

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
Energetický ústav

**Ing. René Karásek**

**TRANSFER TĚŽKÝCH KOVŮ PŘI SPALOVÁNÍ ODPADŮ**

zkrácená verze Ph.D. Thesis

Obor: Konstrukční a procesní inženýrství

Školitel: doc. Ing. Zdeněk Skála, CSc.

Oponenti:

Datum obhajoby:

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

těžké kovy; emise; redistribuce; spalování odpadů; směsný komunální odpad; produkty spalování

## **KEYWORDS**

heavy metals; emissions; redistribution; waste incineration; municipal solid waste; incineration products

## **MÍSTO ULOŽENÍ PRÁCE**

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Energetický ústav, Odbor energetického inženýrství

© René Karásek, 2010  
ISBN 978-80-214-  
ISNN 1213-4198

## OBSAH

1 ÚVOD.....	5
2 ODPADY A JEJICH SPALOVÁNÍ A ČIŠTĚNÍ SPALIN.....	5
2.1 Pojem odpad.....	5
2.2 Složení odpadu.....	6
2.3 SPALOVÁNÍ ODPADŮ .....	6
2.3.1 Spalovna odpadu.....	6
2.3.2 Proces spalování odpadů.....	6
2.4 Používané systémy čištění spalin.....	7
2.5 Spalovny SKO v ČR.....	7
2.6 Legislativní předpisy týkající se emisí těžkých kovů .....	8
3 TĚŽKÉ KOVY V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ .....	9
3.1 DEFINICE A PŮVOD.....	9
3.2 Toxické účinky TK na přírodu a člověka.....	10
3.3 VÝBĚR SLEDOVANÝCH PRVKŮ.....	10
4 URČOVÁNÍ TĚŽKÝCH KOVŮ V ODPADU .....	11
4.1 Možnosti stanovení TK v odpadu .....	11
4.2 Podobnosti v chování TK během spalování.....	11
4.3 Faktory ovlivňující redistribuci těžkých kovů .....	12
5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	12
5.1 Popis zařízení, procesu spalování a čištění spalin.....	13
5.2 Experimentální měření produktů spalování .....	15
5.2.1 Časový harmonogram odběru vzorků.....	15
5.2.2 Odběr vzorků a měřicí místa.....	16
5.2.3 Úpravy vzorku po odběru.....	16
5.2.4 Výsledky měření a jejich vyhodnocení .....	16
5.3 Srovnání výsledků měření s dlouhodobými údaji spalovny .....	20
5.3.1 Princip srovnání.....	20
5.3.2 Výsledky srovnání měření v roce 2009 s dlouhodobými údaji.....	21
6 SHRnutí A DISKUZE VÝSLEDKŮ .....	22
7 DOPORUČENÍ PRO DALŠÍ POSTUP VÝZKUMU .....	23
8 ZÁVĚR.....	24
9 POUŽITÁ LITERATURA.....	25
10 CURRICULUM VITAE.....	28
11 VLASTNÍ PUBLIKAČNÍ ČINNOST .....	29
12 ABSTRACT .....	30



# 1 ÚVOD

Termické zneškodňování odpadů má mnoho výhod, především významné snížení objemu odpadů, sterilita zbytků po spalování, rychlost procesu zneškodnění oproti jiným metodám a v neposlední řadě možnost jeho tepelného využití. Využitím 1 tuny SKO se nemusí spálit 1 tuna hnědého uhlí [15]. K nevýhodám patří možné emise škodlivin v plynných produktech a z toho plynoucí zvyšující se investiční náklady na realizaci těchto termických zařízení vybavených účinným systémem čištění spalin [13].

Komunální odpad je heterogenní materiál, který se skládá z organických látek, minerálů, kovů a vody. Při oxidačním spalování se tento materiál po spálení rozdělí do jednotlivých produktů spalování. To platí rovněž pro kovy v něm obsažené. Množství těžkých kovů v produktech spalování je závislé na složení odpadu.

Pro projektování a provoz spaloven je nutné znát složení odpadu pro návrh postupu čištění spalin, odstraňování strusky aj. Přímé určování analýzy odpadu je nevhodným a drahým nástrojem k měření látkového složení odpadu. Jako podstatně efektivnější a cenově výhodnější se ukázaly nepřímé analytické metody, tj. určení složení odpadu z produktů jeho spalování. Produkty spalování odpadu jsou v podstatě homogenní a analyticky lépe dostupné než netříděný odpad [26].

Předmětem této práce je právě určení koncentrace TK v odpadu vstupujícím do spalovacího procesu z produktů spalování a také výzkum chování těžkých kovů a jejich sloučenin v průběhu spalovacího procesu. Z dostupných studií, které byly vypracovány na základě dlouhodobého výzkumu je zřejmé, že každý kov, resp. skupina kovů, vykazuje vlastnost koncentrovat se ve frakcích spalovacího procesu odlišným způsobem. Ke zjišťování transferu těžkých kovů bylo využito několikadenního experimentálního měření, které se uskutečnilo ve spalovně komunálních odpadů SAKO, a.s.

## 2 ODPADY A JEJICH SPALOVÁNÍ A ČIŠTĚNÍ SPALIN

### 2.1 POJEM ODPAD

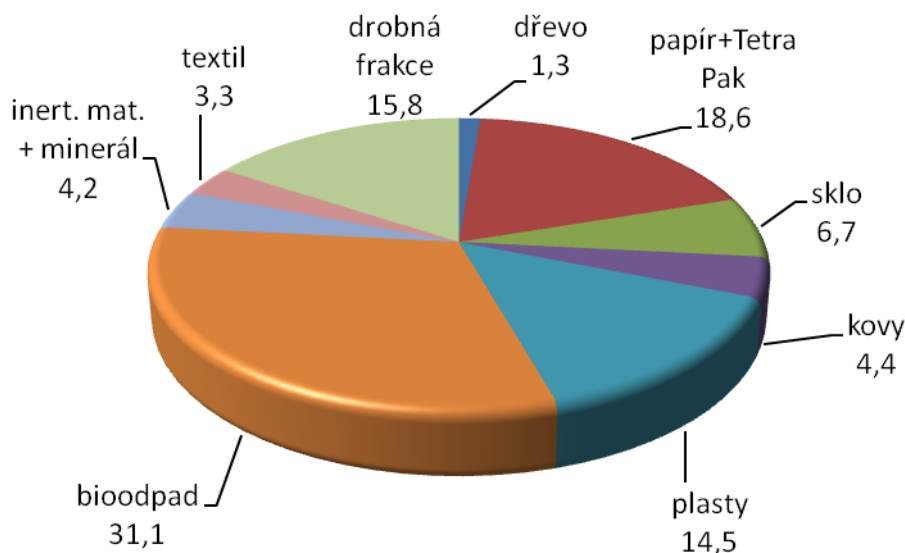
*Odpad* je každá movitá věc, které se osoba zbavuje nebo má úmysl nebo povinnost se jí zbavit a přísluší do některé ze skupin odpadů uvedených v příloze č. 1 zákona 185/2001 Sb. [35]. Tato práce se zabývá spalováním směsného komunálního odpadu. Pro účely zákona [35] se rozumí:

*komunálním odpadem* – veškerý odpad vznikající na území obce při činnosti fyzických osob a který je uveden jako komunální odpad v Katalogu odpadů, s výjimkou odpadů vznikajících u právnických osob nebo fyzických osob oprávněných k podnikání,

*odpadem podobným komunálnímu odpadu* – veškerý odpad vznikající na území obce při činnosti právnických osob nebo fyzických osob oprávněných k podnikání a který je uveden jako komunální odpad v Katalogu odpadů [35].

## 2.2 SLOŽENÍ ODPADU

Složení odpadu není jednotné a mění se ve velmi širokém intervalu. Faktorů, které ovlivňují jeho složení, je celá řada, tudíž i obsah těžkých kovů (dále jen TK) v něm značně kolísá. Činitelé ovlivňující složení odpadu jsou roční doba sběru odpadu, typ zástavby, životní styl a věkové složení obyvatelstva, způsob vytápění aj. Morfologické složení směsného komunálního odpadu je uvedeno na obr. č. 1 [14].



Obr. č. 1 Morfologické složení odpadu [%<sub>hm.</sub>]

## 2.3 SPALOVÁNÍ ODPADŮ

### 2.3.1 Spalovna odpadu

Spalovna odpadu je podle [19] technická jednotka se zařízením určeným ke spalování odpadu s využitím nebo bez využití vzniklého tepla, přímým oxidačním spalováním, jakožto i se zařízením určeným pro jiné způsoby tepelného zpracování, zejména pyrolýzu, zplyňování nebo plazmové procesy, pokud jsou vzniklé látky následně spáleny.

### 2.3.2 Proces spalování odpadů

Směsný komunální odpad (dále jen SKO) je možno termicky zneškodnit technologií, která je nejvhodnější z hlediska složení a vlastností odpadu. Mimo níže uvedené nejpoužívanější metody spalování SKO je možno volit systémy pyrolýzní, zplyňovací aj. Správné navržení spalovacího zařízení má za následek minimální tvorbu emisí. Evropská zařízení na energetické využívání komunálního odpadu jsou veskrze vybavena osvědčenými roštovými ohništi s vysokým stupněm procesní inovace (asi 90 % spaloven [10]).

Nejčastější roštová ohniště spalovenských kotlů mají systémy kontinuálního přívodu odpadu – válcové a řetězové rošty nebo přerušovaného přívodu odpadu – posuvné rošty [10].

