesoch selektívnej bioflotácie,
- **získavania faktorov ovplyvňujúcich metabolické funkcie a interakcie baktérií s minerálnym povrchom**, ktoré umožňujú korigovať rýchlosť a účinnosť biolúhovacích procesov v extrakcii Fe ako hlavného nežiaduceho prvku nerudných surovín (kaolínov, kremenných pieskov, živcov, zeolitov a popolčiekov),
- **štúdiá štádií biochemického zvetrávania horninotvorných minerálov** v oblasti rudných a nerudných ložísk, identifikácie jednotlivých bakteriálnych druhov metódami molekulárnej techniky izolácie DNA,
- **štúdium paragenézy sekundárnych železitých minerálov (oxihydroxidov a hydroxysíranov) v kyslých banských vodách** v procese zvetrávania sulfidov,
- **štúdium sorpcie a ko-precipitácie kationov a oxyaniónov z banských vôd vo forme biogénnych železitých minerálov**,
- **štúdiá metabolizmu a aplikácie síran redukujúcich baktérií** v procesoch eliminácie ťažkých kovov a síranov z kyslých banských vôd, úpravy a spracovania nerastných surovín a ich odpadov a biologicko-chemickej prípravy nanosorbentov na báze sulfidov,
- **štúdiá biodiverzity autochtónnych acidofilných baktérií** *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* a *Leptospirillum ferrooxidans* v podmienkach opustených a v dôsledku útľahu zatápaných banských diel ako aj starých banských záťaží po ťažbe sulfidických rúd na Slovensku, z ktorých sa postupne vytvárajú prírodné geobioreaktory produkujúce, pre životné prostredie, vysoko rizikové, kyslé banské drenážne vody s pH okolo 2 s vysokou mineralizáciou a obsahom ťažkých a toxických prvkov,
- **štúdium biokorózie stavebných materiálov** v spolupráci so Stavebnou fakultou TU Košice,
- **štúdiá biodegradácie organických polutantov**, predovšetkým ropných uhľovodíkov a polyaromatických uhľovodíkov (PAH) v pôdach a vodách. V spolupráci s firmou Environcentrum s.r.o. bola vyvinutá metóda monitorovania kinetiky biodegradačných procesov ako v laboratóriu, tak aj v podmienkach "in situ" v prostredí ekologickej havárie, alebo v podmienkach „ex-situ“ na dekontaminačnej stanici,
- **štúdiá vplyvu autochtónnej mikrobiológie** na priebeh exogénnych dejov v deponiách energetických odpadov - popolčiekov a na premeny uhoľnej hmoty z pohľadu zmien jej sorpčných vlastností,
- **štúdiá biologicko-chemickej oxidácie hutníckych odpadov s obsahom Fe** s cieľom prípravy Fe nanodisperzií priemyselne využiteľných ako sorbentov a pigmentov,
- **pedagogickej činnosti** v oblasti 2. a 3. stupňa vysokoškolského štúdia na Fakulte BERG, Hutníckej fakulte a Stavebnej fakulte TU Košice a VŠB v Ostrave (ČR),
- **Oddelenie je súčasťou (partnerom) Centra excelentnosti pre integrovaný výskum geosféry Zeme, ITMS kód 26220120064**. V rámci Centra sa podieľa na riešení aktivity 3.3 Štúdium biogeochemických procesov a environmentálnych aspektov ochrany baníckej krajiny. Buduje sa laboratórium geomikrobiológie s plánovaným prístrojovým vybavením: HPLC-MS, GC-MS, ICP-MS, TOC/TN, IC, fluorescenčný mikroskop, analyzátory Hg, analyzátory veľkosti častíc a povrchu, laboratórium molekulovej biológie s RT-PCR, bioanalyzátorom pre gélovú elektroforézu na čipoch a ďalšie.

