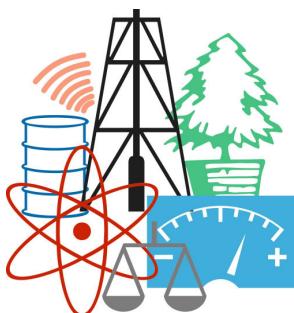


WASTE FORUM



RECENZOVANÝ ČASOPIS PRO VÝSLEDKY VÝZKUMU A VÝVOJE
PRO ODPADOVÉ HOSPODÁŘSTVÍ

ROČNÍK 2012

číslo 4
strana 159 – 241

Patron čísla

8. ročník česko-slovenského symposia

Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství
ODPADOVÉ FORUM 2013 (17. – 19. 4. 2013, Kouty nad Desnou)
Vše důležité najdete na www.odpadoveforum.cz/symposium2013.

OBSAH

Úvodní slovo šéfredaktora	161
Pro autory	161
Method of „minimal value“ in the analysis of efficiency of current municipal expenditures on waste management	
Metoda "minimální hodnoty" a její využití v analýze efektivnosti běžných výdajů obcí na nakládání s odpady	
Jana SOUKOPOVÁ, Michal STRUK	162
Vliv konkurence na výši výdajů na nakládání s odpady obcí – případová studie Jihomoravského kraje	
Impact of competition on expenditures on waste management of municipalities of South Moravian Region	
Jana SOUKOPOVÁ, Ivan MALÝ	173
Vyvolané náklady firem v ČR související s ohlašováním do integrovaného registru znečišťování	
Companies compliance costs of reporting to the Integrated pollution register	
Vítězslav MALÝ, Lenka SLAVÍKOVÁ, Eliška VEJCHODSKÁ	184
Study of Environmental Accounting and Its Effect of Temperature on Biological Conversion of Winery Waste	
Změna teploty jako indikátor biologické konverze odpadů z výroby vína při použití členovců <i>Eisenia foetida</i>	
Andrea JUANOLA FREIXAS, Ivan Landa, Marek MERHAUT	191
Srovnání podílů vybraných aromatických uhlovodíků v dehtové frakci po pyrolýze pneumatik	
Comparison of selected aromatic hydrocarbons in the tar fraction after pyrolysis of tires	
Dagmar JUCHELKOVÁ, Zuzana POLÁČKOVÁ, Iva MACHÁČKOVÁ, Veronika SASSMANOVÁ, Jaroslav Frantík	198
Monitoring kvality popelů ze spalování biomasy (1. část – živiny)	
The ash quality monitoring from biomass combustion (Part 1 – nutrients)	
Pavla OCHECOVÁ, Pavel TLUSTOŠ, Jiřina SZÁKOVÁ, Ivana PERNÁ, Tomáš HANZLÍČEK, Jan HABART	204
Rýchlootáčková rotačná pec na sušenie bioodpadov	
High revolution rotary furnace for biowaste drying	
Ján SPIŠÁK, Imrich KOŠTIAL, Ján MIKULA, Dušan NAŠČÁK	210
Snižovanie obsahu popelovin v hydrolyzátech keratinu dialyzou	
Reducing of ash content in keratin hydrolysates by dialysis	
Ondřej KREJČÍ, Pavel MOKREJŠ	216
Koncepcie elektromembránových procesů pro zpětné využití odpadních vod obsahujících dusičnan amonný	
Conception of electromembrane processe for reuse of waste water containing ammonium nitrate	
Lubomír MACHUČA, David TVRZNÍK, Vladimír KYSELA	222
Štúdium kinetiky a porovnanie adsorpčnej účinnosti vybraných prírodných a syntetických materiáloch pre aniónové polutanty PO_4^{3-}, SO_4^{2-} a NO_3^-	
Study of adsorption kinetics of PO_4^{3-} , SO_4^{2-} and NO_3^- anions onto selected natural and synthetic materials	
Renata HODOSSYOVÁ, Eva CHMIELEWSKÁ, Katarína GÁPLOVSKÁ	229
Environmentálne adsorbenty a iónomeniče. Prehľad vývoja a analytická charakterizácia pomocou S(BET), SAXS a TGA	
Environmental adsorbents and ion-exchangers. A historical review and analytical characterization	
Eva CHMIELEWSKÁ	236
Hodnocení inovativnosti environmentálních technologií – nový evropský nástroj na podporu ekoinovací	
Jiří ŠTUDENT	241

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

Ročník 2012, 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 Kaštánek, CSc., prof. Ing. Mečislav Kuraš, CSc., prof. Ing. Karel Obroučka, CSc., doc. RNDr. Jana Kotovicová, Ph.D., doc. Ing. Vladimír Čablík, CSc., doc. Dr. Ing. Martin Kubal, doc. Ing. Lubomír Růžek, CSc., doc. Ing. Miroslav Škopán, CSc., Ing. Vratislav Bednářík, CSc.

Web-master: Ing. Vladimír Študent

Redakční uzávěrka: 8. 10. 2012. **Vychází:** 17. 12. 2012



Úvodní slovo šéfredaktora

Práce na tomto čísle mne postavila před nový problém, a to jak se postavit k příspěvkům, které tématicky nesouvisí se zaměřením časopisu, tj. s životním prostředím a odpady. Zda je přijmout, za předpokladu, že úspěšně projdou recenzním řízením, či je rovnou odmítnout.

WASTE FORUM jako elektronické periodikum je v jiné situaci, než "papírové" časopisy. Ty mají omezený tiskový prostor, kterým šetří. To není nás problém, my v elektronickém časopisu máme prostoru v podstatě neomezeně. Proto jsem k zmíněnému problému přistoupil tak, že to je věc především autorů, jestli chtějí uveřejnit svou práci v časopisu, který s řešenou problematikou vůbec či příliš nesouvisí a kde jej s velkou pravděpodobností případný zájemce nebude hledat. Nicméně na příštím jednání redakční rady se k této otázce jistě vrátíme.

Vzhledem k tomu, že toto číslo vychází krátce před Vánoci, přeji všem našim autorům, recenzentům a dalším spolupracovníkům a také čtenářům hezké a klidné prožití letošních dlouhých vánočních svátků a mnoho štěstí a soukromých i pracovních úspěchů v novém roce.

A v neposlední řadě si dovoluji pozvat všechny na již 8. ročník námi pořádaného česko-slovenského symposia Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství ODPADOVÉ FÓRUM 2013 a připomenout, že termín pro přihlášení příspěvků na symposium je již 15. ledna 2013. Přihlášku příspěvku a další informace k symposium najdete na www.odpadoveforum.cz/symposium2013.

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 zvaně „**printer-ready**“. Pokyny k obsahovému členění a grafické úpravě příspěvků spolu s přímo použitelnou **šablonou grafické úpravy** ve WORDu jsou uvedeny na www-stránkách časopisu v sekci **Pro autory**.

Publikační jazyk je čeština, slovenština a angličtina, přičemž kvůli snaze, aby se časopis WASTE FORUM dostal do mezinárodních databází vědeckých časopisů, což je nezbytný předpoklad, aby mohl získat časem i impakt-faktor, je upřednostňována angličtina. V tomto případě však je nezbytnou součástí článku na konci název a abstrakt v českém či slovenském jazyce, jehož rozsah není v rozsahu shora nijak omezen. Ze stejného důvodu je u článků v českém či slovenském jazyce samozřejmou součástí název, kontakty a souhrn v anglickém jazyce.

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. Tento poplatek činí 200 Kč za každou stránku u příspěvků v anglickém jazyce, u ostatních je 500 Kč za stránku.

Uzávěrka dalšího čísla časopisu WASTE FORUM je 8. ledna 2013, dalších pak 8. dubna, 8. července a 8. října.

Method of “minimal value” in the analysis of efficiency of current municipal expenditures on waste management

Jana SOUKOPOVÁ, Michal STRUK

Masaryk University, Faculty of Economics and Administration, Department of Public Economics, Lipová 41a, 602 00 Brno, e-mail: soukopova@econ.muni.cz

Summary

In this paper we decompose the process of the municipal waste management expenditures evaluation, and we construct a method for their analysis which, based on inputted variables, calculates “minimal value” of expenditures per municipal waste ton that municipality should spend. Through these variables the method should be able to reflect the uniqueness of each analysed municipality and take into account its size, amount of produced municipal waste, as well as distance from the waste disposal facility and waste disposal rates. Calculated expenditures/costs per waste ton are compared with the real expenditures in selected group of 22 large municipalities with population of 10 thousand citizens and more. This method could help municipalities with negotiation of the better prices with the waste collection companies and therefore lead to the increased efficiency of municipal expenditures on waste management.

Key words: municipal waste management, current municipal expenditures, efficiency, method of “minimal value”

Introduction

Public expenditures, their efficiency and effectiveness belong to the key economic problems. Reasons for the trend of public sector inefficiency are well known and their removal is not easy. Take for example just the technical difficulties associated with expressing and comparing the benefits associated with (only) environmental protection expenditure (EPE). It is understandable, that if it is difficult to set an appropriate management of the public expenditure on the general level, it becomes even more difficult to evaluate the effectiveness and efficiency of public expenditure on the municipal level. Expenditures on waste management constitute the largest share of the current municipal environmental protection expenditures.

If we consider the fact that today everyone in general produces some kind of waste, waste management plays quite notable role in the field of environmental protection especially in developed countries. An importance of the waste management is growing because the population is concentrating in the towns and cities. The problem of the public waste management expenditures allocation is connected with it. Although the absolute sum of waste expenditure serves as an important environmental indicator by itself, the spent expenditure efficiency should be key characteristic.

The goal of the paper is to introduce the method of a “minimal value” of expenditures and its usability for municipalities in the process of contracting the public services (municipal waste management). This, in our opinion, can lead to the increased efficiency in this area of public expenditures.

The first works on current expenditures/costs on waste management and their optimization (in terms of efficiency) go back to the 60s and 70s. In that time was the waste management seen only through the terms waste collection and disposal (on landfills). But studies since 70s started to examine also the relation between the expenditures and relevant variables.

Savas [1] was the first to unveil a relation between the amount of current expenditures and size of population and verified the correlation between them. Clark [2] at that time examined the efficiency of expenditures on waste management too. Stevens [3] contributed to this theory with the definitions of relation between the waste management expenditures and characteristics of waste collection company

(public or private). The following studies as Gomez and Shimanski [4] or Brown and Potosky [5] are focused mainly on the characteristics of waste collection company.

In the Czech Republic was this problem examined by Pavel [6], Pavel and Sičáková-Beblavá [7] and Nemec et al. [8].

Research conducted by Harvey and O'Flaherty [9] and Fiorucci et al. [10] was focused on the expenditures efficiency and examined factors like the density of collecting network, length of transportation network including the distance to the waste disposal facility and the traffic congestion. Chang et al. [11] even defined all the factors of cost-effectiveness from the perspective of Cost-benefit analysis (CBA) and Cost-effectiveness analysis (CEA).

This paper builds on the research of the factors that influence the municipal expenditures on waste management and the studies of Soukopová and Bakoš [12] and Soukopová and Struk [13] and Struk and Soukopová [14].

In this paper we examine the expenditures efficiency based on the comparative analysis of the “minimal value” of costs of the waste collection company without profit and the real municipal expenditures on waste management. In the case study we compare the results of this method with the method of CEA in sample of 22 municipalities selected by size category over 10 000 citizens.

Methodology

In this paper we evaluate the municipal expenditures on waste management that are a substantial part of the municipal environmental protection expenditures.

European Union (EU) statistics office divides the environmental protection expenditures into public sector expenditures, private expenditures and expenditures of specialized environmental producers and producers of environmental services for public and private sector. According to this classification we focus on public sector expenditures.

Environmental protection expenditures can be further divided according to their purpose into current (non-investment) and capital (investment) expenditures. This analysis focuses only on the current expenditures.

From the perspective of various environmental protection areas, we use CEPA 2000 classification (Classification of Environmental Protection Activities) constructed by Eurostat. This classification of Eurostat [15] consists of 9 areas – wastewater treatment, climate protection, waste management, soil and underground water, biodiversity, reduction of physical factors influence, administration of environmental protection, other activities, and unclassified ones. In our paper we evaluate only the expenditures on waste management – they make the largest part of the current municipal expenditures (around 50%) as we can see in the following Table.

Table 1: Shares of current EPE categories on total current EPE in the Czech Republic

Year	Waste management	Protection of biodiversity and landscape	Wastewater management	Remaining 6 CEPA 2000 categories
2005	52.5 %	36.8 %	8.8 %	1.9 %
2006	49.8 %	36.9 %	11.4 %	1.9 %
2007	52.1 %	36.6 %	9.4 %	1.9 %
2008	51.7 %	36.9 %	9.7 %	1.7 %
2009	51.3 %	38.7 %	8.3 %	1.6 %
2010	49.5 %	39.8 %	9.0 %	1.7 %

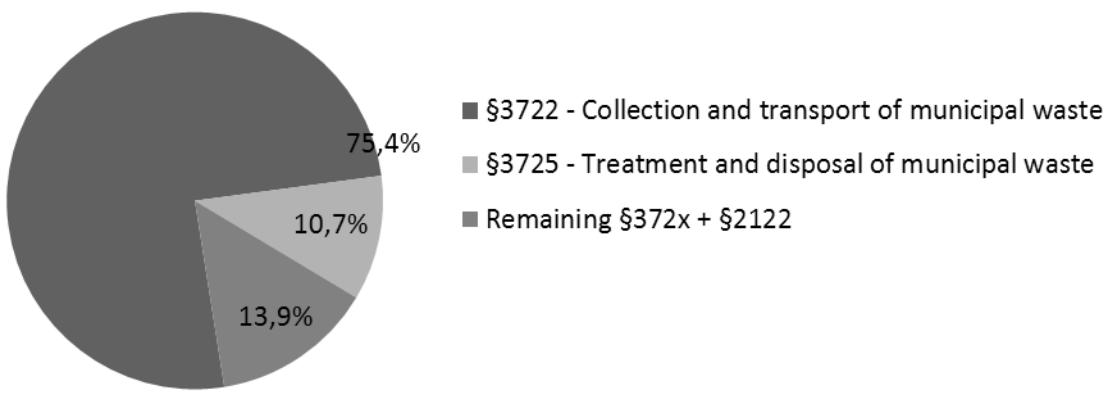
Source: Struk, Soukopová, 2011

According to the Attachment to the Decree of the Czech budget structure, public expenditures on waste management in the Czech Republic are reported in the following structure based on the budget paragraphs (items) of the sector division of budget structure:

- 3721 – Collection and transport of hazardous waste,
- 3722 – Collection and transport of municipal waste,
- 3723 – Collection and transport of other waste,
- 3724 – Treatment and disposal of hazardous waste,
- 3725 – Treatment and disposal of municipal waste,
- 3726 – Treatment and disposal of other waste,
- 3727 – Waste prevention,
- 3728 – Monitoring of waste treatment,
- 3729 – Other waste treatment,
- 2122 – Collecting and processing of secondary raw materials.

Only two of them represent municipal waste expenditures (3722 and 3725). However, these two budget paragraphs cover majority of total current expenditures on waste management. Figure 1 shows the average shares of the current expenditures of these two paragraphs on the whole waste management subsection of the Czech budget structure from 2005 to 2010.

Figure 1: Composition of current expenditure on waste management, 2005 – 2010 average



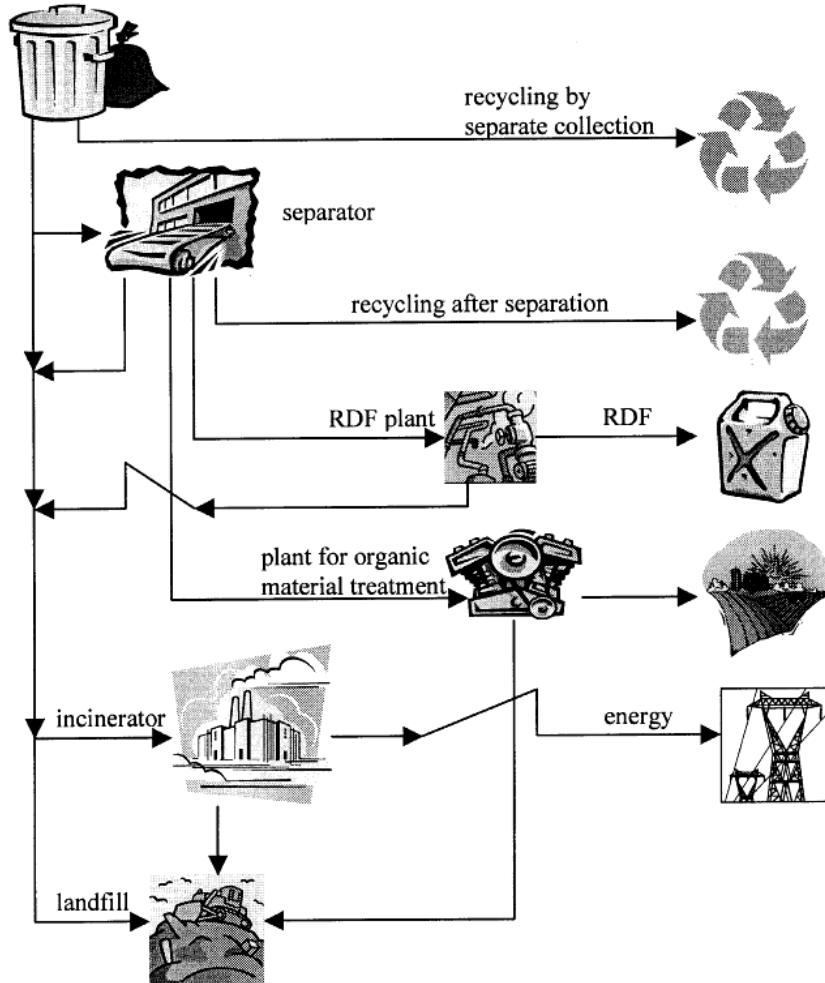
Source: Ministry of Environment of the Czech Republic, adjusted by authors

From Figure 1 we can see that collection and transport of municipal waste and treatment and disposal of municipal waste cover 86.1 % of total current public expenditures on waste management in the Czech Republic. As the average share of total waste expenditures category in period from 2005 to 2010 is 51.2 % of the whole Czech municipal EPE (see Table 1) we can calculate that current municipal expenditures on waste management represents on average 44.1 % of total current EPE. And this is the reason why in this paper we analyse only the municipal expenditures on collection and transport of municipal waste and expenditures on treatment and disposal of municipal waste represented by budget items 3722 and 3725. These expenditures relate primarily to the waste category 20 03 01 – Mixed municipal waste.

As was mentioned above, our approach consists of calculating theoretical “minimal value” of expenditures that municipality should spend on the municipal waste management services. The function of the “minimal value” represents a cost minimization approach in the context of the Cost-effectiveness analysis (CEA). Our way of calculating goes through decomposing the process of the municipal solid waste (MSW) treatment.

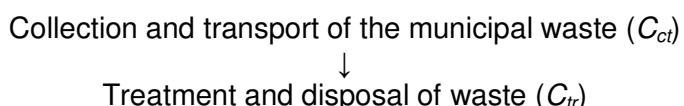
Figure 2 provides a basic scheme of the flows in a MSW management system.

Figure 2: Scheme of the flows in a MSW management system



Source: Fiorucci et all [16]

In order to calculate the "minimal value" of expenditures/costs, we simplify the described process into these two steps:



Then the costs of both of these steps – the expenditures on MSW collection¹ and disposal can be calculated as:

$$C = C_{ct} + C_{tr} \quad (1)$$

The amount of the total costs that are related to the collection of the waste depend on: amount of waste (MSW), distance to the waste treatment facility (landfill, incinerator, MBT – mechanical biological treatment facility, recycling facility, and so on), size of the municipality (transport distances within the

¹ Collection and transport of waste is defined as the collection of waste and their transport to the place of treatment or disposal. [15].

municipality), capacity of waste collecting vehicle, fuel price, employee's wages, vehicle repair costs, vehicle sanitation costs and so on.

We simplify the fixed costs and let them be included within the waste manipulation costs. The sum of the municipal waste collection and transport costs is then:

$$C_{ct} = \frac{r_t * Q(D + Dr)}{C_V} + r_m * Q = r_m * Q + \frac{r_t * Q}{C_V} * (D_m + D_s) \quad (2)$$

C_{ct} costs of collection and transport [CZK],

Q amount of waste [t]

D_m distance that has to be covered within the municipality [km],

D_s distance from the municipality to the waste disposal site and back [km],

r_t rates per kilometer of transport [CZK/km],

r_m rates for manipulation with the waste (collecting and unloading) [CZK/t],

C_V Capacity of the waste collecting vehicle [t].

All of the variables above can be acquired without much difficulty, except the D_m – distance that has to be covered within the municipality. As the information about the area covered by municipalities is available, we decided to estimate the D_m by using an adjusted formula for circle radius. If the municipality covered the area of a perfect circle, the average travelled distance within it would be the circle radius. As this assumption is usually wrong (geographically municipalities form various shapes, but they are usually more compact than stretched), we have multiplied the calculated value of the radius by 0.5. We also have to take into the account the fact that two points within the municipality are not usually connected with the straight line (existing roads). Therefore we decided to multiply this distance by another 0.5. Together these two adjustments create the distance that is double the radius of a perfect circle. We have calculated this distance for each of the municipality, and based on our estimations, such adjustments create distances that sufficiently reflect the reality.² This adjusted radius is of course multiplied by two again, as there has to be covered the distance from the border of the municipality to the centre and then back to the border. The updated model for calculating the costs of collection and transport of the waste is now:

$$C_{ct} = r_m * Q + \frac{r_t * Q}{C_V} * (D_s + 2 * \sqrt{\frac{A_m}{\pi}} * 2) \quad (3)$$

A_m area covered by municipality [km].

Third part of the process consists of treatment and disposing of the municipal waste. The costs of treatment and disposal are then:

$$C_{tr} = r_d * Q \quad (4)$$

C_{tr} costs of treatment and disposal [CZK],

r_d rate/price per one ton of waste at the waste disposal facility [CZK/t].

In order to calculate the theoretical “minimal value” of waste management costs we simply add the costs of the collection and transport and the costs of the treatment and disposal:

$$C = Q * \left[r_m + \frac{r_t}{C_V} * (D_s + 2 * \sqrt{\frac{A_m}{\pi}} * 2) + r_d \right] \quad (5)$$

C costs of municipal waste management [CZK].

² Based on this calculation, the distance would be, for instance in Prague 25 km one way, in 100 000 population municipalities around 11 km, in 10 000 population municipalities around 7 km and so on. But this depends on the actual covered area.

This calculation of “minimal value” of costs is based on Soukopová and Bakoš [12] and Soukopová and Struk [13] and Struk and Soukopová [14] results with the exception of the distance. The quoted papers use one aggregated distance from municipality to the waste treatment facility while we calculate it as a sum of the distances (D_s and D_m). In our opinion this method leads to the more accurate results. Method of “minimal value” is based on comparison of actual expenditures and minimal value of costs:

$$E - C \rightarrow \min \quad (6)$$

E – municipal expenditures on waste management [CZK].

We have used average costs per 1 ton of MSW for better comparison of municipalities and compared the amount of "minimum value" of average costs (AC) with the average municipal expenditure per 1 ton of MSW (AE) in order to analyze the efficiency:

$$AE - AC \rightarrow \min \quad (7)$$

For the analysis we need following data about each municipality:

- municipal waste expenditures,
- amount of municipal waste,
- distance from the municipality to the waste disposal site,
- area covered by municipality,
- rate/price per one ton of waste at the waste disposal facility,
- rates per kilometre of transport [CZK/km],
- rates for manipulation with the waste (collecting and unloading of 1 ton of waste) and
- capacity of the waste collecting vehicle.

Data on municipal waste expenditures are available from public database ARIS [17]. Data on municipal waste amount come from database ISOH [18]. We analyze expenditures from year 2008, as we have so far obtained data from database ISOH from CENIA only for this year. Data of distance from the municipality to the waste disposal site are available from geographical information system on website maps.cz. Data of the area covered by municipality are available from the Czech Statistical Office database. We have acquired the data about the waste disposal facility prices from the facilities themselves. Data of rates per km of transport (45 CZK) and rates for manipulation with the waste (150 CZK/ton) are from the study of Soukopová and Bakoš [12]. And finally, we have come to conclusion that the capacity of average garbage truck is 12 tons of municipal waste (based on the research done on the local second hand garbage truck selling site).

Results and discussion

We have so far obtained data on landfill rates for only 30 landfills, and therefore the case study is limited to the municipalities close to these landfills. Moreover, we focus only on the larger municipalities (population of 10 thousand citizens and more). Table 2 shows the results of the analysis.

When we look at the result in this table, we can clearly see that almost all of the municipalities have higher expenditures than our calculated “minimal value”. This is, in our opinion, caused by fact that formula of “minimal value” does not include profit of waste collection company and possibly some other relevant costs and other factors as character of waste collection company, competitiveness on waste management market etc. Some of the assumptions of our model have been already formulated in other studies that combine mixed integer models, for instance Abboud et al. [19]. The assumptions are following:

- The collection efficiency is 100 %.
- The fixed cost of the collection station or of the landfill or composting plant can be described as a yearly cost.
- Fuel and maintenance costs are proportional to both the distance travelled and the carried load.
- Vehicle and personnel costs are proportional to both the trip duration and the carried load.
- The distances are measured from the centroids of either the districts or the facilities.

The economic indicators of municipal waste management in the Czech Republic are not watched systematically from the efficiency and effectiveness perspective. The only source of the information is data from AOS EKO-KOM, a. s.³ that evaluates economic data of municipalities since 2001. However, it evaluates the height of the municipal waste management expenditure only on the expenditure per capita basis.

Table 2: Case study of efficiency of selected Czech municipalities in MSW treatment area

Municipality	Area	Landfill dist. (km)	Landfill rate (CZK)	Munic. waste (tons)	AC=C/t	AE=E/t	AE– AC	Rank
Čáslav	26.5	0.0	1 470	2 685.9	1 663.5	3 170.9	1507.3	16
Frenštát p. Radhoštěm	11.4	11.6	995	3 123.0	1 260.6	2 065.0	804.4	7
Uničov	48.3	0.0	1 030	3 810.2	1 238.8	1 198.6	-40.1	1
Český Krumlov	22.2	0.0	1 500	2 527.9	1 689.8	3 901.1	2211.3	20
Poděbrady	33.7	12.9	970	5 570.0	1 265.8	2 991.5	1725.7	18
Slaný	35.1	15.7	1 120	4 024.2	1 437.9	3 119.9	1682.1	17
Benešov	46.9	7.3	1 250	4 467.0	1 512.5	2 021.9	509.5	4
Kralupy nad Vltavou	21.9	9.2	1 120	5 496.7	1 378.5	1 658.4	279.9	2
Otrokovice	19.6	0.0	1 070	4 609.4	1 257.5	2 447.9	1190.5	10
Kutná Hora	33.1	10.9	1 470	5 927.3	1 750.1	2 983.4	1233.2	13
Kopřivnice	27.5	8.1	1 350	5 287.9	1 604.8	2 818.4	1213.6	12
Litoměřice	18.0	14.4	979	5 868.6	1 273.1	2 399.7	1126.6	9
Nový Jičín	44.7	5.7	995	2 250.5	1 244.2	7 169.6	5925.4	22
Litvínov	40.7	0.0	990	7 669.6	1 194.0	1 726.0	532.1	5
Kroměříž	51.0	10.3	1 210	7 261.2	1 497.7	3 699.3	2201.6	19
Kolín	35.0	15.8	970	9 590.1	1 288.8	2 482.0	1193.2	11
Přerov	58.5	0.0	1 050	14 916.7	1 264.7	1 731.7	467.0	3
Opava	90.6	9.6	1 185	17 839.4	1 487.8	2 851.9	1364.1	15
Zlín	102.8	0.0	1 105	19 119.6	1 340.8	2 382.8	1042.0	8
Havířov	32.1	4.5	970	20 448.4	1 201.6	2 457.4	1255.7	14
Olomouc	103.3	11.2	1 190	19 030.8	1 510.0	5 857.9	4347.9	21
Praha	496.1	8.4	2 000	289 385.2	2 401.7	2 958.1	556.5	6

Source: authors

Table 3 shows the differences between results of methodology for measuring the efficiency based on the “minimal value” of costs and CEA method, which measures the efficiency based on the expenditure per capita.

This table shows that the method based on “minimal value” and expenditure per capita give relatively close results. Therefore, in our opinion, we can say that our method is usable for evaluating the efficiency of municipal waste management expenditure. Only four municipalities (Český Krumlov, Nový Jičín, Havířov and Praha) give notably different results (difference between ranks is higher than 5). In case of municipalities with notably different results it would be necessary to analyze the factors that could cause this variability, so we can identify whether this is caused by higher profits set by waste collection companies or by some other factors (for instance including some other expenditures within the analyzed paragraphs that are not covered in our calculation).

³ EKO-KOM, JSC (joint-stock company) is authorized packaging company, which provides associated compliance of take-back and recovery of packaging waste, based on the authorized decision made by Ministry of the Environment of the Czech Republic.

Table 3: Differences between results of “minimal value” method and expenditures per capita

Municipality	Citizens (P)	MSW exp. (000s CZK)	AE– AC	Rank	E/P	Rank
Čáslav	10 093	8 516.5	1 507.3	16	843.8	18
Frenštát p. Radhoštěm	11 163	6 449.0	804.4	7	577.7	6
Uničov	12 098	4 567.1	-40.1	1	377.5	1
Český Krumlov	13 650	9 861.5	2 211.3	20	722.5	14
Poděbrady	13 788	16 662.7	1 725.7	18	1 208.5	22
Slaný	15 137	12 555.3	1 682.1	17	829.4	17
Benešov	16 395	9 032.0	509.5	4	559	4
Kralupy nad Vltavou	17 435	9 115.7	279.9	2	522.8	3
Otrokovice	18 538	11 283.7	1 190.5	10	608.7	10
Kutná Hora	21 646	17 683.3	1 233.2	13	816.9	16
Kopřivnice	23 172	14 903.5	1 213.6	12	643.2	12
Litoměřice	23 823	14 082.9	1 126.6	9	591.1	8
Nový Jičín	25 939	16 134.9	5 925.4	22	622.0	11
Litvínov	27 502	13 238.0	532.1	5	481.3	2
Kroměříž	29 046	26 861.8	2 201.6	19	924.8	20
Kolín	31 014	23 802.8	1 193.2	11	767.5	15
Přerov	46 503	25 831.4	467.0	3	555.5	5
Opava	58 807	50 876.4	1 364.1	15	865.1	19
Zlín	77 803	45 558.5	1 042.0	8	585.6	7
Havířov	83 558	50 249.0	1 255.7	14	601.4	9
Olomouc	100 373	111 480.4	4 347.9	21	1 110.7	21
Praha	1 233 211	856 035.1	556.5	6	694.2	13

Source: authors

In this paper we come to same conclusion as the foreign studies [1, 3, 5, 11, 16], that expenditure per capita do not give such comprehensive information about the efficiency evaluation as the municipalities need. Our approach of “minimal value” can therefore provide the municipalities with the better negotiating position when contracting the prices for municipal waste collection, and it can also serve the public administration institutions as a tool of better comparison between the municipalities.

As an example we can show the average expenditure per capita of municipalities from AOS EKO-KOM research (Table 4), where the expenditures of municipalities are compared with the average expenditure in the Czech Republic. Based on this comparison we can say that the higher expenditures were only in municipalities: Kroměříž (+9.5), Olomouc (+262.3) and Poděbrady (+296.3).

Table 4: Average municipal waste expenditures (in CZK/capita/year)

Municipality (number of citizens)	Expenditure per capita
10 001 – 20 000	912.2
20 001 – 50 000	846.4
50 001 – 100 000	915.3
100 001 – 1 mil.	848.4
> 1 mil.	983.4

Source: Vrbová [20]

It is obvious that the comparing of reported expenditure with the “minimal value” expenditure provides the municipalities with better information. And if we consider the current trend of decreasing the public expenditures and increasing efficiency of municipal spending, this approach can lead to the efficiency increasing in municipal waste expenditures. But we have so far omitted the question of what amount of profit on one ton of MSW can be considered as "moral" in the public service. This can become our next research question. This becomes quite significant if we consider that the private companies in the field of waste management occupy more than 80 % of the waste management market when compared to the public companies. For further research it would be appropriate to examine the influence of waste collection company (public and private character) and its size, or even how large share of the market in the region it occupies.

Conclusion

The research of waste expenditures efficiency (from the perspective of municipalities or complex integrated system of waste management) is current topic in academic discussion since 70s. This is partially due to the fact that the expenditures on waste management represents on average around 45 % of total current municipal environmental protection expenditures and in case of smaller municipalities often for more than 10 % of total budget. Moreover, waste management is not strictly a public service, as in most cases it is provided by private companies.

In this paper we describe a methodology for evaluating efficiency of current municipal waste expenditures based on “minimal value” evaluating method. It is focused on calculating and comparing the efficiency ratios and subsequently efficiency ratings of municipalities by using average expenditures and “minimal value” of waste collection company costs. This method can, in our opinion, help municipalities when negotiating the prices and contracts with the waste collection companies and subsequently lead to the decrease in the public municipal waste management expenditures amount. The methodology was demonstrated on a sample of 22 large municipalities with population of 10 thousand citizens and more.

We can find comparative studies that take into the account Life-cycle assessment and minimal costs in the world. Nevertheless, an approach from the perspective of waste collection company's costs with zero profit “minimal value” of costs is a newly designed way of efficiency evaluation.

However, this method has its limitation. In order to acquire reasonable results, we need sufficient dataset of information that are comparable. In the area of waste management it is possible with the current expenditures that cover the regular activities that occur repeatedly (regular waste collection and disposal) and therefore create a usable dataset. But this typically is not possible with other kinds of expenditure that involve irregular activities or even one-time actions. To evaluate this kind of expenditures, other appropriate methods should be used. In addition, other factors that influence the municipal expenditures on waste management are not considering. These factors are for example characteristics of waste collection company, competition on waste management market.

Finally, as we can see in this paper, efficiency evaluation of the municipal waste management expenditure (as well as other public expenditure) is a very complex matter that offers many options for making evaluations. Such evaluations produce many results that can give us a lot of information and help us to make right future decision, if used correctly.

References

- [1] SAVAS, E. S. An empirical study of competition in municipal service delivery, *Public Administration Review*, vol. 37, No. 6, 1997
- [2] CLARK, R. M. Economics of solid waste investment decisions, *Journal of Urban Planning and Development Division*, vol. 96, No. 1, 1970.
- [3] STEVENS, B. J. Scale, market structure, and the cost of refuse collection, *Review of Economics and Statistics*, vol. 60, No. 3, 1977

- [4] GOMEZ-LOBO A, SZYMANSKI S. A law of large numbers: bidding and compulsory tendering for refuse collection contracts, *Review of Industrial Organization*, vol. 18, No. 1, 2001
- [5] BROWN, T. L., POTOSKI, M. Transaction Costs and Institutional Explanations for Government Service Production Decisions, *Journal of Public Administration Research and Theory*, vol. 13, No. 4, 2003.
- [6] PAVEL, J. The effectiveness of the municipal firms in providing the services/Efektivnost obecních obchodních společností při poskytování služeb, *Politická Ekonomie*, vol. 55, No. 5, 2007, (in Czech)
- [7] PAVEL, J., SIČA OVÁ-BEGLAVÁ, E. Transparency of public procurement market in the Czech Republic and Slovakia, *Ekonomický Časopis*, vol. 56, No. 2, 2008
- [8] NEMEC, J., MERIČKOVÁ, B., ŠUMPÍKOVÁ, M.F. Contracting out at local government level in Slovakia and the Czech Republic, *E a M: Ekonomie a Management*, vol. 10, No. 3, 2007
- [9] HARVEY, D. J., O'FLAHERTY, T. G. An analysis of solid waste transportation and disposal alternatives', *INFORM*, vol. II, No. 3, 1973
- [10] FIORUCCI, P. et al. Solid waste management in urban areas – Development and application of a decision support system, *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 37, 2003
- [11] CHANG, N. et al. Comparisons between global warming potential and cost-benefit criteria for optimal planning of a municipal solid waste management system, *Journal of Cleaner Production*, vol. 20, No. 1, 2011
- [12] SOUKOPOVÁ, J., BAKOŠ, E. Assessing the efficiency of municipal expenditures regarding environmental protection, *Environmental Economics and Investment Assessment III*, Cyprus, WIT Press, 2010
- [13] SOUKOPOVÁ, J., STRUK, M. Methodology for the Efficiency Evaluation of the Municipal Environmental Protection Expenditure, *IFIP Advances in Information and Communication Technology*, 2011.
- [14] STRUK, M, SOUKOPOVÁ, J. Efficiency of the current municipal waste expenditure – methodology approach and its implication, *Acta Universitatis Agriculturae et Mendelianae Brunensis*, vol. 59, No. 7, 2011
- [15] Eurostat, Classification of Environmental Protection Activities and Expenditure (CEPA2000), [online], 2000, [2009-01-15]. available at WWW:
http://ec.europa.eu/eurostat/ramon/nomenclatures/index.cfm?TargetUrl=LST_NOM_DTL&StrNm=CEPA_2000&StrLanguageCode=EN&IntPcKey=&StrLayoutCode=HIERARCHIC
- [16] FIORUCCI, P. et al. Solid waste management in urban areas – Development and application of a decision support system', *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 37, 2003
- [17] Automatized information system ARIS. [online] [2010-01-15] available at WWW:
<http://wwwinfo.mfcr.cz/aris/> (in Czech)
- [18] ISOH [online], [2010-01-15], available at WWW: <<http://isoh.cenia.cz/groupisoh>>. (in Czech)
- [19] ABOUD, N. E, CHAABAN, F. B., TABRIJI, W. E. Economic evaluation of alternatives to reduce SO₂ emissions from power plants, *International Journal of Environmental Studies*, vol. 2, No. 57, 2000
- [20] VRBOVÁ, M. Waste management economics of Czech municipalities, *Waste and municipalities*, vol. 60, No. 3, 2009, (in Czech).