## 2.4 POUŽÍVANÉ SYSTÉMY ČIŠTĚNÍ SPALIN

Komplexní technologické řešení čištění spalin je sestaveno z jednotlivých procesních jednotek. Jedná se o kombinovaný vícestupňový systém, jehož modifikace závisí na složení odpadu, teplotě spalin, aj. Tab. č. 1 znázorňuje základní procesy, kterých lze využít pro čištění spalin vznikajících při spalování odpadů.

**Tab. č. 1 Přehled základních procesů pro účely omezení emisí z energetického využití SKO [8]**

Škodlivá látka	Odloučení procesem
Tuhý úlet (popílek)	filtrace
Všechny běžné těžké kovy v pevném stavu (např. Pb, Zn)	filtrace
Problematické těžké kovy částečně v pevném a částečně v plynném stavu (např. Cd)	filtrace, absorpce, adsorpce
Těžké kovy částečně v plynném stavu (např. Hg)	absorpce, adsorpce
HCl + HF	absorpce (fyzikální)
SO <sub>2</sub>	absorpce (chemická)
NO <sub>x</sub>	primární opatření – ohniště
	nekatalytická redukce – SNCR
	katalytická redukce – SCR
PCDD / PCDF	primární opatření – ohniště
	adsorpce
	katalyticko-oxidační destrukce
NH <sub>3</sub>	absorpce, adsorpce
C	primární opatření – ohniště
CO	primární opatření – ohniště

Vzhledem k vázanosti TK a jejich sloučenin na emise především malých částic (pod 3 $\mu$ m) s velkým specifickým povrchem, přispívá jakékoliv snížení emisí malých tuhých částic ze spalovacích procesů, metalurgie, apod. také ke snížení TK. Vhodné jsou kombinace suchých a mokrých metod čištění spalin [28].

## 2.5 SPALOVNY SKO V ČR

V ČR jsou v současné době 3 spalovny komunálních odpadů:

- Nejstarší spalovna v Brně dříve používala technologii spalování SKO na válcových roštech. Nyní prochází rozsáhlou rekonstrukcí<sup>1</sup>, stávající 3 kotle nahradí 2 zcela nové kotle s kapacitou 224 000 t / rok [20].

<sup>1</sup> stav k 7/2010

- Od roku 1998 je v provozu spalovna v Praze. V říjnu 2007 byl zahájen provoz dioxinových filtrů. V současnosti se plánuje aplikace SCR k dalšímu snižování emisí oxidů dusíku<sup>2</sup>[21].
- Nejpozději postavenou spalovnou je spalovna v Liberci. V roce 2001 zde bylo realizováno dávkování aktivního práškového uhlí. Došlo zde ke snížení emisí PCDD/F ze spalovny, avšak snížení bylo nedostatečné, proto byl v roce 2003 místo nástřiku aktivního uhlí instalován katalytický filtr [21].

Tab. č. 2 Přehled spaloven v ČR [5], [20], [21], [22], [24], [30]

spalovna	Brno	Praha	Liberec
v provozu od roku	1989	1998	1999
druh topeniště	válcové → posuvné rošty	válcové rošty	posuvný rošt
počet kotlů	3 → 2	4	1
množství spal. odpadu / kotel [t.h <sup>-1</sup> ]	15	15	12
projektovaná kapacita [t.r <sup>-1</sup> ]	224 000	310 000	96 000
I. stupeň čištění	EO	EO	EO <sup>3</sup>
II. stupeň čištění	polosuchá vápenná metoda	metoda polosuchého praní s technologíí bez vzniku odpadních vod	pračka spalin
III. stupeň čištění	SNCR	SNCR	SNCR

## 2.6 LEGISLATIVNÍ PŘEDPISY TÝKAJÍCÍ SE EMISÍ TĚŽKÝCH KOVŮ

Při spalování odpadů vzniká množství nežádoucích látek, které více či méně zatěžují ŽP. Proto je nutné tyto polutanty omezit na přípustnou hodnotu. Také samotný proces spalování odpadů musí vykazovat jisté parametry umožňující zneškodnění patogenních a nebezpečných vlastností spalovaných odpadů. Legislativní prostředky nastavují kritéria pro spalování odpadů a nutí provozovatele spaloven je dodržovat. Jedná se zejména o tyto dokumenty:

- ✓ Úmluva o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států,
  - ✓ Směrnice 2000/76/EC Evropského parlamentu a rady o spalování odpadů,
  - ✓ Zákon 86/2002 Sb. o ochraně ovzduší,
- Podmínky spalování odpadů a emisní limity doplňuje nařízení vlády č.354/2002<sup>4</sup> Sb., kterým se stanoví emisní limity a další podmínky pro

<sup>2</sup> stav k 1/2010

<sup>3</sup> EO, katalytický filtr, quench + absorpce anorganických kyselin

<sup>4</sup> Nařízení vlády č. 354/2002 Sb. se mění dle n. v. 206/2006 Sb. Emisní limity zůstávají beze změn.



spalování odpadu [19]. Příloha č. 5 k tomuto nařízení vlády udává současné specifické emisní limity těžkých kovů pro spalovny odpadu – viz tab. č. 3 [19].

**Tab. č. 3 Specifické emisní limity kovů pro spalovny odpadu<sup>5</sup>**

1. Kadmium a jeho sloučeniny	vyjádřené obsahem Cd	celkem
2. Thalium a jeho sloučeniny	vyjádřené obsahem Tl	0,05 mg/m <sup>3</sup>
3. Rtuť a její sloučeniny	vyjádřené obsahem Hg	0,05 mg/m <sup>3</sup>
4. Antimon a jeho sloučeniny	vyjádřené obsahem Sb	celkem 0,5 mg/m <sup>3</sup>
5. Arzen a jeho sloučeniny	vyjádřené obsahem As	
6. Olovo a jeho sloučeniny	vyjádřené obsahem Pb	
7. Chrom a jeho sloučeniny	vyjádřené obsahem Cr	
8. Kobalt a jeho sloučeniny	vyjádřené obsahem Co	
9. Měď a její sloučeniny	vyjádřené obsahem Cu	
10. Mangan a jeho sloučeniny	vyjádřené obsahem Mn	
11. Nikl a jeho sloučeniny	vyjádřené obsahem Ni	
12. Vanad a jeho sloučeniny	vyjádřené obsahem V	

### 3 TĚŽKÉ KOVY V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ

#### 3.1 DEFINICE A PŮVOD

Definice těžkých kovů jsou rozdílné. Těžkými kovy se rozumí kovy, případně metaloidy, které jsou stabilní a jejich specifická hmotnost je větší než 4 500 kg.m<sup>-3</sup> [36] (dle [4] je specifická hmotnost TK větší než 5 g.cm<sup>-3</sup>). Tato definice neplatí pro kovy jako je hliník nebo selen, proto je vhodnější označení toxické<sup>6</sup> kovy [11], [23]. Můžeme je označit za persistentní, nedegradabilní prvky s vysokým bioakumulačním potenciálem [23]. Jiná definice popisuje těžké kovy jako skupinu prvků v periodické tabulce prvků, které se nachází mezi mědí a vizmutem [32].

Podle [12] je dělení těžkých kovů na litofilní (Fe, Al, Cu, Cr), těkavé (Cd, Zn, Pb, As, Sb) a ostatní (Bi, Se, Sn).

TK mají v přírodním a životním prostředí svůj původ převážně v antropogenních emisích. Nejvyšší podíl emisí toxických TK (As, Hg, Cd, Pb, Tl) představuje spalování fosilních paliv, odpadů, biomasy, významný podíl je také v metalurgii a sklárství [29].

Většina TK a jejich sloučenin, s výjimkou elementární rtuti, je emitována v podobě částic, nebo adsorbována na povrchu tuhých částic prachu [29].

<sup>5</sup> Průměrné hodnoty během období odběru vzorků minimálně 30 minut a maximálně 8 hodin. Průměrné hodnoty zahrnují i emise příslušných těžkých kovů a jejich sloučenin v plynné fázi.

<sup>6</sup> Toxicita – je vlastnost chemických sloučenin spočívající ve vyvolání otravy osob nebo zvířat, které látku požíly, vdechly nebo absorbovaly přes kůži. Aby bylo možno toxicitu měřit a srovnávat, byla zavedena speciální stupnice označovaná zkratkou LD (nejčastěji LD<sub>50</sub>) [33].

## 3.2 TOXICKÉ ÚČINKY TK NA PŘÍRODU A ČLOVĚKA

Z 92 prvků vyskytujících se v přírodě je přibližně 30 kovů a metaloidů potencionálně toxických: Be, B, Li, Al, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Se, Sr, Mo, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, W, Pt, Au, Hg, Pb a Bi [25].

Některé prvky jsou ve tkáních v tak nízkých koncentracích, že je nebylo možno dostupnými analytickými metodami měřit s dostatečnou přesností a citlivostí. Z toho důvodu bylo udáváno, že se v živých tkáních vyskytují ve stopách, a byly proto nazvány stopovými prvky.

Stopové prvky se obvykle dělí do 4 skupin:

- esenciální prvky (Fe, I, Cu, Zn, Mn, Co, Mo, Se, Cr, Sn),
- pravděpodobně esenciální (Ni, F, B, As, V, Cd, Sr, Br),
- neesenciální (20-30 prvků, dosavadní znalosti o jejich účasti v metabolických procesech v organismu zatím nedovolují rozhodnout, zda patří do některé z předchozích skupin (např. Al, Sb, Ge, Si, Au, Ag, Ti, Ru a další),
- toxické (As, Cd, Pb, Hg) [3].