Špecifické vybavenie oddelenia

- Bioreaktor pre aeróbnú a anaeróbnú kultiváciu baktérií s analýzou plynov (O₂, CO₂)
- Becton-Dickinson, Cockeysville, USA - mikrobiologický identifikačný systém pre druhovú identifikáciu bakteriálnych kultúr izolovaných z environmentálnych matric
- PCR termocyklér, Techne, pre polymerázovú reťazovú reakciu (PCR)
- Optický mikroskop Nikon Eclipse 400 pre pozorovanie, morfológickú identifikáciu a fotodokumentáciu skúmaných mikroorganizmov
- Vysokoteplotná laboratórna pec VP 02/16 pre teplotné spracovanie materiálu do teploty 1600 °C
- Fluidný-tryskový mlyn 100AGF s triedičom 50 ATP, Alpine, pre prípravu ultrajemných disperzií
- Laboratórne sušiarne, sterilizačné autoklávy a biologické termostaty
- Spektrofotometer Spektromom 195
- Membránový filtrátor Fritsch
- Vákuová rotačná odparovačka
- Odstredivka Hettich Zentrifugen Universal 320
- Veľkokapacitná trepačka
- 50 l temperovaný reaktor pre biologicko-chemické lúhovanie suspenzií
- Automatický titrátor TitrLab 850 v spojení s PC-programom TitrMaster 85 pre štúdium neutralizačných kriviek AMD, precipitačných reakcií, zmien pH a Eh v priebehu experimentov
- Interná zbierka acidofilných mikroorganizmov izolovaných z kyslých banských vôd
- Interná zbierka baktérií druhov *Bacillus*
- Interná zbierka sulfát-redukujúcich baktérií

Vedúci oddelenia:

MVDr. Daniel Kupka, PhD.

E-mail: dankup@saske.sk

Tel. +421 55 7922624

Oddelenie fyzikálnych a fyzikálno-chemických metód úpravy nerastných surovín

Vyvíja nové princípy fyzikálnych metód úpravy nerastných surovín na báze magnetických, magnetogravitačných, gravitačných, elektrických a termických postupov. Skúma základné fyzikálne, fyzikálno-chemické a chemické vlastnosti rúd, nerudných materiálov a kovonosných odpadov metalurgického priemyslu.

Technické vybavenie oddelenia

- Čelustové a valcové drviče
- Nízkointenzitný magnetický rozdrúžovač LAURILA
- Valcové (keramické, kovové, resp. guľové a tyčové) mlyny, vibračný mlyn VM-1
- Vysokointenzitné magnetické rozdrúžovače: JONES, VMR-1, MSB-300, MECHANOBRA, WEDAG
- Trepačky TE III a laboratórne sitá s okatostou v rozsahu 5µm -60mm
- Izodynamický magnetický rozdrúžovač FRANTZ-COOK
- Poloprevádzková hydrocyklónová stanica
- Magnetohydrostatický rozdrúžovač FGS-1
- Elektrostatický rozdrúžovač STURTEVANT, typ O.H.
- Špeciálne upravené mikrovlnné pece
- Prístroj na meranie magnetickej susceptibility Kappabridge KLY-2

Vedúci oddelenia:

Ing. Slavomír Hredzák, PhD.

E-mail: hredzak@saske.sk

Tel. +421 55 7922602

Oddelenie deštrukčnej a konštrukčnej geotechniky

Rieši problémy monitorovania, optimalizácie a rozpojiteľnosti hornín pri rotačnom vŕtaní, rezaní a plnoprofilovom razení v kontexte s fyzikálno-mechanickými a pevnostnými charakteristikami hornín, stabilitnými problémami a nákladovosťou rozpojovacích procesov.