Metoda “minimální hodnoty” a její využití v analýze efektivnosti běžných výdajů obcí na nakládání s odpady

Jana SOUKOPOVÁ, Michal STRUK

Masarykova univerzita, Ekonomicko-správní fakulta, Katedra veřejné ekonomie, Lipová 41a, 602 00 Brno, e-mail: soukopova@econ.muni.cz

Souhrn

V článku je představena metoda „minimální hodnoty“ výdajů obce na sběr a svoz komunálního odpadu a jeho zneškodňování a využívání, která vznikla na základě dekompozice procesu efektivního sběru a svozu a zneškodňování a využívání komunálního odpadu. Metoda vznikla minimalizací proměnných funkce výdajů na nakládání s komunálním odpadem v obci. Prostřednictvím zahrnutí těchto proměnných by měla být schopna odrážet jedinečnost každé analyzované obce a brát v úvahu její velikost, množství vyprodukovaného komunálního odpadu, vzdálenost od zařízení zajišťující odstraňování nebo využití odpadu a cenu na zařízení. Vypočtené „minimální“ náklady na tunu jsou porovnávány se skutečnými výdaji a to na vybrané množině 22 velkých obcí s počtem obyvatel 10 tisíc obyvatel a více. Tato metoda by mohla pomoci obcím při sjednávání lepších cen se svazovými společnostmi a tím vést ke zvýšení efektivnosti obecních výdajů na nakládání s odpady.

Klíčová slova: odpadové hospodářství obce, běžné výdaje, efektivnost

Vliv konkurence na výši výdajů na nakládání s odpady obcí Jihomoravského kraje

Jana SOUKOPOVÁ, Ivan MALÝ

Masarykova univerzita, Ekonomicko-správní fakulta, Katedra veřejné ekonomie,
Lipová 41a, 602 00 Brno, e-mail: soukopova@econ.muni.cz

Souhrn

V příspěvku byla provedena analýza a zhodnocení výdajů obcí na nakládání s komunálním odpadem na obyvatele a vyhodnocení vlivu konkurenčního prostředí a charakteru vlastnictví svozové společnosti na efektivnost těchto výdajů. Vyhodnocení a srovnání je provedeno u všech 673 obcí Jihomoravského kraje v letech 2007 – 2011.

Klíčová slova: odpadové hospodářství, konkurenceschopnost, výdaje obcí na nakládání s odpady, Jihomoravský kraj

Úvod

Odpadové hospodářství obcí je podle Vrbové [21] souborem služeb, kterými obce primárně zajišťují odvoz odpadů a udržují čistotu na svém území. Je zřejmé, že spolu s rostoucími nároky na kvalitu nakládání s odpady, které souvisejí s legislativními požadavky a technickým vývojem v dané oblasti, narůstá také rozsah těchto služeb. A tím se dostáváme ke klíčové problematice řešené v tomto článku, kterou jsou výdaje obcí spojené s provozem těchto služeb. Přitom výdaje obcí na odpadové hospodářství tvoří průměrně více než 50 % všech běžných výdajů vynakládaných obcemi do oblasti ochrany životního prostředí a více než 4 % z celkových běžných výdajů obcí, kdy u obcí o velikosti do 5000 obyvatel často tvoří i více než 6 % celkových běžných výdajů.

I když povinnosti obcí v oblasti nakládání s odpady vymezuje legislativní rámec, míra a způsob plnění povinností vychází z finančních možností obce a proto ekonomický faktor je jeden z nejdůležitějších faktorů rozhodování. Navíc měření efektivnosti veřejných výdajů je značně obtížné, a to zvláště v oblasti ochrany životního prostředí. Zejména kvantifikace změn kvality životního prostředí v jednotlivých oblastech má svá specifika a navíc nelze říci, že mezi výši výdajů do jednotlivých oblastí životního prostředí a zvýšením kvality životního prostředí v této oblasti by existovala jednoznačná přímá úměra, a to platí i pro výdaje na nakládání s odpady.

Cílem tohoto článku je ukázat na příkladu obcí Jihomoravského kraje, zda při poskytování služeb nakládání s odpady hraje roli síla konkurenčního prostředí a charakter společnosti zajišťující sběr a svoz komunálního odpadu (veřejná, soukromá).

Při zpracování analýzy konkurenčního prostředí jsme vycházeli z již provedených výzkumů, kdy první práce týkající se optimalizace běžných výdajů obcí na nakládání s odpady najdeme v 60. a 70. letech 20. století především v USA. V té době bylo na odpadové hospodářství pohlíženo především prostřednictvím pojmu sběr, svoz a likvidace odpadu na skládkách. Od 70. let se výzkum začal zaměřovat i na vztah mezi výdaji a proměnnými, které je ovlivňují. Podle Lombranna [22] byli prvními autory, kteří zkoumali vztah mezi množstvím běžných výdajů obce, velikostí populace a charakterem firmy zajišťující sběr a svoz odpadu (veřejný nebo soukromý charakter) Savas [23] a Stevens [24]. Studie, které následovaly (McDavid, [25], Domberger a kol., [26], Szymanski, [27], Gomez Lobo a Szymansky, [28], Brown a Potoski, [29]), byly zaměřeny již spíše na úspory z rozsahu a způsob kontrahování.

V České a Slovenské republice se problematikou kontrahování v oblasti služeb odpadového hospodářství a nakládání s odpady zabývali např. Pavel [30], Nemeč [31], Nemeč a kol. [32] nebo Ochrana a kol. [33].

Metodika

Výdaje na nakládání s odpady jsou podle odvětvového třídění rozpočtové skladby [34] vykazovány pod paragrafy uvedenými v tabulce č. 1.

Tabulka 1: Paragrafy rozpočtové skladby a jejich podíl na výdajích obcí na nakládání s odpady průměr za období 2005 – 2010

Název paragrafu	č. paragrafu	Průměr podílu výdajů na celkových výdajích na nakládání s odpady
Sběr a zpracování druhotných surovin	2122	0,16 %
Sběr a svoz nebezpečných odpadů	3721	1,79 %
Sběr a svoz komunálních odpadů	3722	75,80 %
Sběr a svoz ostatních odpadů	3723	4,54 %
Využívání a zneškodňování nebezpečných odpadů	3724	0,30 %
Využívání a zneškodňování komunálních odpadů	3725	10,66 %
Využívání a zneškodňování ostatních odpadů	3726	0,25 %
Prevence vzniku odpadů	3727	4,10 %
Monitoring nakládání s odpady	3728	0,08 %
Ostatní nakládání s odpady	3729	2,32 %

Zdroj: autoři podle zdrojů MF ČR

Z tabulky je zřejmé, že největší podíl mají výdaje paragrafu 3722 na sběr a svoz komunálních odpadů, které tvoří více než 75 % celkových výdajů na nakládání s odpady a výdajů paragrafu 3725 na využívání a zneškodňování komunálního odpadu, které tvoří více než 10 % celkových výdajů. Proto je následně provedena analýza a porovnání nákladových a cenových vztahů a konkurenčního prostředí pouze u těchto výdajů.

Pro analýzu je nutné zjistit, jaké aktivity a služby jsou do daných paragrafů zahrnovány.

Do paragrafu 3722 je možné zahrnout:

- sběr a svoz komunálních odpadů (domácnosti),
- svoz komunálních odpadů z veřejných komunikací, prostranství a ze sběrného dvora a
- odstranění odpadů.

Do paragrafu 3725 by pak mělo být zahrnuto pouze neziskové nakládání s komunálními odpady se záměrem nahrazení produkce a ukládání odpadů (skládkování a zneškodňování) procesem opětného zapojení odpadních látek do ekonomického koloběhu (ve formě suroviny nebo energie) a procesem obnovy (proces integrován s příslušnou činností), tedy využívání odpadu.

Podle charakteru výše zmíněných veřejných služeb bylo na základě faktorové analýzy zjištěno, že výdaje na nakládání s odpady jsou funkcí následujících veličin

$$E_{WM} = f(w, p, d, t, c, MWC) \quad (1)$$

kde

E_{WM} jsou výdaje na nakládání s odpady obce,

w množství komunálního odpadu,

p cena na zařízení⁴,

⁴ Zařízením jsou pak myšlena zařízení, na kterých dochází k využití nebo odstranění komunálního odpadu tedy skládky, spalovny, EVO, mechanicko-biologické úpravny odpadů, bioplynové stanice, kompostárny, aj. Cenou zařízení je pak myšlena konečná cena na vstupu zařízení.

<i>d</i>	vzdálenost k zařízení
<i>t</i>	transportní náklady
<i>c</i>	konkurence
<i>WMC</i>	svozová společnost (její charakter – soukromá, veřejná aj.)

Což potvrzuje i výzkum Soukopové a Bakoše [35] a Soukopové a Struka [36], který za hlavní faktory ovlivňující objem výdajů obce na nakládání s odpady považuje: množství odpadu (které alternativně ovlivňuje i počet obyvatel), cenu na zařízení, vzdálenost k zařízení včetně vzdáleností v obci, sazbu za dopravu, kapacitu dopravního prostředku a marži svozových společností.

Analýza výdajů na nakládání s odpady provedená v rámci výzkumu byla zaměřena pouze na faktor konkurence a faktor charakteru vlastnictví svozové společnosti jako indikátory ovlivňující výši výdajů obcí na nakládání s odpady. Pro srovnání jednotlivých obcí Jihomoravského kraje pak byly použity výdaje na obyvatele.

Data

Pro analýzu byla použita data výdajů obcí na odpadové hospodářství z automatizovaného rozpočtového systému ARIS Ministerstva financí České republiky (MF ČR) [37] a informačního systému ÚFIS Ministerstva financí ČR [38] za roky 2007 – 2011. Data o výdajích na odpadové hospodářství obcí sice sleduje ještě Český statistický úřad (ČSÚ), ale na základě výsledků analýzy a porovnání různých dat výdajů na životní prostředí (data ČSÚ a MF ČR), které provedli Bakoš, Soukopová a Kaplanová [39], považujeme data MF ČR za více relevantní.

Nicméně i u těchto dat existuje riziko zkreslení. Je to proto, že veškeré výdajové i příjmové položky obcí jsou v těchto systémech vykazovány podle rozpočtové skladby, přičemž v důsledku její špatné znalosti může docházet k vykazování výdajových nebo příjmových položek v rámci špatného paragrafu rozpočtové skladby⁵. Proto ještě vhodnějším zdrojem dat by byly statistické údaje autorizované obalové společnosti (AOS) EKO-KOM, a. s. Tato společnost od roku 2001 vyhodnocuje ekonomické údaje obcí související s nakládáním s odpady. Ale vzhledem k tomu, že společnost EKO-KOM tato data neposkytuje, byla pro případovou studii využita data z automatizovaného rozpočtového systému ARIS a ÚFIS, které jsou veřejně přístupné. Data o počtu obyvatel byla získána z Českého statistického úřadu.

Výzkum byl proveden pro pětileté období na datech 2007 – 2011. Pro analýzu byla získána data výdajů všech 673 obcí Jihomoravského kraje.

Doplňující informace o způsobu kontrahování služeb nakládání s odpady poskytli zástupci obcí Jihomoravského kraje a svozové společnosti SITA, a. s., RESPONO, a. s. a van Gansewinkel, a. s.

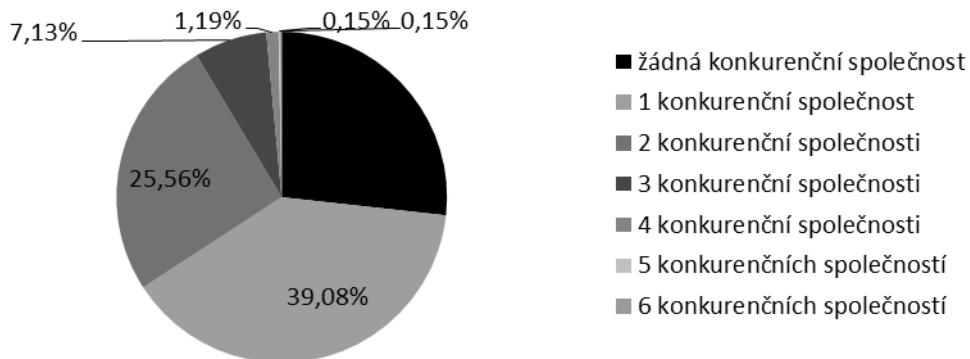
Výsledky a diskuse

Při zkoumání vlivu konkurenčního prostředí jsme vycházeli z pokrytí obcí svozovými společnostmi, které jsme zjistili na základě dotazníkového šetření u všech 673 obcí Jihomoravského kraje. Dotazníkové šetření bylo provedeno v roce 2010 (pro rok 2007 – 2009) a následně opět v roce 2012 (pro roky 2010 a 2011).

Z analýzy konkurenčního prostředí bylo zjištěno, že síla konkurenčního prostředí je v Jihomoravském kraji (JMK) průměrná. Více než 2/3 obcí v kraji nemá v regionu tvořícím sousedícími obcemi žádnou konkurenční společnost nebo má pouze jednu konkurenční společnost a více než 90 % obcí má do dvou konkurenčních společností, viz graf č. 1.

⁵ Z tohoto důvodu dle našeho názoru dochází k nedostatečnému členění jednotlivých nákladů a příjmů a vše je zaúčtováno pod položkou 3722 – Sběr a svoz komunálních odpadů.

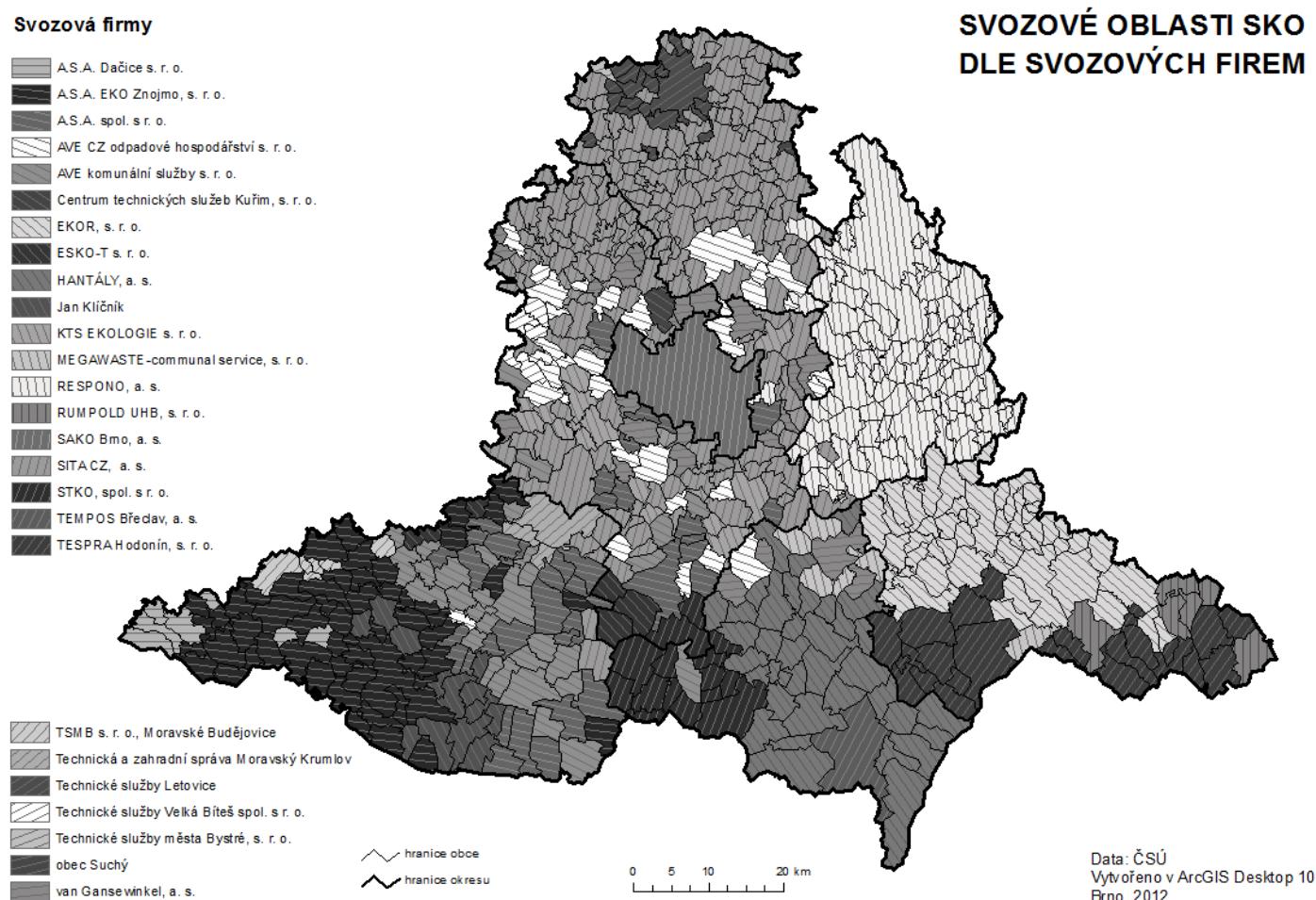
Graf č. 1: Charakter konkurenčního prostředí v obcích Jihomoravského kraje



Zdroj: autoři

Pro analýzu konkurenčního prostředí byl zpracován kartogram konkurenčního prostředí, kde je znázorněno pokrytí obcí Jihomoravského kraje svozovými společnostmi, viz následující obrázek.

Obrázek 1: Mapa svozových oblastí podle svozových společností pro rok 2011 pro Jihomoravský kraj



Zdroj: autoři

Jak je z obrázku č. 1 zřejmé, některé obce jsou umístěny uvnitř rozsáhlějších teritorií se společným smluvním partnerem, jiné se nacházejí na hranicích mezi dvěma a více svozovými společnostmi.

Nabízí se tedy hypotéza H_0 , že **vliv konkurence na ceny bude vyšší u obcí, které mají sousedy s jiným smluvním partnerem, neboť je zde předpoklad nižších marginálních nákladů konkurenční společnosti při zvažování expanze a převzetí nového klienta.**

Na základě stanovené hypotézy jsme použili metodický aparát teorie množin a jednotlivé obce jsme roztrídili do skupin (množin) podle toho, zda v sousedících obcích fungují jiné svozové společnosti, než se kterou má obec uzavřenou smlouvu, a kolik jich je. Pro vzniklých sedm skupin obcí jsme porovnali údaje o průměrných výdajích na obyvatele, střední hodnotě výdajů na obyvatele a směrodatné odchylce výdajů a obyvatele s množinou dat celého Jihomoravského kraje.

Podle informací od jednotlivých svozových společností jsme brali v úvahu pouze obce, u kterých je odpad likvidován na skládce. V roce 2008 byla spalovna Brno v rekonstrukci a svozové společnosti vozily odpad především na skládky. Výjimku tvořila společnost SAKO Brno, a. s., kterou jsme proto z analýzy vyjmuli. Při analýze průměrných výdajů na obyvatele bylo zjištěno, že jak aritmetický průměr, tak medián i směrodatná odchylka jsou nejnižší u hodnot výdajů na obyvatele obcí, u kterých by se dalo říci, že je tam slabé nebo žádné konkurenční prostředí (v jejich okolí neoperuje žádná konkurenční svozová společnost), viz následující tabulka.

Tabulka 2: Výsledky analýzy vlivu konkurenčního prostředí u výdajů na obyvatele u průměrných výdajů za roky 2007 – 2011⁶

Charakter konkurenčního prostředí	Počet obcí	Aritmetický průměr (\bar{x})	Medián (μ)	Směrodatná odchylka (σ)
žádná konkurenční společnost	182	481,54	450,52	49,21
1 konkurenční společnost	263	584,54	528,12	64,87
2 konkurenční společnosti	170	555,46	535,72	83,88
3 konkurenční společnosti	48	1028,30	539,37	318,83
4 konkurenční společnosti	8	564,73	616,84	61,60
5 konkurenčních společností	1	17,17		
6 konkurenčních společností	1	501,82		
Jihomoravský kraj	673	578,98	507,80	83,22

Zdroj: autoři

Úplně nejnižší hodnoty má pak obec Moravské Budějovice, která má ve svém okolí 5 konkurenčních svozových společností a má mimořádně nízké náklady na svoz. Této obci sváží odpad její nezisková společnost Technická zahradní správa Moravský Krumlov a dle našich zjištění nejsou výdaje na svoz do systému ARIS zadávány správně. Proto bude tato obec z analýzy vyjmuta. Z analýzy je vyřazena i obec Brno, která má nejsilnější konkurenční prostředí (6 konkurenčních společností ve svém okolí) a to proto, že má v Jihomoravském kraji specifické postavení.

V tabulce 3 jsou uvedeny již výsledky analýzy očištěné o extrémní hodnoty, tedy obce, u kterých existují v letech 2007 – 2011 výraznější rozdíly mezi výdaji (směrodatná odchylka výdajů je vyšší než 100,00 Kč/obyvatele).

⁶ Hodnoty pro aritmetický průměr, medián a směrodatnou odchylku vycházejí z hodnot výdajů na obyvatele v Kč.

Z tabulky je zřejmé, že výsledky provedené analýzy zcela vyvrací hypotézu H_0 . Na základě výsledků analýzy je možné konstatovat, že na výši výdajů **nemá aspekt konkurenčního prostředí téměř žádný vliv**. Tento výsledek však vyvrací výzkumy provedené v sedmdesátých letech ve Velké Británii a USA Savasem [3] a Stevensem[4]. Z analýzy však také vyplývá, že nižší výdaje než je průměr celé množiny dat Jihomoravského kraje mají také dvě podmnožiny obcí, u kterých je vliv konkurenčního prostředí velký (podmnožiny obcí se 3 a 4 konkurenčními společnostmi v sousedících obcích). Proto není možné vyvodit jednoznačné závěry a bylo nutné provést detailnější analýzu.

Tabulka 3: Výsledky analýzy vlivu konkurenčního prostředí u výdajů na obyvatele – data očištěná od extrémních hodnot⁷

Charakter konkurenčního prostředí	Počet obcí	Aritmetický průměr (\bar{x})	Medián (μ)	Směrodatná odchylka (σ)
žádná konkurenční společnost	167	475,88	446,46	42,42
1 konkurenční společnost	231	550,97	521,65	44,83
2 konkurenční společnosti	143	532,28	517,15	45,30
3 konkurenční společnosti	39	507,56	506,16	40,79
4 konkurenční společnosti	7	517,67	516,84	53,58
Jihomoravský kraj	587	522,97	494,94	44,72

Zdroj: autoři

Pro posílení relevance výsledků analýzy byla následně provedena analýza vlivu konkurenčního prostředí v jednotlivých okresech, kde jsme předpokládali snížení vlivu ostatních faktorů ovlivňujících výsledky analýzy. Analýza byla již provedena na datech očištěných od extrémních hodnot. Výsledky analýzy jsou zřejmé z následujících tabulek.

Tabulka 4: Počet obcí a konkurenčních společností v jednotlivých okresech Jihomoravského kraje v letech 2007 – 2011

Okres	Počet obcí	Počet SS ⁸	Počet obcí s daným počtem konkurenčních svazových společností v sousedících obcích						
			0 SS	1 SS	2 KS	3 SS	4 SS	5 SS	6 SS
Blansko	116	7	55	44	15	1	1	-	-
Brno-město	1	1	-	-	-	-	-	-	1
Brno-venkov	187	11	31	32	79	39	6	-	-
Břeclav	62	7	14	30	15	3	-	-	-
Hodonín	82	5	27	38	11	5	1	-	-
Vyškov	79	2	46	25	8	-	-	-	-
Znojmo	144	11	7	94	40	2	-	1	-

Zdroj: autoři

⁷ Hodnoty pro aritmetický průměr, medián a směrodatnou odchylku vycházejí z hodnot výdajů na obyvatele v Kč.

⁸ SS – Svozová společnost – určuje počet konkurenčních svazových společností v sousedících obcích

Tabulka 5: Průměrné výdaje na nakládání s odpady v letech 2007 – 2011 u obcí okresu podle počtu konkurenčních společností

Okres	Průměr okresu (Kč)	Průměrná hodnota výdajů na obyvatele v letech 2007 – 2011 pro obce s daným počtem konkurenčních srozových společností v sousedících obcích (Kč)				
		0 SS	1 SS	2 KS	3 SS	4 SS
Blansko	467,05	462,15	450,15	517,08	393,16	
Brno-venkov	506,81	457,63	474,47	528,48	436,18	591,81
Břeclav	539,35	526,55	568,11	490,03	508,21	
Hodonín	467,70	434,29	480,00	523,19	447,20	
Výškov	460,96	446,08	498,93	428,58		
Znojmo	643,11	829,89	654,72	580,60	540,84	

Zdroj: autoři

Výsledky rozšířené analýzy je možné interpretovat dvěma různými způsoby.

Hypotézu H₀ je možné potvrdit, protože pro tři okresy (podmnožiny) z pěti platí, že u obcí u kterých je nejvyšší konkurenční prostředí, jsou také nejnižší průměrné výdaje na obyvatele, a tedy je možné říci, že konkurenční prostředí má vliv na výši výdajů. Zvláště to potvrzují výsledky v okrese Brno-venkov, ve kterém je nejvíce obcí s nejsilnějším konkurenčním prostředím a výdaje u těchto obcí jsou nejnižší a navíc je tam nejsilnější konkurenční prostředí v Jihomoravském kraji (v okrese působí 11 srozových společností).

Hypotézu H₀ není možné potvrdit, protože výsledky analýzy ukazují, že celkově nižší výdaje mají jednak obce s nízkým konkurenčním prostředím (žádná nebo jedna srozová společnost v okolí) a obce s nejvyšším konkurenčním prostředím (tři srozové společnosti). Z tohoto pohledu jdou výsledky analýzy proti sobě. Navíc větší vypovídací sílu mají výsledky u obcí s nížším konkurenčním prostředím, protože mají v kraji silnější zastoupení (68 %). Jako relevantní množina pro porovnání by se jevila množina obcí se 2 konkurenčními společnostmi, ta však hypotézu H₀ nepotvrzuje.

Na základě tak rozporných výsledků by se dalo konstatovat, že není možné potvrdit, že by síla konkurenčního prostředí měla vliv jako faktor ovlivňující objem výdajů na nakládání s odpady. Výsledky analýzy však ovlivňuje fakt, že v ČR srozové společnosti působí na malém území a díky tomu musí kooperovat, což konkurenční prostředí pokrívá.

Tabulka 6: Charakter vlastnictví srozové společnosti a výše průměrných výdajů obcí, které tato společnost obhospodařuje, za období 2007 – 2011

Srozová společnost	Charakter vlastnictví	Počet obcí	Průměrné výdaje obcí na obyvatele v letech 2007 – 2011
A.S.A. Dačice s. r. o.	SS	7	760,58
A.S.A. EKO Znojmo, s. r. o.	SS	57	642,40
A.S.A. spol. s r. o.	SS	39	562,91
AVE CZ odpadové hospodářství s. r. o.	SS	32	506,44
AVE komunální služby s. r. o.	SS	32	520,91
HANTÁLY, a. s.	SS	36	559,89
Jan Klíčník	SS	13	556,68
MEGAWASTE-communal service, s. r. o.	SS	7	505,11
SITA CZ, a. s.	SS	190	477,91
TEMPOS Břeclav, a. s.	SS	1	755,01
van Gansewinkel, a. s.	SS	24	458,21

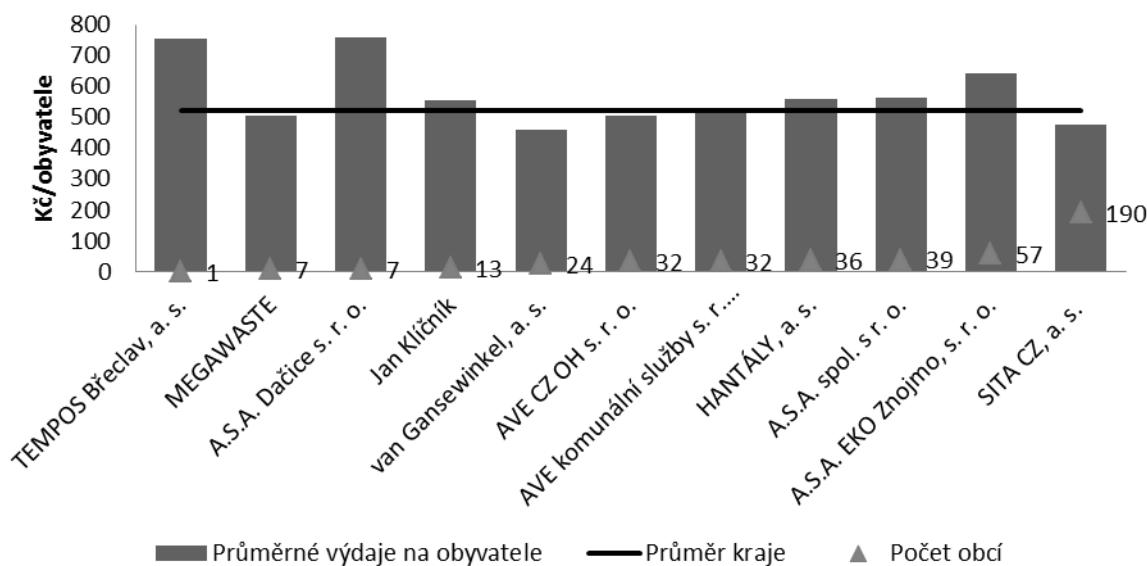
Centrum technických služeb Kuřim	VS	1	610,95
EKOR, s. r. o.	VS	50	514,78
ESKO-T, s. r. o.	VS	5	549,14
KTS EKOLOGIE s. r. o.	VS	16	494,73
Obec Suchý	VS	1	0,93
RESPONO, a. s.	VS	80	469,61
RUMPOLD UHB, s. r. o.	VS	6	565,48
SAKO Brno, a. s.	VS	1	998,11
STKO, spol. s r. o.	VS	15	594,90
Technická a zahradní správa Moravský Krumlov	VS	3	433,20
Technické služby Letovice	VS	17	558,81
Technické služby města Bystré, s. r. o.	VS	1	274,79
Technické služby Velká Bíteš spol. s r. o.	VS	6	410,58
TESPRA Hodonín, s. r. o.	VS	25	507,44
TSMB s. r. o., Moravské Budějovice	VS	6	516,72

Zdroj: autoři

Jako druhý faktor pro analýzu byl zvolen faktor charakteru vlastnictví svozové společnosti a jeho vliv na výši výdajů na nakládání s odpady, viz tabulka 6.

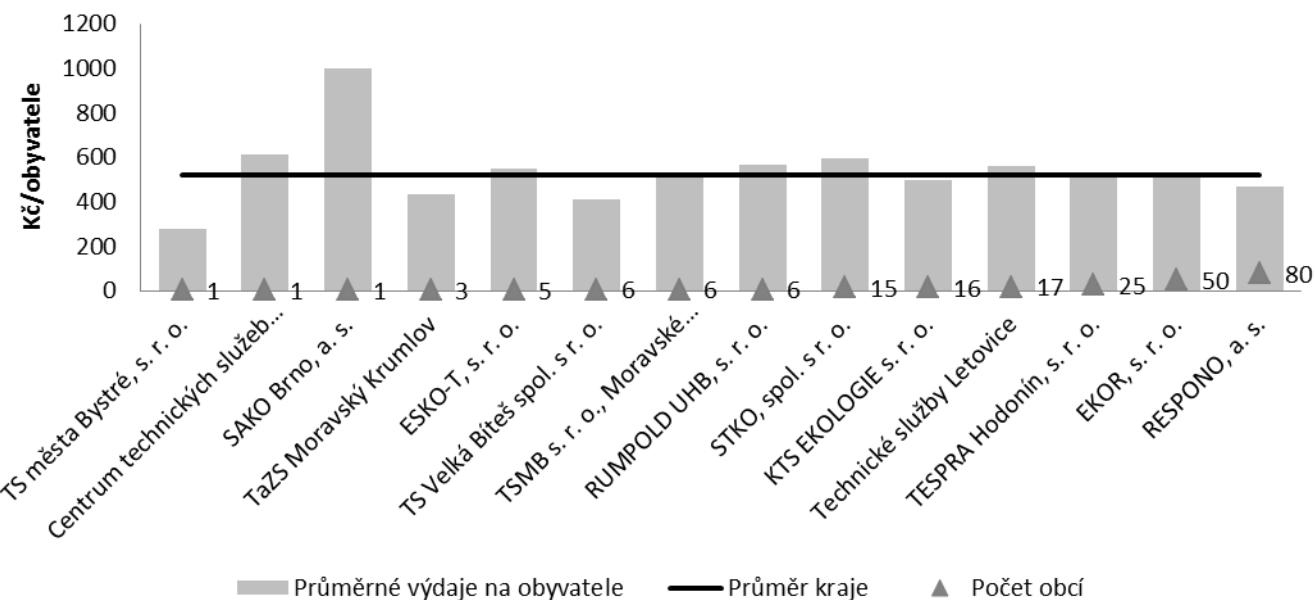
Z tabulky 6 je zřejmé, že pokud zkoumáme charakter vlastnictví svozové společnosti, tedy zda se jedná o soukromou společnost, či společnost ve veřejném vlastnictví, pak z pohledu průměrných výdajů na obyvatele je zřejmé, že nižší výdaje jsou u obcí, které jsou se svozovými společnostmi nějak spojeny (plně či částečně je vlastní), což potvrzují i následující grafy.

Graf č. 2: Průměrné výdaje na obyvatele za období 2007 – 2011 pro soukromé svozové společnosti a počet obcí, které sváží



Zdroj: autoři

Graf č. 3: Průměrné výdaje na obyvatele za období 2007 – 2011 pro veřejné svozové společnosti a počet obcí, které sváží



Zdroj: autoři

To však zcela vyvrací výzkum, který provedl Szymanski [7], který sice dokazuje, že pro výši výdajů hraje charakter vlastnictví svozové společnosti významnou roli a při kontrahování se docílí větších úspor a nižších výdajů, pokud je jako partner zvolen soukromý subjekt. Tomu však výsledky našeho výzkumu nenasvědčují. U svozových společností v soukromém vlastnictví je průměr výdajů na obyvatele 525,70 Kč, zatímco u svozových společností ve veřejném vlastnictví nebo neziskových je průměr výdajů na obyvatele 505,25 Kč. Tento údaj však zkresluje fakt, že soukromé společnosti sváží téměř 2x více obcí než veřejné (438 soukromé a 232 veřejné) a proto nemůžeme vyvrátit Szymanského [7] výzkum.

Navíc zde hraje roli i faktor chování obecních obchodních společností v rámci konkurenčního prostředí, kdy tyto společnosti fungují a chovají se jako společnosti soukromé. Zvlášť pokud mají charakter akciových společností, jak je tomu např. u společnosti RESPONO, u které mají obce dlouhodobě jedny z nejnižších výdajů. Výzkum Szymanského [7] potvrzuje také společnosti SITA CZ, a. s. a van Gansewinkel, a. s., které patří na trhu k silným a SITA CZ, a. s. dokonce k nejsilnějším společnostem. Průměrné výdaje obcí, kterým tyto společnosti svážejí odpad, patří k nejnižším v Jihomoravském kraji.

I proto není možné jednoznačně potvrdit, že by pro obce bylo výhodnější mít podíl na svozové společnosti. A stejně tak není možné vyvrátit fakt o vlivu charakteru společnosti na výši výdajů na nakládání s odpady. Navíc tento výzkum neřešil otázku způsobu kontrahování, které podle řady výzkumů má na výši výdajů silný vliv. Například podle Ochrany a kol. [13] je v případě služeb nakládání s odpady nejdůležitějším faktorem způsob kontrahování služby, kdy za nejfektivnější považují veřejnou případně omezenou soutěž.

Závěr

Z výsledků analýzy je patrné, že v rámci sledovaného vzorku obcí je možné dospět k závěru v tom smyslu, že výše výdajů není konkurenčním prostředí jednoznačně ovlivňována. Hypotéza H_0 , že vliv konkurence na ceny bude vyšší u obcí, které mají sousedy s jiným smluvním partnerem, neboť je zde předpoklad nižších marginálních nákladů konkurenční společnosti při zvažování expanze a převzetí nového klienta byla v případě Jihomoravského kraje jako celku vyvrácena a v případě rozdělení na menší celky (okresy) nejsou výsledky jednoznačné.

Z pohledu vlivu charakteru vlastnictví na výši výdajů i zde není možné zaujmout jednoznačné stanovisko.

Je zřejmé, že faktory, které výši výdajů ovlivňují ve vyšší míře, jsou obchodní a cenová politika srozové společnosti, způsob kontrahování služby, které nebyly v této analýze zkoumány. Svou nezastupitelnou roli hraje také cena koncového zařízení.

Proto bude následující výzkum zaměřen směrem k obchodní a cenové politice, způsobu kontrahování a také na to, jak výši výdajů ovlivňuje cena koncového zařízení.