Do skupiny silně toxických kovů s kombinovaným toxickým účinkem patří: As, Be, Cd, Hg, Pb, Cr a Tl. Za méně toxické kovy bývají považovány: Ni, Co, Cu, Mn, Sb, Ba, Ag, U, V a další [28]. Situace s kvantifikací toxického účinku TK je komplikovaná např. radioaktivním působením thoria, uranu a složitými vztahy mezi vzájemným ovlivňováním účinků emisí TK a emisemi dalšími (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, Cl, VOC, atd.) [29].

TK se mohou vyskytovat ve formě par, aerosolů (velmi malých tuhých částic rozptýlených v ovzduší) a větších částic prachových buď samostatně, nebo v podobě adsorbovaných sloučenin. Většina TK není v tělech živočichů a lidí odbourávána a má tendenci se akumulovat. Pro člověka jsou důležité toxické účinky TK a jejich sloučenin (karcinogenní, mutagenní, teratogenní účinky, poškozování krvetvorby, nervového systému a konkrétních lidských orgánů – ledvin, jater, aj.) [2], [29]. V oblasti biologických účinků a sorpce škodlivin z plic po inhalaci jsou zvláště nebezpečné drobné aerosolové částice o velikostech pod 0,1 μm, které se dostávají při vdechnutí hluboko do plicních sklípků [28].

## 3.3 VÝBĚR SLEDOVANÝCH PRVKŮ

Hlavním výběrovým kritériem pro volbu zkoumaných prvků je legislativní nařízení, které nám určuje limity daných prvků. Dalším měřítkem může volba látek, které vykazují výrazně vyšší koncentrace v odpadu než průměrně v zemské kůře. Pro hlubší poznání chování kovů během spalování a nalezení určitých podobností v tomto chování je vhodné monitorovat větší škálu prvků. Pro srovnání výsledků s výsledky z dlouholetého monitorování těžkých kovů spalovnou v Brně je vhodné volit podobný rozsah prvků. Je třeba si samozřejmě uvědomit časovou a hlavně finanční náročnost analýzy těžkých kovů.

**Pro úvodní měření byly vybrány tyto prvky:**

Sb, As, Al, Cr, Cd, Co, Mn, Cu, Ni, Pb, Hg, Tl, V, Zn, Fe.

## 4 URČOVÁNÍ TĚŽKÝCH KOVŮ V ODPADU

### 4.1 MOŽNOSTI STANOVENÍ TK V ODPADU

Přímé určování analýzy odpadu je nevhodným a drahým nástrojem k měření látkového složení odpadů. Jako podstatně efektivnější a cenově výhodnější se ukázaly **nepřímé analytické metody**, tj. určení složení odpadu z produktů jeho spalování. Produkty spalování odpadu jsou v podstatě homogenní a analyticky lépe dostupné než netříděný odpad.

Další možností určování TK jsou **termodynamické rovnovážné výpočty**, které umožňují alespoň částečně identifikovat i kvantifikovat složení emisí [31]. Termodynamické modely mají řadu výhod a nevýhod. Hlavní nevýhodou je, že výsledek silně závisí na výběru vstupních a výstupních sloučenin zahrnutých do výpočtu [31].

### 4.2 PODOBNOSTI V CHOVÁNÍ TK BĚHEM SPALOVÁNÍ

U TK lze pozorovat podobnosti v chování, jak ukazují studie zabývající se problematikou redistribuce TK během spalovacího procesu. Jedním z významných faktorů je bezesporu bod varu jednotlivých kovů. TK můžeme rozdělit do 3 hlavních skupin [1], [6], [7], [16], [27], [31], [34]:

#### **Skupina 1:**

Prvky, které se vypařují během spalování (koncentrují se ve spalinách). Jedná se např. o Hg, Se.

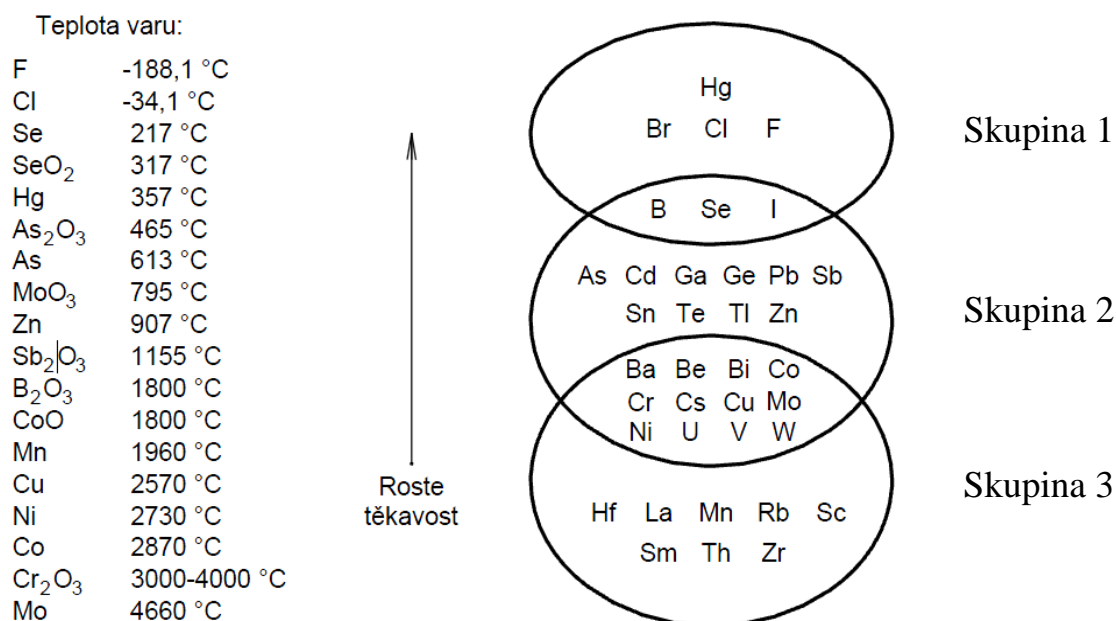
#### **Skupina 2:**

Prvky, které jsou částečně těkavé, ale koncentrují se převážně ve škváře. Jedná se např. o Fe, Mn, Zn, Cu, Co, Ni.

#### **Skupina 3:**

Prvky, které se nachází v popílku a v menším podílu ve škváře. Jedná se např. o Cd, As, Pb.

Mimo toto rozdělení uvádí některé zdroje další dvě kategorie, ve kterých jsou TK na pomezí výše uvedených skupin. Je třeba podotknout, že rozdělení do jednotlivých skupin popisují autoři vědeckých prací odlišně a v mnohém se od sebe rozcházejí.



**Obr. č. 2 Klasifikace prvků podle jejich chování během spalování [17]**

Na obr. č. 2 je vidět klasifikace prvků tak, jak je uvedena v [17]. Skupina 1 obsahuje nejtěkavější prvky, které jsou ochuzeny ve všech pevných produktech (např. Hg). Prvky skupiny 2 (např. As, Cd, Pb, Sb, Tl, Zn) vykazují těkavé chování v SK, ale kondenzují při dalším průchodu spalínovým traktem (chalkofilní prvky). 3. skupina prvků (např. Mn, Th, Zr) má tendenci vázat se na hrubších částicích popela – bývají zachycovány na EO, tkaninových filtrech, atd. (litofilní prvky) [17].

### 4.3 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ REDISTRIBUCI TĚŽKÝCH KOVŮ

Mezi faktory, které ovlivňují redistribuci TK patří zejména:

- ✓ druh ohniště [12],
- ✓ výkon kotle [12],
- ✓ průměrný obsah chloru v odpadu [1], [18], [31],
- ✓ průměrný obsah síry v odpadu [1], [31],
- ✓ vlhkost odpadu [1], [31],
- ✓ součinitel přebytku vzduchu [1], [29], [31],
- ✓ doba pobytu částic ve spalovací komoře [31],
- ✓ teplota v ohništi [12], [18], [29],
- ✓ rychlost proudění spalovacího vzduchu a spalín [58],
- ✓ způsob a teplota filtrace spalín [29], aj.

## 5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Pro experimentální část byla zvolena spalovna komunálních odpadů v Brně (SAKO, a.s.). Experimentální část sestává ze čtyřdenního měření dle podrobnějšího popisu níže s následným vyhodnocením dat.

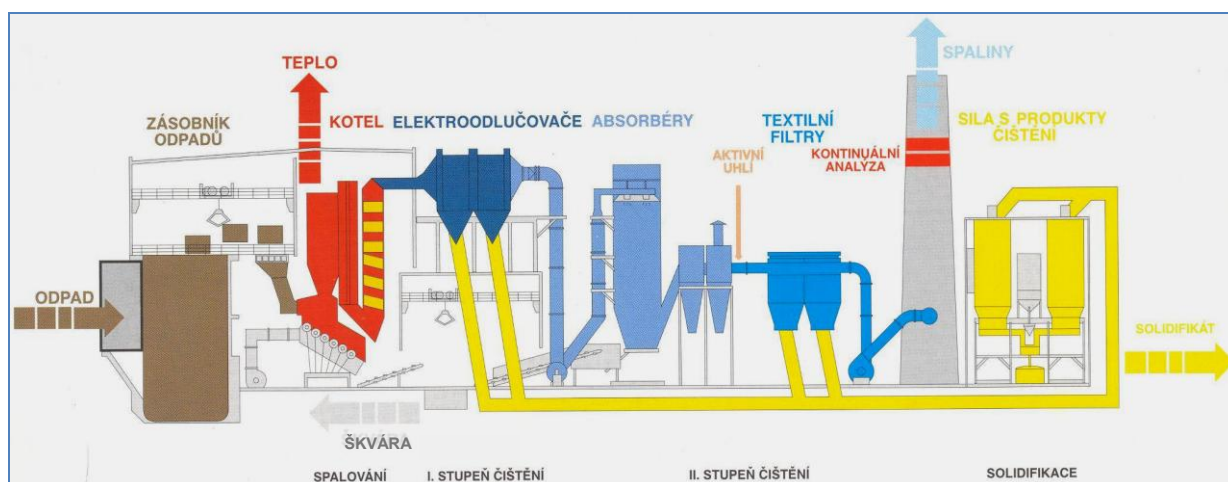
Kap. 5.2 obsahuje informace o způsobu odběru, úpravy a zpracování vzorku a hlavně prezentuje data získaná z experimentálního měření.