Technické vybavenie oddelenia

- Experimentálny stand pre rotačné vŕtanie s nástrojmi priemeru do 70 mm
- Lis do 2000 kN
- SOMET zariadenie pre meranie opotrebovania diskov a valivých dlát

- Lis do 50 kN
- Automatizované systémy monitorovania pre laboratórne experimentálne práce a pre podmienky in situ

Vedúci oddelenia:

Ing. Milan Labaš, PhD.
E-mail: labas@saske.sk
Tel. +421 55 7922648

Oddelenie životného prostredia a hygieny v baníctve

V oblasti základného výskumu sa zaoberá štúdiom banského aerosólu. Poznáva vlastnosti tuhej minerálnej fázy a na základe kvalitatívnej a kvantitatívnej mineralogickej analýzy hodnotí riziko vplyvu banského aerosólu z aspektu fibrogenity. Navrhuje vhodné spôsoby technickej prevencie pri banských prácach. Sleduje imisnú záťaž prírodného prostredia, odhaľuje a hodnotí hlavných znečisťovateľov antropogénneho pôvodu pomocou sedimentačnej a aspiračnej metódy.

Technické vybavenie oddelenia

- Dozimeter (Dräger AG Lubeck Germany)
- TET MM6 2000
- Prístroj TESTO 452
- Analyzátor TMA (Trace Mercury Analyzer)
- Odberová aparátúra s čerpadlom a rotametrom
- Prachometer s príslušenstvom
- Odberové aparatúry a spektrofotometre Spekol s výbavou

Vedúci oddelenia:

Ing. Jozef Hančulák, PhD.
E-mail: hanculak@saske.sk
Tel. +421 55 7922609

Oddelenie mechanochemie

Činnosť oddelenia je zameraná na mechanochemickú modifikáciu štruktúry a vlastností tuhých látok (jednoduchých oxidov, nerozpustných solí, zložitých oxidov spinelového typu, zliatin na báze Fe), poznávanie zákonitostí mechanochemickej syntézy a na definíciu odlišností medzi mechanicky predaktívanými a mechanicky syntetizovanými tuhými látkami. Zaoberá sa štúdiom fyzikálno-chemických princípov odsírovania na báze odsírovacích aditív s využitím vlastných surovín Slovenska a zušľachtovania uhlia s cieľom jeho komplexnejšieho využívania. Zaoberá sa extrakciou úžitkových kovov z rúd, koncentrátov a odpadov rôznej proveniencie. Vyvíjajú sa nové postupy zhodnocovania nerastných surovín s využitím princípov mechanochemického lúhovania, mechanoredukcie a mechanosyntézy.

Technické vybavenie oddelenia

- Vibračné sitovacie zariadenie Analysette 3
- Vibračný mlyn
- Laserový granulometer HELOS s mokrou a suchou dispergačnou jednotkou (0,9 – 170 µm)
- Laserový granulometer Nanophox (Sympatec) (10 nm – 10 µm)
- Dezintegrátor UDA
- Zariadenie COULTER COUNTER TA II
- Planetárny mlyn Pulverisette 4 FRITSCH s výbavou
- Zariadenie GEMINI 2360 pre meranie povrchu (BET) a objemu pórov
- Planetárny mlyn AGO-2 a AGO-5
- RTG Difraktometer D8 Advance BRUKER – AXS
- HPLC - chromatograf
- Derivatografu C/PC MOM
- Attritor LME 0,75 (Netzsch, Nemecko)
- Attritor LME 4 (Netzsch, Nemecko)
- Sklenený autokláv

Vedúci oddelenia:

Prof. RNDr. Peter Baláž, DrSc.

E-mail: balaz@saske.sk

Tel. +421 55 7922603

Servisné oddelenia Ústavu geotechniky SAV

Centrálné laboratórium

Centrálné laboratórium analytickej chémie a fyzikálnych metód analýzy je zamerané na chemickú analýzu vzoriek dodaných grantovými kolektívami, riešiteľmi vedecko-technických projektov a obchodných zmlúv metódami klasickej chemickej analýzy a atómovou absorpčnou spektroskopiou (AAS). podieľa sa na riešení odborných úloh a publikačnej činnosti spojenej s využitím metód analytickej chémie

Technické vybavenie oddelenia

prístroj VARIAN AA240FS s príslušenstvom: Zeeman AAS240Z s programovateľným dávkovačom vzorky PSD120 (Programmable Sample Dispenser), grafitová pec GTA120 (Graphite Tube Atomizer) a zariadenie pre vyvíjanie pár VGA-77 (Vapor Generation Accessory).