Literatura

- [1] Vrbová, M. Ekonomika odpadového hospodářství obcí v ČR, *Odpady a obce*, Díl. 60, Číslo. 3, str. 10 – 14, 2009
- [2] Lombrano, A. Cost efficiency in the management of solid urban waste. *Resources, Conservation and Recycling*, Díl. 53, Číslo 22, (2009), str. 601 – 611
- [3] Savas, E. S. An empirical study of competition in municipal service delivery. *Public Administration Review*, Díl. 37, Číslo. 6, (1977), str. 717 – 724
- [4] Stevens, B. J. Scale, market structure, and the cost of refuse collection, *Review of Economics and Statistics*, Díl. 60, Číslo. 3, (1977), str. 438 – 448
- [5] McDavid, J. C. The Canadian experience with privatizing residential solid waste collection services. *Public Administration Review*, Díl. 45, Číslo. 5, (1985) str. 602 – 608.
- [6] Domberger, S. – Meadowcroft, S. A. – Thompson, D. J. Competitive tendering and efficiency: the case of refuse collection. *Fiscal Studies*. Díl. 7, Číslo. 4, (1986), str. 69 – 87
- [7] Szymanski, S. The impact of compulsory competitive tendering on refuse collection services. *Fiscal Studies*, Díl. 17, Číslo. 3, (1996), str. 1 – 19.
- [8] Gomez-Lobo A. – Szymanski S. A law of large numbers: bidding and compulsory tendering for refuse collection contracts. *Review of Industrial Organization*, Díl. 18, Číslo. 1, (2001), str. 105 – 113.
- [9] Brown, T.L. – Potoski, M. [Transaction Costs and Institutional Explanations for Government Service Production Decisions](#) *Journal of Public Administration Research and Theory*, Díl. 13, Číslo. 4 (2003), str. 441 – 468
- [10] Pavel, J. Efektivnost obecních obchodních společností při poskytování služeb. *Politická Ekonomie*, Díl. 55, Číslo. 5, (2007), str. 681 – 693
- [11] Nemec, J. Zmluvné zabezpečovanie verejných služieb. *Ekonomický Časopis*, Díl. 50, Číslo. 6, (2002), str. 9 – 11
- [12] Nemec J. – Meričková, B. – Vítek L. Contracting-out at Local Government level: Theory and Selected Evidence from Czech and Slovak Republics. *Public Management Review*, Díl. 7, Číslo 4, (2005), str. 638 – 647
- [13] Ochrana, F. – Fantová Šumpíková, M. – Pavel, J. – Nemec, J. a kol. *Efektivnost zabezpečování vybraných verejných služeb na úrovni obcí*, Praha: Nakladatelství VŠE, 2007
- [14] Vyhláška č. 323/2002 Sb., o rozpočtové skladbě – Příloha
- [15] Soukopová, J. – Bakoš, E. Assessing the efficiency of municipal expenditures regarding environmental protection, *Environmental Economics and Investment Assessment III*, Cyprus, WIT Press, str. 107 – 119, 2010
- [16] Soukopová, J. – Struk, M. Methodology for the Efficiency Evaluation of the Municipal Environmental Protection Expenditure *IFIP Advances in Information and Communication Technology*, 2011.

- [17] Automatizovaný informační systém ARIS. [online], [cit. 22. 8. 2011], Dostupný z WWW: <http://wwwinfo.mfcr.cz/aris/>
- [18] Informační systém ÚFIS. [online], [cit. 22. 8. 2011], Dostupný z WWW: <http://wwwinfo.mfcr.cz/ufis/>
- [19] Bakoš, E. – Soukopová, J. – Kaplanová, B. Porovnání vykazovaných environmentálních dat se zaměřením na úroveň municipalit in *Účetnictví a reporting udržitelného rozvoje na mikroekonomické a makroekonomické úrovni*. Vydání první. Praha: Linde nakladatelství Praha, str. 79 – 85, 2009

Impact of competition on expenditures on waste management of municipalities of South Moravian Region

Jana SOUKOPOVÁ, Ivan MALÝ

Masaryk University, Faculty of Economics and Administration, Department of Public Economy,
Lipová 41a, 602 00 Brno, e-mail: soukopova@econ.muni.cz

Summary

The paper contains results of performed analysis and evaluation of municipal expenditure on solid waste management per capita and evaluation of the influence of environment competitiveness and character of company of the efficiency of these expenditures. Evaluation and comparison is performed on the 673 South Moravian municipalities.

Keywords: waste management, competitiveness, efficiency, current municipal expenditure on waste management, the South Moravian Region.

Vyvolané náklady firem v ČR související s ohlašováním do integrovaného registru znečišťování

Vítězslav MALÝ, Lenka SLAVÍKOVÁ, Eliška VEJCHODSKÁ

IEEP, Institut pro ekonomickou a ekologickou politiku při Národohospodářské fakultě, Náměstí W. Churchilla 4, 130 67 Praha 3,
e-mail: maly@ieep.cz, slavikova@ieep.cz, vejchode@vse.cz

Souhrn

Článek se zabývá výpočtem vyvolaných nákladů firem, jež souvisejí s jejich povinností ohlašovat vypouštěné množství vybraných znečišťujících látek do Integrovaného registru znečišťování (IRZ). Analýza vychází z postupu zahraničních studií (mezi nimi např. Crain a Crain (2010), Hodges (1997)). Je provedena na základě reprezentativního šetření u náhodně vybraného vzorku povinných subjektů. Za hlavní kategorie vyvolaných nákladů byly identifikovány mzdové náklady, outsourcing (náklady na externí dodavatele) a náklady na měření a software.

Klíčová slova: náklady regulace, integrovaný registr znečišťování, environmentální regulace

Úvod

Existence Integrovaného registru znečišťování (IRZ) vychází z Protokolu o registrech úniků a přenosů znečišťujících látek (PRTR), podepsaného v Kyjevě (2003) a účinného od roku 2009. Protokol navazuje na Aarhuskou úmluvu a jeho cílem je zlepšit přístup veřejnosti k informacím a podporovat snižování znečištění.

Rozsah ohlašovací povinnosti je upraven Nařízením Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 166/2006 o evropském PRTR¹, Zákonem č. 25/2008 Sb., o IRZ² a Nařízením vlády č. 145/2008 Sb.³, kterým se stanoví seznam znečišťujících látek a prahových hodnot a údaje požadované pro ohlašování do IRZ.

Povinností ohlašovat požadované údaje do IRZ vznikají firmám další specifické náklady, které můžeme podle Jílkové a kol. (2006)⁴ nazývat vyvolanými náklady ve smyslu čistě transakčních nákladů environmentální regulace. Výzkumům nákladů environmentální regulace je věnována vztřístající pozornost od 80. let 20. století, využití v praxi nacházejí např. v široce uplatňovaném hodnocení dopadů regulace (RIA – *Regulatory Impact Assessment*). Cílem je nastolení rovnováhy mezi mírou ochrany životního prostředí a náklady této ochrany a hledání finančně efektivních cest environmentální regulace. Širší teoretický pohled na metody výpočtu nákladů environmentální regulace zahrnující také náklady vládní administrativy a domácností obsahuje práce Pizera a Koppa (2005)⁵ nebo Le Rouxe (2008)⁶.

Z pohledu malých podniků o velikosti cca do 20 zaměstnanců se problematice nákladů environmentální regulace venují Crain a Crain (2010)⁷. Ty jsou považovány za znevýhodněnou skupinu, jež by měla být před nadměrným břemenem chráněna – jedná se často o stovky až tisíce subjektů, které k celkovému objemu znečištění (či jiné regulované aktivitě) přispívají jen malým dílem. Výsledný efekt tedy v případě této skupiny často neopodstatňuje vysoké vyvolané náklady⁴.

Cílem studie je identifikovat vyvolané náklady firem spojené s nutnou administrativou IRZ v rámci ČR a vyčíslit, do jaké míry tyto náklady zatěžují podnikovou administrativu, neboť s růstem vyvolaných nákladů klesá efektivnost environmentální regulace.

Vyvolané náklady mají různou povahu a různé hodnoty s ohledem na jejich vyčíslení v souvislosti s různými typy regulace. Jílková a kol. (2006)⁴ člení vyvolané náklady na tři kategorie: klasické, cash-flow náklady a psychické náklady (viz tabulka 1).

Tabulka 1: Hlavní kategorie vyvolaných nákladů

KLASICKÉ = různé typy přímo vyčíslitelných nákladů, jako např. čas, platby externím subjektům, náklady na zaměstnance, technické vybavení, prostory atd.
CASH-FLOW = souvisí se zálohovým odváděním poplatků a daní (tj. poplatník je hradí dříve, aniž by do okamžiku odvodu získal základ daně, např. zálohy na pojistné u OSVČ).
PSYCHICKÉ = zahrnují obtížně vyčíslitelnou psychickou újmu subjektu, na kterého regulace dopadá (a kterému působí klasické vyvolané náklady).

Zdroj: Vlastní na základě⁴

V souvislosti s problematikou naplňování IRZ a s ohledem na praktické aspekty zjišťování nákladových kategorií se dále soustředíme na klasické vyvolané náklady.

Problematikou naplňování povinností souvisejícími s E-PRTR a jimi vyvolaných nákladů se zabývá analýza Evropské hospodářské komise OSN (UNECE)⁸, jež zkoumá jak náklady veřejného sektoru v daném státě, tak náklady povinných subjektů. Klíčovými sledovanými nákladovými položkami jsou náklady práce angažovaných pracovníků, získání relevantních dat o znečišťujících látkách (monitoring, výpočty, dodavatelé), školení pracovníků a vybavení v podobě hardwaru, resp. softwaru aj. Stejně nákladové položky byly zvoleny i pro výpočet vyvolaných nákladů ohlašování do IRZ v ČR.

Kvantifikace vyvolaných nákladů

Při provádění analýzy byly rozlišeny každoročně se opakující náklady vyplývající z povinnosti ohlašování údajů a jednorázové náklady, které byly rozděleny do více let, např. na základě odpisů. Jednotlivé typy vyvolaných nákladů, jejich relevanci a metodiku jejich výpočtu shrnuje tabulka 2.

Tabulka 2: Typy nákladů a metodika jejich výpočtu

DRUH NÁKLADU	METODIKA VÝPOČTU
Celkové mzdové náklady	počet hodin za rok × průměrná hodinová mzda dle ČSÚ × 1,34. Zahrnuje čas strávený měřením, vykazováním, školením a zaškolováním (je-li školení a zaškolování jednorázové, pak je rozpočítáno do více let)
Software	pořizovací náklady / 4 (odpovídá odpisům); náklady na roční upgrade softwaru
Technologie (např. měřicí zařízení)	pořizovací náklady (při zohlednění počtu let, kdy je využívána)
Další hmotný majetek	ve spojitosti s analýzou IRZ se nepředpokládá
Outsourcing	roční náklady spojené s vykazováním do IRZ vyplývající ze smluv s dodavateli
Prostory	ve spojitosti s analýzou IRZ se nepředpokládá
Ostatní	další specifické vyvolané náklady, jako jsou poštovní a telefonní poplatky, kopírování, kancelářské potřeby, cestovní náklady; ve spojitosti s analýzou IRZ tyto náklady považujeme za zanedbatelné

Zdroj: Vlastní na základě^{9,10}

Zohledněny byly pouze vícenáklady vyvolané zavedením hlášení do IRZ (pokud např. subjekt měřil emise jedné látky z důvodu poplatkového hlášení, pak náklady na měření nebyly do nákladů vyvolaných IRZ započítány).

Data pro vyčíslení klasických vyvolaných nákladů byla získána v období leden až únor 2012 přímo od povinných subjektů, na které regulace dopadá, a to na základě strukturovaného dotazníku v kombinaci e-mailové a telefonické komunikace. Týkal se proto povinnosti hlášení do IRZ za rok 2010 (za rok 2011 v tu dobu hlášení ještě neproběhlo). Tabulka 3 uvádí základní strukturu otázek dotazníku.

Tabulka 3: Struktura dotazníku

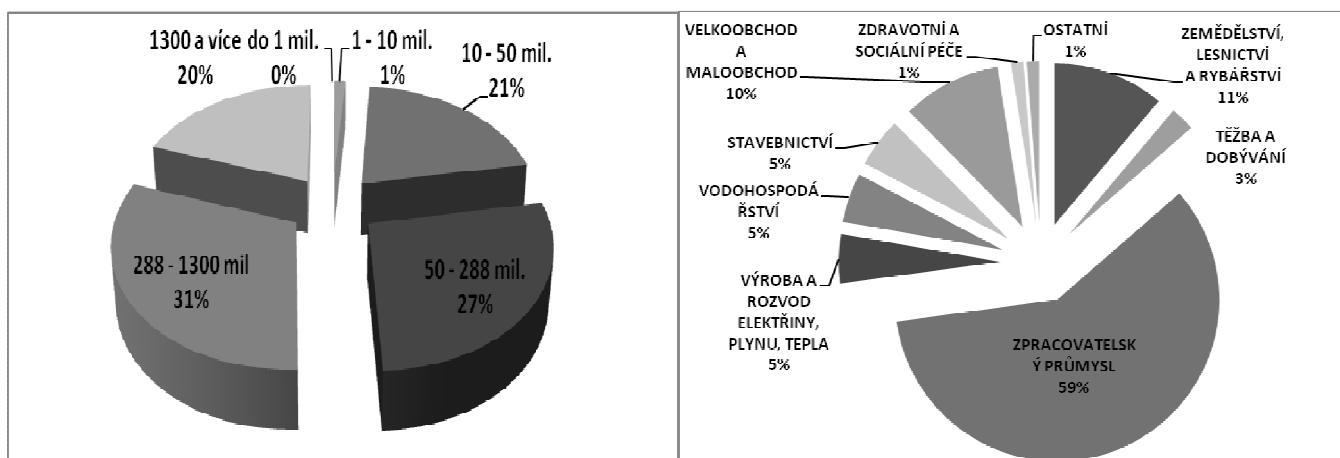
Otázky	
Obecné údaje	V jakém intervalu se pohyboval váš roční obrat v roce 2010 Jaký byl váš průměrný počet zaměstnanců za rok 2010?
Vyvolané náklady v souvislosti s IRZ	Jaký je roční strávený čas (v hod.) vašich zaměstnanců vyvolaný agendou IRZ? Je nutné zaměstnancům poskytovat speciální školení spojené s agendou IRZ? Používáte pro agendu spojenou s IRZ speciální software? Používáte v souvislosti s IRZ speciální měřicí technické zařízení nebo výpočetní techniku či necháváte si nějaké látky měřit, vypočítávat či odhadovat? Využíváte k agendě IRZ služeb externího dodavatele?
Návrhy a připomínky k IRZ	Považujete současný systém IRZ za přehledný, administrativně jednoduchý, vhodný k zajištění informování veřejnosti? Jaké součásti stávající agendy spojené s IRZ podle vás nejvíce přispívají k vyvolaným nákladům?

Zdroj: Vlastní

Osloveny byly osoby, které jsou v rámci jednotlivých podniků za naplňování IRZ zodpovědné (jsou uvedeny jako kontaktní osoby v evidenci MŽP ČR). V rámci samotného sběru dat bylo osloveno 144 subjektů, zpět bylo získáno 81 úplných dotazníků. Celková míra návratnosti tedy činila 56,3 %, což lze považovat za nadprůměrný výsledek. Důvodem pro takto vysokou hodnotu byla zvolená forma výběru, kdy byl respondentům nejprve zaslán dotazník prostřednictvím e-mailu, a poté byli respondenti telefonicky kontaktováni. Obecně je považována za vysokou hladinu návratnosti 30 % hranice, v literatuře jsou respektovány průzkumy i s hladinou návratnosti okolo 10 %¹¹. Jak uvádí Tran-Nam a kol. (2000)¹⁰, výsledek dotazníkového šetření by mohl podléhat určitému zkreslení, existují-li specifické příčiny pro nezodpovězení dotazníku. Pokud by se prokázalo, že respondenti odmítli účast ve výzkumu, protože např. považují výši nákladů ve spojitosti s IRZ za zanedbatelnou, výsledek analýzy na základě vyhodnocení odpovědí respondentů by mohl být značně nadhodnocený. Toto však prokázáno nebylo. Oslovené subjekty, které odmítly participaci v dotazníku, se šetření neúčastnily buď z důvodu nekompletní znalosti dané problematiky, nebo kvůli časové zaneprázdněnosti.

V rámci šetření byly osloveny subjekty bez ohledu na jejich velikost (graf 1, levá strana udává poměrné zastoupení dle obratu podniku) napříč podnikatelskou sférou (graf 1, pravá strana udává poměrné zastoupení dle předmětu činnosti). Vybraný vzorek koresponduje s četnostmi zastoupení v jednotlivých ohlašovaných kategoriích evidovaných Ministerstvem životního prostředí dle CZ NACE. Výběr odpovídá 2,5 % vzorku z každé skupiny.

Graf 1: Struktura podniků oslovených subjektů



Zdroj: vlastní

Některé subjekty byly z průzkumu vyřazeny z důvodu neznalosti veškerých relevantních dat potřebných ke kompletaci dotazníku (cca 20,5 %). Tato situace nastala např. u velkých firem, kdy respondent odpovědný za provozovnu nebyl schopen v komunikaci s centrálovou podniku sestavit celkový přehled nákladů. V rámci dotazování také 11,3 % respondentů přímo odmítla účast na průzkumu a 11,9 % respondentů účast přislíbilo, nicméně do termínu ukončení neposkytli potřebná data.

Výsledky a diskuse

V rámci dotazování byly identifikovány tři hlavní kategorie vyvolaných nákladů: mzdové náklady, outsourcing (tj. náklady vyplývající ze smluv s dodavateli v případě, že plnění povinností souvisejících s IRZ provádí za podnik třetí osoba) a náklady na měření a software. Tabulka 4 shrnuje průměrné náklady subjektů na dané kategorie.

Tabulka 4: Průměrné náklady

Kategorie nákladů	Průměrné vyvolané náklady (v Kč)	Nejnižší a nejvyšší vyvolané náklady (v Kč)	Průměrné vyvolané náklady (v Kč) mezidecilevového rozpětí $Q_{0,1} - Q_{0,9}$ (v Kč)
Mzdové náklady	4 391,00 Kč	0 – 17 655,00 Kč	3 798,00 Kč
Náklady na outsourcing	1 804,00 Kč	0 – 24 000,00 Kč	1 162,00 Kč
Náklady měření/výpočet	3 802,00 Kč	0 – 60 000,00 Kč	338,00 Kč
Celkové vyvolané náklady	9 997,00 Kč	1465 – 84 000 Kč	6 178,00 Kč

Zdroj: vlastní

Průměrná výše **mzdových nákladů** byla vypočítána na 4 391 Kč/subjekt jako násobek průměrného počtu hodin a průměrné hodinové mzdy, jejíž výše činila 260,2 Kč. Pro výpočet byly použity sazby superhrubých mezd dle každoročně zveřejňované Klasifikace zaměstnání (KZAM) Českého statistického úřadu. Respondenti tak sami neuváděli výši svého platu nebo výši platu příslušných zaměstnanců, ale pouze pozice, které ve firmě zastávají. U mzdových nákladů byla identifikována vysoká variabilita výsledků. Důvodem vysoké proměnlivosti mzdových nákladů spojených s ohlašováním údajů do IRZ jsou jednak rozdílné časové náklady spojené se zajišťováním měření, resp. výpočtu u jednotlivých typů látek, určitou roli hraje i počet evidovaných látek. Především je však v této souvislosti významný efekt outsourcingu (tj. situace, kdy plnění povinností spojených s IRZ zajišťuje externí dodavatel). Subjekty najímající si externího dodavatele mají zpravidla výdaje na vlastní zaměstnance nízké, popřípadě nulové. Ze získaného vzorku využívá outsourcingu 46 subjektů (tj. 56,8 %). Tyto subjekty mají průměrné mzdové náklady 3 163 Kč. Naopak subjekty zajišťující si hlášení do IRZ pouze vlastními pracovníky mají tyto náklady znatelně vyšší (v průměru 6 005 Kč). Pod skupinu mzdových nákladů spadají také výdaje na školení zaměstnanců v souvislosti s IRZ. Z průzkumu vychází, že většina (témař 78 %) subjektů nevyužívajících externího dodavatele pravidelně navštěvuje semináře zaměřené na povinnosti podnikatelských subjektů v oblasti ochrany ŽP a jejich povinnosti hlásit údaje do jednotlivých evidencí. Tato školení však mají širší záběr než pouze problematiku IRZ, nejsou proto mezi náklady studie započítány.

Při **outsourcingu** povinný subjekt obvykle předá externímu zpracovateli potřebné údaje k vyplnění formulářů, komunikaci s provozovatelem registru pak zajišťuje externí zpracovatel. Pro podniky znamená tento postup často významnou úsporu mzdových nákladů. Průměrná výše outsourcingu u respondentů, kteří jej využívají, je 3 176 Kč. Celkový průměr za všechny respondenty pak činí 1 804 Kč. Také při využití outsourcingu nacházíme vysokou variabilitu, jejíž přičinou jsou jednak rozdílné časové náklady spojené se zajišťováním měření, resp. výpočtu u jednotlivých typů látek, smluvní vztahy a ceny, které si externí dodavatelé úctují, a také množství úkonů, které jsou formou outsourcingu zpracovávány.

Náklady na měření/výpočet vypouštění a přenosu znečišťujících látek jsou velmi specifickou kategorií nákladů. Většina dotazovaných respondentů (témař 84 %) neuvedla žádné dodatečné náklady na měření, jež by byly přímo spojeny s povinností hlásit údaje pouze do IRZ. Důvodem je nutnost zajišťování evidence příslušných látek pro účely jiných zákonných povinností. U zbylých 16 % subjektů (tj. v 13 případech) byly náklady na dodatečné měření sledovaných látek (pouze za účelem IRZ) uvedeny a pohybují se od 1,5 do 60 tis. Kč/rok. Jako nejnákladnější položky respondenti uváděli např. nutnost analýzy odpadních vod a kalů, případně laboratorní rozbor a měření nebezpečných látek. Dalšími náklady souvisejícími s měřením nebo výpočtem emisí jsou náklady spojené s pořízením softwaru či technického zařízení pro potřeby měření. Tyto náklady vyčislili celkem 4 respondenti a pohybují se od 1 do 3 tis. Kč.

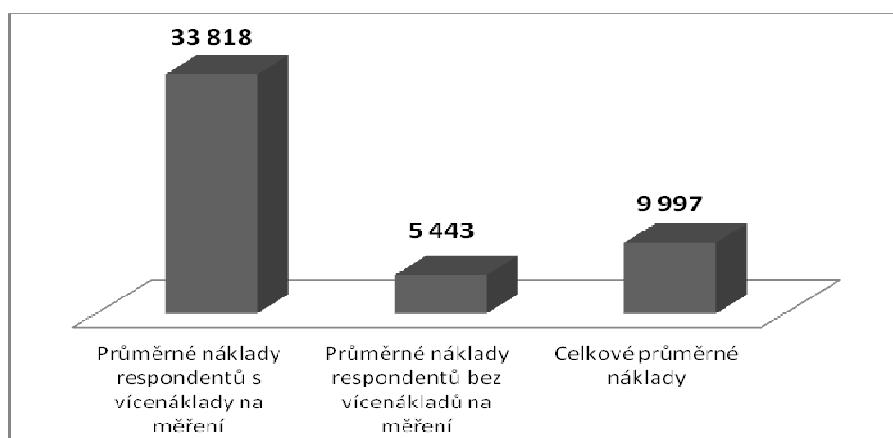
Faktory ovlivňující výši vyvolaných nákladů

V rámci provedené analýzy bylo diskutováno a zhodnoceno několik faktorů ovlivňujících výši nákladů vyvolaných IRZ. Jako významné byly identifikovány tyto faktory: identifikace nutnosti měření nebo výpočtu množství znečišťujících látek nad rámec jiných evidencí a metoda zjišťování množství znečišťující látky.

Naopak jako nevýznamný faktor se ukázal počet evidovaných látek podnikem, využívání outsourcingu a velikost podniku. Počet evidovaných látek se mezi respondenty významně liší (evidováno bylo od 1 do 28 látek/subjekt), přičemž předpoklad růstu nákladů v závislosti na počtu evidovaných látek byl podroben korelační analýze. Korelační koeficient $r_{xy} = 0,1012$ značí slabou závislost. Vliv outsourcingu na výši vyvolaných nákladů byl zjištěn jako minimální, neboť průměrné vyvolané náklady u subjektů využívajících outsourcingu jsou mírně vyšší (o 8 %). V případě, že tento propočet očistíme o náklady na měření, které by s ohledem na jejich výši a celkový počet pozorování mohly porovnání zkreslovat, dostáváme opačný výsledek – průměrné vyvolané náklady na outsourcing a mzdy (tj. bez nákladů na měření) jsou vyšší u subjektů, jež outsourcing nevyužívají, a to o 3,5 %. Irrelevantnost faktoru velikosti podniku dokládá korelační koeficient $r_{xy} = 0,0441$.

Jak vyplývá z grafu 1, nutnost měření nebo výpočtu množství znečišťujících látek nad rámec jiných evidencí je významným determinantem ovlivňujícím výši celkových nákladů. Průměrné náklady u respondentů s vícenáklady na měření (tyto postupy často souvisí s ověřováním skutečnosti, zda subjekt do evidence IRZ spadá či nikoliv, např. v souvislosti s analýzou odpadních vod a kalů) jsou více jak 6x vyšší v porovnání s respondenty nevynakládajícími žádné výdaje na měření/výpočet.

Graf 2: Výše průměrných vyvolaných nákladů s/bez nákladů na měření (Kč/subjekt)

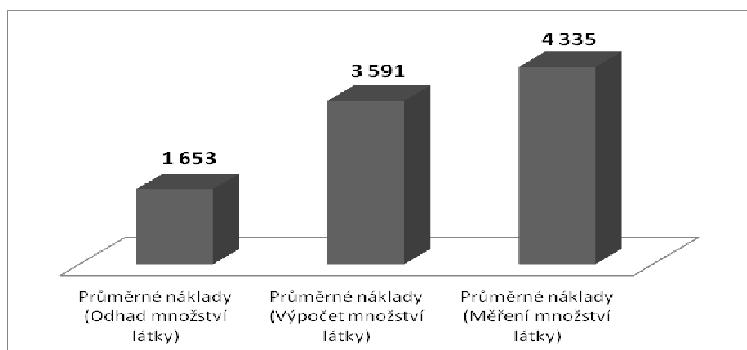


Zdroj: Vlastní

Druhým významným faktorem je **metoda zjišťování množství znečišťující látky**. Graf 3 zachycuje vyvolané náklady přepočtené na jednu látku při zohlednění různých způsobů jejich zjišťování (tj. odhad,

výpočet nebo měření). Jako nejdražší metoda bylo identifikováno měření (průměrné náklady na jednu látku činí 4 335 Kč), které provádí 45 z celkového souboru 81 respondentů. Nejlevnější metodou je pak odhad (1 653 Kč), jehož využívají 4 respondenti. Zbývajících 6 respondentů znečišťující látky vypočítávalo. Z vyhodnocení tohoto aspektu bylo vyřazeno celkem 26 respondentů (tj. 32 %), neboť využívají různé metody zjišťování látek (tj. některé z vykazovaných látek odhadují, některé měří a některé vypočítávají). Z výsledků dotazníkového šetření nebylo v těchto případech možné provést rozdělení uvedených nákladů podle jednotlivých látek tak, aby bylo možné s jistotou vyloučit zkreslení údajů.

Graf 3: Vyvolané náklady dle metody zjištování znečišťující látky (Kč/látku)



Zdroj: Vlastní

Závěry

Analýza vyvolaných nákladů souvisejících s povinností ohlašovat údaje do IRZ stanovila průměrné vyvolané náklady jednoho subjektu spojené s agendou IRZ na 9 997 Kč ročně. Pokud z výpočtu průměru vyjmeme 10 % nejnižších a 10 % nejvyšších hodnot (tj. vypočteme mezidecileové rozpětí $Q_{0,9} - Q_{0,1}$), klesají průměrné náklady na 6 178 Kč. Tyto rozdílné výsledky jsou dány vysokou variabilitou a existencí extrémně vysokých hodnot v souboru pozorování, jež ovlivňují průměrné veličiny. To ostatně naznačují i uvedené rozdíly v minimálních a maximálních nákladech v tabulce 4. Za faktory ovlivňující výši vyvolaných nákladů a vysokou variabilitu byly na základě provedených analýz označeny *identifikace nutnosti měření nebo výpočtu množství znečišťujících látek nad rámec jiných evidencí a metoda zjištování množství znečišťující látky*. Naopak počet evidovaných látek podnikem, *outsourcing* a *velikost podniku* mají minimální vliv na celkové vyvolané náklady a taktéž nevysvětlují vysokou variabilitu v souboru respondentů.

Na celkových průměrných vyvolaných nákladech se nejvíce podílejí mzdové náklady (45 %), *outsourcing* (18 %) a náklady na měření a software (37 %). Přestože náklady outsourcingu zahrnují pouze 18 % z celkových průměrných vyvolaných nákladů, až 57 % respondentů využívá pro plnění povinností souvisejících s IRZ práci externích poradců.

Výsledek analýzy považujeme za statisticky věrohodný i přes vysokou variabilitu v odpověďech respondentů, neboť počet respondentů odpovídá vzorku, který je požadován k dosažení 95% hladiny spolehlivosti.

Tento výzkum přináší svým způsobem unikátní výsledky v oblasti vyvolaných nákladů firem v souvislosti s ohlašováním do integrovaného registru znečištění, neboť žádná předchozí studie se přesně tímto tématem nezabývala. Z výsledků studie je patrné, že integrovaný registr znečištění přináší podnikům jistou administrativní zátěž. Na druhou stranu je od tohoto informačního nástroje očekáváno, že přinese také benefity v oblasti snížení znečištění životního prostředí. Výsledky proto lze v dalším výzkumu využít pro hodnocení nákladové efektivnosti nástroje integrovaného registru znečištění v dosahování daného cíle.

Poděkování

Článek vychází ze studie „Analýza vyvolaných nákladů soukromých subjektů na ohlašování údajů do IRZ“ zpracované pro Odbor posuzování vlivů na životní prostředí a integrované prevence MŽP ČR. Vznikl za přispění grantu č. IG 3/2012 Vysoké školy ekonomické v Praze.

Literatura

1. Nařízení Evropského parlamentu a rady (ES) č. 166/2006 ze dne 18. ledna 2006, kterým se zřizuje evropský registr úniků a přenosů znečišťujících látek a kterým se mění směrnice Rady 91/689/EHS a 96/61/ES.
2. Zákon č. 25, o integrovaném registru znečišťování životního prostředí a integrovaném systému plnění ohlašovacích povinností v oblasti životního prostředí a o změně některých zákonů, Sbírka zákonů, ročník 2008, částka 11, str. 510 – 515.
3. Nařízením vlády č. 145/2008 Sb., kterým se stanoví seznam znečišťujících látek a prahových hodnot a údaje požadované pro ohlašování do integrovaného registru znečišťování životního prostředí, Sbírka zákonů č. 145 / 2008, str. 1842 – 1927.
4. Jílková J., Pavel J., Vítek L., Slavík J.: *Poplatky k ochraně životního prostředí a jejich efektivnost*. Eurolex Bohemia. 2006.
5. Pizer W. A., Kopp R.: *Calculating the Costs of Environmental Regulation*. (2005). Handbook of Environmental Economics 3: pp. 1307 – 1351.
6. Le Roux J.: *Environmental Quality and the Cost of Environmental Regulation: A comparison of Scotland with the International Community*. (2008). European Environment 18: pp. 45 – 54.
7. Crain N. V., Crain W. M.: *The Impact of Regulatory Costs on Small Firms*. Office of Advocacy. (2010), On-line: <http://archive.sba.gov/advo/research/rs264tot.pdf>, staženo 15. 12. 2011.
8. UNECE. *Analysis of the costs and benefits of pollutant release and transfer registers*. (2002). On-line: http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/pp/prtr/docs/2011/CEP_WG.5_AC.2_2002_4_eng.pdf.
9. MPO: *Metodika měření a přeměření administrativní zátěže podnikatelů*, Ministerstvo průmyslu a obchodu, Praha. 2010.
10. Tran-Nam, B., Evans, C., Walpole, M.: *Tax compliance costs: Research methodology and empirical evidence from Australia*, (2000). National Tax Journal, 53: pp. 229 – 252.
11. MF: *Analýza nákladů soukromého sektoru vyvolaných daňovým systémem*, Ministerstvo financí ČR, Praha, 2010.

Companies compliance costs of reporting to the Integrated pollution register

Vítězslav MALÝ, Lenka SLAVÍKOVÁ, Eliška VEJCHODSKÁ

IEEP, Institute for Economic and Environmental Policy, Faculty of Economics and Public Administration, University of Economics Prague, W. Churchill 4, 130 67 Prague 3
e-mail: maly@ieep.cz, slavikova@ieep.cz, vejchode@vse.cz

Summary

The paper deals with the calculation of compliance costs of companies related to the reporting of data into the Integrated pollution register. The analysis is based on previous studies (among them, Crain and Crain (2010), (Hodges, 1997)) and is performed on a representative survey of a random sample of subjects. The main identified categories according to the contribution to the total compliance costs were labor costs, outsourcing (outsourcing costs) and costs of measurement and software.

Keywords: compliance costs, integrated pollution register, environmental regulation

Change in Temperature as an Indicator of Biological Conversion of Winery Waste

Andrea Juanola FREIXAS^a, Ivan LANDA^b, Marek MERHAUT^b

^a*Department of Environmental Geosciences, Faculty of Environmental Sciences, Czech University of Life Sciences, Prague, Kamycka 1176, 165 21 Prague 6-Suchdol, e-mail: hlavova@fzp.czu.cz*

^b*Institut of Hospitality Management, Svidnicka 506/1, 181 00 Prague, e-mail: i.landa@email.cz*

Summary

Our observations and literature research indicate that vermicomposting is a very suitable method for utilization of waste from wine production. This organic matter is usually used as an agricultural fertilizer, however, overproduction of grape pomace from wine production in recent years has led to its direct application to the soil in rural areas. However the associated release of tannins and phenols has resulted in negative effects on the growth of the plant roots. The adverse effect previously mentioned and other disadvantages of this material as a fertilizer (e.g. seeds contained, low pH level, high volume...) could be reduced with the treatment of the above using biological conversion of matter (i.e. vermicomposting) as an alternative to their disposal or use for direct application. This paper summarizes results of experiments focusing on the utilization of wine waste using Eisenia foetida (Savigny, 1826) in outdoor conditions in the pile 3 x 1,4 m in the grid of 150 points, particularly to the analysis of the temperature dynamics during the process as a tool to verify the vermicomposting. Results of the experiment have shown that in the composting pile: a) a significantly heterogeneous temperature field is formed; b) the temperature did not exceed 45 °C; c) the regular aeration significantly shortens the biological transformation of waste; d) high temperature is kept also during the winter months when the outside temperature drops under -20 °C, the pile was covered with no thermal insulation layer (foil, straw bales, etc.).

Keywords: pomace, temperature, bioconversion, vermicomposting

Introduction

Vermicomposting is closely related to modern forms of organic agriculture and widely used as a substitute for conventional fertilizers. Through our experiences and research of relevant literature it concludes that worm composting is very suitable for the treatment of wine production waste [1, 2, 3, 4, 5]. The residues of pressing the grapes during wine making are known as pomace. This product is usually directly applied to the soil as fertilizer. In recent years the overproduction of grape pomace has led to its ruthless use in rural areas. This trend has resulted in adverse effects on root growth of plants due to the release of tannins and phenols. With the use of traditional composting techniques (esp. vermiculture) instead of the direct application of pomace into the soil, the adverse effects of tannins and phenols could be corrected. Such methodology has been widely tested in some Mediterranean areas [6, 7].

Worm compost fertilization promotes the growth of crops, multiplies the number of flowers, accelerates the ripening of the fruit, increases the nutritional value of crops and enhances the overall vitality and development of the root system. Spraying the foliage of several crops is found to be a preventive solution against a broad spectrum of fungal diseases [8, 9].

Solid winery waste comes mostly from initial phases of wine production – grain removing and press. Liquid waste comes during all phases of process [10] e.g. from cleaning filters etc. Temperature is one of the crucial characteristics and its control is important for a successful conversion of composted material and can also affect the activity and reproduction of worms and microbes. The average temperature during the composting process is higher in conventional composting without worms [11].

Pre-composting of organic waste is usually part of the whole technology and application of worms comes between 15 – 20 days after pre-composting when the temperature decreases at about 25 °C [11].

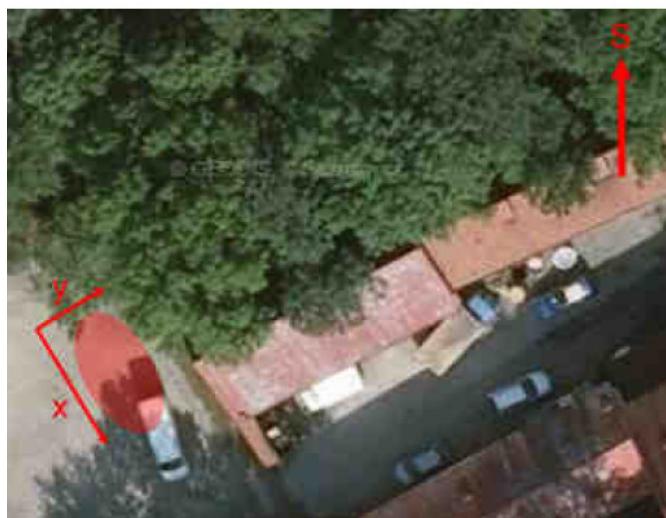
Experimental part

Within the frame of research on the vermicomposting processes which have a relevant importance for improving the soil bonity (primarily in organic farming), we have focused on the recognition of the dynamics of the vermicomposting through the temperature dynamics of the organic waste decomposition process. The review of the evolution of the system referring to the heat of biodegradation and chemical degradation processes is essential in order to assess the possibility of using earthworms. To ensure an optimal development of the earthworms the temperature must be kept in the range between 15 °C and 25 °C.

The test was conducted between February and June 2010 when a significant margin of temperatures were reached (the ambient temperature ranged from about – 5 °C to 30 °C).

The methodology consisted on the accumulation of compostable waste from the production of wine (Winery Unetice) in piles (4 m x 3 m x 1,4 m) (Pictures 1 – 2).