Kap. 5.3 tvoří srovnání dat poskytnutých spalovnou s daty, která byla získána při experimentálním měření v roce 2009 a tím vhodně doplňuje celou problematiku sledování těžkých kovů v SKO. Při vyhodnocování získaných dat bylo rovněž využito statistických metod.

## 5.1 POPIS ZAŘÍZENÍ, PROCESU SPALOVÁNÍ A ČIŠTĚNÍ SPALIN

### Technologický proces spalovny v Brně

Schéma technologického procesu spalovny odpadu je na obr. 3 [24].



Obr. č. 3 Schéma technologického procesu spalování odpadů a čištění spalin<sup>7</sup>

### Stručný popis spalovenského kotle

Kotelna je osazena třemi kotli s válcovými rošty (6 válců) se jmenovitým výkonem 15 t odpadu.hod<sup>-1</sup> a parním výkonem 40 t.hod<sup>-1</sup> s parametry páry 1,47 MPa/230 °C.

Kotel je horizontálního uspořádání, jednobubnový s přirozeným oběhem. Stěny ohniště jsou membránové, zčásti obezděné, otrněné a torkretované šamotem. Výška spalovacího prostoru zaručuje dobu pobytu spalin 2s v oblasti teplot nad 850 °C za posledním přívodem sekundárního vzduchu. Pro zvládnutí koroze výhřevných ploch jsou první spalinové tahy bez zavěšených výhřevných ploch. Výparník je tvořen též membránovým kanálem druhého tahu.

Vzduch je ohříván v parním ohříváku vzduchu v závislosti na výhřevnosti odpadu až na 150 °C. Pro najíždění a stabilizaci hoření jsou instalovány nad roštem hořáky na ZP.

V říjnu 2004 byla do stávajícího zařízení nově instalována metoda selektivní nekatalytické redukce oxidů dusíku (SNCR), která spočívá v nástřiku redukčního roztoku do spalovací komory kotle v teplotním pásmu 850 °C-1050 °C [24].

<sup>7</sup> Na základě zpřísněných legislativních a technických požadavků na provoz zařízení pro energetické využívání odpadů se společnost SAKO Brno, a. s. rozhodla pro zásadní přestavbu a modernizaci spalovny v Brně [24]. Schéma tech. procesu představuje původní technologii, na které bylo provedeno experimentální měření.

## **Technologie čištění spalin**

Spaliny odcházejí z kotle o teplotě 210-270 °C a jsou vedeny do dvoustupňového systému čištění spalin.

### *I. stupeň čištění spalin*

Slouží k odlučování popílku ze spalin pomocí elektrostatických odlučovačů, které jsou umístěny na výstupu kotle a jsou konstruovány na snížení pevného úletu ze spalin prachu pod  $150 \text{ mg.m}^{-3}$ . Jedná se o vertikální dvousekcové elektrofiltry. Pod elektrostatickými filtry jsou umístěny přefukovače, ze kterých je pomocí stlačeného suchého vzduchu odloučený popílek pneumaticky dopravován na sekci solidifikace do sila popílku.

### *II. stupeň čištění spalin*

Do objektu druhého stupně čištění jsou spaliny z kotlů přivedeny kouřovody a čištění probíhá ve dvou paralelních na sobě nezávislých linkách polosuchou vápennou metodou. Principem metody je řada chemických reakcí probíhajících mezi souprudem plynných horkých kyselých složek spalin (210-260 °C) a alkalickým sorbentem, kterým je aerosol vápenného mléka.

Tyto složky spolu reagují za postupného odpaření vody. Výsledným produktem reakce je velmi jemný prášek, který je odseparován ze spalin na tkaninových filtrech. K posledním chemickým reakcím dochází v nahromaděných vrstvách, ulpělých na těchto filtrech.

Do kouřovodu mezi absorbéry a tkaninové filtry se tlakově vhání aktivní uhlí ( $6-8 \text{ kg.hod}^{-1}$ ), na němž se adsorbují další nežádoucí složky ze spalin, které nemohly být předchozími reakcemi odstraněny. Jedná se především o zbytky těžkých kovů a perzistentní organické polutanty typu PCDD/F, PCB a PAU.

Reakční produkt z tkaninových filtrů je přefukován do sila End-produktu na sekci solidifikace. [24].

Princip solidifikace spočívá ve smíchávání odpadního End-produktu z II. stupně čištění spalin a popílku z EO. Tyto látky obsahují množství solí a těžkých kovů, které by mohly být vyluhovány vlivem srážek.

## **Hlavní vstupní a výstupní složky během spalování odpadů ve spalovně odpadů v Brně**

### Složky vstupující do technologického procesu:

1. směsný komunální odpad,
2. vzduch (primární a sekundární),
3. voda (napájecí, technologická),
4. chemikálie (aerosol vápenného mléka),
5. aktivní uhlí.

### Složky vystupující z technologického procesu:

1. vyčištěné spaliny
2. škvára (z ní separací šrot)
3. popílek (popílek z I. a II. stupně čištění spalin, následně solidifikát)

Škvára je pevný produkt ze spalovacího procesu odpadů, který tvoří 22-24 % původní hmotnosti spalovaných odpadů [15]. Škvára se ukládá na zabezpečené skládce odpadů určené pro tuto skupinu odpadů.

I. stupeň čištění spalin spočívá v odloučení pevného úletu ze spalin na elektrostatických odlučovačích.

Odpadní produkt z II. stupně čištění spalin je rovněž nazýván „End-produkt“. Jeho chemické složení závisí na složení spalin, tedy na skladbě SKO. Z makrosložek obsahuje cca 60 %  $\text{CaCl}_2$ , cca 20 %  $\text{Ca}(\text{SO}_3)_2$ , cca 3 %  $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{CaF}_2$ , nezreagovaný vápenný hydrát  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a aktivní uhlí. Odděluje se na textilních filtrech jako výsledný reakční produkt neutralizační reakce kyselých složek spalin a alkalického sorbentu – vápenného mléka. Je shromažďován v síle End-produktu a je buď dávkován do míchačky solidifikační linky, nebo odvážen přímo k následné úpravě stabilizací a využití při rekultivacích [24].

## 5.2 EXPERIMENTÁLNÍ MĚŘENÍ PRODUKTŮ SPALOVÁNÍ

Cílem měření bylo stanovení koncentrací TK v SKO v odebraných vzorcích – produktech spalování SKO.

### Na jednu tunu spáleného odpadu vznikne [15]:

204,6 kg	škváry
14,1 kg	popílku
30,6 kg	End-produktu
7 835,25 kg	spalin

### 5.2.1 Časový harmonogram odběru vzorků

Časový plán měřicí skupiny byl rozvržen do čtyř dnů, od 6. až 9. 4. 2009.

1. měření – 6. 4. 2009
2. měření – 7. 4. 2009
3. měření – 8. 4. 2009
4. měření – 8. 4. 2009
5. měření – 9. 4. 2009

*Hodinový odběr* – v průběhu dne byl interval odběru 1x/60 min,

*Čtvrt hodinový odběr* – v průběhu 2 hodinového měření byl interval odběru 1x/15 min.

Vzorky byly pro další statistické zpracování později rozděleny do požadovaných „typů“ vlastním smíšením hodinových vzorků. Vzniknul tak 2 hodinový, půldenní a denní vzorek.

### 5.2.2 Odběr vzorků a měřicí místa

Reprezentativní vzorky byly odebírány při ustáleném provozu při spalování cca 9,1 t.h<sup>-1</sup> odpadu. Měření bylo prováděno na kotli K1.

#### Odběr vzorku škváry

Dílčí vzorek byl odebrán z odběrového místa pod vynašečem škváry kotle, před separací železné frakce. Odebírané množství vzorku bylo cca 3 kg.

#### Odběr vzorku popílku

Pracovník pověřený k odběru vzorku otevřel kontrolní otvor přímo pod EO a odebral stanovené množství, tj. 1kg vzorku a opět uzavřel přefukovač.

#### Odběr vzorků End-produktu

Dílčí vzorek byl odebrán ve vymezeném čase ze šnekového dopravníku End-produktu pod textilním filtrem. Odebírané množství vzorku bylo cca 1 kg/1 odběr.

#### Odběr spalin

Měřicí místa pro měření byla umístěna na výstupu II. stupně čištění spalin na společném výstupním potrubí průměru 2,24 m.

Odběr spalin byl prováděn izokineticky soupravou pro měření gravimetrickou metodou, do níž byl zařazen za vzorkovací titanovou kombinovanou sondu vytápěný externí titanový odlučovač TZL s regulací teploty. Pro záchyt těžkých kovů v plynné fázi byla zařazena sada 3 ks absorbérů umístěná v chladicím boxu [9]

Obsah těžkých kovů ve spalinách je součtem obsahu těžkých kovů vázaných v tuhých částicích spalin a v plynném podílu spalin.