Vedúca oddelenia:

RNDr. Dana Gešperová

E-mail: gesper@saske.sk

Tel. +421 55 7922617

Dielňa

Pracovníci dielne vykonávajú odborné práce na kovoobrábacích strojoch (sústruh, brúska), podieľajú sa na vývoji a konštrukcii technických zariadení a prístrojov, a na ich obnove. Podľa potrieb vykonávajú bežnú údržbu laboratórnych a iných zariadení na ústave. Podľa výkresovej dokumentácie, popisu postupu prác a na základe konzultácie s riešiteľmi projektov realizujú individuálnu remeselnú kusovú výrobu a úpravy zariadení pre výskum podľa požiadaviek riešiteľov.

Technické vybavenie oddelenia

- sústruhy - SU I 50, SU 32, MN 80
- frézy - FA 2U, HM 45
- stojanové vŕtačky - stĺpová veľká - \varnothing 50 mm, stĺpová malá - \varnothing 13 mm
- brúsky - univerzálna nástrojová N1, stojanová TM 26R
- mechanické pákové nožnice
- ohýbačka plechu
- zakružovačka
- elektrická zvaračka RTB-3
- súprava pre zváranie plynom
- strojová píla – dĺžka pílového listu 300 mm
- ručné náradie

Vedúci oddelenia:

Ing. Štefan Jakabský, PhD.

E-mail: jakabsky@saske.sk

Tel. +421 55 7922630

Organizačno-technický útvar

Zabezpečuje pre všetky výskumno-riešiteľské kolektívy a vedenie ústavu ekonomickú a legislatívnu agendu, korešpondenciu, materiálne zabezpečenie výskumu a prevádzky ústavu. Podlieha štatutárnemu zástupcovi riaditeľa.

Sekretariát:

Viktória Juhášová

E-mail: ugtsekr@saske.sk, www.saske.sk/UGT/

Tel. +421 55 7922601, Fax: +421 55 7922604

symposium ODPADOVÉ FÓRUM 2011

6. ročník česko-slovenského symposia
**Výsledky výzkumu a vývoje
pro odpadové hospodářství**
13. – 15. duben 2011
Kouty nad Desnou • Hotel Dlouhé
stráně

CEMC – České ekologické manažerské centrum, Jevanská 12, 100 31 Praha 10
Tel.: 274 784 448, 723 950 237, fax: 274 775 869, e-mail: symposium@cemc.cz, www.odpadoveforum.cz

1. CIRKULÁŘ – NÁBOR PŘÍSPĚVKŮ A POZVÁNÍ K ÚČASTI

Září 2010

Vážené kolegyně a kolegové,

České ekologické manažerské centrum (CEMC), redakce odborného měsíčníku ODPADOVÉ FÓRUM vás srdečně zvou na 6. ročník symposia **Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství ODPADOVÉ FÓRUM 2011**.

O co nám při organizaci symposia zvláště jde a pro co je určeno?

Jde nám o rozšíření kontaktů mezi výzkumnou sférou a praxí a o zprostředkování informací o výsledcích výzkumu pro podnikatelskou sféru a současně o informování výzkumných pracovníků o prakticky potřebných výzkumných tématech.

Symposium je určeno

- **k prezentaci výsledků výzkumů** v oblasti nakládání s odpady, prevence vzniku odpadů, sanací ekologických zátěží a dalších souvisejících oborech formou srozumitelnou a přínosnou široké odborné veřejnosti,
- **pro zástupce podnikatelské sféry a veřejné správy**, aby se seznámili s výzkumnými tématy a projekty, na kterých se v ČR a SR pracuje, s cílem eventuálního převzetí nebo rozvinutí dosažených výsledků v praxi, případně navázání spolupráce s výzkumnými pracovišti,
- **k seznámení představitelů výzkumné obce s potřebami reálného „odpadářského života“ a případnému navázání spolupráce.**