Picture 1: Experimental Field (Unetice)



Picture 2: Measuring (1.2.2010 Unetice)



The pomace from winery waste was populated by the *Eisenia foetida* (Savigny, 1826) earthworm. About 60 kg of the worm cultivation was utilized with an average density of 100 adults per dm³. After the deposition of the material in the composting pile, in order to characterize the temperature profiles, a grid was determined as per Picture 2 (i.e. the nodes were considered for the composted waste dump). Regular measures were taken in five horizontal levels using a contact thermometer Greisinger GTH 1170 with the sensor GKF 125.

Between the course of February to June 2010, average temperatures were measured for 150 points providing an optimal finite element profile. Arithmetic mean was assessed for each of the measured temperature data series. In the event that the average temperature would not change significantly, mechanical aeration (digging) would be conducted throughout the digging of the composted waste dump. Although covering the dump with foil or any other sealing material is an extended practice in order to maintain an adequate temperature, this was not done in this case in order to allow for a correct aeration.

The waste was aerated three times in total: firstly in the stadium A which corresponded to the initial deposit of waste in the composting area. Followed by the aeration of stadium B (52th day) and the aeration of stadium C (92th day). The figures of the averaged temperatures are summarized on crossection (Figures 1 – 4). Throughout the vermicomposting process, the shape of the newly created composted waste dump remained practically unchanged.

Results

The temperature monitoring shows that the composting of winery waste gradually increases its average temperature of the compost, even during the winter period. The average temperatures increase exponentially straight after each of the aerations of the composted waste dump (Figure 1 – 2); the rise in average temperature would last for about two days, then decrease exponentially. For the aeration during stadium A for example, the average maximum temperature of the aeration assembly reached 10 °C; a decline followed after for about 25 days setting the temperature down to 6 °C (ambient temperature was below zero). For the next cycle of aeration (i.e. stadium B) the average temperatures reached 32 °C for then decrease to 21 °C in a period of circa 35 days. In the last aeration cycle (i.e. stadium C) the average temperatures reached 45 °C, a temperature deemed inappropriate for vermicomposting. Over a period of about 50 days, the average temperature declined to about 28 °C. The increase of temperature was rapid after each aeration, taking between 1 to 5 days to reach climax temperatures.

As mentioned previously, the findings above are crucial in order to ensure an adequate management of the vermicomposting process. The results have proved that even with a smaller composted waste dump (1,4 m under the classic specifications for vermicomposting), the vermicomposting can be successfully managed. The assessment of the increase in weight of the earthworm biomass was not successfully established given the heterogeneous concentration of the population throughout the composted waste dump. It has therefore not been possible to adequately calculate the actual weight of the earthworm colony and consequently determine the dynamics of population growth of earthworms in vermicomposted waste.

Figure 1: Temperature Dynamics of Vermicomposting Process

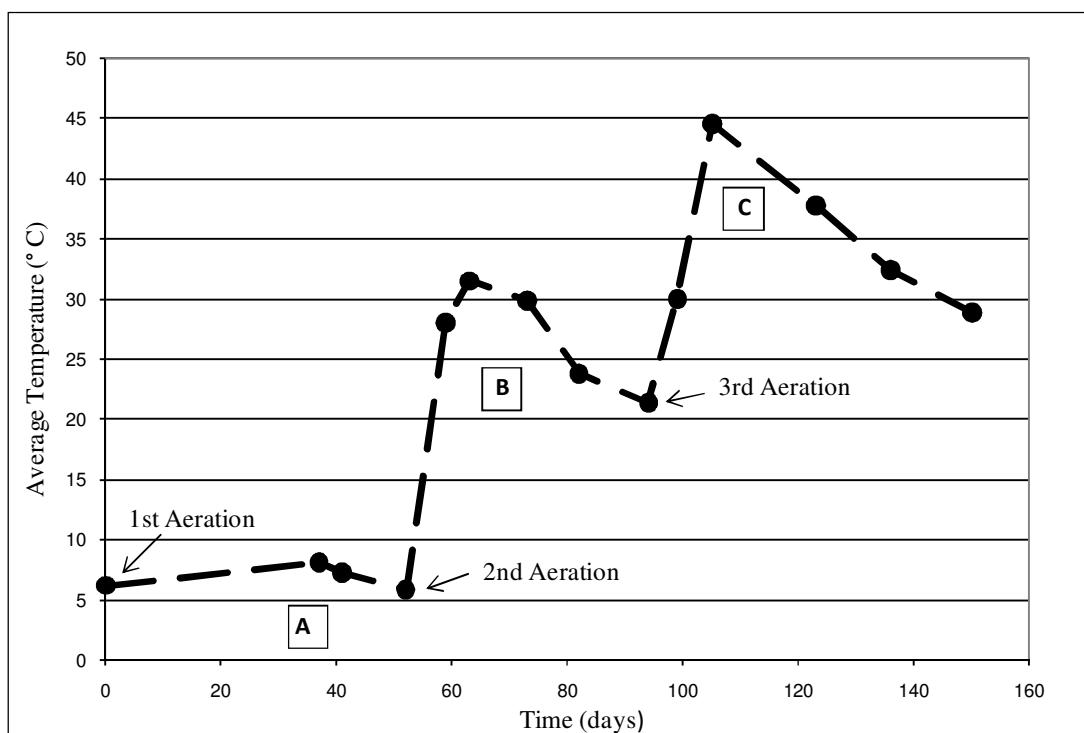


Figure 2: Temperature Dynamics of Vermicomposting Process (Logarithmic)

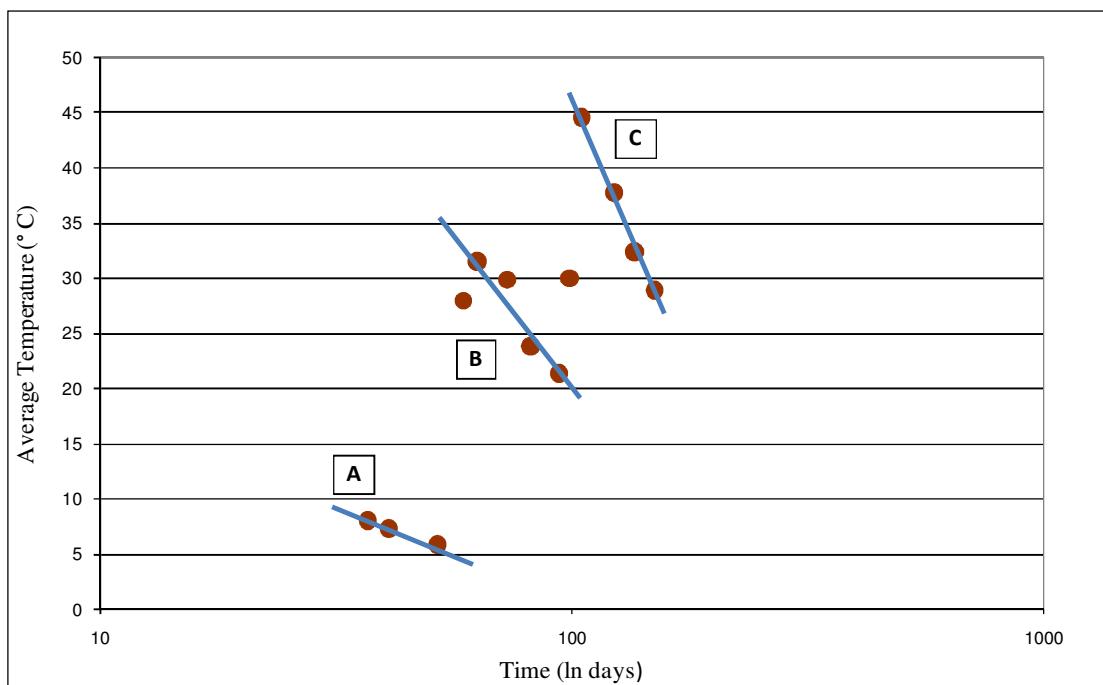


Figure 3: Horizontal Cross Section Temperature Field

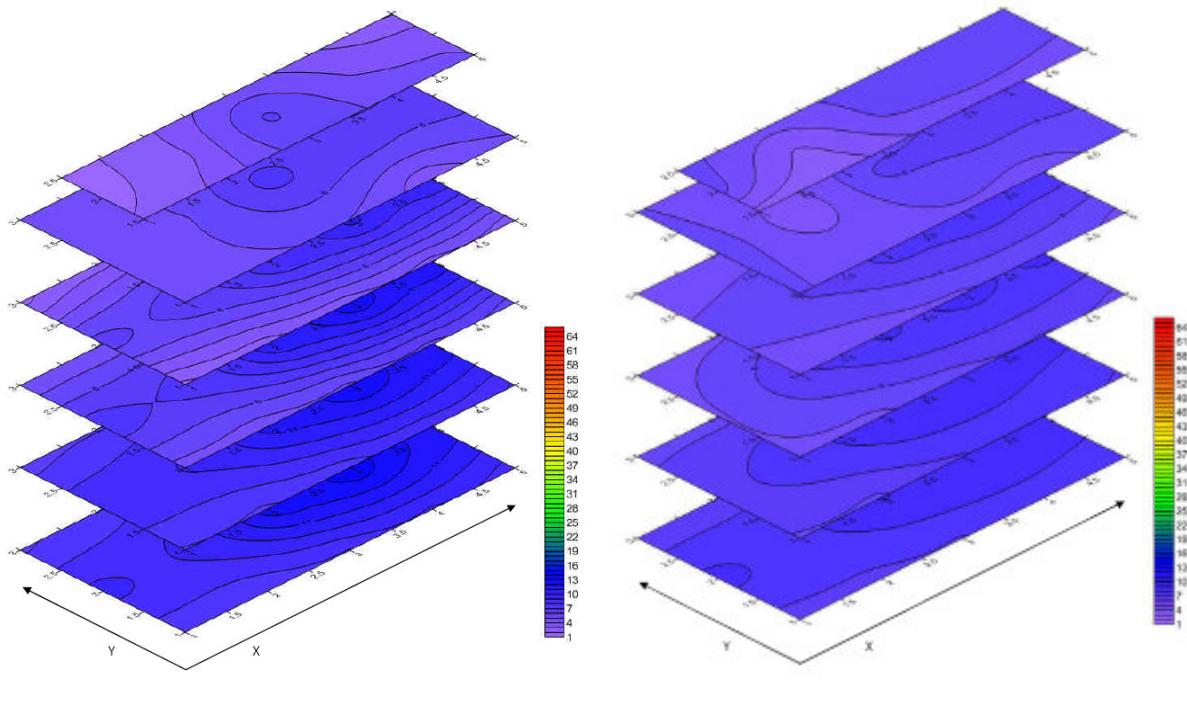
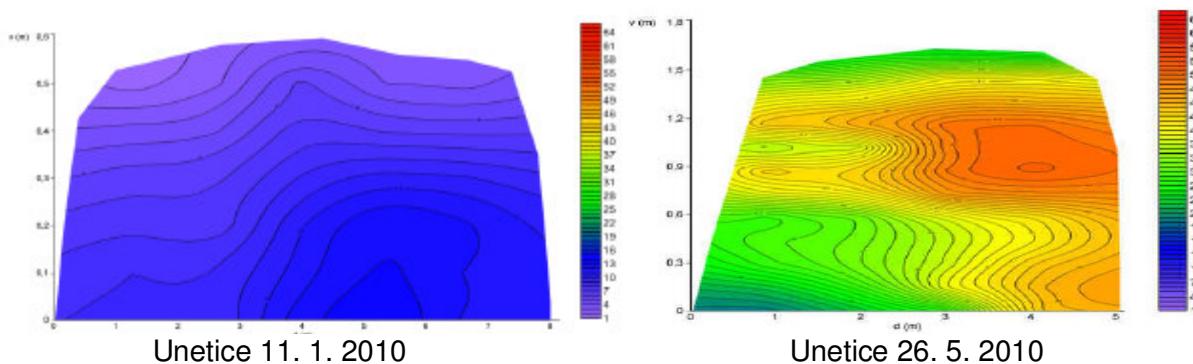


Figure 4: Vertical Cross Section Temperature Field



The overall technology and associated methodologies for composting has progressed dramatically to date. Acknowledging such advances, it is yet strictly necessary to ensure a homogeneous field temperature in the waste. The temperature should not exceed the value of 25 – 30 °C, which is the tolerance limit for *E. foetida* (i.e. higher temperatures are lethal). The homogenization of the temperature can be achieved by digging techniques; such practice is obviously inexpensive but subject to the levels of homogeneity of the composted material, its moisture and several other factors. The results above demonstrate the importance of the periodic check of the temperature changes in the composted waste. The review of the temperature development can help determining the optimal time for mechanical homogenization of the waste. According to the results of temperature measurement (see Figures 1 – 4) it can be determined for each stage of homogenization the empirical coefficient of temperature decrease (a) in relation: $T_i = T_d \exp(-at)$, where T_i , T_d = calculated and initial temperature (°C); t = time (days).

Conclusion

Among the biggest menaces for the environment, the application of fertilizers appears as a key threat to the soil quality. In that sense the main concern for organic agriculture is the protection of the environment throughout the development of the agricultural activities. Wine production generates a large amount of biodegradable waste which can be turned into a high quality fertilizer through in-house worm composting techniques. Additional to the above, the in-house treatment with application of the product back onto the vines can save costs on waste removal and disposal. Waste would therefore only bring benefits to the grape producers. Agricultural management without the consideration of organic fertilizers is not sustainable on a long-term basis and has serious impacts to the future of the economy and the environment. The emergent importance of regular organic fertilization and the need to sustainably dispose of agricultural waste creates therefore the ideal conditions for the development of highly effective composting methods like the vermiculture or worm composting.

Advantages of vermicompost are mainly associated to the process speed, which was indeed noticed through this research. According to the obtained results it can be stated that a combination of composting and vermicomposting is a good strategy for an efficient utilization of solid wastes from wine production. Wine pomace should be recycled in the agricultural production and reused in order to develop a sustainable agricultural management. On top of that, the costs for logistics and other utilization could be saved. The waste management with vermicomposting could bring several benefits for farmers, particularly when we realize that long-term management of the soil without organic fertilizers is not a long-term perspective and that does actually have a direct impact on the environment and the upcoming economic performance. Since the majority of vineyard areas are located in Europe (60 %) is possible to also apply the vermicomposting treatment with winery waste from outside the Czech Republic.

Acknowledgements

This research has been done within the project: "Assessment dynamics composting waste from vine industry with use vermiculture", No. 42400/1312/3115 (Posuzení dynamiky vermikompostování odpadu z výroby vína).

References

- [1] Bustamante, M.A., Paredes, C., Moral, R., Moreno-Saselles, J., Perez-Murcia, M.D. & Perez-Espinosa, A.: Co-composting of winery and distillery wastes with manure. In: PETERSON S. O. [ed.] 2006: 12th Ramiran International conference. Technology for Recycling of Manure and Organic Residues in a Whole-Farm Perspective. Vol. II. *Danish Institute of Agricultural Sciences report* No.123, 181 (2006).
- [2] Freixas Juanola, A., Landa, I.: Use of Vermicomposting for Utilization of Waste from Wine Production. *Waste Forum*, Praha, České ekologické manažerské centrum 3, 111 (2012).
- [3] Nogales, R., Cifuentes, C., Benítez, E.: Vermicomposting of winery wastes: a laboratory study. *Journal of Environmental Science and Health* 40, 659 (2005).
- [4] Sharma, S., Pradhan, K., Satya S. et. Vasudevan, P.: Potentiality of Earthworms for Waste Management and in Other Uses – A Review. *The Journal of American Science* 1, 4 (2005).
- [5] Hanč, A., Plíva, P.: Vermicomposting of Garden Biowaste and Sewadge sludge. *Waste Forum*, Praha, České ekologické manažerské centrum 3,103 (2012).
- [6] Domínguez, J., Edwards, C.A.: Vermicomposting organic wastes: A review. *Soil Zoology for Sustainable Developement in the 21st Century*. 369 – 395.
HSU J. -H. & LO S. -L. 1999: Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformations during composting of pig manure. *Environmental Pollution* 104, 189 (2004).
- [7] Calvi, L., Mwalongo, G.C.J., Mwingira, B.A., Riedl, B., Shields,J.A.: Characterization of Wattle-Tannin-Based Adhesives for Tanzania. *Holzforschung* 49 (1995).
- [8] Domínguez, J., Edwards, C.A., Webster, M.: Vermicomposting of sewage sludge: Effect of bulking materials on the growth and reproduction of the earthworm Eisenia andrei. *Pedobiologia* 44, 24 (2000).
- [9] Romero, E., Plaza, C., Senesi, N., Nogales, R., Polo, A.: Humic acid-like fractions in raw and vermicomposted winery and distillery wastes. *Geoderma* 139, 397 (2007).
- [10] Musee, N., Lorenzen, L., Aldrich, C.: Decision Support for Waste Minimization in Wine-making Processes. *Environmental Progress* 25, 56 (2006).
- [11] Nagavallemma, K.P., Wani, S.P., Lacroix, S., Padmaja, V.V., Vineela, C., Babu Rao, M., Sehravat, K.L.: Vermicomposting: Recycling Wastes into Valuable Organic Fertilizer. *Global Theme on Agroecosystems*, Report no. 8. ICRISAT, India, 16 p. (2004).

Změna teploty jako indikátor biologické konverze odpadů z výroby vína

Andrea Juanola FREIXAS^a, Ivan LANDA^b, Marek MERHAUT^b

^aKatedra geoenvironmentálních věd, Fakulta životního prostředí, Česká zemědělská univerzita v Praze, Kamýcká 1176, 165 21 Praha 6 – Suchdol, e-mail: hlavova@fzp.czu.cz

^bVysoká škola hotelová v Praze, Svídnická 506/1, 18100 Praha 8, e-mail: i.landa@email.cz

Souhrn

Při využití biologicky rozložitelných odpadů lze, při splnění vhodných podmínek, jakými jsou jejich homogenita, dostatečné množství, vhodné technické a organizační podmínky, velmi efektivně využít metodu vermicompostování. Vermicompostování je vhodné nejen při zpracování kompostů v rámci skládkového hospodářství v areálech skládek, ale hlavně při zpracování odpadů ze zemědělské výroby, údržbě zeleně a při výrobě potravin (hotely, penziony). Dynamika biologické transformace odpadů je při kompostování obecně závislá na teplotě, která může překročit v určitých částech kompostovacích figur i teplotu 90 °C. Je-li teplota vyšší než cca 30 °C, klesá biologická aktivita, které při vermicompostování využíváme. Znalost zákonitostí změny teploty je tak rozhodující technologický parametr řízení procesu vermicompostování.

Příspěvek shrnuje výsledky experimentu zaměřeného na posouzení vlivu teploty na transformaci odpadu z výroby vína s využitím *Eisenia foetida* (Savigny, 1826). Teplota byla měřena ve venkovních podmínkách v kompostovací hromadě velikosti 4 m x 3 m x 1,4 m v mřížkové struktuře 150 bodů. Zpracované výsledky měření ukázaly, že v kompostovací hromadě se: a) vytváří výrazně heterogenní teplotní pole, b) teplota nepřekročila 45 °C, c) pravidelné kypření výrazně zkracuje dobu biologické přeměny odpadů, d) vysoká teplota v hromadě se udržovala i v průběhu zimních měsíců, kdy vnější teplota poklesla v zimních měsících pod -20 °C, přičemž hromada nebyla překryta žádnou tepelnou izolační vrstvou (fólií, žoky slámy atp.).

Klíčová slova: matolina, teplota, biokonverze, vermicompostování

Srovnání podílů vybraných aromatických uhlovodíků v dehtové frakci po pyrolýze pneumatik

Dagmar JUCHELKOVÁ^a, Zuzana POLÁČKOVÁ^b, Iva MACHÁČKOVÁ^a,
Veronika SASSMANOVÁ^b, Jaroslav FRANTÍK^a

^a Fakulta strojní, ^b Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství,
VŠB-Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba
E-mail: dagmar.juchelkova@vsb.cz, zuzana.polackova@vsb.cz,
iva.machackova@vsb.cz, veronika.sassmanova@vsb.cz, jaroslav.frantik@vsb.cz

Souhrn

Pyrolýzní olej se stává atraktivní směsí. Jedná se o kapalný nosič energie a zdroj chemikálií. Studie je zaměřena na zhodnocení kapalné frakce (dehtu), jež je produktem pyrolýzy pneumatik. Hlavní sledované složky kapalné frakce jsou definované zkratkou BTEX (benzen, toluen, etylbenzen, xylen). Publikace se zabývá porovnáním výtěžnosti BTEX a dalších významných látek v kapalné frakci vzniklé pyrolýzou pneumatik při 550 °C a 650 °C s již publikovanými hodnotami.

Klíčová slova: pyrolýzní kapalina, pneumatiky, pyrolýzní rozklad, BTEX.

Úvod

Vzhledem k tomu, že neustále dochází k intenzivnímu zatěžování životního prostředí nejen emisemi, ale i odpady organického původu, je nutné řešit otázku nových technologií zabývajících se redukcí těchto problémů. Jednou z termických metod, která využívá různorodé odpadní materiály obsahující uhlík v různých formách a sloučeninách, je pyrolýza.

Pyrolýza je termický rozklad organických látek za nepřístupu okysličovadla. Jedná se o proces, při kterém dochází k ohřevu materiálu nadmez termické stability a zároveň roste míra neuspořádanosti systému – tzv. entropie¹. V pyrolýzním procesu z chemického hlediska dochází působením teploty k narušení stability vysokomolekulárních látek, tedy k jejich štěpení, které je spojeno s uvolňováním látek nízkomolekulárních. Zpravidla vznikají čtyři základní produkty: tuhý zbytek, pyrolýzní plyn, pyrolýzní voda, organický kapalný produkt „pyrolýzní olej“^{2,3}.

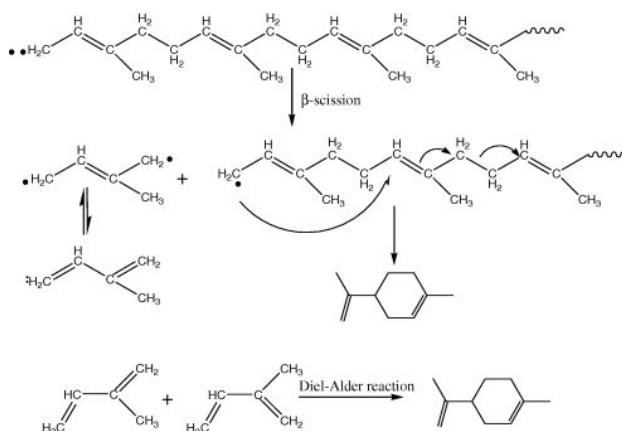
Pyrolýzou pneumatik vzniká černá dehtovitá kapalná frakce, která je směsí organických sloučenin s 5 – 20 uhlíky s velkým podílem aromátů. Významným zdrojem aromatických látek v této frakci je zejména benzen, toluen, xylen, styrén, limonen. Laresgoiti et al.⁴ publikoval, že kapalná pyrolýzní frakce odpadních pneumatik obsahuje směs C₆ – C₂₄ organických sloučenin, převážně aromatických (53,4 – 74,8 %), dusíkatých (2,47 – 3,5 %) a kyslíkatých (2,29 – 4,85 %) sloučenin. Sloučeniny síry, dusíku a kyslíku vznikají termickým rozkladem kyslíkatých sloučenin, které jsou obsaženy v původním materiálu – pneumatikách. Výhřevnost této kapalné frakce je 42 MJ.kg⁻¹, lze je přirovat k výhřevnosti LTO, která se pohybuje v rozmezí 40 – 42 MJ.kg⁻¹. Nevýhodou je vysoký obsah síry (1 – 2 %), který působí jako jed na katalyzátory používané v technologických procesech, a přítomnost sulfanu, který podporuje vznik koroze. V současné době se pro odstranění sirných sloučenin z frakcí využívá hydrogenační rafinací.

V kapalné fázi se objevuje množství cenných lehkých aromatických uhlovodíků, např. benzen, toluen, xylen (BTX), limonen aj. Jejich množství roste do teploty 500 °C a pak klesá. V kapalné fázi jsou také obsaženy polycyklické aromáty naftalen, fenantren, fluorany, difenyly a další. Jejich množství znatelně roste se zvyšující se teplotou. Publikované hodnoty ukazují, že maximální výtěžnost aromátů, a to do 60 hm. %, lze z kapalné frakce získat při teplotě od 450 do 550 °C⁵. Maximum výnosu kapalné frakce bylo pozorováno při teplotním rozsahu 550 – 575 °C, kde hlavními složkami byly alifatické a aromatické uhlovodíky a hydroxylové sloučeniny González et al.⁶

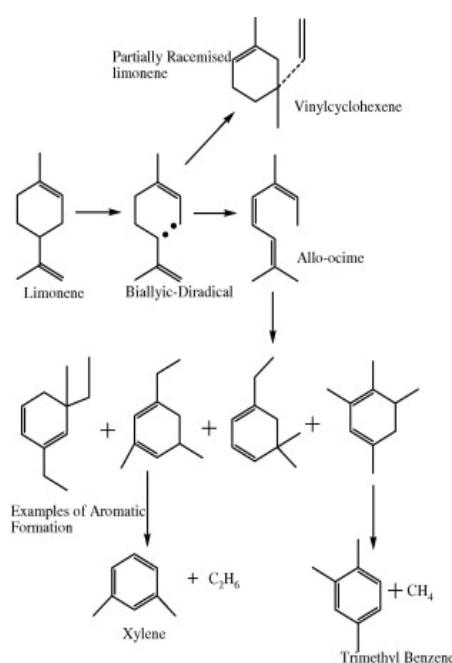
Cunliffe et al. (1998)⁷, poznamenal, že vysoká rychlosť ohřevu a krátká doba zdržení podporuje vznik kapaliny. Maximum výnosu kapalné frakce bylo dosaženo při teplotě 475 °C. Koncentrace aromatických uhlovodíku se zvyšuje s rostoucí teplotou v rozsahu 520 – 560 °C. Z provedených analýz plyne, že kapalná frakce obsahuje polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) (1,53 – 3,43 hm. %) v teplotním rozmezí 450 – 600 °C. Největší výnos látek BTX byl dosažen při teplotě 525 °C. V teplotním rozsahu 550 – 650 °C bylo dosaženo koncentrací u vybraných aromatických uhlovodíků – benzenu (4,14 hm. %), toluenu (1,77 hm. %), xylenu (1,68 hm. %) a limonenu (3,13 hm. %).

Pneumatiky se skládají z gumy, textilních a ocelových výztuží. Guma se obecně skládá z eleastomerů syntetických (27 %), které vznikly polymerizací nebo kopolymerací 1,3-butadienu a styrénu a z elastomerů přírodních (NR) (14 %). Jako syntetický kaučuk se nejčastěji využívá izoprenový kaučuk (IR), butadienový kaučuk (BR) a butadienstyrenový kaučuk (SBR). V závislosti na typu pneumatiky se poměr složení pohybuje v rozmezí (20 – 55 % SBR, 25 – 30 % BR, 15 – 55 % NR + IR). Dále obsahuje síru a složky obsahující síru, oxid zinku, uhlovodíkové oleje a další chemické sloučeniny, jako jsou stabilizátory, antioxidanty atd. Pneumatiky obsahují také 30 % sazí jako zpevňovací plnidlo. Z chemického hlediska při teplotní degradaci složek pneumatik dochází k aromatizaci alifatických uhlovodíků.⁸

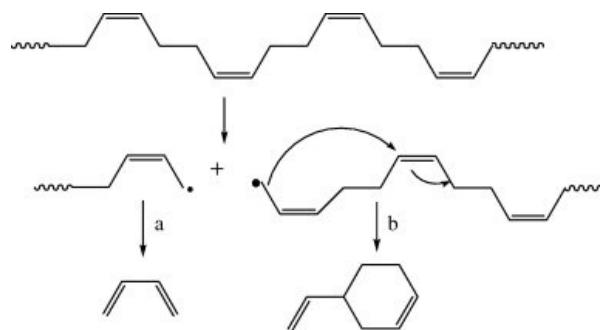
Obrázek 1: Mechanismus rozkladu přírodní gumy (kaučuku) na limonen⁹



Obrázek 2: Mechanismus transformace limonenu na aromatické složky⁹



Obrázek 3: Mechanismus pyrolýzního rozkladu 3-polybutadienového kaučuku⁹



Experimentální část

Cílem výzkumu bylo stanovení jednotlivých aromatických uhlovodíků z pyrolýzní kapaliny vzniklé po pyrolýze pneumatik. Získané výsledky byly následně porovnány s hodnotami publikovanými odlišnými autory.

Při pyrolýze v rozmezí 350 – 500 °C vzniká jako jeden z hlavních produktů monomer styren. Do kapalné části po pyrolýze pneumatik se dostávají kromě styrenu i monoaromatické látky (BTEX). Teplota pyrolýzního procesu ovlivňuje výtěžnost látek v jednotlivých rozmezích bodu varu. Optimální teplota pro recyklaci pneumatik je 500 °C, protože se ukázalo, že vyšší teplota má nepříznivý vliv na výnos kapalné a plynné frakce^{4,10}. Boxioning et al (2006)¹¹ došel k závěru, že rozklad elastomerů v pneumatikách je kompletní při teplotě 420 °C. Další zvýšení teploty neovlivňuje poměr výnosu plynné, kapalné a tuhé fáze.

Vzorek pneumatik, který byl použit pro experimentální měření, byl směsí různých typů odpadních pneumatik, které byly zpracovány odstraněním výztuže a následným nadrcením na velikost 0,5 – 1 cm. Experiment byl proveden na provozním pyrolýzním zařízení Pyromatic, ve kterém dochází k termickému rozkladu suroviny. Pyrolýza pneumatik proběhla při teplotě 550 °C a 650 °C při průměrné době zdržení 45 min. Nadrcené pneumatiky byly do retorty přiváděny šnekovým dopravníkem rychlosťí 30 kg/h. K ohřevu retorty dochází pomocí pěti sekcí plynových hořáků napájených zemním plynem. Pohyb materiálu byl v retortě zabezpečen dvěma primárními a jedním sekundárním šnekem. Pyrolýzním procesem dochází k degradaci pneumatik za vzniku pevného uhlíku, který je zachycován v popelovém boxu. Současně vzniká plynná fáze, která je odváděna potrubím do cyklónu, kde dochází k odstranění tuhých znečišťujících látek. Plyn je následně ochlazen ve vzduchovém a vodním chladiči za vzniku dehtového kondenzátu, který je jímán v nádrži na kapalnou frakci. Nezkondenzované látky H₂, H₂S, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₃H₆ a další jsou odváděny jako plynná fáze, která je vedena přes odběrovou sondu a průtokoměr. Tento plyn je využíván dalšími technologiemi, např. kogenerační jednotkou.

Pro pochopení procesu probíhajícího při pyrolytickém rozkladu pneumatik je třeba znát jejich složení. Důležité jsou jak chemické, tak fyzikální vlastnosti materiálu. Pro odpadní pneumatiky jako vstupní materiál byla provedena elementární analýza dle několika norem: ČSN P ISO TS/12902 Tuhá paliva – Stanovení veškerého uhlíku, vodíku a dusíku – Instrumentální metody, ČSN ISO 11722 Tuhá paliva – Černá uhlí – Stanovení vody v analytickém vzorku sušením v N₂, ČSN ISO 602 Stanovení obsahu popelovin, ČSN ISO 562 Černá uhlí a koks – Stanovení prchavého hořlaviny a ČSN ISO 5071 – Hnědá uhlí a lignity – Stanovení prchavého hořlaviny v analytickém vzorku. Rozbory vzorků byly vykonané v laboratořích VŠB-TU Ostrava. Výstupní hodnoty jsou srovnány s publikovanými hodnotami. Elementární složení odpadních pneumatik je závislé na poměru typů elastomerů v kaučukové směsi.

Vzorky pyrolýzní kapaliny vznikly při termickém rozkladu pneumatik: vzorek 1 při 550 °C a vzorek 2 při 650 °C na pyrolýzní jednotce Pyromatic. Vzorek před samotnou analýzou prošel úpravou, tj. oddělením vody, sušením a filtrací. Kondenzát byl analyzován metodou plynové chromatografie s hmotnostním detektorem (GC/MS), která je nejčastěji používaná pro analýzu složení dehtů. Typ přístroje: plynový chromatogram HP 6890 GC, autosampler HP 6, detektor HP 5973 MSD. Nástřik vzorku do zařízení probíhal při 260 °C a 280 °C, dávkovaný objem vzorku 1 µl, splyňovací poměr 100:1

a 50:1. Nosným plynem bylo hélium $1,3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Jako rozpouštědlo byl použit chloroform o čistotě 99,8 %. Výsledné zastoupení sledovaných chemických významných složek ve vzorku 1 a vzorku 2 je uvedeno v tabulce 3. Vzorek kapaliny taktéž obsahoval další látky, jako jsou alifatické a alicyklické uhlovodíky, deriváty benzenu, fenoly, heterocyklické aromatické sloučeniny a polycyklické uhlovodíky.

Výsledky a diskuse

Pyrolyzou pneumatik vzniká jeden z hodnotných produktů, pyrolyzní kapalina, která je bohatá na základní chemické látky, jako je benzen, toluen a xylen, Kaminski et al. (2001)¹². Vzhledem ke složitému molekulárnímu složení a specifickým vlastnostem je nezbytné přistupovat ke studiu dehtu, jako k fyzikálně-chemickému systému¹³. V následujících tabulkách 1 a 2 jsou uvedeny výsledky laboratorních rozborů dle již zmiňovaných analýz.

Tabulka 1: Elementární analýza odpadních pryžových pneumatik

Autor	C (hm. %)	H (hm. %)	N (hm. %)	S (hm. %)	O (hm. %)	Popel v sušině (hm. %)
Vzorek VŠB-TUO	85,4	7,57	0,48	0,44	0,01	6,11
Gonzales et.al. ⁴	86,70	8,10	0,40	1,40	1,30	2,90
Laresgoiti et al. ²	74,20	5,80	0,30	1,50	5,10	13,10
Cunliffe et al. ⁵	86,40	8,00	0,50	1,70	3,40	2,40
Kaminsky et al. ¹⁰	86	7,1	0,5	1,4	-	4

*Pneumatiky obsahují ocelové výztuže

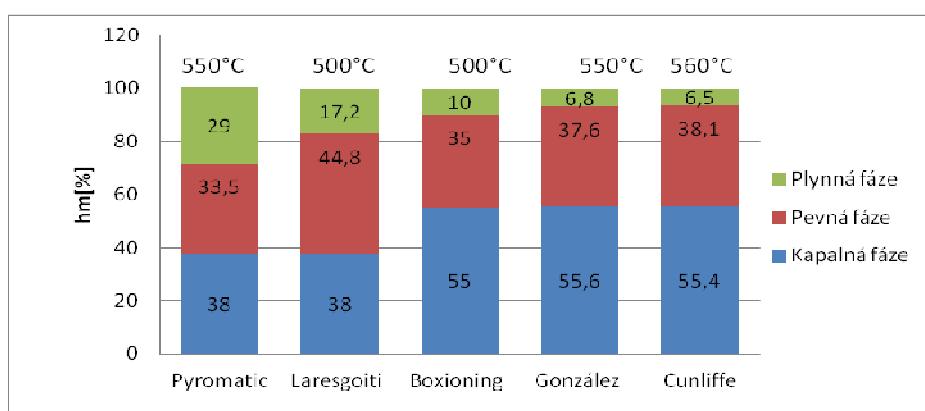
Tabulka 2: Složení odpadních pneumatik

Autor	Prchavá hořlavina (hm. %)	Pevný uhlík (hm. %)	Vlhkost (hm. %)	Popel (hm. %)	Ocel (hm. %)
Vzorek VŠB-TUO	70,86	23,03	0,98	-	-
Gonzales et al. ⁴	61,90	29,20	0,70	8,00	-
Laresgoiti et al. ²	59,30	27,60	-	3,50	9,60
Cunliffe et al. ⁵	62,20	29,4	1,3	7,1	-
Boxiong et al. ⁹	62,2	29,4	1,3	7,1	15,1

Množství uhlíku ve vstupní surovině má vliv na výnos kapalné frakce. Se stoupajícím obsahem uhlíku klesá množství pyrolyzní kapaliny, která se tvoří při teplotním rozkladu hořlaviny.

Z porovnání výnosů frakcí pyrolyzní jednotky Pyromatic s publikovanými daty (graf 1) je patrné, že při teplotním rozsahu $500\text{ }^{\circ}\text{C} - 560\text{ }^{\circ}\text{C}$ vzniklo rozdílné množství kapalné frakce, a to v rozmezí 38 hm. % až 55,6 hm. %. Což dokazuje, že **průběh chemických reakcí probíhajících při procesu pyrolyzy může být cíleně ovlivněn za účelem výnosu požadované frakce. Proces závisí na mnoha faktorech, jako je chemické složení vstupní suroviny, obsah vody, velikost částic, provozní podmínky (teplota, doba zdržení, doba ohřevu, tlak, katalyzátor) a typ reaktoru (fluidní vrstva, rotační pec, šachtový reaktor)**^{14,15,16}.

Graf 2: Porovnání výnosů výstupních frakcí po pyrolýze pneumatik ze zařízení Pyromatic s publikovanými daty při různých teplotách



Tabulka 3: Zastoupení látek vybraných aromatických látek BTEX aj. v kapalné frakci

Autor	Teplota (°C)	Aromatické uhlovodíky (hm. %)						
		Benzen	Toluen	Etylbenzen	p+m Xylen	o-Xylen	Styren	Limonen
Vzorek 1	550	0,82	2,9	2,05	4,5	1,05	1,45	0,1
Vzorek 2	650	4,1	6,55	1,15	10,11	1,9	2,32	-
Boxioning et al. ⁹	500	1,29	6,72	3,31	5,76	0	7,78	24,62
Cunliffe et al. ⁵	560	0,007	0,78	0,037	-	-	0,36	2,46
Laresgoiti et al. ²	500	0,98	-	2,79	-	-	-	5,12
Kaminsky et al. ¹⁰	550	0,45	1,5	1,3	0,57	-	-	1,3

Porovnání vzorku 1 s uvedenými autory má průměrné koncentrace BETX látek. Výraznější výnos je pozorován jen u složky p+m xylenu, a to hlavně v případě vzorku 2 (tabulka 3), kde je patrné, že zvýšení teploty procesu na 650 °C má pozitivní vliv na celkové zastoupení BETX látek. Zastoupení limonenu, který reprezentuje komerčně nejvýznamnější složku pyrolýzní kapaliny, je nejvyšší u autora Boxioning, avšak vzhledem k výnosu nižšímu než je 30 hm. % se nehodí pro žádný průmyslový proces výroby aromátů.