### 5.2.3 Úpravy vzorku po odběru

Jednorázové vzorky (škvára, popílek, End-produkt) se sesypaly do kónické hromady na ochranné podložce tak, aby bylo možné vytvořit reprezentativní vzorek pro zvolená časová období (2 hodinový vzorek, půldenní, denní). Promíchávání a kvartace se prováděly tolikrát, než vznikla odpovídající velikost požadovaného subvzorku pro chemické analýzy jednotlivých produktů spalování.

### 5.2.4 Výsledky měření a jejich vyhodnocení

Naměřená (vstupní) data vychází ze zkušebních protokolů laboratoří provádějících požadované rozborů.

V tab. č. 4 je přehled výsledků z měření, tj. průměrné koncentrace sledovaných prvků. Koncentrace byly vypočteny jako aritmetický průměr z jednotlivých měření. Hodnoty jsou uvedeny v mg/kg sušiny, koncentrace TK ve spalinách vznikla přepočtem naměřených hodnot v mg/m<sup>3</sup> spalin na mg/kg spalin. Průměrná hustota spalin se pohybovala kolem hodnoty  $\rho=1,25 \text{ kg/m}^3$  při n.p. (přepočet byl proveden pro hustotu v danou dobu (den) měření). Ve všech tabulkách jsou uvedeny hodnoty 2 hodinového vzorku. Průměrné koncentrace jsou doplněny intervalovým odhadem střední hodnoty ( $\alpha=0,05$ ). Druhý řádek u každého prvku představuje procentuální vyjádření (% hm.).



Průměrné koncentrace prvku v produktech spalování přepočtené na 1t SKO jsou uvedeny v 3. řádku každého prvku. Hodnoty vznikly vynásobením průměrných koncentrací a množství produkovaných zbytků spalování uvedených v úvodu kap. 5.2. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v  $\text{mg}\cdot\text{t}^{-1}$  spáleného odpadu a v hmotnostních procentech.

### Statistické vyhodnocení

Každé měření a vyhodnocení koncentrací TK je časově a finančně velmi nákladné, proto je snahou uskutečnit jen tolik měření, kolik je bezprostředně nutných při zachování požadované věrohodnosti měření. Součástí vyhodnocení výsledků je tedy analýza rozptylu jednoduchého třídění (ANOVA 1). Pomocí tabulkového procesoru MS Excel byla testována hypotéza, že střední koncentrace prvku je stejná bez ohledu na způsob odběru jednotlivých vzorků (tj. 2 hodinový, půldenní a denní vzorek), a to pro každý prvek.

Testuje se nulová hypotéza  $H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 \dots = \mu_k$ ,

kde  $\mu \dots$  střední obsah prvku v závislosti na způsobu odběru (třídícím znaku)

Interpretace výsledků:

- ✓ pokud je hodnota  $P >$  než stanovená hladina významnosti  $\alpha$ , nepodařilo se prokázat rozdíl mezi modely. Hladina významnosti  $\alpha$  byla zvolena 0,05 (spolehlivost 95%).

U všech prvků je pro frakce spalování mimo spaliny taktéž vypočten intervalový odhad střední hodnoty (pro  $\alpha = 0,05$ )

Intervalový odhad střední hodnoty  $\mu$  při neznámém rozptylu  $\sigma^2$ :

$$\left\langle \bar{x} - t_{1-\alpha} \frac{s}{\sqrt{n-1}}; \bar{x} + t_{1-\alpha} \frac{s}{\sqrt{n-1}} \right\rangle \quad (5-1)$$

Tab. č. 4 Přehled výsledků měření - koncentrace TK

<b>Sb</b>	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
mg/kg sušiny	47,72±25,1%	226,6±20,3%	45,92±37,7%	1,3.10 <sup>-4</sup>
% hm.	14,92	70,72	14,36	0,4.10 <sup>-4</sup>
<b>mg/t odpadu</b>	<b>9 763,51</b>	<b>3 189,42</b>	<b>1 405,15</b>	<b>1</b>
<b>% hm.</b>	<b>68</b>	<b>22,21</b>	<b>9,79</b>	<b>0,01</b>
<b>As</b>	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
mg/kg sušiny	6,32±7,1%	17,26±22,2%	2,34±11%	6,56.10 <sup>-4</sup>
% hm.	24,38	66,59	9,03	25,3.10 <sup>-4</sup>
<b>mg/t odpadu</b>	<b>1 293,07</b>	<b>243,37</b>	<b>71,6</b>	<b>5,14</b>

<b>% hm.</b>	<b>80,16</b>	<b>15,09</b>	<b>4,44</b>	<b>0,32</b>
<b>Al</b>	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
mg/kg sušiny	35 768,00±20,1%	47662±8,9%	4 258,00±12,9%	484,0.10 <sup>-4</sup>
% hm.	40,79	54,35	4,86	0,6.10 <sup>-4</sup>
<b>mg/t odpadu</b>	<b>7 318 132,80</b>	<b>672 034,20</b>	<b>130 294,80</b>	<b>379,35</b>
<b>% hm.</b>	<b>90,12</b>	<b>8,28</b>	<b>1,6</b>	<b>46,7.10<sup>-4</sup></b>
<b>Cr</b>	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
mg/kg sušiny	135,6±13,7%	162±20,1%	6,02±16,5%	11,8.10 <sup>-4</sup>
% hm.	44,66	53,36	1,98	3,9.10 <sup>-4</sup>
<b>mg/t odpadu</b>	<b>27743,76</b>	<b>2284,2</b>	<b>184,21</b>	<b>9,28</b>
<b>% hm.</b>	<b>91,8</b>	<b>7,56</b>	<b>0,61</b>	<b>307,0.10<sup>-4</sup></b>
<b>Cd</b>	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
mg/kg sušiny	11,4±103,9%	159,6±27,4%	32,8±37,2%	0,8.10 <sup>-4</sup>
% hm.	5,58	78,32	16,09	0,4.10 <sup>-4</sup>
<b>mg/t odpadu</b>	<b>2 332,44</b>	<b>2 250,36</b>	<b>1 003,68</b>	<b>0,63</b>
<b>% hm.</b>	<b>41,75</b>	<b>40,28</b>	<b>17,98</b>	<b>112,0.10<sup>-4</sup></b>
<b>Co</b>	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
mg/kg sušiny	13±15%	23,5±44,6%	0,79±41,2	0,5.10 <sup>-4</sup>
% hm.	34,86	63,02	2,12	1,3.10 <sup>-4</sup>
<b>mg/t odpadu</b>	<b>2 659,80</b>	<b>331,35</b>	<b>24,17</b>	<b>0,38</b>
<b>% hm.</b>	<b>88,2</b>	<b>10,99</b>	<b>0,8</b>	<b>125.10<sup>-4</sup></b>
<b>Mn</b>	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
mg/kg sušiny	722,6±13,9%	928±14,1%	15,32±52,2	117,0.10 <sup>-4</sup>
% hm.	43,38	55,7	0,92	7,05.10 <sup>-4</sup>
<b>mg/t odpadu</b>	<b>147 843,96</b>	<b>13 084,80</b>	<b>468,79</b>	<b>92,02</b>
<b>% hm.</b>	<b>91,55</b>	<b>8,1</b>	<b>0,29</b>	<b>570,0.10<sup>-4</sup></b>
<b>Cu</b>	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
mg/kg sušiny	4152±58,2%	529,6±7,1%	684,2±20,0%	66,6.10 <sup>-4</sup>
% hm.	77,38	9,87	12,75	1,2.10 <sup>-4</sup>
<b>mg/t odpadu</b>	<b>849 499,20</b>	<b>7 467,36</b>	<b>20 936,52</b>	<b>52,15</b>

<b>% hm.</b>	<b>96,76</b>	<b>0,85</b>	<b>2,38</b>	<b>59,4.10<sup>-4</sup></b>
<b>Ni</b>	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
mg/kg sušiny	76,66±29,8%	55,52±25,4%	50,6±38,3%	6,72.10 <sup>-4</sup>
% hm.	41,94	30,38	27,68	3,68.10 <sup>-4</sup>
<b>mg/t odpadu</b>	<b>15 684,64</b>	<b>782,83</b>	<b>1 548,35</b>	<b>5,27</b>
<b>% hm.</b>	<b>87,03</b>	<b>4,34</b>	<b>8,59</b>	<b>0,03</b>
<b>Pb</b>	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
mg/kg sušiny	1 938,6±63,3%	1423,2±23,0%	314,2±18,2	33,4.10 <sup>-4</sup>
% hm.	52,74	38,72	8,55	0,9.10 <sup>-4</sup>
<b>mg/t odpadu</b>	<b>396 637,56</b>	<b>20 067,12</b>	<b>9 614,52</b>	<b>26,2</b>
<b>% hm.</b>	<b>93,03</b>	<b>4,71</b>	<b>2,26</b>	<b>61,5.10<sup>-4</sup></b>
<b>Hg</b>	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
mg/kg sušiny	0,58±152,4%	1,08±74,4%	19,91±38,2%	182,7.10 <sup>-4</sup>
% hm.	2,63	5	92,29	847,0.10 <sup>-4</sup>
<b>mg/t odpadu</b>	<b>116,21</b>	<b>15,2</b>	<b>609,18</b>	<b>143,17</b>
<b>% hm.</b>	<b>13,15</b>	<b>1,72</b>	<b>68,93</b>	<b>16,2</b>
<b>Tl</b>	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
mg/kg sušiny	2,57±71,2%	5,22±19,6%	1,71±123,9%	0,05.10 <sup>-4</sup>
% hm.	27,04	54,93	18,03	0,5.10 <sup>-4</sup>
<b>mg/t odpadu</b>	<b>525,82</b>	<b>73,6</b>	<b>52,44</b>	<b>0,04</b>
<b>% hm.</b>	<b>80,66</b>	<b>11,29</b>	<b>8,04</b>	<b>61,5.10<sup>-4</sup></b>
<b>V</b>	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
mg/kg sušiny	38,96±12,5%	31,37±22,8%	95,04±37,1%	7,2.10 <sup>-4</sup>
% hm.	23,56	18,97	57,47	4,4.10 <sup>-4</sup>
<b>mg/t odpadu</b>	<b>7 971,22</b>	<b>442,35</b>	<b>2 908,22</b>	<b>5,64</b>
<b>% hm.</b>	<b>70,37</b>	<b>3,91</b>	<b>25,67</b>	<b>0,05</b>
<b>Zn</b>	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
mg/kg sušiny	6 442,4±34,9%	10 502,6±13,7%	1 629,4±20,1%	0,03
% hm.	34,68	56,54	8,77	1,56.10 <sup>-4</sup>
<b>mg/t odpadu</b>	<b>1 318 115,04</b>	<b>148 086,66</b>	<b>49 859,64</b>	<b>226,41</b>
<b>% hm.</b>	<b>86,93</b>	<b>9,77</b>	<b>3,29</b>	<b>0,015</b>