Již od prvního ročníku symposia úzce spolupracujeme s organizátory [chemicko-technologické konference APROCHEM](#), která se koná na stejném místě a na kterou naše symposium bezprostředně ve středu 13. 4. 2011 navazuje, a zájemci o problematiku obou akcí mají možnost se jich obou zúčastnit za zvýhodněných podmínek. Od roku 2010 k této dvojici přibyla akce třetí – konference [Výsledky výzkumu, vývoje a inovací pro obnovitelné zdroje energie OZE 2011](#), která proběhne souběžně se symposiem a rovněž ji pořádá CEMC. Účastníci symposia se rovněž budou moci zúčastnit konference OZE 2011 bez placení dalšího vložného a platí to i naopak.

Symposium je pořádáno v úzké spolupráci s elektronickým recenzovaným časopisem WASTE FORUM (www.wasteforum.cz) a autoři všech příspěvků prezentovaných na symposiu mají možnost je nabídnout po příslušné úpravě k uveřejnění v tomto periodiku, které je na Seznamu neimpaktovaných recenzovaných periodik vydávaných v ČR.

Těšíme se na další spolupráci s Vámi

Ing. Ondřej Procházka, CSc.
Programový garant symposia
CEMC

Prof. Ing. Mečislav Kuraš, CSc.
Odborný garant symposia
VŠCHT Praha

Ing. Anna Nemergutová
Organizační garant symposia
CEMC

Ing. Tomáš Řezníček
CEMC, šéfredaktor časopisu
ODPADOVÉ FÓRUM

symposium@cemc.cz • www.odpadoveforum.cz/symposium2011

PODROBNÉ INFORMACE

Tématika symposia: Předcházení vzniku odpadů • Systémové otázky odpadového hospodářství • Nebezpečné odpady • Stavební a minerální odpady • Biodegradabilní odpady • Sanace ekologických zátěží • Materiálové využití odpadů • Energetické využití odpadů • Kapalné odpady a průmyslové odpadní vody • Odpadní plyny a čištění spalin

Přihlášky příspěvků a prezentace přednášek: Nabídky příspěvků zašlete prosím pokud možno do 15. 1. 2011. Použijte prosím přihlašovací formulář, který najdete na www.odpadoveforum.cz/symposium2011. Přednášející budou mít pro prezentaci přednášky k dispozici 15 minut plus 5 minut je vyhrazeno diskusi. Na dodržování vyhrazeného času a tím i rozepsaného časového harmonogramu přednášek budeme přísně trvat. Budou možné i prezentace formou vývěsek. Autoři v přihlášce označí formu prezentace a sekci(e), kam doporučují zařadit svůj příspěvek. Organizační výbor si vyhrazuje právo konečného rozhodnutí o přijetí příspěvku, formě prezentace i zařazení příspěvku do konkrétní sekce.

Přednáškové místnosti budou vybaveny dataprojektory, včetně notebooků. Použití vlastního notebooku je možné. Autoři vývěsek musí přivést poster již předem připravený, řešený na výšku, šíře max. 80 cm, výška max. 110 cm, zhotovený jako jeden celek a připravený k zavěšení na jediný háček.

Plné texty přednášek: Autory všech příspěvků – přednášek i vývěsek – žádáme o včasné předání konečného a graficky upraveného plného textu příspěvku v elektronické podobě v MS Word nejpozději do 15. 3. 2011. Rozsah optimálně 4 – 6 stran, max. 8 stran včetně tabulek a grafů. Požadavky na grafickou úpravu textů do sborníku budou včas upřesněny na internetových stránkách Odpadového fóra www.odpadoveforum.cz/symposium2011. Sborník plných textů bude vydán na CD-ROMu a bude označen ISBN.

Jednací jazykem je čeština a slovenština. Zahraniční hosté jsou srdečně zváni k účasti. Přednesení a uveřejnění příspěvků je možné alternativně v angličtině. Tlumočení nezajišťujeme.