Závěr

Z výstupních hodnot popisujících hmotnostní zastoupení vybraných aromatických látek (tabulka 3) se dá konstatovat, že při popsaných provozních podmínkách pyrolýzy jsou výnosy chemicky významných látek BETX a styrénu relativně nízké. Nejvyšší výtěžnost má p+m xylen v závislosti na teplotě (4,5 – 10,11 hm. %). **Zastoupení jednotlivých chemických látek ve vzorcích se pohybuje v rozmezí 0,1 – 10 hm. %.** Závěrem se dá říci, že z důvodu nízké koncentrace BETX a přítomnosti ostatních látek v kapalné frakci, nemá význam extrahat dané složky za účelem získání chemické suroviny. Navrhovaná technologická cesta pro využívání pyrolýzní kapaliny je vysokotlaká hydrogenace, pomocí které se přeměňuje pyrolýzní kapalina na syntetickou ropu.

Poděkování

Článek vznikl za podpory projektu SP2012/159 Využití FTIR spektroskopie pro analýzu organických materiálu a výstupních produktů z procesu termické degradace a ENET CZ.1.05/2.1.00/03.0069.

Literatura

1. OBR尤CKA, K. Termické odstraňování a energetické využití odpadů. Ostrava: VŠB-TU , 2003. 143 s. ISBN 80-248-0009-8.

2. HONUS, S., JUCHELKOVÁ, D., ROUBÍČEK, V. Design and calculation of heating of pyrolytic furnace basic module of the Pyromatic unit. *Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské-Technické univerzity Ostrava*. Řada strojní, 2010, svazek LVI, č. 1, s. 99 – 107, ISSN 1210-0471.
3. HONUS, S., SASSMANOVÁ, V., FRANTÍK, J., JUCHELKOVÁ, D., MIKULOVÁ, Z. Evaluation of quality of output product in the technology group for pyrolysis organic waste substance, *Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava*. Řada strojní, 2011, svazek LVII, č. 1, s. 81 – 87, ISSN 1210-0471.
4. LARESGOITI, M. F., CABALLERO, B. M., DE ARCO, I., TORRES, A., CABRERO, M. A., CHOMÓN, M. J. *Anal. Appl. Pyrolysis* 71 (2004) pp. 917 – 934.
5. BERRUECO, C., ESPERANZA, E., MASTRAL, F.J., CEAMANOS, J., GARCÍA-BACAICOA, P.J. *Anal. Appl. Pyrolysis* 74 Issues 1 – 2 (2005) pp. 245 – 253.
6. GONZÁLEZ, U. F., [ENCINAR](#), J. M., [CANITO](#), J., L., [RODRÍGUEZ](#)J, J., J. *Anal. Appl. Pyrolysis* (2001) pp. 667 – 683.
7. CUNLIFFE, A. M., WILLIAMS, P., T. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* (January 1998, 2, 44) 131-152.
8. Murena F., *J. Anal. Apply. Pyrolysis* 56 (2000) 195.
9. Xinghua Zhang, Tiejun Wang' , Longlong Ma, Jie Chang. *Waste Management*, 28 (2008) pp. 2301 – 2310.
10. ROY,C., RASTEGAR, A., KALIAGUINE, S., DARMSTADT H,TOCHEV, V. *Plastic and Rubber and Composites Processing and Application*. 23, No.1 (1995) pp. 2 – 30.
11. BOXIONG, S., CHUNFEI, W., LIANG, C., BINBIN, G., RUI, W.J. *Anal. Appl. Pyrolysis* 78 (2006) pp. 243 – 249.
12. KAMINSKY, W., MENNERICH, C. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 58-59 (2001) pp. 803 – 811.
13. VYMĚTAL, J., PLESNÍK, M. *Zpracování černouhelného dehtu a smoly*. Studijní příručka I. DEZA a.s. Valašské meziříčí, 1994.
14. BARBOOTI, M. M., MOHAMED, T. J., HUSSAIN, A. A., ABAS, F. O. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 72 (2004) 165-170.
15. WILLIAMS, P. T., BESLER, S., TAYLOR, D. T. *Fuel*, vol. 69, 1990, pp. 1474 – 1482.
16. LEUNG, D. Y. C., YIN, X. L., ZHAO, Z. L., XU, B. Y., CHEN, Y. *Fuel Processing Technology*, 79, No. 2 (2002) pp. 141 – 155.

Comparison of selected aromatic hydrocarbons in the tar fraction after pyrolysis of tires

Dagmar JUCHELKOVÁ^a, Zuzana POLÁČKOVÁ^b, Iva MACHÁČKOVÁ^a, Veronika SASSMANOVÁ^b, Jaroslav FRANTÍK^a

^a Faculty of Mechanical Engineering, ^b Faculty of Metallurgy and Materials Engineering, Technical University of Ostrava, 17. listopadu 15, Ostrava

E-mail: dagmar.juchelkova@vsb.cz, zuzana.polackova@vsb.cz, iva.machackova@vsb.cz, veronika.sassmanova@vsb.cz, jaroslav.frantik@vsb.cz

Summary

The pyrolysis oil is becoming an attractive mixture, it is a liquid energy carrier and a source of general chemicals. The study is designed to evaluate the liquid phase (tar) which is a product of pyrolysis of tires. The main component the liquid phase are defined acronym BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, xylene). The publication presents a comparison of yield BTEX and other important substances in the liquid fraction resulting from tire pyrolysis at 550 °C and 650 °C to published values

Keywords: pyrolysis liquid, tires, pyrolysis decomposition, BTEX.

Monitoring kvality popelů ze spalování biomasy

(1. část – živiny)

Pavla OCHECOVÁ^a, Pavel TLUSTOŠ^a, Jiřina SZÁKOVÁ^a, Ivana PERNÁ^b,
Tomáš HANZLÍČEK^b, Jan HABART^a

^a Česká zemědělská univerzita v Praze, Kamýcká 129, 165 21 Praha 6 – Suchdol
e-mail: ocheecova@af.czu.cz

^b Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, v. v. i., V Holešovičkách 41, 182 09,
Praha 8

Souhrn

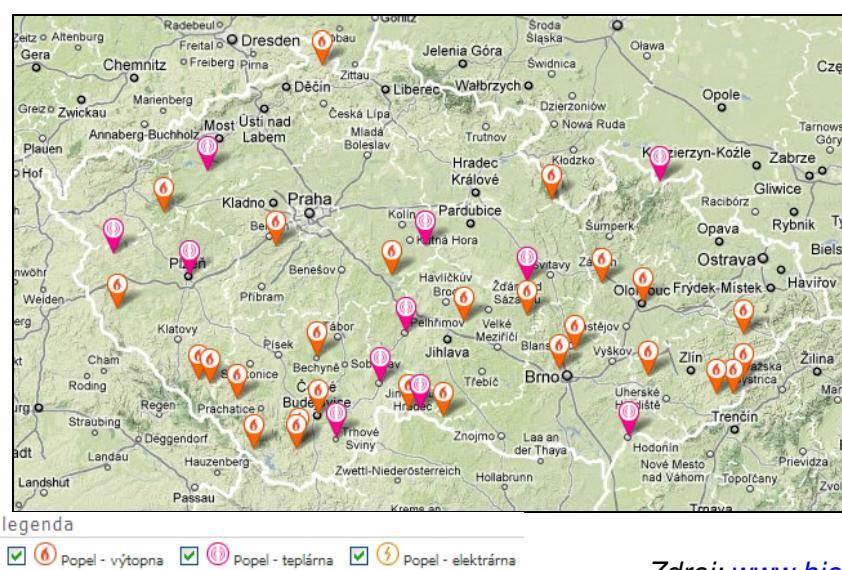
S nárůstem spalované biomasy v České republice je nezbytné nalézt vhodné využití pro stále se zvyšující množství vedlejších produktů – popelů. Popel ze spalování biomasy zůstává nyní v České republice převážně nevyužit, ačkoliv obsahuje významná množství cenných živin. V případě navrácení těchto živin do půdy by se uzavřel koloběh živin, omezilo by se skládkování i náklady na minerální hnojivo. Pouze v případě, že popele ze spalování biomasy budou navraceny zpět do půdy, bude produkce energie z biomasy skutečně udržitelnou technologií. Naše analýzy více než 50 popelů ze spalování biomasy potvrzily významný obsah makroživin v těchto materiálech a jejich současné skládkování je tudíž neekonomické a v rozporu s myšlenkou trvale udržitelného rozvoje.

Klíčová slova: popel, biomasa, živiny, pH, ekonomika

Úvod

V ČR je spalování biomasy využíváno hlavně pro výrobu tepla a teplé vody, ale v poslední době se rozšiřuje i výroba elektrické energie. Mezi zdroje biopaliv se v České republice zařazuje směsná dřevní štěpka, piliny, kůra, obilná a řepková sláma a některé speciální zdroje, jako jsou například rychle rostoucí dřeviny a šťovík. V některých provozovnách, typu pila nebo výroba nábytku, dochází ke spalování vlastního odpadu z výroby, tedy kůry, pilin, odřezků nebo vadních výrobků (MPO, 2010).

Obrázek 1: Mapa producentů popela z biomasy (ČR)



Zdroj: www.biom.cz

Cílem předkládané práce bylo, na základě zjištěných výsledků analýz popelů z více než 30 zdrojů spaloven biomasy v České republice, tyto popele kategorizovat dle vstupní suroviny a vytipovat vhodné popele pro použití na zemědělské půdě, což by znamenalo významný posun ke snižování nákladů

spaloven, vstup nových provozoven na trh a snadnější dodržování republikových závazků při naplňování podílu produkce energie z obnovitelných zdrojů. Dalšími výhodami nalezení uplatnění pro tyto materiály by bylo omezení skládkování a podpora recyklace živin.

Popel ze spalování biomasy

Hlavními faktory, které ovlivňují kvalitu popela, jsou složení biomasy a podmínky spalování (Obernberger et al., 1997).

Množství popela v palivech z biomasy se pohybuje v rozmezí 1 – 6 % (Johansson et al., 2003). Dřevo obvykle obsahuje relativně nižší množství popela (0,3 %), zatímco výrazně vyšší hodnoty nalézáme v zrnu (2 %), kůře (4 – 5 %), slámě (5 %) a travním senu (7 %) (Biedermann a Obernberger, 2005).

V zařízeních na spalování biomasy můžeme obvykle rozlišit 2 hlavní druhy popelů: roštový a úletový. Roštový popel se nachází na spalovacím roštu a v primární spalovací komoře. Tato frakce se často míší s minerálními nečistotami obsaženými v biomase, jako je např. písek nebo zemina, což může způsobit, zejména při spalování kůry na pevném loži, tvorbu strusky (v důsledku snížení bodu tání) a jejich spečení do roštového popela. Úletový popel obsahuje jemné, zejména anorganické částice obsažené ve spalinách a je zpravidla zachytáván na elektrostatických nebo textilních filtroch (Biedermann a Obernberger, 2005).

Hlavními živinami, které nalézáme v popelích, jsou draslík (5 – 14,5 %), hořčík (4 – 6,5 %) a vápník (7 – 45 %). Dřevo a kůra jsou bohaté na vápník, kdežto popele ze slámy a obilovin obsahují vysoké množství draslíku (Obernberger et al., 1997; Biedermann a Obernberger, 2005). Fosfor je zastoupen cca 1 %, mikroprvky jsou přítomny v menších a variabilních množstvích. Dusík popele postrádají (Kuba et al., 2008), avšak v úletovém popelu velkých zařízení, která používají technologie katalytické redukce NO_x, se mohou vyskytovat menší množství močoviny nebo amoniaku, které se do procesu přidávají jako redukční činidlo (Úvodní národní inventura POPs v ČR, 2003).

Dalším omezením pro využití popelů je vysoká hodnota pH způsobená vysokým obsahem a formou alkalických kovů v popelích (Kuba et al., 2008).

Obrázek 2: Roštový popel ze spalování dřevní biomasy



Zdroj: <http://www.drevnypopol.sk>

Experimentální část

V rámci projektu bylo zmonitorováno 33 provozoven spalujících biomasu, přičemž bylo odebráno 53 vzorků popelů (22 vzorků roštového popela, 20 vzorků úletového popela a 11 vzorků směsného popela). Převažovaly vzorky ze spalování dřevních materiálů – štěpka (40), kůra (1), piliny (4); popele ze spalování slámy byly zastoupeny pouze 8 vzorky. Veškerá spalovaná biomasa pocházela výhradně z území České republiky.

Výsledky a diskuse

Obsahy živin v popelích ze spalování biomasy

Tabulka 1: Průměrné celkové obsahy nejvýznamnějších živin u hodnoceného souboru popelů (%)

popel	surovina	P %		K %		Ca %		Mg %	
		P \bar{x}	P s	K \bar{x}	K s	Ca \bar{x}	Ca s	Mg \bar{x}	Mg s
rošťový	dř.štěpka	1,64	1,25	7,14	3,73	21,19	13,13	1,98	0,84
úletový	dř.štěpka	1,35	0,56	8,50	7,50	19,33	9,61	1,59	0,66
směsný	dř.štěpka	1,04	0,22	4,47	0,50	26,90	5,84	2,50	0,77
	sláma	1,79	0,50	25,75	6,37	10,35	6,65	1,62	0,48

\bar{x} – aritmetický průměr s – směrodatná odchylka

- **fosfor** byl v popelích zastoupen mezi 1 – 2 %, nejvyšší obsah byl zjištěn u směsných popelů ze spalování slámy. Vyšší směrodatné odchyly si vysvětlujeme zvýšeným podílem minerálních příměsí ve spalované biomase některých provozoven. Saarsalmi et al. (2001) a Hytönen (2003) zaznamenali ve svých sledováních obsah fosforu v popelích ze dřeva mezi 0,9 – 1,7 %. Obsahy okolo 1 % v popelích ze dřeva uvádí například i Patterson et al. (2004), přičemž obecně lze říci, že popele z tvrdého dřeva obsahují více fosforu než popele z měkkého dřeva (Pitman, 2006). Obsah fosforu výrazněji převyšující 1 % zaznamenali Sander a Andrén (1997), podobně jako my, v popelích ze spalování slámy (1,3 – 2,1 %),
- nejvyšší průměrné celkové obsahy **draslíku** jsme našli u směsných popelů ze spalování slámy (25,75 %), zbylé typy popelů obsahovaly přibližně čtvrtinová množství této živiny (4,47 – 8,50 %). Vyšší obsah draslíku v popelích ze slámy je způsoben vyšším obsahem této živiny přímo ve vstupní surovině – slámě oproti dřevu. Zvýšený podíl draslíku v úletovém popelu (8,50 %) ze spalování dřevní štěpky mohl být způsoben sublimací, následným zchlazením a kondenzací KCl na jemných prachových částicích, které jsou zachycovány filtrem (Sander a Andrén, 1995),
- vyšší obsah **vápníku** byl zaznamenán u popelů ze spalování dřevní štěpky (19,33 – 26,90 %) oproti spalování slámy (10,35 %), neboť ve dřevní hmotě je vápník více akumulován. Vyšší obsahy vápníku v popelích vedou ke zvýšeným hodnotám pH (viz tabulka 2) a tyto materiály by mohly být využity pro úpravu půdní reakce zejména na silně kyselých, popřípadě těžkých půdách (Obernberger a Supancic, 2009),
- průměrný obsah **hořčíku** se u popelů ze spalování biomasy pohyboval v rozmezí 1,59 – 2,50 %, přičemž vyšší hodnoty dosahovaly popele ze spalování dřevní štěpky. Literatura uvádí taktéž obsahy hořčíku v popelích ze spalování biomasy okolo 1 %, vyšší hodnoty byly zjištěny u popelů z řepkové slámy (2,1 %) (Hytönen, 2003) a obilných zrn (10,4 %) (Eichler-Löbermann et al., 2008).

Kdybychom chtěli zhodnotit celkový obsah živin v popelích ze spalování biomasy, lze říci, že nejvíce přínosným materiálem pro půdu z hlediska obsahu draslíku by byl směsný popel ze spalování slámy a z hlediska obsahu vápníku popele ze spalování dřevní štěpky, které obsahovaly průměrně nejvyšší podíly této živiny. Fosfor a hořčík jsou cenné živiny, kterých je v našich půdách nedostatek, a ačkoli nejsou v popelích ze spalování biomasy zastoupeny tak výrazně jako vápník nebo draslík, měli bychom vyvinout maximální úsilí pro jejich navracení do ekosystému. Vzhledem ke zjištěnému zastoupení živin v popelích je proto skládkování těchto materiálů jednoznačně v rozporu s myšlenkou trvale udržitelného rozvoje.

Hodnota pH v popelích ze spalování biomasy

Tabulka 2: Průměrné hodnoty pH v popelích ze spalování biomasy

popel	surovina	pH	
		\bar{x}	s
rošťový	dř.štěpka	12,16	0,41
úletový	dř.štěpka	12,12	0,62
směsný	dř.štěpka	11,84	0,50
	sláma	11,52	0,51

Popel ze spalování biomasy je silně zásaditý materiál, což potvrzují i naše výsledky, u nichž se hodnoty pH pohybovaly průměrně v rozmezí 11,52 – 12,16. Vyšší obsah vápníku v popelích z dřevní biomasy se projevil mírně vyššími hodnotami pH oproti popelům ze slámy. Díky uvedeným hodnotám pH by mohly být tyto materiály, pokud by splňovaly normy pro obsah nebezpečných látek, použity mimo jiné pro úpravu půdní reakce namísto vápnění.

Ekonomické aspekty

Jak již bylo řečeno výše, v současné době jsou popele ze spalování biomasy v České republice ukládány na skládky jako Ostatní odpad, což při produkci cca 70 tis. t popelů za rok a poplatku 800 – 1000 Kč za uložení 1 tuny Ostatního odpadu představuje celkové náklady na skládkování popelů z biomasy cca 56 – 70 mil. Kč/rok (připravovaná novela zákona o odpadech počítá s navýšením daně za skládkování Ostatního odpadu, což se projeví v celkových nákladech na uložení 1 tuny odpadu náruštem o 300 – 400 Kč). Tyto dodatečné náklady značně zatěžují producenty tepla nebo elektřiny a snižují jejich konkurenčeschopnost na trhu s energiemi.

Popele jsou významným zdrojem živin, proto je vhodné sledovat při aplikaci na zemědělskou půdu nejen snížení nákladů na skládkování, ale také je nutné vyčíslit množství živin obsažených v popelích, které zůstanou kvůli uložení na skládkách nevyužity, a které by při určení hnojivé hodnoty popelů mohly znamenat dokonce příjem pro jejich producenty.

Při ekonomické úvaze budeme počítat se směsnými popely, které se v provozovnách vyskytují nejběžněji. Po spalování dřevní štěpky lze ve směsném popelu nalézt průměrně 45 kg K/t popela, po spalování slámy je to výrazně více ($\bar{x} = 258 \text{ kg K/t}$). Pokud bychom uvažovali aplikační dávku 100 kg K/ha, museli bychom použít cca 2,24 t směsného popela z dřevní štěpky a cca 0,39 t směsného popela ze slámy. Uvedeným množstvím směsných popelů bychom do půdy vnesli společně s draslíkem také cca 23 kg fosforu, 603 kg vápníku a 56 kg hořčíku v případě spalování dřevní štěpky a cca 7 kg fosforu, 40 kg vápníku a 6 kg hořčíku v případě spalování slámy. Z hlediska potřeby živin by mohl být dřevní popel aplikován na kyselé půdy například k řepce, slunečnici či tabáku, které mají vyšší nároky na odběr fosforu i draslíku. Popel ze spalování slámy by byl vhodný ke hnojení spíše obilovin, které odeberají menší množství živin, a v případě potřeby by mohl být doplněn minerálním hnojivem.

V případě využití popelů pro úpravu půdní reakce vápněním můžeme uvažovat následovně: 3 tuny vápence obsahují cca 1 tunu vápníku, přičemž stejně množství vápníku je obsaženo ve srovnatelném množství směsného popele ze spalování dřevní štěpky (3,72 t). Kromě vápníku bychom dodali do půdy navíc přibližně 166 kg draslíku, 39 kg fosforu a 93 kg hořčíku. 4 tuny dolomitického vápence obsahují cca 60 kg Mg ve formě $MgCO_3$, ovšem žádný draslík ani fosfor.

Orientační průměrné ceny živin se dle portálu www.agronormativy.cz pohybovaly na úrovni 63 Kč za 1 kg fosforu, 36 Kč/kg hořčíku, 29 Kč/kg draslíku a 2 Kč/kg vápníku, tudíž s každou tunou směsného popele uloženého na skládku ztrácíme nejen významné finanční prostředky, ale zejména cenné živiny (tabulka 3).

Tabulka 3: Průměrné ceny živin (Kč) obsažené v 1 tuně popele

popel	surovina	P	K	Ca	Mg	celkem
směsný	dř.štěpka	655	1305	538	900	3398
	sláma	1128	7482	208	583	9401

Z výše uvedeného vyplývá, že v případě možného využití popelů ze spalování biomasy na zemědělskou půdu je možné významně snížit náklady na použití minerálních hnojiv. Pokud přepočítáme veškeré živiny obsažené v popelích podle současné ceny živin v minerálních hnojivech, mohlo by se teoreticky jednat o částku 210 – 630 mil. Kč, pokud budeme uvažovat, že v tuně popela je obsaženo celkové množství hlavních živin přibližně za 3 – 9 tis. Kč, a že produkce popela z biomasy je na úrovni 70 tis. t/rok, a že veškeré množství živin bude využitelné pro rostliny.

Závěr

V předkládané práci jsou uvedeny nové vlastní výsledky složení popelů ze spalování biomasy v České republice, které ukázaly, že popele jsou významným zdrojem živin a bylo by vhodné je navracet zpět do půdy. Výsledků bylo dosaženo systematickým odběrem a analýzami vzorků popelů od rozhodujících producentů popelů z celé ČR.

Práce hodnotí odděleně popele rošťové, které podle způsobu spalování dominují produkci a popele úletové, jejichž produkce je významně (cca 5krát) nižší. Dále jsou odděleně hodnoceny popele produkované z dřevní štěpky a popele vznikající po spalování slámy. Počet vzorků závisel na surovinách a technologiích používaných v jednotlivých spalovnách. Hodnocení popelů dle definovaných skupin umožnilo zcela nový pohled na jejich rozdílnou kvalitu a složení a také budoucí využití.

Naše analýzy popelů ze spalování biomasy potvrdily významný obsah makroživin ve všech druzích popelů (rošťový, úletový, směsný). Obecně se jedná o zásaditý materiál s vysokým podílem vápníku a draslíku, obsahujících celou řadu dalších živin, kromě dusíku. Bylo prokázáno, že popele z dřevní štěpky v průměru obsahují cca 20 % Ca, 7 % K, a 1,5 % P a Mg, popele ze slámy jsou chudší na Ca – cca 10 % a bohatší na K – cca 25 %, obsahy ostatních živin jsou podobné.

Kromě živin mohou popele obsahovat i některé potenciálně nebezpečné látky, kterým se bude věnovat další příspěvek.

Poděkování

Ke zpracování bylo použito výsledků výzkumných aktivit realizovaných v rámci řešení výzkumného projektu NAZV č. QI102A207 „Využití popela ze spalování biomasy jako snadno aplikovatelného šetrného hnojiva, komplexní řešení přínosů a rizik“ a projektu CIGA 20112006.

Literatura

1. Berra, M., De Casa, G., Dell'Orso, M., Galeotti, L., Mangialardi, T., Paolini, A.E., Piga, L., v knize *Recycling of biomass ashes, Chapter 10: Reuse of woody biomass fly ash in cement – based materials: leaching tests*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2011.
2. Biedermann, F., Obernberger, I.: *Ash-related problems during biomass combustion and possibilities for a sustainable ash utilisation [online]*. 2005 [cit. 02-07-2012]. Dostupné z <http://www.bios-bioenergy.at/uploads/media/Paper-Biedermann-AshRelated-2005-10-11.pdf>.
3. Eichler-Löbermann, B., Schiemenz, K., Makadi, M., Vago, I., Köppen, D.: *Nutrient cycling by using residues of bioenergy production-II. Effects of biomass ashes on plant and soil parameters*. Cereal Res Commun, 36, 1259 (2008).
4. Hytönen, J.: *Effects of wood, peat and coal ash fertilization on Scots Pine foliar nutrient concentrations and growth on afforested former agricultural peat soils*. Silva Fennica, 37, 219 (2003).

5. Johansson, L.S., Tullin, C., Beckner, B., Sjovall, P.: *Particle emissions from biomass combustion in small combustors*. Biomass and Bioenergy, 25, 435 (2003).
6. Kuba, T., Tschöll, A., Partl, C., Meyer, K., Insam, H.: *Wood ash admixture to organic wastes improves compost and its performance*. Agriculture, Ecosystems and Environment, 127, 43 (2008).
7. Ministerstvo průmyslu a obchodu: *Obnovitelné zdroje energie v roce 2009 [online]*. 2010 [cit. 17-06-2012]. Dostupné z <<http://www.mpo.cz/cz/energetika-a-suroviny/statistiky-energetika/>>.
8. Normativy pro zemědělskou a potravinářskou výrobu. *Ceny minerálních hnojiv [online]*. [cit. 27-11-2012]. Dostupné z <http://www.agronormativy.cz>.
9. Obernberger, I., Biedermann, F., Widmann, W., Riedl, R.: *Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions*. Biomass and Bioenergy, 12, 211 (1997).
10. Obernberger, I., Supancic, K.: *Possibilities of ash utilisation from biomass combustion plants*. Proceedings of the 17th European Biomass Conference and Exhibition, Hamburg, ETA-Renewable Energies (Ed.), Italy. 2009
11. Patterson, S.J., Acharya, S.N., Thomas, J.E., Bertschi, A.B., Rothwell, R.L.: *Integrated soil and crop management: barley biomass and grain yield and canola seed yield response to land application of wood ash*. Agron J. 96, 971 (2004).
12. Pitman, R.M.: *Wood ash use in forestry – a review of the environmental impacts*. Forestry, 79, 563 (2006).
13. Saarsalmi, A., Mälkönen, E., Piirainen, S.: *Effects of wood ash fertilization on forest soil chemical properties*. Silva Fennica, 35, 355 (2001).
14. Sander, M.L., Andrén, O.: *Ash from cereal and rape straw used for heat production: liming effect and contents of plant nutrients and heavy metals*. Water, Air and Soil Pollution, 93, 93 (1997).
15. Úvodní národní inventura POPs v ČR: Část VII – *Technologie a biotechnologie [online]*. 2003 [cit. 01-08-2012]. Dostupné z http://www.recetox.muni.cz/res/file/narodni_centrum/2003/POPsINV_cast_VII_Kapitola_14_Technologie.pdf.

The ash quality monitoring from biomass combustion (Part 1 – nutrients)

Pavla OCHECOVÁ^a, Pavel TLUSTOŠ^a, Jiřina SZÁKOVÁ^a, Ivana PERNÁ^b, Tomáš HANZLÍČEK^b, Jan HABART^a

^a Czech University of Life Sciences Prague, Kamýcká 129, 165 21 Prague 6 – Suchdol
e-mail: ocheecova@af.czu.cz

^b Institute of Rock Structure and Mechanics of the ASCR, v. v. i., V Holešovičkách 41,
182 09, Prague 8

Summary

The increase of biomass combustion in the Czech Republic causes necessity to find a suitable way for recycling of the increasing amount of by-products – ash. Nowadays, ash from the combustion of biomass remains largely unused in the Czech Republic, although it contains significant amount of valuable nutrients. In case of the return of ash to the soil it would be closed nutrient cycle, reduced landfilling and saved fertilizers expenditures. Only if the ash from the combustion of biomass will be returned into the biosphere, energy from biomass becomes truly sustainable technology. Our analysis of more than 50 ash from the biomass combustion confirmed the important content of macronutrients in these materials and therefore the current landfilling is uneconomical and contrary to the idea of sustainable development.

Keywords: ash, biomass, nutrients, pH, economics

Rýchlootáčková rotačná pec na sušenie bioodpadov

Ján SPIŠÁK, Imrich KOŠTIAL, Ján MIKULA, Dušan NAŠČÁK

Technická univerzita v Košiciach, Fakulta baníctva, ekológie, riadenia a geotechnológií, Vývojovo-realizačné pracovisko získavania a spracovania surovín, Nemcovej 32, 040 01 Košice, Slovenská republika
e-mail: jan.spisak@tuke.sk, imrich.kostial@tuke.sk, jan.mikula@tuke.sk, dusan.nascak@tuke.sk

Súhrn

Využitie biomasy ako najvýznamnejšieho obnoviteľného zdroja energie na energetické účely je charakterizované nízkou cenou energie biomasy. Veľmi významné sú tiež environmentálne dôvody. Energia vyrobená z biomasy je však z dôvodu vyšších výrobných nákladov spravidla drahšia ako energia vyrobená z fosílnych palív. Ekonomicky výhodné je využitie biodpadu vznikajúceho prirodzene, alebo ako sekundárny výstup drevospracujúceho priemyslu, ktorý nie je vhodný na ďalšie priemyselné spracovanie. Energia obsiahnutá v bioodpadoch je zvyčajne znehodnocovaná ich vlastnou vlhkosťou. Sušenie bioodpadov je overeným a účinným prístupom k zvýšeniu ich výhrevnosti. Pre sušenie bioodpadov bola vyvinutá rýchlootáčková rotačná pec, v ktorej je proces sušenia uskutočňovaný pomocou mechanickej fluidizácie. V rýchlootáčkovej peci prebieha sušenie s veľkou intenzitou. Jej parametre boli overené simuláciami aj experimentálne.

Kľúčové slova: bioodpady, rýchlootáčková rotačná pec, proces sušenia, intenzita prenosu tepla, matematický model.

Úvod

Pred niekoľkými rokmi mälokto uvažoval nad tým, že bioodpad, ktorý produkujeme, dokáže uvoľniť také veľké množstvo energie, ktoru dokážeme nahradíť časť energie získanú z fosílnych palív. Nízka efektívnosť energetického využitia bioodpadov patrí v súčasnosti k základným prekážkam jej širšieho využitia. Príčiny sú logistické, technologické a technické. Zo systémového hľadiska vytváraním efektívnych systémov je možné znížovať investičné a prevádzkové náklady na získavanie a spracovanie bioodpadov. Využitie bioodpadov má lokálny charakter a spravidla sa uskutočňuje na regionálnej, komunálnej a individuálnej hladine. Tieto hladiny je možné podľa špecifických podmienok vhodným spôsobom kombinovať. [1] Pre jednotlivé druhy bioodpadov je charakteristická ich prirodzená dostupnosť v priebehu roka (tabuľka 1). Výrazné odlišnosti pri jednotlivých surovinách spôsobujú problémy pri zostavovaní surovinovej skladby.

Tabuľka 1: Dostupnosť bioodpadov v priebehu roka [2]

Druh bioodpadu	Mesiac											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Tráva												
Pozberové zvyšky												
Lístie												
Konáre												
Drevný odpad												
Kuchynský bioodpad												
Reštauračný bioodpad												
Kaly												

1 Experimentálna časť

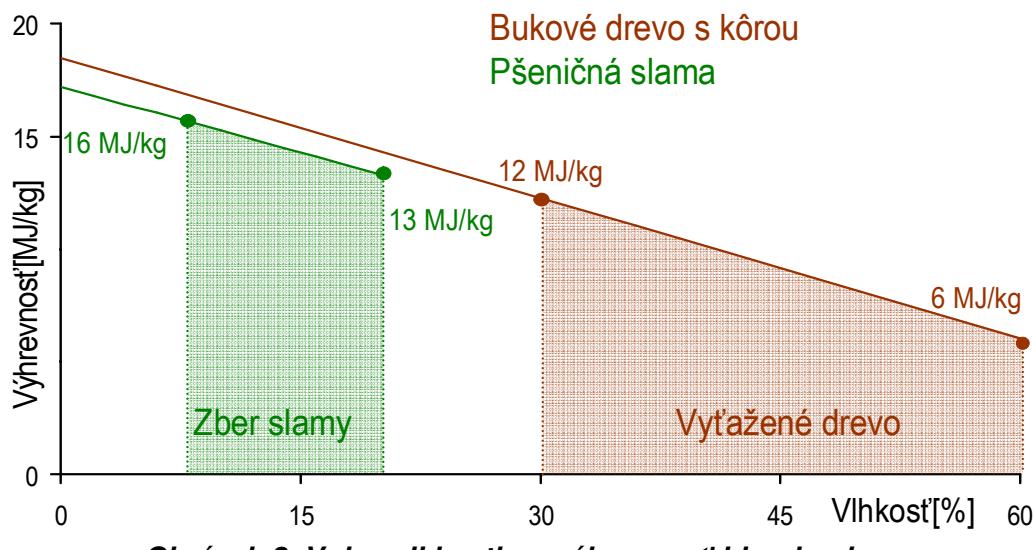
1.1 Energetické využitie bioodpadov

Z vecného hľadiska najväčší význam majú technológie použité v jednotlivých fázach procesu zhodnocovania bioodpadov a ich technické riešenie. Pre výrobu plynných palív je v súčasnej dobe najvýznamnejšia fermentácia. Z jej porovnania s termickým splyňovaním uskutočneného metódou hodnotového reťazca (obrázok 1), vyplýva jednoznačná výhoda termického splyňovania. Z tohto dôvodu z perspektívneho hľadiska považujeme cestu termického zhodnocovania bioodpadov za prioritnú. [3].

	Zdroj	Zber	Doprava	Úprava	Spracovanie	Využitie	Σ
Fermentácia	0	1	1	0	0	0	2
Splyňovanie	1	1	1	1	1	1	6

Obrázok 1: Hodnotový reťazec energetického využitia biomasy

Generácia tepla priamym spaľovaním bioodpadov je determinovaná predovšetkým ich vlhkosťou. Vlhkosť bioodpadov priamo ovplyvňuje množstvo a kvalitu vyrobenej tepelnej energie (obrázok 2) [3].



Obrázok 2: Vplyv vlhkosti na výhrevnosť bioodpadov

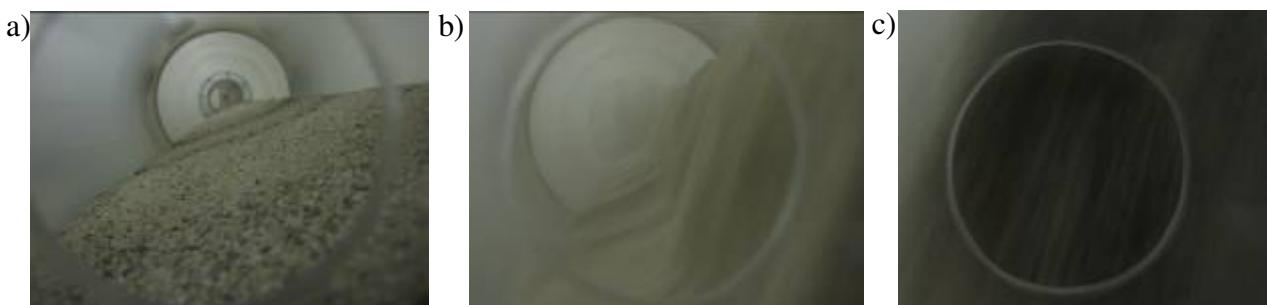
Znižovanie vlhkosti bioodpadov sa uskutočňuje prevažne prirodzeným sušením. Jeho nedostatkom je dlhá doba sušenia, veľká priestorová náročnosť a vysoká zostatková vlhkosť. Umelé sušenie bioodpadov je najefektívnejšie uskutočňovať využitím odpadného tepla napr. z kogeneračných jednotiek, ktoré sa v súčasnej dobe systematicky nevyužíva. Častou príčinou je nedostatok vhodných technológií a zariadení. Rýchlootáčková pec je novým typom sušiaceho zariadenia, v ktorom proces sušenia prebieha v mechanicky fluidizovanej vrstve. [4]

1.2 Rýchlootáčková rotačná pec

Rýchlootáčková rotačná pec (obrázok 3) v porovnaní s bežnými rotačnými pecami pracuje s vysokými otáčkami (20 – 80 ot./min.), pri ktorých dochádza k mechanickej fluidizácii. Tá sa dosahuje pri rovnováhe odstredivých a gravitačných síl, pri ktorej dochádza k rovnomernému rozloženiu častíc po priereze pece (obrázok 4). Pohyb plynného média má charakter horizontálneho prúdenia disperzným prostredím priečne na pohyb častíc.