Fe	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
mg/kg sušiny	25804±16,9%	14958±33,5%	1512±32,5%	0,0627±
% hm.	61,04	35,38	3,58	1,48.10 <sup>-4</sup>
mg/t odpadu	<b>5 279 498,40</b>	<b>210 907,80</b>	<b>46 267,20</b>	<b>491,43</b>
% hm.	<b>95,35</b>	<b>3,81</b>	<b>0,84</b>	<b>8,88.10<sup>-3</sup></b>

## 5.3 SROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ MĚŘENÍ S DLOUHODOBÝMI ÚDAJI SPALOVNY

### 5.3.1 Princip srovnání

Cílem této kapitoly je srovnání výsledků měření TK v roce 2009 s dlouhodobými údaji, tj. s ročními průměrnými koncentracemi jednotlivých prvků, které jsou dostupné v [34]. Příklad takového srovnání je vidět u chromu na obr. č. 4.

Jednotlivé body červené barvy v grafech představují průměrné roční koncentrace kovů v SKO [g/t<sub>odpadu</sub>] dle [34]. Černá přímka představuje aproximaci ročních koncentrací polynomem prvního řádu, tedy přímkou, metodou nejmenších čtverců. V grafu je také uvedena rovnice regresní přímky a rovněž koeficient determinace. Zelený bod je teoretický bod vycházející z rovnice lineární regrese pro rok 2009, který slouží pro pomyslné vizuální srovnání s bodem fialovým. Fialový bod představuje součet dílčích koncentrací jednotlivých frakcí, tak, jak je uveden v tab. č. 6. Jedná se o výsledek z měření v roce 2009. U každého prvku byl pro doplnění proveden výpočet regresní analýzy tak, jak to umožňuje tabulkový procesor MS Excel. Regresní přímka může být vyjádřena rovnicí

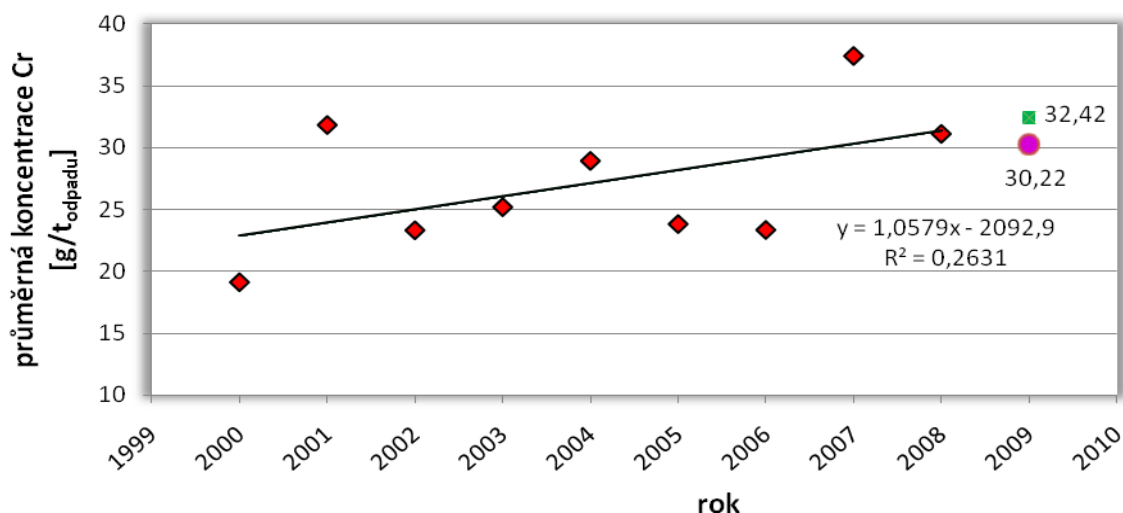
$$\hat{y} = B_y \cdot x + A \quad (5-2)$$

kde  $B_y$  ...regresní koeficient – udává směrnici přímky a její sklon  
 $A$ ...regresní konstanta – průsečík přímky s osou  $y$

Cílem této analýzy je nalezení trendu každého prvku, tj. zda má přímka klesající trend, rostoucí trend nebo trend není statisticky významný.

#### Chrom

Jak je vidět z obr. č. 4, měřením byla zjištěna hodnota, která je o 6,78 % menší než je teoretická hodnota vypočtená z rovnice regresní přímky. Průměrná koncentrace Cr za rok 2000-2008 se pohybovala v rozmezí od 19,12÷37,43 g/t<sub>odpadu</sub>. Trend není statisticky významný.



Obr. č. 4 Srovnání průměrné roční koncentrace Cr v odpadu a naměřené hodnoty [g/t<sub>odpadu</sub>]

### 5.3.2 Výsledky srovnání měření v roce 2009 s dlouhodobými údaji

Tab. č. 5 Srovnání koncentrace z měření v roce 2009 a dlouhodobého průměru [g.t<sup>-1</sup>]

	měření 2009	výpočet lin. regrese	rozdíl [%]
<b>Sb</b>	14,36	24,54	-41,49
<b>As</b>	1,61	1,86	-13,41
<b>Al</b>	8120,84	5637,86	+44,04
<b>Cr</b>	30,22	32,42	-6,78
<b>Cd</b>	5,58	4,94	+13,07
<b>Co</b>	3,02	3,11	-3,01
<b>Mn</b>	161,49	226,88	-28,82
<b>Cu</b>	877,96	388,89	+125,76
<b>Ni</b>	18,02	24,51	-26,49
<b>Pb</b>	426,35	353,48	+20,61
<b>Hg</b>	0,88	1,85	-52,35
<b>Tl</b>	0,65	0,16	+304,40
<b>V</b>	11,33	8,75	+29,49
<b>Zn</b>	1516,29	1090,55	+39,04
<b>Fe</b>	5537,16	10790,49	-48,68

Jak je vidět z prezentované tabulky, koncentrace některých TK je při zjištění měřením téměř shodná s vývojovým trendem za poslední desetiletí, příp. jiný časový interval. Oproti tomu výsledky pro prvky jako je thalium a měď jsou diametrálně odlišné. U thalia činí procentuální změna dokonce 304,4%.

## 6 SHRNU TÍ A DISKUZE VÝSLEDKŮ

Pro experimentální část byla zvolena spalovna komunálních odpadů SAKO, a.s. v Brně. Měření probíhalo po dobu 4 dnů za ustáleného provozu ve dnech 6. až 9. dubna 2009. V průběhu měření byly odebrány vzorky produktů spalování dle časového harmonogramu. Po vytvoření 2 hodinových, půldenních a denních vzorků byly tyto odevzdány do laboratoře.

Výsledky a vyhodnocení vzorků vybraných těžkých kovů jsou prezentovány v kap. 5.2.4. Koncentrace TK je doplněna analýzou rozptylu a intervalovým odhadem střední hodnoty. Lze konstatovat, že kromě hodnoty koncentrace vanadu ve škváře nemá způsob odběru (2 hodinový, půldenní a denní vzorek) statisticky významný vliv na střední hodnotu na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$ .