Autoři příspěvků se rovněž přihlašují k účasti (a platí vložné), přednášky nejsou honorované. Bližší podrobnosti k ubytování, stravování, programu a formulář přihlášky k účasti budou součástí 2. cirkuláře, který bude rozeslán v únoru 2011. **Termín pro přihlášky k účasti bude 15. 3. 2011.** Za neodprezentovanou přednášku nebo nevystavený poster budeme podobně jako v předchozích ročnících fakturovat poplatek 1000 Kč za zařazení příspěvku do programu a uveřejnění textu ve sborníku.

Firemní prezentace – Komerční prezentace firem na symposiu za úplaty je možná. Může mít tuto formu:

- **Inzerát** (nebo propagační článek) v barevném nebo černobílém provedení v sešitu nazvaném Konečný program, který obdrží všichni účastníci a který později slouží k propagaci dalšího ročníku symposia.
- **Výstavní stolek** pro prezentaci firmy, jednání nebo vystavení malých exponátů. Vystavovatelé jej mohou doplnit vlastním mělkým rozkládacím panelem. Zdroj elektřiny 220 V možný.
- **Partner symposia** – rozšířený balíček výše uvedených služeb.

Dalšími možnými formami firemní prezentace může být reklamní stojan, rozsev propagačních materiálů, ústní prezentace či prodej publikací. Podrobný rozpis jednotlivých možností komerční prezentace i s cenami je uveden na www.odpadoveforum.cz/symposium2011. Zájem o firemní prezentaci vyznačte prosím v Přihlášce příspěvku.

Ubytování zajišťuje organizační výbor v místě konání konference v hotelu Dlouhé stráně.

Doprava je individuální. Hotel se nachází přímo v obci Kouty nad Desnou, vlevo kousek nad silnicí Šumperk – Červenohorské sedlo (silnice č. 44) naproti nádraží ČD (konečná trati ze Šumperka). Příjezd je možný jak přes Šumperk a Velké Losiny, tak přes Hanušovice a Jindřichov, případně i přes Jeseník a Červenohorské sedlo. Spojení veřejnými dopravními prostředky je rovněž možné, a to vlakem přes Šumperk nebo autobusem linkami Brno – Olomouc – Šumperk – Jeseník nebo Šumperk – Jeseník.

Exkurze – Pro zájemce bude organizována návštěva blízké přečerpávací elektrárny Dlouhé stráně.

Druhý cirkulář bude rozeslán zhruba v polovině února.

symposium@cemc.cz • www.odpadoveforum.cz/symposium2011

V týdnu 11. - 15. dubna 2011 v Koutech nad Desnou, Jeseníky se budou v hotelu Dlouhé stráně konat následující tři akce:

11. - 13. 4. 2011

JUBILEJNÍ 20. chemicko-technologická konference s mezinárodní účastí

APROCHEM 2011

- technologie
- ropa
- petrochemie
- polymery
- bezpečnost
- prostředí



PCHE, Na Dračkách 13, 162 00, Praha 6
tel.: 220 518 698, 607 671 866

pche@csvts.cz

www.aprochem.cz

13. - 15. 4. 2011

6. ročník symposia Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství

ODPADOVÉ FÓRUM 2011

- předcházení vzniku odpadů
- systémové otázky odpadového hospodářství
- odpadní plyny a čištění spalin
- stavební a minerální odpady
- kapalně odpady a průmyslové odpadní vody
- sanace ekologických zátěží
- materiálové využití odpadů
- energetické využití odpadů
- biodegradabilní odpady
- nebezpečné odpady

CEMC

symposium@cemc.cz • www.odpadoveforum.cz

13. - 15. 4. 2011

2. ročník odborné konference Výsledky výzkumu, vývoje a inovací pro obnovitelné zdroje energie



- věda, výzkum a inovace
- reflexe na aktuální témata
- komunální energetika
- aktuální legislativa

CEMC, Jevanská 12, 100 31, Praha 10
Tel.: 274 784 417

info@oze2011.cz

www.oze2011.cz

Na všech třech akcích bude možnost doprovodné technické výstavy, firemních prezentací na CD ROM a v tištěných materiálech, případně prezentace logo v prostorách akce. Účastník s plnou registrací na jedné z konferencí se může podle zájmu zúčastnit ostatních akcí volně. Sledujte informace na webu. Informujte své spolupracovníky a kolegy. Zveme Vás k účasti a těšíme se na opětné setkání.