Obrázok 3: Poloprevádzková rýchlootáčková rotačná pec



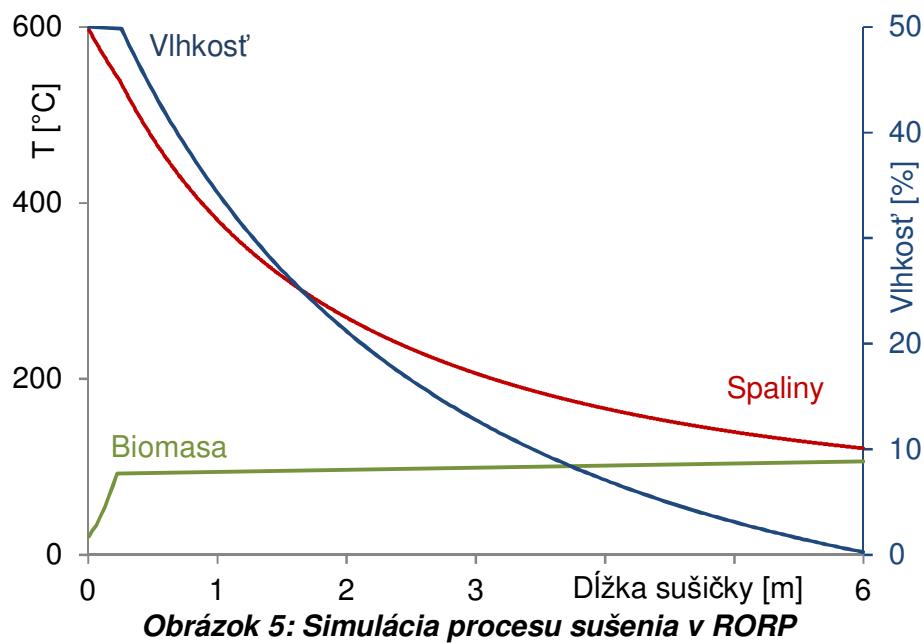
Obrázok 4: Rozloženie častic materiálu pri mechanickej fluidizácii po priereze pece
a) bez otáčok; b) nízke otáčky; c) optimálne otáčky

1.3 Výhody rýchlootáčkovej sušiacej pece

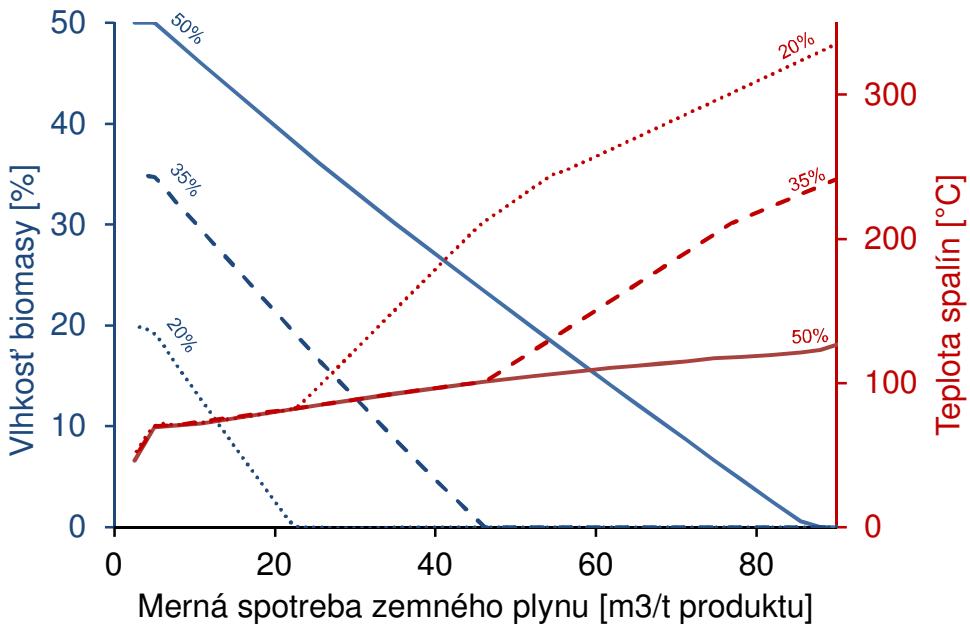
V porovnaní so štandardným sušením v rotačných peciach sa novou technológiou rýchlootáčkovej sušiacej pece dosahuje nižšia spotreba tepla o cca 25 %. Zmenšenie rozmerov zariadenia o 33 % sa pozitívne odzrkadlí na jeho cene. Porovnanie bolo realizované prostredníctvom simulácií na matematickom modeli (tabuľka 2), ktorý bol kalibrovaný na reálnom zariadení. Priebeh teplôt sušeného materiálu po dĺžke pece a úbytok jeho vlhkosti je zobrazený na obrázku 5. Vplyv vstupnej vlhkosti bioodpadov na mernú spotrebu paliva a teplotu výstupných spalín je uvedený na obrázku 6. [5] Z uvedeného grafu je možné priamo odčítať prevádzkové parametre zariadenia pre danú vstupnú a požadovanú výstupnú vlhkosť.

Tabuľka 2: Parametre zariadenia [2]

Parametre	Rýchlootáčková rotačná sušička (Zdroj:www.agromech.info.pl)	Drum dryer M-829	
Vstupná vlhkosť materiálu	50	45–50	%
Produkt (Vlhkosť do 0,5 %)	1 000	1 000	kg/h
Spotreba ZP	86	110–120	m ³ /h
Objem čerstvých spalín	3 800	-	m ³ /h
Teplota čerstvých spalín	600	600–650	°C
Pracovná dĺžka zariadenia	6	9	m
Vnútorný priemer zariadenia	1,8	1,8	m
Teplota produktu	100	-	°C
Teplota spalín	121	-	°C
O ₂ v spalinách	12,2	-	%



Obrázok 5: Simulácia procesu sušenia v RORP

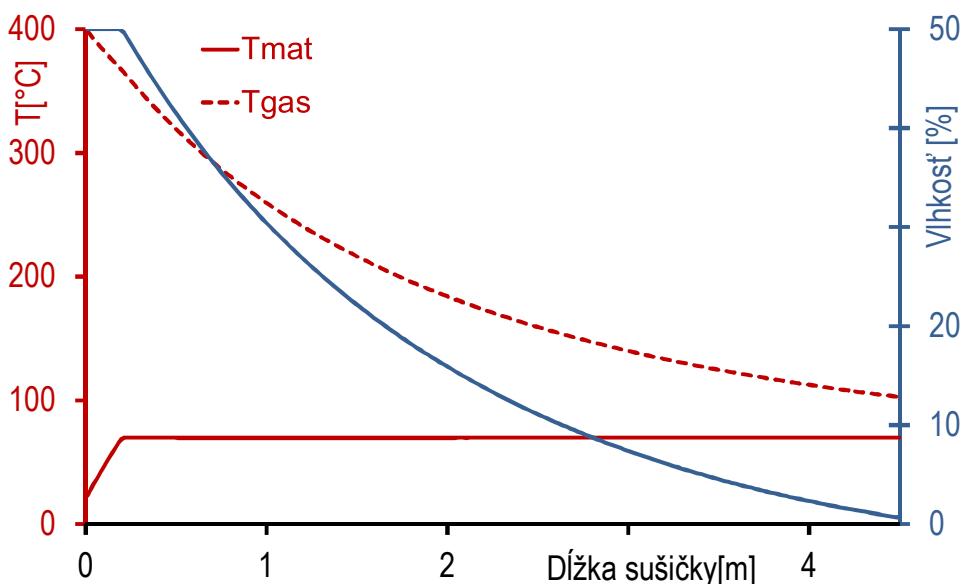


Obrázok 6: Merná spotreba ZP pri zmene vstupnej vlhkosti bioodpadov

2 Výsledky a diskusia

2.1 Využitie odpadného tepla

Rýchlootáčková sušiacia pec je vhodná na využitie odpadného tepla z technologických, resp. energetických objektov. V našom prípade bolo uvažované využitie odpadného tepla z kogeneračnej jednotky Tedom CentoT150. Proces sušenia surovej štiepky buka s vlhkosťou 50 % pri súprúdnom zapojení je uvedený na obrázku 7. Sušením bolo dosiahnuté zvýšenie výhrevnosti štiepky zo 6,9 MJ/kg na 18 MJ/kg pri hodinovom výkone 66 kg.



Obrázok 7: Priebeh procesu sušenia v rýchlootáčkovej rotačnej peci

Závery

Sušením bioodpadov možno dosiahnuť ich vyššie energetické zhodnotenie a tiež využitie odpadného tepla z energetických a technologických zariadení. V rýchlootáčkovej peci je vysokými otáčkami zabezpečená intenzívna výmena tepla a tým aj veľká efektívnosť procesu sušenia. V porovnaní s klasickými rotačnými sušičkami má rýchlootáčková rotačná pec podstatne menšie rozmeru a zvýšenú efektivitu sušenia. Je vhodnou náhradou za existujúce zariadenia, ktoré využívajú odpadné teplo.

Poděkovanie

Tento článok bol vytvorený realizáciou projektu „Nové technológie pre energeticky environmentálne a ekonomicky efektívne zhodnocovanie biomasy na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.“ (Kód ITMS: 26220220063).

Literatúra

1. Dorčák, D.: *Tvorba modelu rozvrhovania výroby*. Príspevok k riešeniu vybraných problémov modelovania a riadenia homogénnych výrobných procesov, Košice, 1999 pp.54 – 59, ISBN 80-7099-448-7
2. Moňok, K., B.: *Predpokladaná doba vzniku bioodpadov*, dostupné z www: [<http://www.bioodpady.sk/kompostovanie/kompostovacie-suroviny/predpokladana-doba-vzniku-bioodpadov>]
3. Jandačka, J., Malcho, M., Mikulík, M.: *Biomasa ako zdroj energie – potenciál, druhy, bilancia a vlastnosti palív*, 2007 dostupný z WWW: [<http://www.biomasa-info.sk>] (2007-11-09).
4. Koštial, I., Spišák, J., Mikula, J., Gloček, J.: *Metódy energetického zhodnocovania biomasy a odpadov*, zborník z konferencie Moderné procesy spracovania odpadov, Košice, 2007, vydala Technická univerzita v Košiciach.
5. Koštial, I., Spišák, J., Mikula, J. at. all: *Inovácie procesov termického zhodnocovania biomasy*, 17. medzinárodná konferencia Vykurowanie 2009, 2 – 6. marec 2009, Tatranské Matliare, ISBN 978.80-89216-27-7, pp. 191 – 195.

High revolution rotary furnace for biowaste drying

Ján SPIŠÁK, Imrich KOŠTIAL, Ján MIKULA, Dušan NAŠČÁK

Technická univerzita v Košiciach, Fakulta baníctva, ekológie, riadenia a geotechnológií,
Vývojovo-realizačné pracovisko získavania a spracovania surovín, Nemcovej 32, 040 01
Košice, Slovenská republika

e-mail: jan.spisak@tuke.sk, imrich.kostial@tuke.sk, jan.mikula@tuke.sk,
dusan.nascak@tuke.sk

Summary

Biowaste belongs to the most important renewable energy sources. In spite of the low cost of the primary energy, the cost of the produced energy is high. Drying is one of the important effective approaches for enhancement of the biowaste calorific value. The high revolution rotary furnace executing drying process by mechanical fluidization can realize drying process very intensively. Developed high revolution drying furnace has been verified by physical experiments and by simulations.

Keywords: biowaste, high revolution rotary furnace, drying process, heat transfer intensity, mathematical model.

Snižování obsahu popelovin v hydrolyzátech keratinu dialýzou

Ondřej KREJČÍ, Pavel MOKREJŠ

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů, Nám. T. G. Masaryka 275, 76272, Zlín, e-mail: okrejci@ft.utb.cz

Souhrn

Keratinové hydrolyzáty připravené alkalicko-enzymovou metodou z odpadní ovčí vlny mají oproti původnímu materiálu zvýšený obsah nízkomolekulárních látek (popelovin), které je pro lepší využití těchto hydrolyzátů nutno odstranit. Cílem tohoto výzkumu bylo zhodnotit možnosti použití dialýzy přes celulózovou membránu pro snížení obsahu popelovin v keratinovém hydrolyzátu. Bylo provedeno několik sérií pokusů, při kterých bylo sledováno, jak ovlivňují zvolené faktory konečný obsah popelovin a tím účinnost dialýzy. Bylo dosaženo velmi dobrých výsledků při dialýze trvající 72 hodin, kdy bylo odstraněno téměř 80 % popelovin. Jako nejvíce ovlivňující faktory byly určeny teplota, doba dialýzy a také výměna média, ve kterém se dialýza provádí.

Klíčová slova: ovčí vlna, enzymová hydrolyza, keratinový hydrolyzát, dialýza.

Úvod

Keratiny nazýváme skupinu strukturních proteinů vyznačujících se vysokým obsahem síry (aminokyselin obsahujících síru) v molekule (2 – 5 %) a s tím spojenou vysokou mechanickou a chemickou odolností. Z těchto důvodů jsou keratiny těžce zpracovatelné, a proto jen málo prakticky využívané materiály¹. Jednou z možností jejich většího rozšíření v průmyslu je příprava keratinových hydrolyzátů s definovanými vlastnostmi. Hydrolyzáty keratinu lze připravit řadou různých metod a způsoby přípravy těchto hydrolyzátů již byly důkladně studovány a popsány^{2–5}. Mezi metody s vysokou účinností rozkladu a dobrými vlastnostmi hydrolyzátů patří kombinovaná alkalicko-enzymová hydrolyza^{6, 7}. Jednou z nevýhod této metody je zvýšení obsahu popelovin u připravených hydrolyzátů způsobené použitím alkalické úpravy materiálů v prvním stupni rozkladu⁷. Nižšího množství popelovin lze dosáhnout např. snížením použitého objemu nebo koncentrace alkálie při hydrolyze, což by ale vedlo také ke snížení výtěžnosti hydrolyzy.

Dalším možným způsobem je pozdější vycištění hydrolyzátů např. dialýzou, která je často používanou metodou pro odstraňování nízkomolekulárních látek^{8, 9}. Nejčastěji se dialýzy provádí přes polopropustnou membránu s propustností pro látky s nižší molární hmotností než je připravený hydrolyzát. Prostředí, do kterého tyto látky přecházejí, je nejčastěji destilovaná voda⁸. V průběhu dialýzy mohou být odstraněny také nízkomolekulární frakce hydrolyzátu vzniklé při přípravě, a tím mírně klesne také celková výtěžnost.

Cílem této práce je navrhnut a vyzkoušet metodu čištění keratinových hydrolyzátů a zjistit vliv hlavních faktorů ovlivňujících výslednou čistotu (obsah popelovin) materiálu. Pro čištění hydrolyzátu byla zvolena metoda dialýzy přes celulózovou membránu s propustností pro látky s nižší molární hmotností než 12 kDa.

Experimentální část

Vstupní materiál

Základním materiélem byla ovčí vlna (merino) dodaná z jatek (dusík 12,17 %, popel 2,33 %, síra 2,51 %). Surová vlna byla před vlastním provedením hydrolyzy upravena podle dříve popsaného postupu (zbavení nečistot, vyprání, odtučnění, sušení a pomletí)^{7, 10, 11}. Takto předupravená vlna byla poté hydrolyzována alkalicko-enzymovým způsobem podle dříve vyzkoušeného postupu^{7, 10, 11}:

V prvním stupni byla vlna předzpracována 0,6% roztokem KOH po dobu 48 hodin při 90 °C. Poté bylo upraveno pH a byl přidán enzym Savinase 6.0T (5 % na navážku vlny) a vlna byla hydrolyzována dalších 24 hodin při 60 °C. Roztok hydrolyzátu byl poté přefiltrován a odstředěn pro odstranění nerozloženého podílu vlny a následně byl zahuštěn na vakuové odparce při 60 °C a vysušen při stejné teplotě. Připravený hydrolyzát byl skladován v exsikátoru s přesušeným silikagelem při pokojové teplotě. Aby byl odstraněn vliv vlhkosti, byl práškový keratinový hydrolyzát před každým měřením přesušen při 103 °C a teprve poté dále zkoumán. U práškového keratinového hydrolyzátu byla provedena následující analytická stanovení: obsah popelovin, dusíku a síry.

Analýza keratinového hydrolyzátu

Před analytickým stanovením byl vzorek sušen při 103 ± 2 °C po dobu 8 hodin. Analytické stanovení popela bylo provedeno podle standardní metody¹². Stanovení obsahu dusíku a síry bylo provedeno podle metodik AOAC¹³.

Provedení dialýzy

Čištění (snížení obsahu popelovin) keratinových hydrolyzátů bylo provedeno metodou dialýzy přes celulózovou membránu (Sigma-Aldrich D9402) proti destilované vodě. Membrána byla ve tvaru válce o délce 10 cm a průměru 8 cm (plocha membrány byla přibližně 250 cm²), na obou koncích byla uzavřena svorkami. Membrána měla propustnost pro látky s molární hmotností menší než 12 kDa. Bylo provedeno několik pokusů dialýzy a byl sledován vliv různých faktorů na účinnost čištění, resp. zůstatek popelovin v materiálu:

V prvních pokusech byl sledován vliv teploty na účinnost dialýzy. Roztoky hydrolyzátů byly připraveny rozpuštěním 3 g práškového hydrolyzátu ve 120 ml destilované vody při pokojové teplotě za stálého míchání. Po rozpuštění byl roztok hydrolyzátu přelit do rukávu z dialyzační membrány a uzavřen svorkami. Membrána s hydrolyzátem byla umístěna do PE nádoby o objemu 2 l s 1200 ml destilované vody, tak aby byla zcela ponořena pod hladinou. Dialýza probíhala po dobu 72 hodin při teplotách 10, 25 a 40 °C v prostředí destilované vody (poměr roztoku hydrolyzátu a vody byl 1:10). Po celou dobu dialýzy byly vzorky třepány na laboratorní třepáčce IKA KS130. Po vyčištění byl hydrolyzát zahuštěn na vakuové odparce při 60 °C a následně vysušen při 103 °C. U vysušeného hydrolyzátu bylo provedeno stanovení obsahu popelovin.

Ve druhé sadě pokusů byl sledován vliv výměny destilované vody za čistou. Vzorky pro dialýzu byly připraveny podle výše popsaného postupu a stejně tak provedení dialýzy bylo podobné. Vzorky byly dialyzovány 72 hodin při 40 °C za třepání, proti destilované vodě (poměr hydrolyzát : voda = 1:10). U jednoho vzorku byla vždy po 24 hodinách dialýzy vyměněna voda za novou. Po ukončení dialýzy byly vzorky zahuštěny a vysušeny jako v předchozím případě a následně bylo provedeno stanovení obsahu popelovin.

Posledním pozorovaným faktorem byla doba dialýzy. Pro tento pokus bylo podle předem popsaného postupu připraveno 5 vzorků keratinového hydrolyzátu, které byly dialyzovány proti destilované vodě (poměr hydrolyzát : voda = 1:10) po dobu 24 – 120 hodin za neustálého třepání. Teplota dialýzy byla zvolena 25 °C a vždy po 24 hodinách byla u všech vzorků vyměněna voda za čistou. Každých 24 hodin byl ukončen jeden experiment a vzorek byl zahuštěn a vysušen jako v předchozích případech a poté bylo opět stanoveno množství zbylých popelovin ve vzorku.

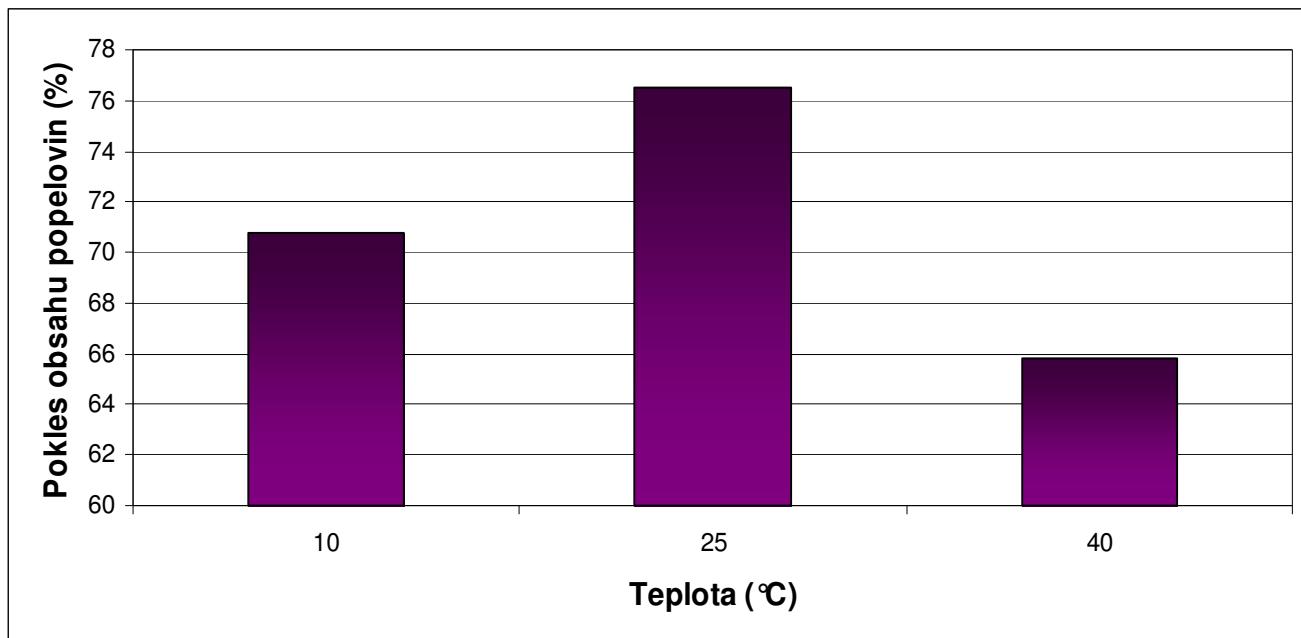
Výsledky a diskuse

Složení keratinového hydrolyzátu

U připraveného keratinového hydrolyzátu byl zjištěn obsah popelovin 14,93 %, což je oproti obsahu popelovin v surové vlně (2,33 %) výrazný nárůst. Obsah dusíku byl u hydrolyzátu (12,53 %) téměř totožný s obsahem dusíku v surové vlně (12,17 %). Posledním sledovaným analytickým stanovením byl obsah síry, který se u hydrolyzátu (2,88 %) také příliš nelišil od původně naměřeného obsahu v surové vlně (2,51 %).

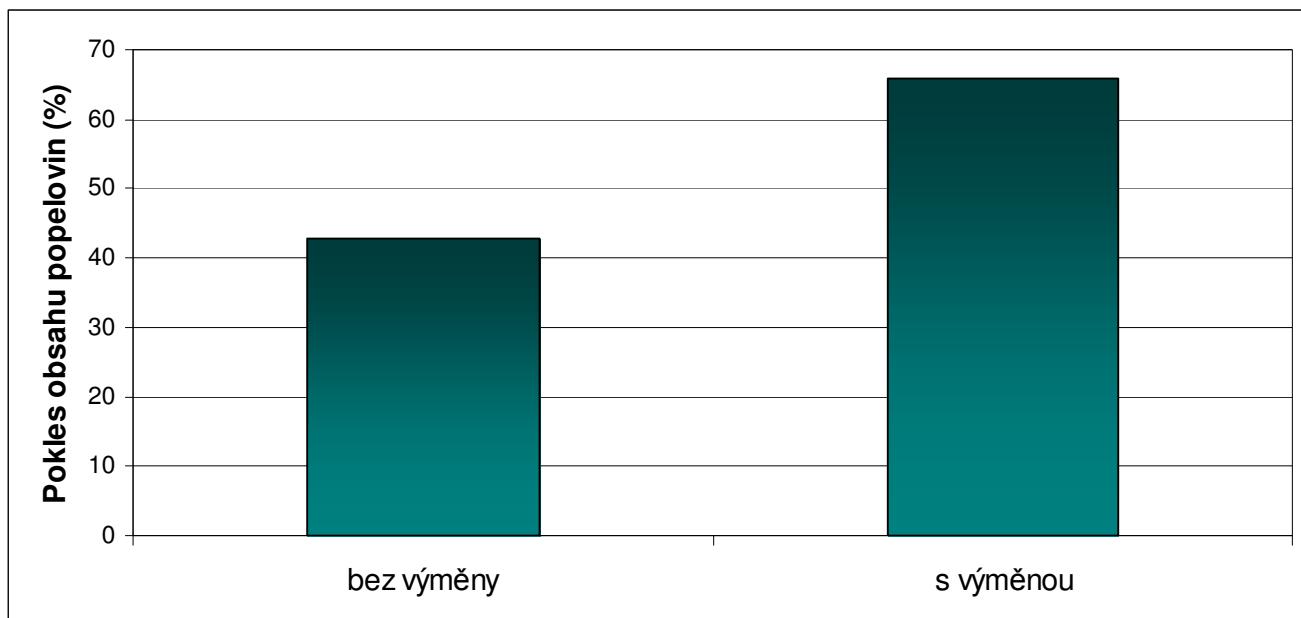
Čištění hydrolyzátu dialýzou

Na obrázku 1 je znázorněna závislost účinnosti dialýzy keratinového hydrolyzátu na teplotě. Experimenty byly provedeny při teplotách 10, 25 a 40 °C a ze zjištěného obsahu popelovin před a po dialýze byl spočítán procentuelní pokles obsahu popelovin ve vyčištěném vzorku. Z obrázku 1 je také patrné, že množství odstraněných popelovin z keratinových hydrolyzátů je ovlivňováno teplotou, při které dialýza probíhá, a že nejlepšího výsledku bylo dosaženo při teplotě 25 °C. U vzorků vyčištěných při této teplotě klesl obsah zjištěných popelovin o více než 76 %.



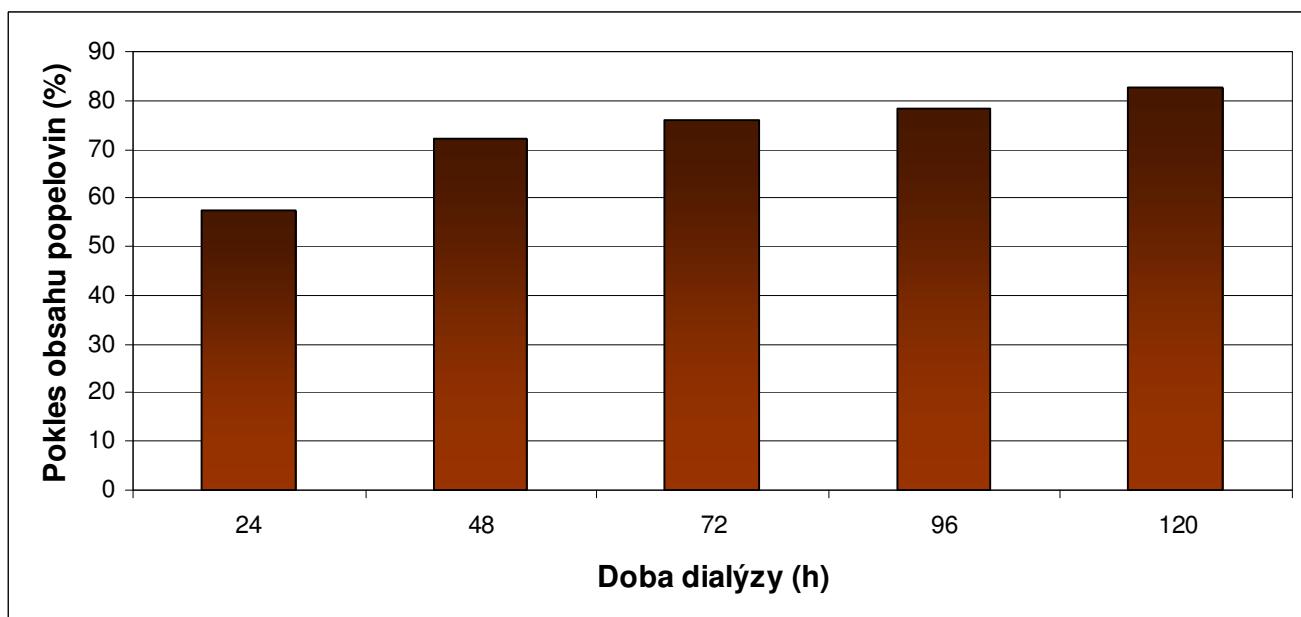
Obrázek 1: Závislost poklesu obsahu popelovin (účinnosti dialýzy) na teplotě provádění dialýzy při čištění keratinových hydrolyzátů

Dalším sledovaným faktorem ovlivňujícím dialýzu byla výměna destilované vody za čistou vždy po 24 hodinách. Výsledky tohoto pokusu jsou znázorněny na obrázku 2, z kterého je patrné, že při výměně vody je výsledný pokles obsahu popelovin výrazně vyšší. U vzorku, kde probíhala dialýza 72 hodin stále ve stejném prostředí, bylo dosaženo jen asi 43% úbytku popelovin, ale u vzorku, kde bylo prostředí vždy po 24 hodinách nahrazeno čistým, je pokles popelovin o více než 20 % vyšší.



Obrázek 2: Závislost poklesu obsahu popelovin (účinnosti dialýzy) na výměně použitého prostředí (destilované vody) při čištění keratinových hydrolyzátů

Posledním sledovaným faktorem u čištění vzorků keratinového hydrolyzátu byla doba dialýzy. Na následujícím obrázku 3 je znázorněna závislost poklesu obsahu popelovin ve vzorcích keratinového hydrolyzátu na čase. Jak je z výsledků patrné, dialýza probíhá nejrychleji v průběhu prvních 24 hodin, poté její rychlosť postupně klesá. Po 120 hodinách dialýzy, kdy byla vždy po 24 hodinách vyměněna voda, lze dosáhnout odstranění více než 82 % popelovin. Lze předpokládat, že podstatným prodloužením doby dialýzy by bylo dosaženo odstranění popelovin téměř ze sta procent.



Obrázek 3: Závislost poklesu obsahu popelovin (účinnosti dialýzy) na době provádění dialýzy při čištění keratinových hydrolyzátů

Závěry

Pro snížení obsahu popelovin u připravených keratinových hydrolyzátů byla vyzkoušena metoda dialýzy přes celulózovou membránu proti destilované vodě. Mezi sledované faktory ovlivňující účinnost dialýzy byly vybrány teplota, doba dialýzy a výměna prostředí (destilovaná voda). Dialýza se ukázala nejúčinnější při teplotě 25 °C a při dobách dialýzy více než 72 hodin. Tato dlouhá doba dialýzy by se dala zkrátit větším poměrem vody k hydrolyzátu (v našem případě 10:1) nebo častější výměnou vody za čistou (v našem případě vždy po 24 hodinách). Jen samotnou výměnou prostředí lze při stejných podmínkách dialýzy dosáhnout více než 20% zlepšení. Metoda dialýzy se ukázala jako vhodný prostředek pro čištění hydrolyzátů keratinu připravených alkalicko-enzymovým způsobem a lze jí tyto hydrolyzáty vyčistit až na hodnoty požadované příslušnými normami.

Poděkování

Tento článek byl vytvořen za podpory Operačního programu Výzkum a vývoj pro inovace, jenž je spolufinancován Evropským fondem regionálního rozvoje (ERDF) a státním rozpočtem ČR, v rámci projektu Centrum polymerních systémů (reg. číslo: CZ.1.05/2.1.00/03.0111).

Literatura

- 1 Simpson, W. S., Crawshaw, G. H.: *Wool: Science and technology*. Woodhead Publishing, 2002.
- 2 Schrooyen P.: *J. Colloid. Interf. Sci.* 240, 1 (2001).
- 3 Kurbanoglu E. B., Algur O. F.: *Food Control* 17, 238 (2006).
- 4 Gousterova A., Braikova D., Goshev I., Christov P., Tishinov K., Vasileva-Tonkova E., Haertle T., Nedkov P.: *Lett. Appl. Microbiol.* 40, 5 (2005).
- 5 Grazziotin A., Pimentel F. A., Sangali S., De Jong E. V., Brandelli A.: *Bioresour. Technol.* 98, 16 (2007).
- 6 Dalev P. G.: *Bioresour. Technol.* 48, 3 (1994).
- 7 Krejčí O., Mokrejš P.: Waste Forum 3, 35 (2010) dostupné z <http://www.wasteforum.cz/archiv.html>, staženo 6.1.2011.
- 8 Martin J. J., Cardamone J. M., Irwin P. L., Brown E. M.: *Col. Surf. B* 88 (2011).
- 9 Kjellstrom S., Appels N., Ohlrogge M., Taurell T., Marko-Varga G.: *Chromatographia* 50, 9 (1999).
- 10 Mokrejs P., Krejci O., Svoboda P. Vasek V.: *Rasayan J. Chem.* 4, 4 (2011).
- 11 Mokrejs P., Krejci O., Svoboda P.: *Orient. J. Chem.* 27, 4 (2011).
- 12 Davídek J.: *Laboratorní příručka analýzy potravin*. SNTL, Praha 1981.
- 13 Association of Analytical Communities: *Official methods of analysis of AOAC International*. AOAC International, 1998.

Reducing of ash content in keratin hydrolysates by dialysis

Ondřej KREJČÍ, Pavel MOKREJŠ

Tomas Bata University in Zlín, Faculty of Technology, Department of Polymer Engineering,
Nám. T. G. Masaryka 275, 76272, Zlín, e-mail: okrejci@ft.utb.cz

Summary

Keratin hydrolysates, prepared by an alkali-enzymatic hydrolysis from waste sheep wool, have a higher amount of a low-molecular matter (ash) than the original material (wool). The ash content is necessary to remove for better utilizations of these keratin hydrolysates. The aim of this research was to apply a dialysis (through cellulose membrane) to reduce the ash content in keratin hydrolysates. Several series of experiments were made and effect of chosen factors on the final ash content (dialysis efficiency) was observed. Very good results were obtained after 72 hours of dialysis, when almost 80 % of ash content was removed. Factors with the highest effect on dialysis efficiency were established temperature, time and changing of dialysis media.

Keywords: sheep wool, enzyme hydrolysis, keratin hydrolysate, dialysis.

Koncepce elektromembránových procesů pro zpětné využití odpadních vod obsahujících dusičnan amonný

Lubomír MACHUČA^a, David TVRZNÍK^a, Vladimír KYSELA^b

^a MemBrain, s. r. o., Pod Vinicí 87, Stráž pod Ralskem 471 27,

lubomir.machuca@membrain.cz, david.tvrznik@membrain.cz

^b MEGA, a. s., Pod Vinicí 87, Stráž pod Ralskem 471 27,

vladimir.kysela@mega.cz

Souhrn

Pro zpracování kondenzátu brýdových par z výroby dusičnanu amonného (NH_4NO_3) byla navržena integrovaná technologie elektromembránových procesů. Uvažovaná technologie se skládá ze 3 autonomních částí. Základní část je tvořena elektrodialyzou (ED), která ze vstupního kondenzátu brýdových par vytvoří diluát s koncentrací NH_4NO_3 nižší než 500 ppm a koncentrátorový roztok s koncentrací 16 000 až 20 000 ppm NH_4NO_3 . V demineralizačním směru následuje elektrodeionizace (EDI), pomocí které lze dosáhnout čisté vody s obsahem solí max. 5 ppm. Koncentrát ze základní technologické části je dále koncentrován pomocí elektrodialýzy-koncentrování (EDC) až do koncentrace vyšší než 100 000 ppm. Vzájemným propojením meziproudů v jednotlivých technologických částí je dosaženo dvou výstupů – čisté vody z EDI a koncentrovaného roztoku EDC. Hlavní výhodou navrhované technologie je opětovné použití výstupních proudů zpět ve výrobě hnojiv.

Klíčová slova: dusičnan amonný, elektrodialýza, elektrodeionizace

Úvod

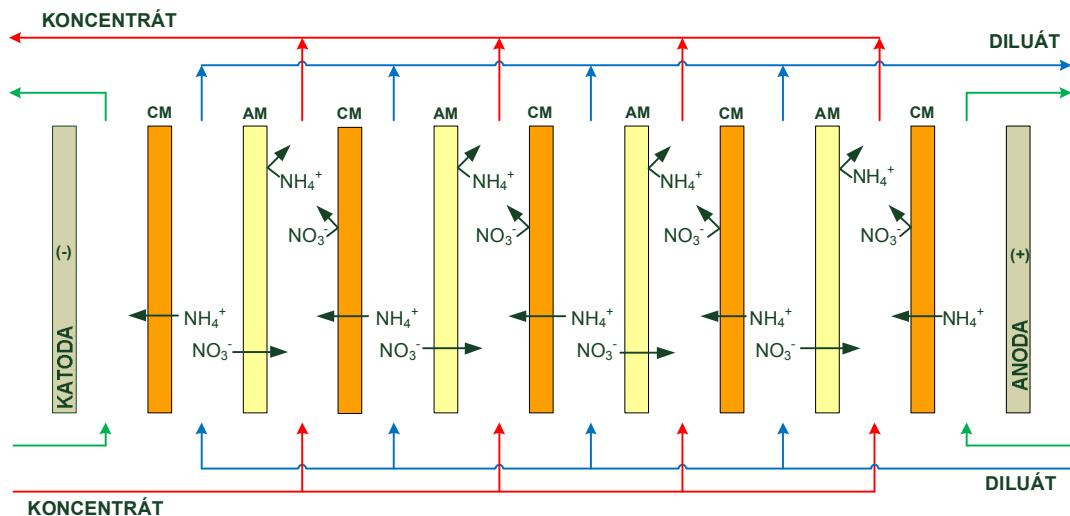
Čistý dusičnan amonný je velmi kvalitní hnojivo s celkovým obsahem dusíku 35 %, při jehož výrobě vznikají brýdové páry a po jejich kondenzaci vznikne odpadní, avšak velmi čistý roztok dusičnanu amonného (NH_4NO_3). Koncentrace NH_4NO_3 může dosahovat až 10 000 ppm. Množství rozpuštěných solí je příliš vysoké na to, aby mohl být vypouštěn přímo do říčního systému. Existuje několik způsobů jak čistit kondenzát brýdových par:

- pokud je požadováno získání čpavku, je možné nechat brýdové páry probublávat alkalickým roztokem¹
- destilací¹⁻³
- ionexovými kolonami^{1,4-6}
- biologickým čištěním^{7,8}
- membránovými separačními procesy
 - reverzní osmóza^{1,9,10}
 - membránová elektrolýza a elektrodialýza^{11,12}

Na základě marketingového průzkumu výrobců hnojiv provedeného autory bylo zjištěno, že množství odpadních vod se pohybuje v rozmezí 20 až 70 m³/h.