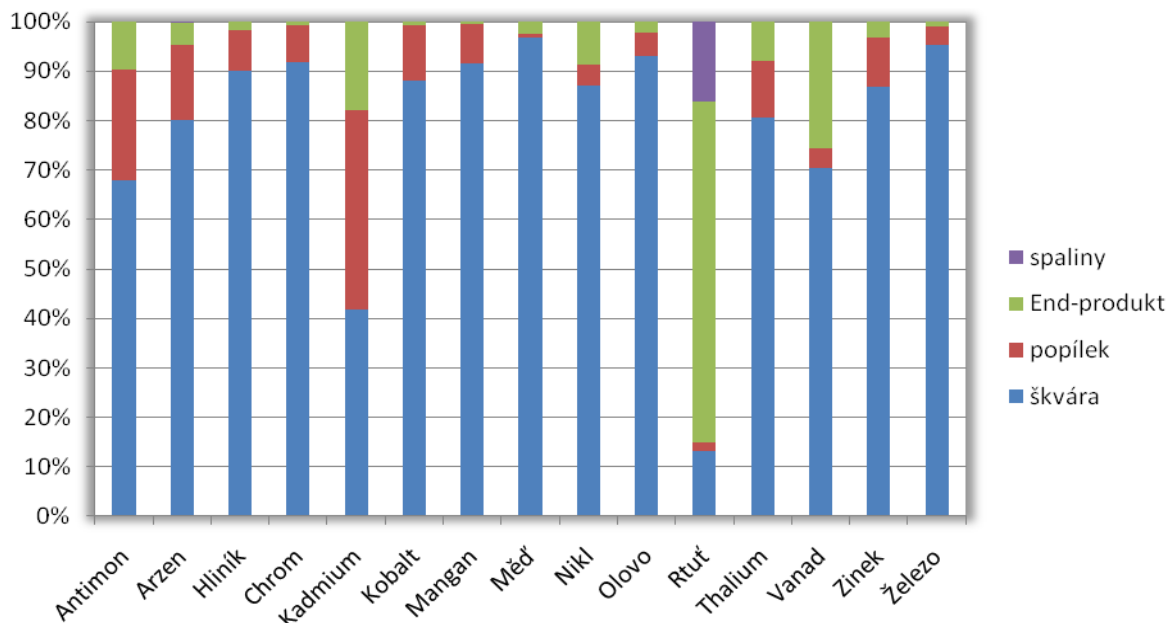
Shrnutí hlavních výsledků této kapitoly je uvedeno níže, v tab. č. 6. Tato tabulka nám poskytuje kompaktní shrnutí o koncentraci TK v SKO a rovněž o transferu vybraných TK do produktů spalování.

Procentuální vyjádření TK v produktech spalování názorně prezentuje obr. č. 5. Jak je vidět, vezmeme-li v úvahu hmotnostní produkci jednotlivých odpadních frakcí (množství produkované škváry, popílku, End-produktu a emise), má většina TK tendenci se koncentrovat ve škváře. Tvrzení neplatí jen pro prvky Hg a Cd. Pokud uvažujeme pouze s koncentracemi TK v produktech spalování bez ohledu na produkci odpadních frakcí, je situace pochopitelně zcela odlišná, jak uvádí kap. 5.2.

**Tab. č. 6 Redistribuce těžkých kovů v produktech spalování**

[mg/t odpadu], ([g/t odpadu], [kg/t odpadu])

Prvek	škvára	popílek	End-produkt	spaliny	celkem	celkem [g/t odpadu]
Antimon	9763,51	3189,42	1405,15	1	<b>14 359,09</b>	<b>14,36</b>
Arzen	1 293,07	243,37	71,6	5,14	<b>1 613,13</b>	<b>1,61</b>
Hliník	7 318 132,80	672 034,20	130 294,80	379,35	<b>8 120 841</b>	<b>8 120,8</b>
Chrom	27 743,76	2 284,20	184,21	9,28	<b>30 221,45</b>	<b>30,22</b>
Kadmium	2 332,44	2 250,36	1 003,68	0,63	<b>5 587,11</b>	<b>5,59</b>
Kobalt	2 659,80	331,35	24,17	0,38	<b>3 015,70</b>	<b>3,02</b>
Mangan	147 843,96	13 084,80	468,79	92,02	<b>161 489,57</b>	<b>161,49</b>
Měď	849 499,20	7 467,36	20 936,52	52,15	<b>877 955,23</b>	<b>877,96</b>
Nikl	15 684,64	782,83	1 548,35	5,27	<b>18 021,09</b>	<b>18,02</b>
Olovo	396 637,56	20 067,12	9 614,52	26,2	<b>426 345,40</b>	<b>426,35</b>
Rtuť	116,21	15,2	609,18	143,17	<b>883,76</b>	<b>0,88</b>
Thalium	525,82	73,6	52,44	0,04	<b>651,9</b>	<b>0,65</b>
Vanad	7 971,22	442,35	2 908,22	5,64	<b>11 327,43</b>	<b>11,33</b>
Zinek	1 318 115,04	148 086,66	49 859,64	226,41	<b>1 516 287</b>	<b>1 516,3</b>
Železo	5 279 498,40	210 907,80	46 267,20	491,43	<b>5 537 164</b>	<b>5 537,2</b>
$\Sigma$ TK [kg/t odpadu]	<b>15,38</b>	<b>1,08</b>	<b>0,27</b>	<b>1,44 · 10<sup>-3</sup></b>	<b>16,73</b>	



**Obr. č. 5 Redistribuce těžkých kovů v produktech spalování  
procentuální vyjádření [% hm.]**

**Celková koncentrace TK** v odpadu, vyjádřená v  $\text{g.t}^{-1}$ , je uvedena v posledním sloupci.

Srovnání výsledků měření v roce 2009 s dlouhodobými výsledky analýz uvádí kap. 5.3. Roční průměrné koncentrace TK byly zaneseny do grafu a aproximovány polynomem prvního řádu, tedy regresní přímkou. Z rovnice regresní přímky byl dopočítán teoretický bod pro rok 2009 a ten byl porovnán s hodnotou, která vznikla součtem dílčích koncentrací TK v jednotlivých produktech spalování (srovnání s posledním sloupcem tab. č. 6). Jak je vidět z tab. č. 5, koncentrace některých TK je při zjištění měření téměř shodná s vývojovým trendem za poslední desetiletí, resp. jiný časový interval. Oproti tomu výsledky pro prvky jako je thalium a měď jsou diametrálně odlišné. U thalia činí procentuální změna dokonce 304,4%. Cílem regresní analýzy zde bylo také nalezení trendu každého těžkého kovu. Lze konstatovat, že u všech TK není trend statisticky významný.

## 7 DOPORUČENÍ PRO DALŠÍ POSTUP VÝZKUMU

Vzhledem k aktuálnosti tématu a rozsáhlosti celé problematiky by bylo velmi žádoucí pokračovat v dalším výzkumu tak, aby byly další poznatky plně aplikovatelné na spalovnu v Brně. Především by bylo vhodné se zaměřit na tyto úkoly:

- ✓ další měření bude možné realizovat již na novém zařízení pro materiálovou úpravu a energetické využívání odpadů ve spalovně společnosti SAKO, a.s. Je potřeba stanovit odběrová místa tak, aby bylo možné odebrat reprezentativní vzorky jednotlivých frakcí,

- ✓ uskutečnit předběžné měření a podle výsledků prvního měření vytvořit **návrh hlavního měření** s upřesněnými podmínkami (počet odběrů, interval odběrů, aj.),
- ✓ na základě vyhodnocení hlavního měření určit potřebu pozdějších měření tak, aby výsledky budoucích měření měli požadovanou věrohodnost,
- ✓ jelikož je každé měření značně finančně a časově náročné, pokusit se využít **termodynamických výpočtů** pro určení vlivu spalovacích podmínek, popř. obsahu některých prvků v SKO na redistribuci do jednotlivých frakcí.

## 8 ZÁVĚR

Hlavním cílem dizertační práce bylo určení zastoupení těžkých kovů v odpadu z produktů spalování. Tohoto bylo dosaženo experimentálním měřením na spalovně komunálních odpadů v Brně. K hlavním závěrům dizertační práce patří:

- ✓ každý kov se redistribuuje odlišným způsobem, avšak na základě měření lze vyzorovat podobnosti v chování TK, i když samotné rozčlenění do skupin není jednoznačné, tj. neexistují mezi nimi žádné hranice,
- ✓ transfer těžkých kovů ovlivňuje řada faktorů, mimoto, že úzce souvisí s teplotou tání, resp. varu,
- ✓ způsob třídění jednotlivých vzorků (2 hodinový vzorek, půldenní vzorek, denní vzorek) nemá statisticky významný vliv na střední koncentraci prvku, mimo střední hodnotu vanadu ve škváře,
- ✓ koncentrace některých TK byla při zjištění měřením v roce 2009 téměř shodná s vývojovým trendem za poslední desetiletí, resp. jiný časový interval. Oproti tomu výsledky pro prvky jako je thalium a měď jsou diametrálně odlišné. Lze rovněž konstatovat, že vývojový trend (pokles, nárůst koncentrace) není statisticky významný,
- ✓ určení koncentrace TK v odpadu, který vstupuje do spalovny z výstupních složek je poměrně dobře realizovatelné. Výsledky mohou poskytovat v budoucnu cenné informace, na které je možno pružně reagovat, např. legislativní změnou. V neposlední řadě může vést aplikace metody k finančním úsporám provozovatelů zařízení pro energetické využívání odpadů.