APROCHEM • WASTE FORUM • OZE CONFERENCES

BRIEF INFORMATION

The tradition of annually held conferences APROCHEM - Chemical Process Progress, Environment and Safety was created 1991. Odpadové Fórum - Waste Forum joined 2006 and OZE Conference - Renewable Energy Sources in 2010. The three conferences are traditionally held mutually within one April week - the coming one 11. - 15. 4. 2011. Venue Kouty nad Desnou, Moravian Mountains Jeseníky, Hotel Dlouhé Stráně. Foreign participants are invited and welcomed. Paper presentation in Czech, Slovak or English.

Paper Applications are requested before 15. 1. 2011. Paper Full Texts before 15. 3. 2011. 2nd Circular - Invitation for Participation, Registration and Program will be available in February on web. Applications for participation will be expected before 25. 3. 2011. Paper full texts will be edited on CD ROM. Printed if ordered in advance. Exhibition booths and advertising opportunities on request available. Registration in one of the conferences authorize the Participant to join other events free. Usual attendance of events 210 - 150 - 60 participants and 120 - 60 - 30 papers. Standard Registration Fee 160 EUR. Other information and contacts see above. We are looking forward to welcome you in Jeseníky.

symposium ODPADOVÉ FÓRUM 2011

6. ročník česko-slovenského symposia
**Výsledky výzkumu a vývoje
pro odpadové hospodářství**
13. – 15. duben 2011
Kouty nad Desnou • Hotel Dlouhé stráně

Pořadatelem symposia je



České ekologické manažerské centrum

Jevanská 12, 100 31 Praha 10, tel.: +420 274 771 353, e-mail: cemc@cemc.cz, www.cemc.cz

CEMC je nevládní neziskové sdružení organizací a osob mající cíl podpořit dobrovolné aktivity průmyslu ve vztahu k životnímu prostředí. Mimo jiné provozuje databázi environmentálních služeb a výrobků www.envisluzby.cz a internetový portál na pomoc podnikatelům www.tretiruka.cz.

CEMC vydává tato odborná periodika:

ODPADOVÉ FÓRUM – odborný měsíčník pro odpadové hospodářství

ALTERNATIVNÍ ENERGIE – populárně-odborný dvouměsíčník o obnovitelných zdrojích energie a energeticky úsporných opatřeních – www.alen.cz,

WASTE FORUM – recenzovaný elektronický časopis pro výsledky VaV v oblasti odpadů

Mediálními partnery symposia jsou

ODPADOVÉ FÓRUM

**ODBORNÝ MĚSÍČNÍK O ODPADECH
A DRUHOTNÝCH SUROVINÁCH**

Nepostradatelný informační zdroj pro podnikatelskou sféru i veřejnou správu

Roční plné předplatné 880 Kč/11 čísel

**Pro podnikatelské subjekty (školy, úřady apod.) a studenty
režijní předplatné 290 Kč/11 čísel**

Redakce: e-mail: forum@cemc.cz, www.odpadoveforum.cz

Distribuce: ČR: DUPRESS, e-mail: dupress@seznam.cz

SR: Mediaprint-Kapa-Presssegrosso, a. s., e-mail: predplatne@abompkapa.sk



WASTE FORUM

**ELEKTRONICKÝ
RECENZOVANÝ
ČASOPIS**

Internetový recenzovaný časopis pro výsledky výzkumu a vývoje v oblasti odpadového hospodářství a sanací ekologických zátěží volně přístupný na

www.wasteforum.cz

Časopis je na Seznamu neimpaktovaných recenzovaných periodik vydávaných v ČR

Redakce: prochazka@cemc.cz **Instrukce pro autory:** www.wasteforum.cz