Elektrodialýza

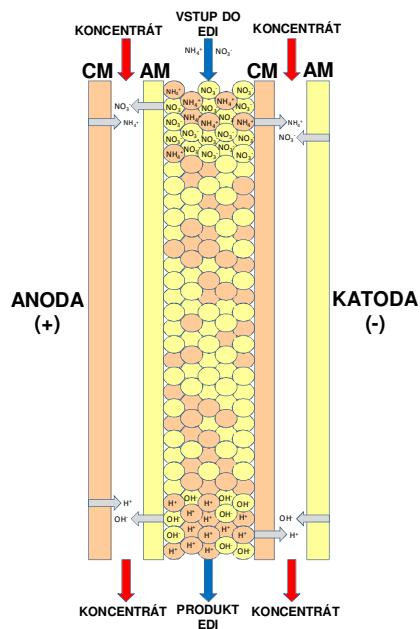
Elektrodialýza (ED) patří do skupiny membránových separačních procesů. Při elektrodialýze působí stejnosměrné elektrické pole na pohyb disociovaných složek solí ve vodném roztoku tak, že kationty pohybující se ke katodě jsou propouštěny kationtově výměnnými membránami a zadržovány aniontově výměnnými membránami, zatímco anionty přitahované k anodě jsou propouštěny aniontově výměnnými membránami a zadržovány na kationtově výměnných membránách. Vhodnou kombinací kationtově a aniontově výměnných membrán dochází k rozdělování iontů ve vstupním roztoku a vytváří se proud odsolený, tzv. diluát a proud koncentrovaný, tzv. koncentrát. Separace je tedy dosahováno vlivem elektrického pole a na základě rozdílné permselektivity iontově výměnných membrán pro jednotlivé složky v roztoku. U obou elektrod cirkuluje tzv. elektrodový roztok, který zajišťuje pravidelné omývání jejich povrchu a neúčastní se elektrodialyzační separace. Obrázek 1 schématicky znázorňuje uváděný proces.



Obrázek 1: Schematické znázornění procesu elektrodialýzy;
CM – kateková membrána, AM – anexová membrána

Elektrodeionizace

Elektrodeionizace (EDI) je separační proces, který principiálně kombinuje elektrodialýzu s ionexy v jednom aparátu. Separace iontů a málo disociovaných složek z vody se v EDI dosahuje pomocí stejnosměrného elektrického proudu. Uvedené složky jsou odstraňovány z diluátu (diluát se zřeďuje) a prostřednictvím ionexů a iontově výmenných membrán jsou převáděny do přilehlých koncentrátorových komor (viz Obrázek 2). Ionexová výplň diluátových komor má specifickou funkci, jejíž uplatnění je podmíněno nízkou konduktivitou vstupní vody. Zrna katexu a anexu rozšiřují prostřednictvím vzájemných kontaktů s dalšími zrny ionexu stejného typu nebo příslušnou membránou efektivní plochu membrány do prostoru diluátové komory, přičemž se dosáhne těsného přiblížení obou iontově výmenných povrchů, tj. katekového a anexového. Protéká-li diluátovými komorami roztok s nízkou konduktivitou, vytváří tak pevná fáze nízkooporové prostředí pro preferenční průchod elektrického proudu a současně dochází ke zvýšení přenosu hmoty. V souvislosti s vyčerpáváním elektrolytu z vody vznikají na orientovaných bipolárních rozhraních velké gradienty elektrického potenciálu, což vede ke štěpení vody na ionty H^+ a OH^- . Tyto ionty regenerují příslušné ionexy a ionexové membrány, takže diluátové komory mohou fungovat zároveň jako kontinuálně regenerované směsné lože ionexů. S tím souvisí schopnost převádět málo disociované složky do iontové formy a odstraňovat je z vody.

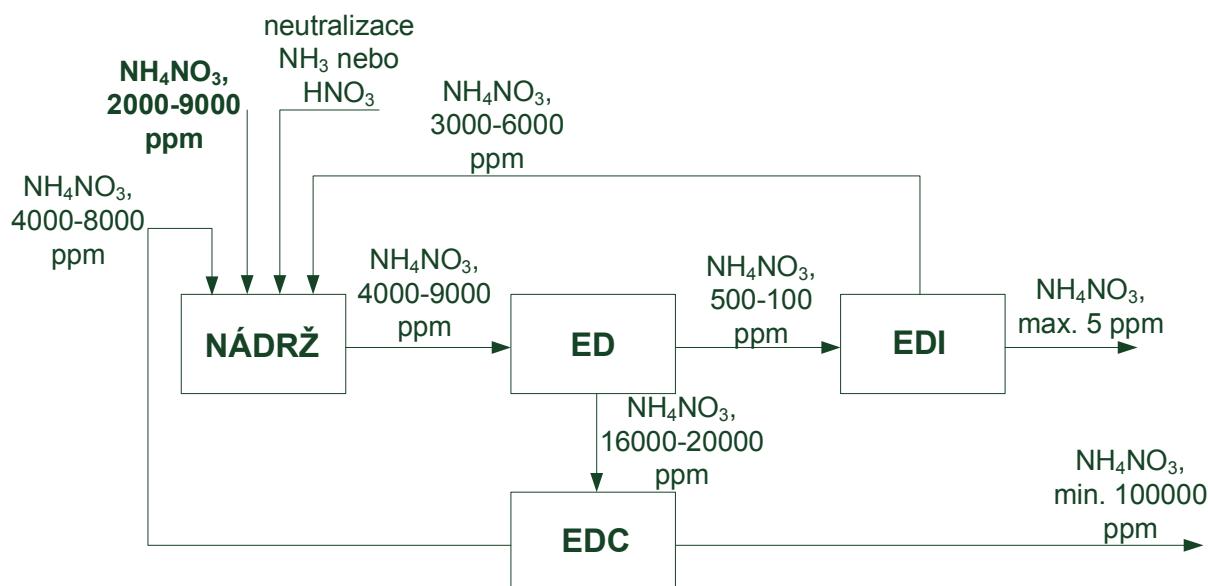


Obrázek 2: Schematické znázornění procesu elektrodeionizace;
CM – kateková membrána, AM – anexová membrána

Technologické schéma

Celková koncepce zpracování odpadních vod obsahujících dusičnan amonný zahrnuje kombinaci 3 autonomních technologických stupňů (viz Obrázek 3). Nejprve lze odpadní roztok o koncentraci jednotek tisíc ppm NH_4NO_3 demineralizovat pomocí elektrodialýzy až na koncentrace nižší než 500 ppm. Získaný roztok lze použít jako technologickou vodu nebo jej případně použít jako vstupní vodu pro výrobu deionizované vody pomocí elektrodeionizace. Dalším proudem, který je získán z technologie elektrodialýzy, je koncentrovaný roztok. Tento roztok je dále koncentrován ve stupni elektrodialýzy-koncentrování (EDC) až na koncentraci NH_4NO_3 min. 100 000 ppm. Zředěný proud z EDC a koncentrovaný proud z EDI jsou smíchány s odpadním roztokem dusičnanu amonného z výroby dusíkatých hnojiv a jsou společně vedeny na vstup do technologie elektrodialýzy.

Předností navržené koncepce je uzavřený cyklus technologického řešení zpracování odpadního roztoku dusičnanu amonného z výroby dusíkatých hnojiv. Ve výsledku je získán koncentrovaný roztok dusičnanu amonného, který lze výhodně využít zpětně ve výrobě a deionizovaná voda, jež nalezne uplatnění jako napájecí voda parních kotlů.



Obrázek 3: Koncepce navrhovaného řešení pro zpracování odpadních vod obsahující dusičnan amonný; ED – elektrodialýza, EDI – elektrodeionizace, EDC – elektrodialýza koncentrování

Experimentální část

Ověření technologické části ED bylo provedeno pomocí horizontálního modulu EDR-III od firmy MEGA, a. s., Stráž pod Ralskem. Modul obsahoval 600 membránových párů, jehož celková membránová plocha byla 768 m². Průtok pracovními komorami byl 36 m³/h. Byla proměřena série modelových roztoků NH₄NO₃ v koncentračním rozmezí 1 000 až 8 000 ppm a bylo aplikováno napětí v rozsahu 250 až 500 V.

Pomocí vertikálního modulu ED-II, který vyrábí firma MEGA, a. s., byla ověřena technologická část EDC. Modul obsahoval 200 membránových párů a jeho celková membránová plocha byla 256 m². Průtok pracovními komorami byl 10 m³/h. Byla proměřena série modelových roztoků NH₄NO₃ v koncentračním rozmezí 2 000 až 15 000 ppm a bylo aplikováno napětí v rozsahu 125 až 150 V.

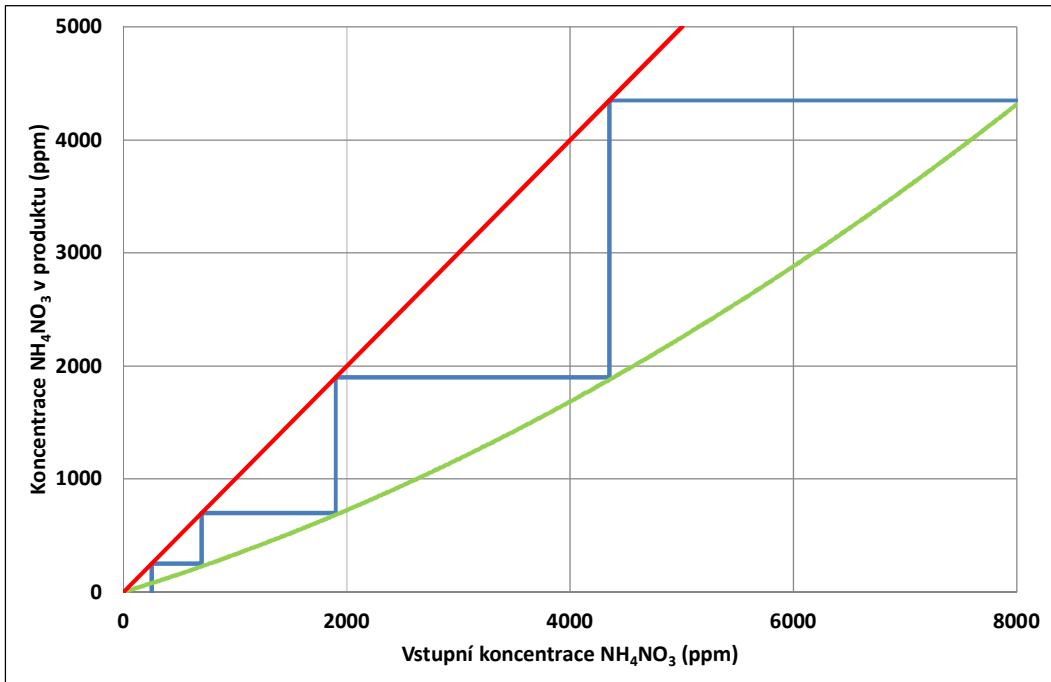
Firma MEGA, a. s., vyrábí modul EDI-X, pomocí kterého byla ověřena technologická část EDI. Modul obsahoval 50 membránových párů a jeho celková membránová plocha byla 24 m². Průtok zpracovávaného roztoku byl 4 m³/h. Byla proměřena série modelových roztoků NH₄NO₃ v koncentračním rozmezí 10 až 500 ppm a bylo aplikováno napětí v rozsahu 150 až 250 V.

Výsledky

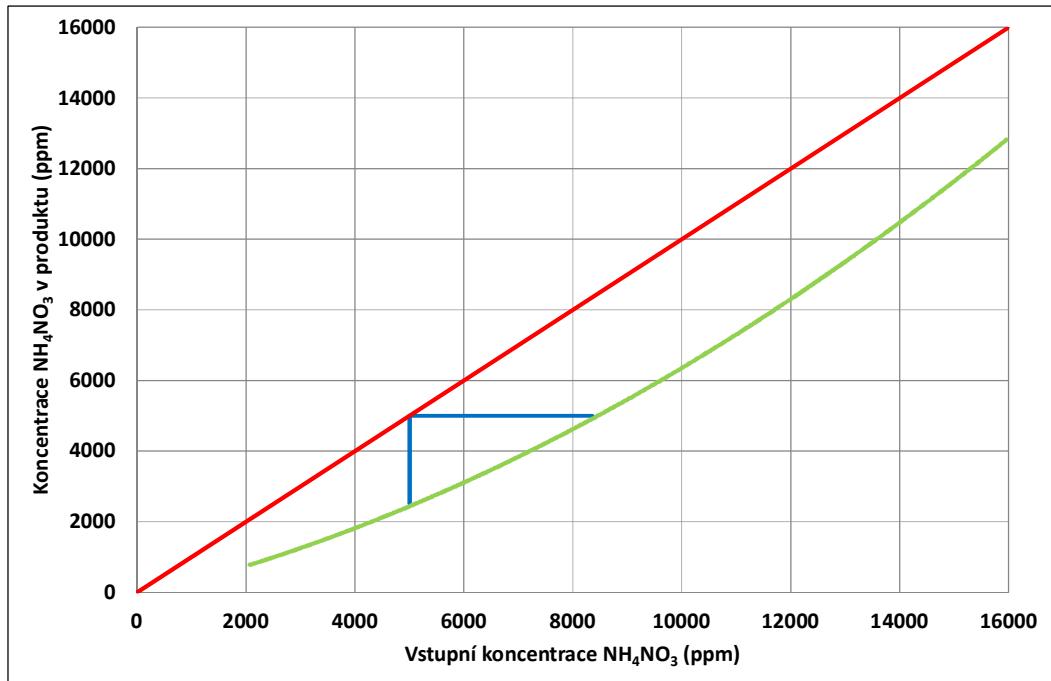
Z experimentů vyplynula odsolovací schopnost, tzn. kvalita vystupujícího produktu v závislosti na vstupním roztoku modulu EDR-III (Obrázek 4). Na základě dosažených výsledků lze navrhnout technologii, která bude schopna demineralizovat roztok obsahující NH₄NO₃. Při koncentraci vstupního roztoku až 8 000 ppm NH₄NO₃ ve vstupním roztoku by se jednalo o kontinuální jednopruhodové uspořádání maximálně ve 4-stupňovém zapojení elektrodialyzačních modulů.

Pro technologickou část EDC bylo zjištěno, že nejvhodnější technologické uspořádání je kontinuální s recyklem (feed & bleed). Toto uspořádání umožňuje dosažení zvolené koncentrace diluátu při současném dosažení koncentrace koncentrátu min. 100 000 ppm. Obrázek 5 znázorňuje závislost výstupní koncentrace NH₄NO₃ na vstupní koncentraci NH₄NO₃, koncentrační rozsah při provozu závisí na konkrétních parametrech celé technologie. Jako příklad je uveden stupeň, kdy je dosahován výstupní diluát o koncentraci 5 000 ppm NH₄NO₃.

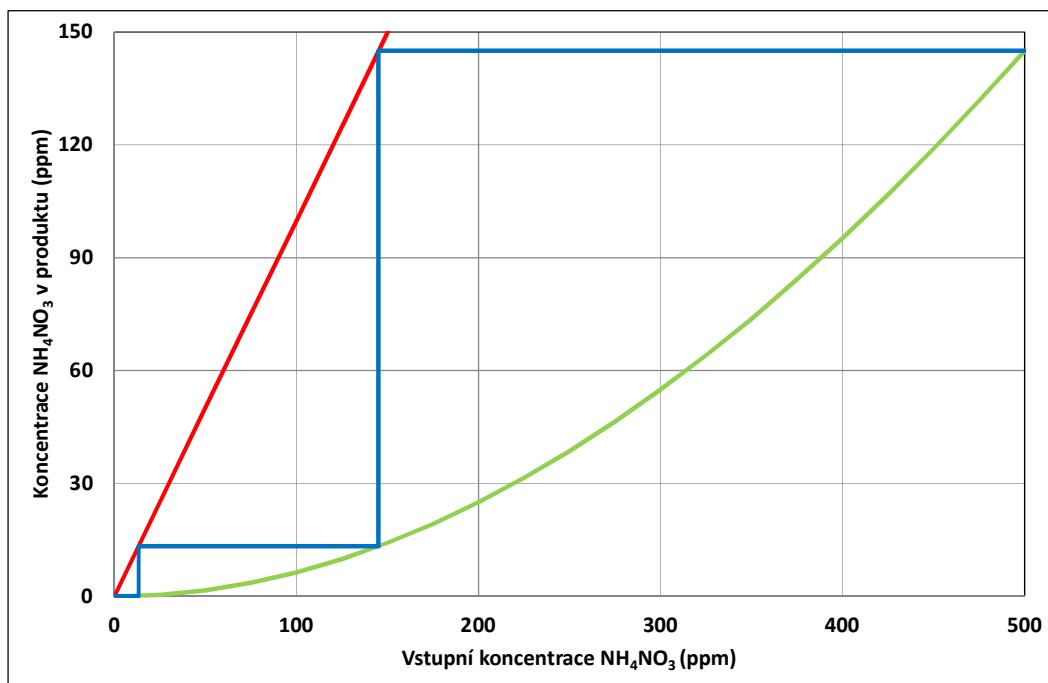
Na základě výsledků odsolovací schopnosti modulu EDI lze pro případ, kdy se bude jednat o nejhorší variantu se vstupní koncentrací NH₄NO₃ 500 ppm, navrhnout 3-stupňovou technologii elektrodeionizačních modulů (Obrázek 6). Režim provozu bude kontinuální jednopruhodový.



Obrázek 4: Technologická část ED – závislost výstupní koncentrace NH_4NO_3 na vstupní koncentraci NH_4NO_3 s vyznačením počtu potřebných elektrodialyzačních modulů



Obrázek 5: Technologická část EDC – závislost výstupní koncentrace NH_4NO_3 na vstupní koncentraci NH_4NO_3 , vyznačena výkonnost elektrodialyzačního modulu



Obrázek 6: Technologická část EDI – závislost výstupní koncentrace NH_4NO_3 na vstupní koncentraci NH_4NO_3 s vyznačením počtu potřebných elektrodeionizačních modulů

Závěr

Pro zpracování kondenzátu brýdových par z výroby dusičnanu amonného lze použít integrovanou technologií elektromembránových procesů, která se skládá z elektrodialýzy, elektrodialýzy-koncentrování a elektrodeionizace.

Předností prezentované koncepce je dosažení uzavřeného cyklu vzájemným propojením meziproudů z jednotlivých technologických částí. Ve výsledku jsou jedinými výstupy koncentrovaný roztok dusičnanu amonného, který lze výhodně využít zpětně ve výrobě, a deionizovaná voda, jež nalezne uplatnění jako napájecí voda parních kotlů.

Poděkování

Tento projekt č. FR-TI3/729 byl realizován za finanční podpory z prostředků státního rozpočtu prostřednictvím Ministerstva průmyslu a obchodu.

Literatura:

- 1 European Fertilizer Manufacturers' Association: *Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry, Production of Ammonium Nitrate and Calcium Ammonium Nitrate*, Booklet No. 6, str. 11, Fisherprint Ltd., druhé vydání, 2000
- 2 CEAMAG: references, www.ceamag.com, staženo 21. 6. 2012
- 3 Peupiece J.-B., Granger J.-F.: AZF Ammonium Nitrate Solution by Pipe Reactor: A Safe and Environment Friendly Process, *IFA Technical Conference, Peking*, 2004
- 4 Orszag L., Ratkovics F., Szeiler B.: Purification of ammonium nitrate containing condensed water by ion exchangers, *Hung. J. Ind. Chem.* 9, 241 (1981)
- 5 Leakovic S., Mijatovic I. Cerjan-Stafanovic S, Hodzic E.: Nitrogen removal from fertilizer wastewater by ion exchange, *Water Res.*, 34 185 (2000)

- 6 Kumpovic S., Leakovic S.: Pretreatment of Process Condensate with Ammonia Degassing in CAN Fertilizer Production, *Kem. Ind.* 60 505 (2011)
- 7 Shivaraman N., Vaidya A. N., Waghmare S. V., Paunikar W. N.: Tankhiwale A., Padoley K.: A two-stage biological treatment system for ammonium-nitrate-laden wastewater, *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 17 447 (2001)
- 8 biotechnologie Lentikat's (www.lentikats.eu) – osobní komunikace
- 9 Eriksson P.: Reverse Osmosis to Concentrate Ammonium Nitrate in Condensates, from Laboratory Studies to Industrial Scale Design and Operation, *The American Institute of Chemical Engineers Annual Meeting* (AIChE 2004), Austin, TX, USA
- 10 Noworoty A., Koziol T., Trusek-Holownia A.: A system for cleaning condensates containing ammonium nitrate by the reverse osmosis method, *Desalination* 156 397 (2003)
- 11 Gain E., Laborie S., Viers Ph., Rakib M., Durand G., Hartmann D.: Ammonium nitrate wastewater treatment by coupled membrane electrolysis and electrodialysis, *J. Appl. Electrochem.* 32 969 (2002)
- 12 Gain E., Laborie S., Viers Ph., Rakib M., Hartmann D., Durand G.: Ammonium nitrate wastewater treatment by electromembrane process, *Desalination* 149 337 (2002)

Conception of electromembrane processes for reuse of waste water containing ammonium nitrate

Lubomir MACHUCA^a, David TVRZNIK^a, Vladimir KYSELA^b

^a MemBrain, s. r. o., Pod Vinici 87, Straz pod Ralskem 471 27, lubomir.machuca@membrain.cz, david.tvrznik@membrain.cz

^b MEGA, a. s., Pod Vinici 87, Straz pod Ralskem 471 27, vladimir.kysela@mega.cz

Summary

Electromembrane processes could be used for treatment of a waste condensate from ammonium nitrate (NH_4NO_3) production. The technology contains three autonomous parts. The first basic part is comprised of electrodialysis (ED) and two streams are generated from the raw condensate – a clean one with a concentration of NH_4NO_3 below 500 ppm and brine with a concentration between 16,000 and 20,000 ppm of NH_4NO_3 . The clean stream is further purified in the second part – electrodeionization (EDI) down to 5 ppm of NH_4NO_3 . The brine is more concentrated in the third part electrodialysis-concentrating (EDC) up to 100,000 ppm of NH_4NO_3 . Only two products of pure water from EDI and ammonium nitrate concentrate from EDC are achieved due to an interconnection of streams from the autonomous parts. The main advantages of the proposed membrane technology are the elimination of waste water and the reuse of both products in the production plant.

Keywords: ammonium nitrate, electrodialysis, electrodeionization

Štúdium kinetiky a porovnanie adsorpčnej účinnosti vybraných prírodných a syntetických materiálov pre aniónové polutanty PO_4^{3-} , SO_4^{2-} a NO_3^-

Renata HODOSSYOVÁ^a, Eva CHMIELEWSKÁ^a, Katarína GÁPLOVSKÁ^b

^aKatedra ekosozológie a fyziotaktiky, ^bChemický ústav, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského v Bratislave, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4; hodossyova@fns.uniba.sk

Súhrn

Cieľom tejto práce je štúdium mechanizmov sorpcie a kinetických dejov prebiehajúcich na povrchu tuhej fázy skúmaných adsorbentov. S využitím získaných výsledkov boli stanovené adsorpčné vlastnosti niektorých prírodných a syntetických adsorbentov v závislosti od ich fyzikálno-chemických interakcií s aniónovými polutantmi fosforečnanov, síranov a dusičnanov.

Kľúčové slová: adsorpcia, kinetika, fosforečnany, sírany, dusičnany

Úvod

Fosforečnany a dusičnany vo vysokých koncentráciách sú zodpovedné za špecifické a nežiaduce účinky – za eutrofizáciu vôd a tvorbu toxickejších plynov (najmä amoniaku). Povrchové vody SR sú v ukazovateli nutrienty (fosforečnany a dusičnany) zaradené prevažne do II. a III. triedy kvality (cca 60 % povrchových vôd)¹. Tieto látky sa dostávajú z antropogénnych zdrojov do podzemných a povrchových vôd, ako napr. z poľnohospodársky obrábaných pôd priesakmi, eróznymi procesmi a výluhmi prostredníctvom aplikovaných priemyselných hnojív a agrochemikálií, ako i odpadovými vodami z niektorých druhov priemyselných činností (pivovarníctvo, práčovne a textilný priemysel) a splaškovými odpadovými vodami (syntetické a pracie prostriedky).

Umelým zdrojom síranov sú odpadové vody, najmä z chemického, banského alebo strojárskeho priemyslu, príp. zo spracovania kovov². Vysoké koncentrácie síranov ovplyvňujú chuť a senzorické vlastnosti vody a sú príčinou laxatívnych účinkov.

Existuje mnoho chemických, fyzikálno-chemických a biologických metód ako odstrániť sledované polutanty z vôd. Medzi najbežnejšie metódy ich odstraňovania patria adsorpcia, biologické metódy, najmä pre biogénne prvky, ale tiež osmóza, elektrodialýza a iónová výmena. Na odstraňovanie PO_4^{3-} z vôd sa často používajú metódy zrážania so soľami Fe (II) a Fe (III) alebo hydroxidom vápenatým a biologické spôsoby založené na schopnosti niektorých druhov mikroorganizmov (Acinetobacter sp.) akumulovať fosfor do svojich buniek až do 10 % sušiny (tzv. luxury uptake)³. Adsorpcia sa však radí medzi najpoužívanejšie a ekonomickej najvhodnejšie metódy. Priemyselné adsorbenty, používané ako náplne do filtračných systémov, sú tuhé pôrovité látky vyznačujúce sa veľkým špecifickým povrhom (od cca. 300 až do 2000 m^2g^{-1}) a pôrovitou štruktúrou s veľkosťou pórov niekoľko nm. V súčasnosti je na trhu dostupné veľké množstvo adsorbentov vhodných na odstraňovanie širokého spektra znečistujúcich látok vrátane nami sledovaných aniónových polutantov^{4,5}. K lacným adsorbentom sa radia prírodné materiály, ako napr. lignín⁶, chítín⁷, alginit⁷, zeolity⁸, bentonity⁹, íly¹⁰, popolčeky¹¹ alebo rašelina. Slovenský zeolit s vysokým obsahom klinoptilolitu typu CaK splňa všetky požiadavky pre využitie na úpravu vôd aj bez akejkoľvek predúpravy a modifikácie¹². Predmetné ložisko sa nachádza na východnom Slovensku (pri Nižnom Hrabcovci).

Materiál a metódy

Na prípravu zásobného roztoku fosforečnanov, dusičnanov a síranov boli použité chemikálie: $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ p.a.; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ p.a.; KNO_3 p.a. (Lachema Brno, ČR) s jednotnou východiskovou koncentráciou 300 mg.l⁻¹.

Na sledovanie účinnosti adsorpcie hore uvedených polutantov boli použité adsorbenty:
Klinoptilolit SK – prírodný zeolitový adsorbent vyjadrený vzorcom $(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})_3\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}$. 24 H_2O , ložisko pri Nižnom Hraboveci, obsah klinoptilolitu cca. 85 %, dodávateľ Zeocem, a. s. Bystré (SR), použitá granulometria 0,2 – 0,5 mm, S(BET) 31,7 m^2/g .

Klinoptilolit CN – prírodný zeolitový adsorbent, ložisko v juhovýchodnom kantóne Hubei (Čína), použitá granulometria 0,2 – 0,5 mm, obsah aktívnej zložky cca 50 %.

Klinoptilolit USA – prírodný zeolitový adsorbent, ložisko v Castle Creek, Idaho (USA), použitá granulometria 0,2 – 0,5 mm.

Klinoptilolit Kuba – prírodný zeolitový adsorbent, ložisko Tasajeras (Kuba), použitá granulometria < 0,2 mm.

Klinoptilolit JAR – prírodný zeolitový adsorbent, Juhoafrická republika (JAR), granulometria < 0,2 mm.

Mordenit NZ – prírodný zeolitový adsorbent, ložisko Nový Zéland, dodávateľ Blue Pacific Minerals Ltd., granulometria 0,5 – 1 mm.

Kombinovaný chitosan – zeolitový produkt – prípravený metódou rozvlákňovania a adsorpcie chitosanu na povrch zeolitu v TU Liberec (ČR). Chitosan (Aldrich Co.) je lineárny polykatiónový polymér, ktorý obsahuje 2-acetamido-2-deoxy- β -D-glukopyranózu a 2-amino-2-deoxy- β -D-glukopyranázové zvyšky. Chemicky je to poly-N-glukózoamín, použitá granulometria: 0,2 – 0,5 mm.

Montmorillonit – Al-Mg ílový minerál, aktívna zložka bentonitu, ktorý vzniká zväčša premenou vulkanických popolov. Obsah montmorillonitu v bentonite bol cca 40 %, ložisko v okrese Žiar nad Hronom (Lieskovec, Jelšový Potok), granulometria < 0,2 mm.

Beringit – modifikovaný hlinitokremičitan silno alkalického charakteru, vzniká pri fluidizácii uhlia s obsahom ílov, (vyrobený v Belgicku), použitá granulometria < 0,2 mm.

Lignit – slabo sfosilizované hnedé uhlie s obsahom C_{org} 25 – 35 %. Jeho hlavným komponentom je bitumenózna zložka, pochádza z ložiska na Záhorí, použitá granulometria < 0,2 mm.

Alginit – prírodný materiál bohatý na organickú hmotu, prevažne z tel uhynutých rias (algae), z ložiska Pinciná pri Lučenci, použitá granulometria 0,2 – 0,5 mm.

Calsit – syntetický zeolit typu 5A, syntetizovaný vo VÚRUP-Slovnaft, Bratislava. Asi 70 – 80 % pôvodných Na iónov bolo nahradených iónmi Ca. Jeho chemický vzorec je $\text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$, použitá granulometria 0,2 – 0,5 mm.

GEH¹⁰² – granulovaný oxohydroxid železa, pomerne nákladný adsorbent, špecificky vyvinutý na selektívnu adsorpciu ľažkých kovov (špeciálne arzénu) z odpadových vôd. Dodávateľom GEH¹⁰² a GEH¹⁰⁴ je Wasserchemie GmbH & Co. KG, Osnabrück, Nemecko, použitá granulometria < 0,2 mm, S(BET) 220 m^2/g .

GEH¹⁰⁴ – adsorbent na podobnej báze ako GEH¹⁰² s aktívnymi substanciami Fe(OH)_3 a β FeOOH (akagenit), avšak tento druh je špeciálne aktivovaný na odstraňovanie fosforečnanov z odpadových vôd, použitá granulometria < 0,2 mm, S(BET) 220 m^2/g .

Slovakit – komerčný geokompozitný prefabrikát, vyrobený z domáčich surovín ako sú dolomit, bentonit, diatomické íly, alginít a zeolit, spevnený len cementovou pastou a tlakom, použitá granulometria 0,2 – 0,5 mm.

Powersorb U – je univerzálny granulovaný hydrofóbny sorbent zo zmesi celulózových vláken a kaolínového ílu. Producent FS, Ltd. Veľká Británia, dodávateľ Johan ENVIRO, s.r.o., Bratislava.

Troska – odpadové popolčeky z tepelných elektrárn, zložená prevažne z hlinitokremičitanov, pôvod Čína, použitá granulometria < 0,2 mm.

Kinetika adsorpcie bola sledovaná v stacionárnom režime za stáleho miešania suspenzie v trepačke Water Bath Shaker Type 357 ELPAN (210 kmitov/min) do max. 6 hodín (pri laboratórnej teplote), pričom sa použilo 0,30 g adsorbantu naváženého s analytickou presnosťou a 30 ml modelového roztoku s východiskovou koncentráciou 300 mg.l^{-1} . Rovnovážne koncentrácie fosforečnanov, síranov a dusičnanov po adsorpcii v modelových roztokoch sa stanovili na izotachofertickom analyzátoru ZK- 02 (Villa Labeco, SR) a vyhodnotili pomocou programu ITP Pro 32 (KasComp, s.r.o.).

Výsledky a diskusia

Experimentálne práce boli zamerané na adsorpciu aniónových polutantov PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- na vybraných adsorpčných materiáloch. *Rovnovážnu adsorpčnú kapacitu* a_{rov} (1) a *adsorpčnú účinnosť* η (2) sme počítali podľa vzorcov:

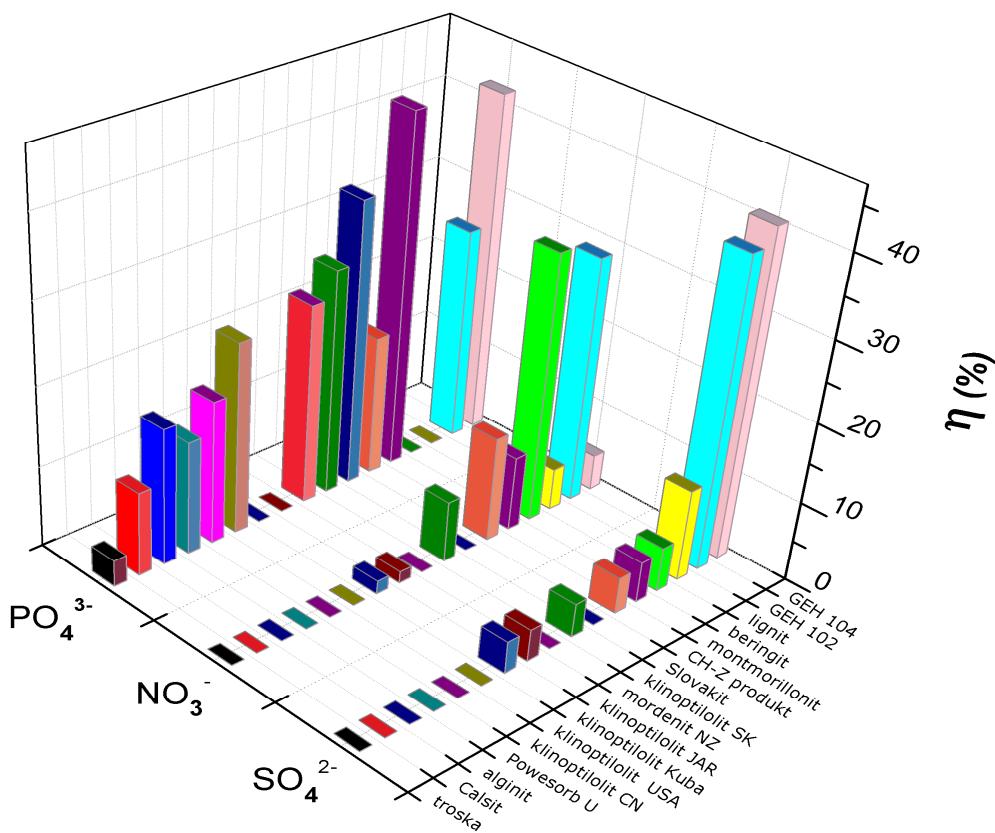
Rovnovážna adsorpčná kapacita a_{rov} (mg.g^{-1})

$$a_{\text{rov}} = \frac{(C_O - C_{\text{rov}}) V}{m} \quad (1)$$

Účinnosť adsorpcie η (%)

$$\eta = \frac{(C_O - C_{\text{rov}}) 100}{C_O} \quad (2)$$

Výsledky sú prezentované v grafickej podobe (obrázok 1). Ako vidieť z obrázku 1, najvyššia adsorpčná účinnosť pre fosforečnany sa dosiahla na prírodnom adsorbente montmorillonit, ktorého adsorpčná kapacita bola $13,6 \text{ mg.g}^{-1}$. Druhým najúčinnejším adsorbentom bol syntetický adsorpčný materiál GEH¹⁰⁴. Ich adsorpčná účinnosť sa výrazne nelíši od účinnosti prírodných zeolitov typu klinoptilolit ($8,8$; $7,4 \text{ mg.g}^{-1}$) – z ložiska pri Nižnom Hraboveci (SK) a Castle Creek, Idaho (USA).

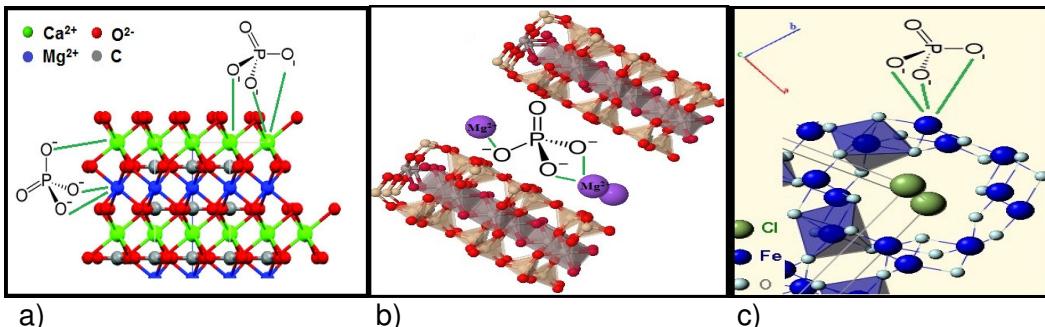


Obrázok 1: Adsorpčná účinnosť η (%) skúmaných adsorbentov pre odstraňovanie PO_4^{3-} , SO_4^{2-} a NO_3^-

Širokospektrálne možnosti využitia zeolitov (napr. v oblasti ochrany životného prostredia, stavebníctva, poľnohospodárstva, čistenia a úpravy vód, farmakológie a inde) vyplývajú z ich špecifických fyzikálno-chemických vlastností, ako je napr. iónovýmenná a sorpčná kapacita, selektivita, pomerne veľký adsorpčný povrch. Ekonomická dostupnosť je nezanedbateľný faktor pre ich využívanie. Trojrozmerná sieť tetraédrov SiO_4^{4-} a AlO_4^{5-} , vytvárajúca permanentne záporný náboj v ich štruktúre, umožňuje prostredníctvom ich vymeniteľných katiónov (najmä Ca^{2+}) adsorbovať na ich povrch PO_4^{3-} .

anióny formou $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ precipitátov^{13,14}. Tvorba ďalších precipitátov s katiónom horčíka – $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, tiež nie je vylúčená.