## 9 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] ABANADES, S. et al. *Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration*. Waste Management & Research, Vol. 20, 2000.
- [2] ARES, E. - BOLTON, P. Waste Incineration. *Research Papers*. 2002. 02/34. ISSN 1368-8456.
- [3] BENCKO, V. - CIKRT, M. - LENER, J. *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*, 2. vydání. Praha: Grada Publishing, s.r.o. 1995, 288 s., ISBN 80-7169-150-X
- [4] CIBULKA, J. *Těžké kovy: sborník referátů: Současné problémy s kontaminací našeho životního prostředí tzv. těžkými kovy*. ČÍŽEK, Z. Dop. dotisk, Praha : BIJO, 1993, 107 s.
- [5] CIESLAR, S. *Čistá energie z pražských Malešic*. All for Power 03, 2009, s.82-83.
- [6] CLARKE, L. B. The fate of trace elements during coal combustion and gasification: an overview. *Fuel*. 1993, vol. 72, No. 6, p. 731-736.
- [7] ESENLİK, S., et al. Element behaviour during combustion in coal-fired Orhaneli, power plant, Bursa-Turkey. *Geologica Acta*, Vol.4, N° 4, 2006, 439-449.
- [8] HYŽÍK, J. Úvod do omezování emisí z procesu energetického využívání odpadu. Brno: Asociace výzkumných organizací 2008, 13 s. ISSN 1801-1306.
- [9] INPEK spol. s r. o. Protokol o autorizovaném měření emisí č. 102/09. Datum vydání 15. 5. 2009.
- [10] Integrovaná prevence a omezování znečištění (IPPC) : *Referenční dokument o dostupných technologiích spalování odpadů*. [online] c.2005 [cit. 12.11. 2006]. URL: <[http://www.cenia.cz/\\_C12571B20041E945.nsf/\\$pid/CENMSFLZ7EX4](http://www.cenia.cz/_C12571B20041E945.nsf/$pid/CENMSFLZ7EX4)>.
- [11] JANOUŠEK, I. - ČÍŽEK, Z. *Těžké kovy : sborník referátů : K problematice stanovení těžkých kovů ve složkách životního prostředí*. ČÍŽEK, Z. Dop. dotisk, Praha : BIJO, 1993, 107 s.
- [12] JUNG, C. H., et al.: *Metal distribution in incineration residues of municipal solid waste (MSW) in Japan*. Waste Management 24, Elsevier, 2003.
- [13] KARÁSEK, R. *Energie z biomasy V: Sborník příspěvků ze semináře: Transfer těžkých kovů při spalování odpadů*. 1. vydání, Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2006, 134 s. ISBN 80-214-3310-8.
- [14] KARÁSEK, R. *Kotel na spalování směsného komunálního odpadu : diplomová práce*. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2003. 74 l. Vedoucí diplomové práce Zdeněk Skála.
- [15] KOŇAŘÍK, M. Průběžná zpráva za rok 2009. Výzkum a vývoj transferu těžkých kovů z komunálních odpadů. Projekt FT – TA 5/011.

- [16] LI, Z., et al. *Partitioning behavior of trace elements in a stoker-fired combustion unit: An example using bituminous coals from the Greymouth coalfield (Cretaceous), New Zealand*. International Journal of Coal Geology, Vol. 63, Issues 1-2, 2005, p. 98-116.
- [17] MILČÁK, P. - KOLAT, P. - PILAŘ, L.: *Vliv přídatného spalování čistírenského kalu s černým uhlím na redistribuci těžkých kovů v produktech spalování*. Energie z biomasy V. Brno: 2006, s. 77-82. ISBN-80-214-3310-8.
- [18] MING-YEN, W., et al. *Pollutants in incineration flue gas*. Journal of Hazardous Materials B82, 2001, p.247-262.
- [19] Nařízení vlády č. 354/2002 Sb., kterým se stanoví emisní limity a další podmínky pro spalování odpadu, ve znění nařízení vlády č. 206/2006 Sb., 3. 7. 2002.
- [20] Odpadové hospodářství Brno. [online]. 26. 10. 2007 [cit. 13. 6. 2007]. URL: <<http://www.ohb.cz>>.
- [21] PEKÁREK, V.; aj. Aplikace katalytického filtru ve spalovně komunálního odpadu Termizo a.s. v Liberci pro snížení emisí persistentních organických látek. *Ochrana ovzduší*, 2006, č. 4, s. 16-22. ISSN 1211-0337.
- [22] Pražské služby, a.s. [online]. 17. 6. 2007 [cit. 1. 7. 2007]. URL: <<http://www.psas.cz>>.
- [23] Research Centre for Environmental Chemistry and Ecotoxicology [online]. c2006 [cit. 17. 5. 2007]. URL: <<http://www.recetox.muni.cz/index.php?s=studium&f=download>>.
- [24] SAKO, a.s. [online]. [cit. 10. 7. 2007]. URL: <<http://www.sako.cz>>.
- [25] SARKAR, B. *Heavy metals in the environment*. vydání 10, New York : MARCEL DEKKER, Inc., 2002, 712 p., ISBN 0-8247-0630-7.
- [26] SCHACHERMAYER, E., et al. *Messung der Güter- und Stoffbilanz einer Müllverbrennungsanlage*. Wien : Umweltbundesamt, 1995. 105 S. ISBN 3-85457-230-1.
- [27] SKODRAS, G., et al. *Emissions monitoring during coal waste wood co-combustion in an industrial steam boiler*. Fuel 81, 2002, p. 547-554.
- [28] SVOBODA, K. - ČERMÁK, J. - HARTMAN, M. Emisní zdroje těžkých kovů v ČR a možnosti snižování emisí - emise TK z dopravy, metalurgie, sklářství, cementáren aj. zdrojů (2.část). *Ochrana ovzduší*. 1998, č. 5, s. 10-17. ISSN 1211-0337.
- [29] SVOBODA, K. - ČERMÁK, J. - HARTMAN, M. Emisní zdroje těžkých kovů v ČR a možnosti snižování emisí - emise TK ze spalování uhlí a odpadů (1.část). *Ochrana ovzduší*. 1998, č. 4, s. 6-13. ISSN 1211-0337.
- [30] TERMIZO a.s. [online]. c2007 [cit. 21. 7. 2007]. URL: <<http://www.termizo.cz>>.

- [31] VOLNÁ, Z. *Chování těžkých kovů během spalování tuhých a kapalných paliv : dizertační práce*. Ostrava : Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, 2005. 186 l. Vedoucí disertační práce Pavel Danihelka.
- [32] Wikipedia-The Free Encyclopedia. [online]. 8. 10. 2007 [cit. 10. 10. 2007]. URL: <[http://en.wikipedia.org/wiki/Heavy\\_metals](http://en.wikipedia.org/wiki/Heavy_metals)>.
- [33] Wikipedie-Otevřená encyklopedie. [online]. 12. 10. 2009 [cit. 10. 3. 2010]. URL: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Toxicita> >.
- [34] WILLIAMS, P. T. Pollutants from Incineration: An overview. HESTER, R. E. - HARRISON, R. M. *Waste Incineration and the Environment*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1994, p. 27-52. ISBN 978-0-85404-205-0.
- [35] Zákon č. 185/2001 Sb. o odpadech a o změně některých dalších zákonů (úplné znění) ze dne 15. 5. 2001.
- [36] Zákon č. 86/2002 Sb. o ochraně ovzduší a o změně některých dalších zákonů (zákon o ochraně ovzduší) ze dne 14. 2. 2002.

## 10 CURRICULUM VITAE

Jméno a příjmení: Ing. René Karásek  
Narozen: 19. 7. 1978 v Kyjově  
Místo pobytu: Lipov 433  
Státní příslušnost: Česká Republika  
Stav: svobodný

### Vzdělání a kurzy

2006 Environmental Assessment Training Course, Švédsko  
2003 - dosud doktorské studium VUT FSI v Brně, obor Konstrukční a procesní inženýrství  
2001 - 2003 magisterské studium na VUT FSI v Brně, obor Energetické inženýrství, titul Ing.  
1996 - 2001 magisterské studium na VUT FSI v Brně, obor Technická aplikovaná ekologie, titul Ing.  
1992-1996 studium na Střední soukromé odborné škole v Kunovicích

### Ocenění

Ocenění „Mladý energetik“, II. místo na konferenci Kotle, energetická zařízení a kogenerace 2008 v Brně.

### Průběh zaměstnání

06/2010 - dosud TENZA, a.s. – dodávky moderních technologií v oblasti energetiky  
Hlavní inženýr projektu  
08/2006 - 05/2010 ALSTOM s.r.o., Brno, sektor Power Service  
Služby v oblasti montáže, provozu, rekonstrukce, modernizace a dlouhodobé údržby energetických zařízení  
Výpočtář – tepelné výpočty kotle, tvorba kalkulačních podkladů  
Konstruktér, projektant spalovacích systémů  
Měření a seřizování kotlů  
07/2004 - 07/2006 ATOMA – tepelná technika, Brno  
Výroba kotlů a jiných energetických zařízení  
Konstruktér, projektant – projektování, kalkulace energetických zařízení, komunikace s dodavateli

**Jazykové schopnosti:** jazyk anglický, jazyk německý

## **11 VLASTNÍ PUBLIKAČNÍ ČINNOST**

KARÁSEK, R. Energie z biomasy V: Sborník příspěvků ze semináře: Transfer těžkých kovů při spalování odpadů. 1. vydání, Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2006, s. 49-52. ISBN 80-214-3310-8.

## 12 ABSTRACT

The municipal solid waste (MSW) is a heterogeneous material that consists mainly of organic and mineral substances, metals and water. After thermal treatment this waste redistributes into individual incineration products. This also holds for the metals contained in the waste.

This thesis deals with the behaviour of heavy metals and their compounds during the incineration process. Determining the percentage content of heavy metals from the waste entering the process of thermal utilization is practically impossible. The principal aim is to determine the amount of each heavy metal in the MSW from the incineration products.

The opening sections of the thesis deal with waste, options of incineration, flue gas cleaning processes and also with the problems of the heavy metals in the environment. The next section introduces recent developments, what possibilities there are for determining the heavy metals in the waste and methods of data evaluation.

The experimental part of the thesis introduces of a four-day measuring process that was conducted at the MSW incineration plant SAKO, Inc. The samples of the individual products of incineration were taken and after the laboratory analysis the results for the selected heavy metals were processed. The results include statistical data analysis.