Fosforečnanový anión sa pravdepodobne viaže pomocou svojich troch kyslíkových atómov k železitým katiónom GEH¹⁰⁴⁽¹⁵⁾. Úroveň hydratácie jeho hlavnej zložky – $\beta\text{-FeOOH}$ (akagenitu), je rozhodujúcim faktorom určujúcim rozsah adsorpcie aniónu PO_4^{3-} (obrázok 2).



Obrázok 2: Princípové schémy väzieb fosforečnanu na skúmané adsorbenty (a – na Slovakin, b – na montmorillonit, c – na GEH¹⁰⁴ produkt)

Z výsledkov experimentálneho stanovenia desorpcie z fosfatizovaného tuzemského zeolitu a komerčného adsorbentu GEH¹⁰⁴ vyplýva vyššia desorpcia aniónu PO_4^{3-} z povrchu zeolitu ako z povrchu oxohydroxidu železa. Tento fakt poukazuje na pevnnejšiu väzbu medzi GEH¹⁰⁴ a PO_4^{3-} (medzi Fe^{3+} a PO_4^{3-}) a na ľahko eluovateľný precipitát $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ z povrchu zeolitu.

Adsorpčná účinnosť pri odstraňovaní síranov z modelových roztokov pri komerčných adsorbentoch GEH¹⁰⁴ a GEH¹⁰² dosiahla hodnoty 40,7 % a 38,6 % a adsorpčnú kapacitu 11,2 a 12,00 mg.g⁻¹. Strednú a slabú účinnosť k tomuto polutantu preukázal lignit, beringit, montmorillonit, všetky tri druhy klinoptilolitu (zo Slovenska, Juhoafrickej republiky a z Číny) a kombinovaný chitosan-zeolitový produkt.

Beringit v práškovej forme sa považuje za najvhodnejší adsorbent spomedzi nami skúšaných druhov adsorbentov pre odstraňovanie NO_3^- (s adsorpčnou kapacitou 10,1 mg.g⁻¹). GEH¹⁰² vykazuje druhú najvyššiu účinnosť adsorpcie NO_3^- . Zeolit, ktorého povrch bol modifikovaný polysacharidom – chitosanom, bol účinnejším adsorbentom ako samotný klinoptilolit z Nižného Hrabovca. Chitín a chitosan sú biopolymérne látky, získané zo schránok morských kôrovcov. Sú bohaté na rôzne funkčné skupiny (amino-, amido- a hydroxylové), ktoré môžu byť potenciálne zodpovedné za odstránenie dusičnanov z vôd.

Na analýzu časovej závislosti adsorpcie PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- pomocou jednotlivých adsorpčných materiálov boli použité dva zjednodušené kinetické modely, a to model pseudo prvého poriadku podľa Lagergrena (1898) (3) a pseudo druhého poriadku podľa McKeyho a Hoa (1999) (4)^{16,17}. Výsledky analýz uvádzajú tabuľka 1 (na konci článku – poznámka redakce). Hodnoty kinetických veličín v rámci jednotlivých skúšok boli získané nelineárnu regresnou analýzou experimentálnych údajov v programe Qtiplot.

Rovnica pseudo prvého poriadku

$$\ln \left(\frac{a_{rov} - a_t}{a_t} \right) = -k_1 t \quad (3)$$

Rovnica pseudo druhého poriadku

$$\frac{t}{a_t} = \frac{t}{a_{rov}} + \frac{1}{k_2 a_{rov}^2} \quad (4)$$

Kinetika adsorpcie na študovaných adsorbentoch prebieha kontinuálne, pričom v prípade GEH¹⁰² a GEH¹⁰⁴, ale aj čiastočne montmorillonitu (PO_4^{3-} , NO_3^-) sa rovnováha dostavila pomerne rýchlo (už po cca 30 minútach). Adsorpčná rovnováha na klinoptilolite z Nižného Hrabovec sa však dostavila až po cca 4 hodinách intenzívneho miešania. Rozdiely medzi aplikovanými modelmi pseudo prvého a druhého poriadku však neboli významné, pretože obidva typy kinetických modelov pomerne dobre fitovali s experimentálnymi údajmi.

Záver

Štúdium adsorpčných vlastností a kinetických mechanizmov na vybraných prírodných a syntetických materiáloch malo za cieľ zistiť a porovnať ich adsorpčnú účinnosť pri odstraňovaní PO_4^{3-} , SO_4^{2-} a NO_3^- z ich modelových roztokov. Komerčne dostupné adsorbenty – GEH¹⁰², GEH¹⁰⁴, Slovakin – preukázali najvyššiu adsorpčnú účinnosť pri všetkých troch aniónových polutantoch, avšak ich finančná nákladnosť môže potenciálne limitovať ich širšie hospodárske využitie. Prírodný zeolit typu klinoptilolit porovnatelne odstraňoval PO_4^{3-} .

Zoznam použitých symbolov

- a_{rov} (mg.g⁻¹) – rovnovážna adsorpčná kapacita; množstvo sledovaného polutantu adsorbovaného na jednotke hmotnosti adsorbenta v rovnovážnom stave
 a_t (mg.g⁻¹) – okamžitá adsorpčná kapacita; množstvo sledovaného polutantu na jednotke hmotnosti adsorbenta v čase t
 k_1 (min⁻¹) – rýchlosťná konštanta (rovnice pseudo prvého poriadku)
 k_2 (g.mg⁻¹.min⁻¹) – rýchlosťná konštanta (rovnice pseudo druhého poriadku)
 R^2 – koeficient determinácie
 C_o (mg.l⁻¹) – východisková koncentrácia polutantu pred adsorciou
 C_{rov} (mg.l⁻¹) – rovnovážna koncentrácia polutantu po adsorcií
 $V(l)$ – objem vodného roztoru polutantu
 m (g) – hmotnosť adsorbenta
 η (%) – adsorpčná účinnosť

Literatúra

1. http://enviroportal.sk/indikatory/detail.php?id_indikator=1746, stiahnuté 20. 09. 2011.
2. Tölgessy, J. (Eds): *Chémia, biológia a toxikológia vody a ovzdušia*. Veda, Bratislava 1989.
3. Chmielewska, E.: *Vodní hospodářství* 5, 182 (2009).
4. Sabová, L., Chmielewska, E., Gáplovská, K., *Chemické listy* 104, 243 (2010).
5. Inglezakis, V. (Eds): *Natural Zeolite, Adsorption and Ion Exchange* (Chapter 4). Nova Science Publ., New York 2008.
6. Rinuado, M.: *Prog. Polym. Sci* 31, 603 (2006).
7. Vass, D.: *Acta Montanistica Slovaca* 3, 59 (1998).
8. Babel, S., Kurniawan, T.A.: *Journal of Hazardous Materials* B97, 219 (2003).
9. Galamboš, M., Rosskopfová, O., Kufčáková, J., Rajec, P.: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 288, 765 (2011).
10. Tian, S., Jiang, P., Ning, P., Su, Y.: *Chemical Engineering Journal* 151, 141 (2009).
11. Wang, Sh., Wu, H.: *Journal of Hazardous Materials* B136, 482 (2006).
12. Kozáč, J.: *Výskumná správa GS AT NS*. Košice 1989.
13. Wang, Sh., Peng, Y.: *Chemical Engineering Journal* 156, 11 (2010).
14. Sakadevan, K., Bavor, H.J.: *Water Resources* 32, 393 (1998).

Renata HODOSSYOVÁ, Eva CHMIELEWSKÁ, Katarína GÁPLOVSKÁ: Štúdium kinetiky a porovnanie adsorpčnej účinnosti vybraných prírodných a syntetických materiálov pre aniónové polutanty PO_4^{3-} , SO_4^{2-} a NO_3^-

15. Kim, J., Li, W., Grey, Ph., Grey., C.: Energy Environ. Sci. 4, 4298 (2011).
16. Lagergren, S.: Kungliga Svenska Vetenskapsakademines Handlingar 24, 1 (1898).
17. McKay, G., Ho, Y.S.: Journal of Process Biochemistry 34, 451 (1999).

Study of adsorption kinetics of PO_4^{3-} , SO_4^{2-} and NO_3^- onto selected natural and synthetic materials

Renata HODOSSYOVÁ^a, Eva CHMIELEWSKÁ^a and Katarína GÁPLOVSKÁ^b

^a*Department of Ecosozology and Physiotactics, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4*

e-mail: hodossyova@fns.uniba.sk,

Summary

The aim of this work was to study the sorption mechanisms and kinetic processes taking place on the solid surface of mostly natural adsorbents. Summing the results, the kinetic properties of selected natural and synthetic adsorbents depending on their physico-chemical interactions with the anionic phosphate, sulphate and nitrate pollutants, were determined.

Keywords: Adsorption, kinetics, phosphate, sulphate, nitrate, pollutants

Renata HODOSSYOVÁ, Eva CHMIELEWSKÁ, Katarína GÁPLOVSKÁ: Štúdium kinetiky a porovnanie adsorpčnej účinnosti vybraných prírodných a syntetických materiálov pre aniónové polutanty PO_4^{3-} , SO_4^{2-} a NO_3^-

Tabuľka 1: Tabelárne vyhodnotenie kinetických závislostí pre adsorpciu PO_4^{3-} , SO_4^{2-} a NO_3^- na vybraných prírodných a syntetických adsorbentoch

Aniónový polutant	PO_4^{3-}				SO_4^{2-}				NO_3^-								
Adsorbent	Pseudo prvý poriadok			Pseudo druhý poriadok		Pseudo prvý poriadok			Pseudo druhý poriadok		Pseudo prvý poriadok			Pseudo druhý poriadok			
	k_1	$a_{rov\ exp}$	R^2	k_2	R^2	k_1	$a_{rov\ exp}$	R^2	k_2	R^2	k_1	$a_{rov\ exp}$	R^2	k_2	R^2		
klinoptilolit SK	1,254	8,8	0,9147	0,138	0,9525	1,265	1,2	0,9912	0,941	0,9839	0,654	2,3	0,9622	0,184	0,9707		
klinoptilolit CN	2,971	5,6	0,9656	8,998	0,9766	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
klinoptilolit USA	2,183	7,4	0,9130	4,078	0,9462	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
klinoptilolit JAR	-	-	-	-	-	2,448	1,2	0,9729	2,881	0,9896	0,452	1,4	0,9834	0,124	0,9810		
klinoptilolit Kuba	-	-	-	-	-	2,458	1,1	0,9737	2,899	0,9846	0,552	1,7	0,9765	0,184	0,9830		
mordenit NZ	51,778	7,9	1,000	$6,3 \cdot 10^8$	1,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
chitosan-zeolitový produkt	1,271	5,4	0,9240	0,190	0,9028	1,963	1,3	0,9803	1,822	0,9928	1,844	3,9	0,8893	0,618	0,9280		
montmorillonit	7,630	13,6	0,9966	1,970	0,9962	1,252	1,6	0,9376	0,650	0,9236	3,530	2,8	0,9858	2,511	0,9952		
beringit	-	-	-	-	-	3,403	1,5	0,9904	4,222	0,9977	8,678	10,1	0,9994	8,061	0,9996		
lignit	-	-	-	-	-	3,208	3,4	0,9992	1,898	0,9984	0,435	0,5	0,9826	0,297	0,9781		
alginit	2,045	5,2	0,9866	5,739	0,9979	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Calsit	2,937	3,3	0,9968	1,688	0,9876	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
GEH¹⁰²	2,937	8,3	0,9929	0,675	0,9982	3,748	11,2	0,9998	0,875	0,9984	3,223	9,3	0,9992	0,753	0,9983		
GEH¹⁰⁴	3,455	13,2	0,9903	5,539	0,9976	4,597	12	0,9999	1,219	0,9982	1,294	1,4	0,9988	0,872	0,9971		
Slovakit	1,941	11,2	0,9956	0,225	0,9955	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Powersorb U	3,043	4,4	0,9512	1,172	0,9717	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
troska	0,179	1	0,8894	0,032	0,8838	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		

Environmentálne adsorbenty a iónomeniče. Prehľad vývoja a analytická charakterizácia pomocou S(BET), SAXS a TGA

Eva CHMIELEWSKÁ

Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Mlynská dolina B2,

842 15 Bratislava, Slovenská republika

e-mail: chmielewska@fns.uniba.sk

Súhrn

Pozornosť v prvej časti príspevku venuje autorka historickému prehľadu vývoja a využívania rôznych zväčša prírodných materiálov vhodných na úpravu vody. Uvádzia, že po II. sv. vojne došlo k značnej expanzii výroby predovšetkým syntetických uhlíkovodíkových ionexov na báze ropy. V súčasnosti prevláda fabrikácia hybridných organicko-anorganických adsorbentov, materiálov vo forme mikrometrových vláken alebo nanočastíc. Analýza povrchov S(BET), metóda málouhlového rozptylu SAXS a termogravimetria detailnejšie popisujú fyzikálno-chemické vlastnosti vzoriek adsorbentov, najmä na báze prírodného zeolitu.

Kľúčové slová: Biopolyméry, zeolit – klinoptilolit, kombinované organicko-anorganické adsorbenty, alginát, ODA tenzid, termogravimetria, S(BET), metóda málouhlového rozptylu.

Historický prehľad a vývojové trendy

I keď predhistorický človek údajne využíval prírodný anorganický materiál na úpravu vody, nemal žiadne vedomosti o iónovej výmene. Sú totiž zachované snahy o úpravu vody z obdobia pred asi 5000 rokmi (staroveký Egypt) a neskôr zo starovekého Ríma asi pred 2000 rokmi. Zo starých analóv sa najčastejšie spomína spis, ako Aristoteles upravoval brackú a morskú vodu cez isté druhy pieskov a pravdepodobne zeolitové tufové horniny, aby znížil jej mineralizáciu. Princíp iónovej výmeny bol opísaný ako vedecký fenomén až v roku 1850, a to anglickými bádateľmi Thompsonom a Wayom, ktorí ho objavili na základe rozboru alkalických pôd. Detailnejšia identifikácia pôd sa podarila hlavne Lambergovi a neskôr Wiegnerovi, ktorí v nich zistili prítomnosť ílov, glaukonitu, zeolitu a humínových kyselín¹⁻⁶.

V roku 1903 sa dva nemeckí chemici Harms a Rupler pokúsili ako prví vyrábať iónomeniče priemyselne, a to pre úpravu vody. V roku 1917 údajne Follin a Bell ako prví použili zeolit na odstraňovanie amoniaku z moču. Významné zásluhy v rozvoji iónovej výmeny a úprave vody zmäkčovaním, odmanganovaním a odželezovaním má predovšetkým nemecký chemik Richard Gans, ktorého patent na úpravu vody odkúpil v roku 1915 aj prominentný japonský podnikateľ M. Masunary, aby začal s priemyselnou aplikáciou ionexov na úpravu vody. Richard Gans získaval údajne i zlato z morskej vody pomocou upraveného prírodného zeolitu. Z uvedených historických analóv by bolo vhodné spomenúť ešte anglických chemikov Adamsa a Holmesa, ktorí v roku 1935 objavili vlastnosti iónomeničov na materiáli z rozbitej fonografickej platni. Na základe tejto látky sa potom pokúsili pripraviť organickú ionexovú živicu (smolu). Muselo však ubehnúť až 85 rokov, kým sa metóda iónovej výmeny presadila na zmäkčovanie vody aj v priemyselnom meradle.⁷⁻¹¹

V 30. rokoch 20. stor. Barrerova škola v Anglicku a Union Carbide Corporation (UCC) v USA objavili prírodný druh zeolitu chabazit, podľa ktorého UCC plánovala syntetizovať analogický komerčný produkt na separáciu kyslíka a dusíka zo vzduchu. Pripravila však účinnejší produkt a nazvala ho Linde A. Koncom 40. a začiatkom 50. rokov Barrerova skupina laboratórne syntetizovala tiež mordenit a zeolity A, X a Y. V súčasnosti je známych už 82 druhov prírodných zeolitov, z ktorých napr. yugawaralit bol objavený pod ľadovcami Antarktídy a do cca 200 synteticky pripravených.¹²⁻¹⁶

Po II. svetovej vojne došlo k prudkej expanzii výroby najmä syntetických polymérnych ionexov na báze ropných uhlíkovodíkov, ktorých úžitkové vlastnosti, ako veľký adsorpčný povrch s hodnotou nad

1000 m²/g, hydrofilnosť, reprodukovateľnosť, mechanická a kyselinová odolnosť a postupne výroba nových generácií iónexov so zosilneným sieťovaním (ako kopolymér sa používa spravidla divinylbenzén), prevýšili vlastnosti prírodných adsorbentov, resp. iónexov. Syntetické iónexy našli doposiaľ uplatnenie vo viac ako 200 praktických aplikáciach. Tento trend výroby súvisel s rozvojom syntéznej chémie a chémie plastov, pričom polykondenzáciu nahrádzala postupne kopolymerizácia (polykondenzáciu sa ešte aj dnes vyrábajú polyamidy a polyestery).^{8,13,16}

Komerčne známe iónexy sú napr. Lewatit, Wofatit, Dowex, Ostion, Duolit, Zeocarb, Amberlit, Ambersorb a ako najznámejších svetových producentov možno spomenúť Dow Chemicals, Mitsubishi, Merck, Rohm & Haas, Infilco, Philips, Bayer. Vzhľadom k vysokým výrobným nákladom a s tým súvisiacou cene, environmentálne nepriaznivej petrochemickej výrobe, nižšej odolnosti voči teplote a rozpínavosti vo vode, nezaostával však ani výskum a sprievodné využívanie anorganických minerálnych iónexov, resp. adsorbentov predovšetkým pre špecifické prípady, kde sa vyžadovala vyššia radiačná a tepelná odolnosť a cenová dostupnosť. Principiálne sú známe nasledovné skupiny anorganických iónexov: aluminosilikátové zeolity, smekty, aluminofosfáty kovov, hydratované oxidy viacmocných kovov, fosfáty zirkónia, cínu, vanádu a antimónu, kondenzované fosfáty, polyvalentné soli kyselín, titanáty, hexakyanoželeznatany, apatity, sulfidy a sulfáty alkalických zemín, polyvanadičnany, β-alumína, hydrotalcity a iné.^{7,8,11,12,16}

Začiatok 21. stor. možno na základe rozsahu publikovanej literatúry charakterizovať už ako obdobie prechodu od syntéz anorganických k hybridným organicko-anorganickým iónexom so štruktúrne inkorporovanými organickými polymérmi. V súčasnosti sa vláknité iónexy považujú za jedny z najprogresívnejších materiálov pre procesy separácie plynných alebo kvapalných médií, pretože môžu byť vyrobené v rôznych podobách v závislosti od aplikácií napr. pre filtre rozomleté, vertikálne visiace alebo v horizontálnych vrstvách, zabudované do dopravníkových pásov, plávajúcich rohoží, sanačných sietí, oblekov alebo nanesené ako membrány, čo značne rozširuje možnosti ich využitia. Pozostávajú z jednotných vláken veľkosti od 5 – 50 µm, čím sa dosahujú podstatne priaznivejšie difúzne koeficienty a kinetické veličiny procesu (asi 100násobne výhodnejšie než pri granulovaných iónexoch s priemerom granúl od 0.25 do 1.0 mm). Okrem toho sú extrémne stabilné voči osmotickému šoku, čo sa využíva pri mnohonásobnom opakovaní zmáčkania a sušenia (čistenie dymových plynov) alebo sorpcii a regenerácií, počas ktorej si na rozdiel od konvenčných styrén-divinylbenzénových granulovaných iónexov zachovávajú stabilné zloženie funkčných skupín a vyššiu elasticitu.^{3,6,8,13}

Trendom súčasného vývoja nových adsorbentov sú adsorbenty šité na mieru s multifunkčným vektorom interakcií, ktoré zmes anorganických aj organických polutantov vo vodách odstraňujú pomocou špecificky upravených povrchov so solubilizačnými a dispergačnými účinkami. V laboratóriach PRIF UK v Bratislave sme pripravili niekoľko nových inovovaných adsorbentov na báze prírodného zeolitu – klinoptilolitu z ložiska Nižný Hrabovec, a to pyrolýzne karbonizovaný, oktadecyl amínom (ODA) tenzidom hydrofóbizovaný a peletizovaný s biopolymérnym alginátom, ktoré preukázali univerzálnie využitie na široké spektrum odskúšaných modelových polutantov. Vlastnosti týchto produktov sú charakterizované niektorými doleuvedenými analytickými metódami.^{11,14,16-18}

Komplementárne analytické metódy na charakterizáciu adsorbentov na báze zeolitu

S(BET) merania

Nižnohrabovecký tuf je na základe S(BET) a XRD meraní definovaný ako mezopórovitý material zväčša agregovaný koloidne dispergovanými nanočasticami prímesí až do cca 20 %, ktoré sa aj podľa HR TEM analýz potvrdili v kryštalickej podobe.¹⁹⁻²² Okrem vhodnej mezopórovitosti je jeho povrch hydrofilný a bohatý na rôzne aktívne centrá (OH^- , H_3O^+ , AlO_4^{5-} , vymeniteľné katióny), ktoré s fázovým rozhraním potenciálne vstupujú do van der Waalsových, vodíkových, dipol – dipol, koordinačných, inkluzívnych, elektrostatických a iných interakcií. S(BET) prírodného klinoptilolitu bol jeden z najvyšších spomedzi všetkých skúmaných prírodných materiálov (tabuľka1).

Vzorka	S_{BET} (m^2/g)	S_t (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)	BJH (\AA)
Klinoptilolitový tuf (fr. 0,2-1,0 mm, Nižný Hrabovec, SR)	31,7	21,4	0,0045	145
Klinoptilolitový tuf (Death-Valley, USA)	14,5	14,3	0	92
Syntetický klinoptilolit (University of Wolverhampton, Veľká Británia)	99,7	65,5	0,015	140
Karbonizovaný klinoptilolitový tuf, SR	23,7	17,6	0,0026	83,9
ODA-klinoptilolitový tuf, SR	10,8	-	-	-
Alginit (Pinciná, SR)	27	27	0	111
Šungit (St. Peterburg, Rusko)	18,3	17,8	<0,001	75
Prírodný mordenit (Blue Pacific Minerals, Nový Zéland)	125	34,3	0,042	200-900
Perlit (Východné Slovensko)	1,24	-	-	-
Expandovaný perlit (Vapex, Kerkotherm Košice)	2,11	-	-	700-1000
Silanizovaný klinoptilolitový tuf, SR	0,48	-	-	400-500
Fe(III)-alginát zeolitové pelety (1:2)	21,2	19,3	0,001	100-800
Syntetický zeolit Calsit 5A (VÚRUP-Slovnaft)	353	44,9	0,161	-
Klinoptilolitový tuf (fr. pod 20 μm , Nižný Hrabovec, SR)	59,2	40,1	0,0054	150

Tabuľka 1: Hodnoty merných povrchov $S(BET)$ stanovených pomocou adsorpcie dusíka a BET izotermy, extérneho povrchu S_t vrátane povrchu mezopórov vypočítaných pomocou t-priamky, objemu mikropórov a priemernej distribúcie pórov podľa Barett-Joyner-Halendovej metódy a Kelvinovej rovnice (merania sa uskutočnili v kooperácii s doc. Hudecom, CSc. a FChPT STU v Bratislave)¹⁹

Metóda málouhlového rozptylu (SAXS)

Charakterizácia vzoriek pomocou metódy málouhlového rozptylu (SAXS) pre niektoré pripravené zeolitové produkty vrátane prírodného v zrnitej a práškovej konzistencii sa vykonávala v spolupráci s Viedenskou univerzitou.¹⁸ Táto analytická metóda sa dostala do povedomia verejnosti v súvislosti s charakterizáciou mezopórovitých molekulových sít (MCM-41), ktorých hrúbka stien bola menšia než veľkosť pórov a tak pri malých 2Θ uhloch MCM nevykazovali žiadnu kryštalinitu. Najvyššie pozadie a teda prítomnosť amorfnej fázy sa indikoval vo vzorkách karbonizovaný a Fe-alginátový zeolit, čo súviselo pravdepodobne s najvyšším obsahom mimozeolitovej fázy. ODA-klinoptilolit potvrdil lamelárnu štruktúru naneseného templátu so vzdialenosťou jednotlivých reťazcov asi 3,6 nm. SAXS analýzy okrem toho zaznamenali zníženie pórovitosti o cca 13 % u hydrofóbizovaného a karbonizovaného zeolitu oproti pôvodnému, ale o cca 20 % zvýšenie (pravdepodobne mezopórovitostí) po peletizácii zeolitu s biomolekulárny alginátom. Kým pórovitosť práškového zeolitu v prírodnej forme dosiahla 28 %, pre zeolitovo-alginátový produkt sa podľa získaných SAXS veličín vypočítala 37 %, pre hydrofóbizovaný ODA-zeolit 22 % a karbonizovaný zeolit 21 %. $S(BET)$ merania taktiež potvrdili rozšírenie priemernej distribúcie pórov u alginátovo-zeolitových peliet (tabuľka1).

Termická analýza (TGA, DTA)

Nezanedbateľnú informáciu z pohľadu termickej stability poskytla termogravimetrická analýza (TGA)²⁰. Kým natívne vzorky klinoptilolitu indikovali na krivke diferenčnej termickej analýzy (DTA) jeden široký endotermický pík pri cca 130 °C typický pre dehydratáciu vzoriek, u ODA-klinoptilolitu bol okrem tohto DTA píku viditeľný široký exotermický pík od 370 °C do 560 °C. Tento DTA profil charakterizoval pravdepodobne pomalý rozklad ODA – tenzidu a jeho hmotnostný úbytok pri kontinuálnom zvyšovaní teploty. Kým čistý oktadecylamín na DTA krivke dosiahol prvý endotermický pík (minimum) okolo 60 °C, druhé minimum sa objavilo približne pri 500°C, čo by mohlo naznačovať totálny pyrolytický rozklad tenzidu. Keďže po nanesení tenzidu na zeolit bol tento DTA pík posunutý k nižšej teplote (okolo 440 °C) a súčasne bol menej výrazný, možno predpokladať, že po tepelnej deštrukcii sa vzniknuté molekuly intermediátov so zeolitom viazali silnejšie, než bola energia väzby pôvodného tenzidu na zeolit. Istá

analógia na DTA krivke sa prejavila aj u klinoptilolitu s imobilizovaným alginátom, kde prístupné Ca^{2+} – kationy zeolitu svojím sietovacím účinkom vytvorili s týmto biopolymérom tuhý gél. Čistý polysacharid postupne degradoval na fragmenty z blokových monomérov tak, že zanechal na DTA krivke niekoľko ostrých endotermických pík pri cca 130 °C, 300 °C, 610 °C a 630 °C, čo sa však po jeho nanesení na zeolit nepotvrdilo. Pravdepodobne pre silnejší charakter väzby v porovnaní s ODA klinoptilolitom sa druhý endotermický pík objavil pri 470 °C, teda neskôr ako pri ODA-hydrofobizovanom zeolite. Tento fenomén dobre korešpondoval aj s výsledkami IR spektroskopie. Absolútne rozdielny priebeh sa zaznamenal pri karbonizovanom klinoptilolite, u ktorého od 450 °C až postupne do 900 °C dochádzalo k deštrukcii a úniku rôznych produktov karbonizácie, pričom asi 1/5 z hmotnosti vzorky zostávala ako nespáliteľný popol. Na DTA krivke karbonizovaného klinoptilolitu bol charakteristický pík ešte výraznejšie posunutý k vyššej teplote (550 °C), čo mohlo súvisieť s tažšou prístupnosťou ku klastrom a rôznym uhlovodíkovým fragmentom pyrolízy rozptýlených v hlbších profiloch povrchu a v bohatom intersticiálnom systéme pórov a dutín. Uvedené výsledky boli v dobrej koincidencii i s výsledkami SIMS analýz. Uhlíková vrstva na zeolite tak potvrdila najvyššiu tepelnú rezistenciu a významné tepelno-izolačné vlastnosti pre zeolitový nosič.

Literatura

1. Fryxell G.E., Cao G. (2007): *Environmental Applications of Nanomaterials*. Imperial College Press. London, 507 p.
2. Vansant E.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C. (Eds.) (1995): Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface. *Studies in Surface Science and Catalysis* 93, 572 p.
3. Lehn J.M. (1995): Supramolecular Chemistry: *Concepts and Perspectives* WCH New York.
4. Galamboš, M., Rosskopfová, O., Kufčáková, J., Rajec, P. (2011) Utilization of Slovak Bentonites in deposition of high-level radioactive waste and spěny nuclear fuel, *J.Radioanal. Nucl. Chem.* 288 (3), pp. 765 – 777.
5. Galamboš M., Paučová V., Kufčáková J., Rosskopfová O., Rajec P., Adamcová R. (2010): Cesium sorption on Bentonites and Montmorillonite K10. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 284(1) pp. 55 – 64.
6. Lindoy L.F., Atkinson I.M. (2000): *Self Assembly in Supramolecular Systems*. Royal Society of Chemistry, Cambridge.
7. Park H.G., Kim T.W., Chae M.Y., Yoo I.K. (2007): Activated carbon-containing alginate adsorbent for the simultaneous removal of heavy metals and toxic organics. *Process Biochemistry* 42, 1371 – 1377.
8. Podkoscielny P., Dabrowski A. (2001): Adsorption contribution to the protection of the Human environment. *Annales Uni. M.C. Skłodowska – Chemia* pp. 3 – 29.
9. Min J.H., Hering J.G. (1998): Arsenate sorption by Fe(III)-doped alginate gels. *Water Research* 32, pp. 1544 – 1552.
10. Vijaya Y., Srinivasa R.P., Boddu V.M., Krishnaiah A. (2008): Modified chitosan and Calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel (II) through Adsorption. *Carbohydrate Polymers* 72, pp. 261 – 271.
11. Crini G. (2005): Recent development in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science* 30, pp. 38 – 70.
12. Rosabal B.C., Era J.B., Fuentes G.R. (2000): Characterization of Fe^{2+} containing natural clinoptilolite and its interaction with saccharides. *Mesoporous and Microporous Materials* 38, pp. 161 – 166.
13. Mojumdar, S.C., Varshney, K.G., Agrawal, A. (2006): Hybrid Fibrous Ion Exchange Materials: Past, Present and Future. *Res. J. Chem. Environ.* 10 (1), pp. 89 – 97.

14. Fiala, J., Kraus, I. (2009): Povrchy a rozhraní, ČVUT Praha, 299 s.
- Zukal, A. (2007): Moderní trendy syntézy nanoporéznich materiálu, *Chem. Listy* 101, s. 208 – 216.
15. Alexander, C., Andersson, H.S., Andersson, L.I., Ansell, R.J., Kirsch, N. et all. (2006): Molecular imprinting science and technology: a survey of the literature for the years up to and including 2003, *J. Molecular Recognit.* 19, pp. 106 – 180..
16. Marklík E. (2003): *Zeolity a iontová výměna*, Marklík – Vančura, Praha.
17. Šeršeň, F., Pavlíková, S., Jesenák, K., Szöcs, V., Čík, G. (2011): Effect of methylene blue and chlorophyllin embedded in natural zeolite on algae growth in medium polluted by chlorophenol, *Fresenius Environmental Bulletin* 20 (9), pp. 2271 – 2276.
18. Chmielewska, E., Sabová, L., Peterlik, H., Wu, A. (2011): Batch-wise adsorption, SAXS and microscopic studies of zeolite pelletized with biopolymeric alginate, *Brazilian J. Chem. Eng.* 28, 01, pp. 63 – 71.
19. Hudec, P. (2012): *Textúra tuhých látok*, Vydavateľstvo STU v Bratislave, 311 s. ISBN: 978-80-227-3698-5.
20. Chmielewska, E.; Sabová, L.; Jesenák, K. (2008): Study of Adsorption Phenomena ongoing onto clinoptilolite with the immobilized interfaces, *J. Thermal Analysis and Calorimetry* 92 (2), pp. 567 – 571, 2008.
21. Hodossyová, R., Gučková, V. (2010): Odstraňovanie fosforečnanov z vôd na konvenčne dostupných adsorbentoch, *Zbor. príspevkov z konferencie CAMBELOVE DNI 2010*, s. 69 – 71, Magurka, September 24 – 26, ISBN: 978-80-223-2921-7.
22. Tomečková, V., Reháková, M., Mojžišová, G., Magura, J., Wadsten, T., Zelenáková, K. (2012): Modified natural clinoptilolite with quercetin and quercetin dihydrate and the study of their anticancer activity, *Microporous and Mesoporous Materials* 147 (1), pp. 59 – 67.

Pod'akovanie

Výskum je vykonávaný za finančnej podpory MŠ SR v rámci projektu VEGA s ev. číslom 1/0185/12, za ktorú si autorka príspevku dovoľuje vyjadriť pod'akovanie.

Environmental adsorbents and ion-exchangers. A historical review and analytical characterization

Eva Chmielewska

Comenius University, Faculty of Natural Science, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovakia

Summary

The contribution deals with some historical review of adsorbent's development. Although, If the process of ion exchange may remain for the globe history as discovered in the year 1850, it has not been certainly applied as an industrial separation process until 1905, when the German inventor Richard Gans demonstrated it as an unique process for water softening. About 50 years passed, mainly after the second WW II, when an extensive development of the new organic ion exchangers, fabricated usually in oil refineries or petrochemical companies, enabled to expand rapidly all the ion exchange processes for plenty of industrial applications. Some analytical techniques [S(BET), SAXS, TGA] were used for detailed characterization of the mostly zeolite based adsorption samples.

Keywords: Biopolymers, zeolite – clinoptilolite, combined organo-inorganic adsorbents, alginate, ODA surfactants, thermogravimetry, S(BET), Small angle X-ray spectrometry.

Hodnocení inovativnosti environmentálních technologií – nový evropský nástroj na podporu ekoinovací?

Ing. Jiří Študent

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

Evropská komise přichází s novým nástrojem, který má zprostředkovat rychlé zavádění inovačních řešení do praxe. EK chce tento nový nástroj nejdříve otestovat v rámci tříletého pilotního projektu EU ETV (Environmental Technology Verification), přičemž předpokládá, že pokud se osvědčí, bude převzat do evropské legislativy.

Tento nástroj není úplně nový, protože obdobný nástroj už dlouhodobě využívá Kanada, USA, Japonsko, Filipíny, Korea, údajně i Severní Korea, a Vietnam. Navíc byl systém ETV zařazen Mezinárodní standardizační organizací ISO do procesu přípravy normy.

Na zmíněném evropském pilotním projektu participuje 12 evropských států (např. Německo, Švédsko, Polsko, Spojené království, Dánsko, Nizozemsko, Belgie a další). Účastníkem je také ČR.

Co je podstatou systému. Systém hodnotí pravdivost prohlášení výrobce o výkonových parametrech výrobků. Mezi těmito parametry je i vliv na životní prostředí. Současně se hodnotí inovativnost výrobku.

Výrobkem se zde mímí široká škála produktů, od jednotlivých výrobků až po ucelená technologická řešení. Od sofistikovaných inženýrských řešení až po dílčí servisní služby. Do této kategorie rovněž patří i měřící přístroje a přípravky. Co však mají tyto výrobky společného je to, že vždy **musí jít o inovativní řešení**, které je připraveno pro umístění na trhu. Současně svou environmentální výkonností a nebo uživatelským nasazením přinášejí výrazný přínos pro uživatele a pro životní prostředí.

V rámci pilotního projektu si EK vybrala několik tzv. technologických oblastí, na které se bude zaměřovat:

- čištění a monitoring vody,
- materiály, odpady a zdroje,
- technologie pro energetiku.

Každá z nich má své podskupiny, pro oblast „Materiály, suroviny a zdroje“ to jsou:

- Recyklace průmyslových „vedlejších“ produktů a odpadů na druhotné suroviny, recyklace stavebního odpadu na stavební materiály (např. přepracování cihel),
- Separační nebo třídicí technologie pro pevný odpad (např. zpracování plastů, směsného odpadu a kovů), zpětné získání materiálů,
- Recyklace baterií, akumulátorů a chemikálií (např. technologie přepracování kovů),
- Snížení znečištění pevného odpadu rtutí (např. separace, znovuzískání rtuti z odpadů a technologie bezpečného ukládání),
- Produkty vyrobené z biomasy (zdravotní produkty, produkty z vlákna, bioplasty, biopaliva, enzymy).

V ČR je v současnosti na tento systém akreditována jediná organizace a tou je České ekologické manažerské centrum, konkrétně její certifikační orgán CEMC ETV CZ. CEMC se tak stal průkopníkem v oblasti, která je v ČR zatím neznámá, ale pro průmysl velmi významná. CEMC tak organicky navazuje na své aktivity v oblasti propagace výsledků výzkumu směrem k praxi (organizace symposia Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství ODPADOVÉ FÓRUM a konference Výsledky výzkumu, vývoje a inovací pro obnovitelné zdroje energie OZE, vydávání recenzovaného časopisu WASTE FORUM) a vydávání odborných periodik ODPADOVÉ FÓRUM a Alternativní energie, kde informace o nových technologiích rovněž dostávají prostor a jejich redaktoři disponují značným přehledem o svém oboru.

Systém je zajímavý pro vývozce do výše uvedených destinací. Měl by být i přínosem pro státní správu při řízení podpůrných programů. Jsem přesvědčen, že Česká republika nezbytně potřebuje zahrnout tento produkt do uceleného systému podpor ekoinovací.

Literatura

1. General Verification Protocol (Všeobecný ověřovací protokol), dostupné na <http://ec.europa.eu/environment/etv/index.htm>
2. ČSN EN ISO/IEC 17020 – Posuzování shody – Všeobecná kritéria pro činnost různých typů orgánů provádějících inspekci.