

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Ekologie a ochrana prostředí

Studijní obor: Ochrana životního prostředí



Adam Wolf

Studie výskytu, sběru a nakládání s nebezpečným odpadem

The study of occurrence, collection and disposal of hazardous waste

Bakalářská práce

Vedoucí práce: Ing. Libuše Benešová, CSc.

Praha, 2013

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze,

.....

Podpis

Poděkování:

Děkuji paní ing. Libuši Benešové CSc., za odborné vedení, cenné rady a trpělivost při tvorbě této bakalářské práce. Mé srdečné díky si zasluhují i mí rodiče, za vytrvalou podporu a motivaci.

Abstrakt:

Tato bakalářská práce se věnuje nebezpečným odpadům. V úvodu se zabývá legislativními opatřeními souvisejícími s nebezpečnými odpady a mezinárodní spoluprací. Následně se ve třech kapitolách rozebírají tyto nebezpečné odpady: azbest, odpadní kaly z čištění odpadních vod a popely ze spalování odpadů. Azbest, dnes již zakázaný materiál, se vyskytuje převážně v izolacích starých veřejných a průmyslových budov. Nezbytná je prevence proti uvolnění azbestových vláken. Dále bylo v současnosti navrženo několik nadějných metod pro nakládání s odpadními kaly a popely, které odpadové hospodářství v České republice přehlíží. Prezentované metody kladou důraz na odbourání nebezpečných vlastností z příslušných odpadů. Práce ukazuje současný výskyt v životním prostředí. Hlavním cílem je celkové zhodnocení potencionálních rizik, pro zdraví člověka nebo složky životního prostředí, vyplývajících z nebezpečných odpadů a následné vyvození nejefektivnějších důsledků pro nakládání. Závěr literární rešerše shrnuje doporučení pro nakládání s těmito odpady.

Klíčová slova: nebezpečný odpad, nebezpečné vlastnosti, odpady obsahující azbest, kaly z čištění odpadních vod, odpadní kaly, spalování odpad, ložový a úletový popel, vitrifikace, těžké kovy

Abstract:

This bachelor thesis provides an overview about the hazardous waste. At the beginning there will be discussed the legislative measures related to hazardous waste management and international cooperation. Following three chapters are dedicated to these hazardous wastes: asbestos waste, sludge from wastewater treatment and ashes from incineration waste. Today forbidden material asbestos occurs in insulation of the old public and industrial buildings. It is essential to prevent release of asbestos fibres. Further currently was proposed several promising processes for treatment of sewage sludge and ashes from incineration waste that management in the Czech Republic overlooks. Presented methods emphasize degradation of hazardous properties from the concerned waste. Thesis shows current occurrence of waste in environment. Main objective is assessment of potential risks for human health or environmental components, consequent from hazardous waste and draw implications for the most effective treatment. A conclusion of literature research summarized advice for treatment of these waste.

Key words: hazardous waste, hazardous properties, asbestos containing waste, sludge from wastewater treatment, sewage sludge, waste incineration, bottom and fly ash, vitrification, heavy metals.

Seznam použitých zkratek

BA – ložový popel (bottom ash)

ČOV – Čištění odpadních vod

ČR – Česká republika

ČSN – Česká technická norma

EPR – Evropský parlament a Rada

EU – Evropská unie

FA – úletový popel (fly ash)

MZd – Ministerstvo zdravotnictví

MZe – Ministerstvo zemědělství

MŽP – Ministerstvo životního prostředí

Obyv. – Obyvatel

PAU – polyaromatické uhlovodíky

PCB – polychlorované bifenyly

PCCD/PCDF – polychlorované dibenzo-p-dioxiny a polychlorované dibenzo-p-furany

PVC – polyvinylchlorid

Vyhl. – Vyhláška

ŽP – Životní prostředí

Obsah:

Úvod	8
1. Základní pojmy a legislativa o odpadech	9
1.1 Základní legislativa Evropské unie	9
1.2 Základní legislativa České republiky	9
1.3 Definice odpadu	10
1.4 Katalog odpadů	10
1.5 Nebezpečné odpady.....	10
1.5.1 Klasifikace nebezpečných odpadů podle právních předpisů	11
1.5.2 Nebezpečné vlastnosti a hodnocení nebezpečnosti odpadu.....	11
1.6 Nakládání s odpadem	11
1.7 Mezinárodní spolupráce	13
2. Azbest	15
2.1. Charakteristika	15
2.2 Současná legislativa	16
2.3. Monitoring azbestového prostředí.....	16
2.4. Výskyt a používání v praxi.....	17
2.5 Zdravotní rizika azbestu	19
2.6 Odstraňování a skládkování azbestu	19
2.6.1 Možnost tepelného rozkladu.....	20
2.6.2 Odstraňování azbestu spouštěním s jinými odpady	20
2.6.3 Metoda vysokoenergetického mletí.....	22
2.7 Diskuze.....	22
3. Odpadní kaly z čištění odpadních vod	24
3.1 Současná legislativa	24
3.2 Surové kaly.....	24
3.3. Stabilizace kalů	25
3.3.1 Stabilizovaný kal	26
3.4 Obsah rizikových a nebezpečných látek v surových a stabilizovaných kálech	26
3.5. Nakládání s odpadními kaly	27
3.5.1 Skládkování	27
3.5.2 Přímá aplikace kalů a kompostování	27
3.5.3 Odvodňování	28
3.5.4 Sušení kalů.....	29
3.6 Termické odstraňování odpadních kalů	30
3.6.1 Spalování	31
3.6.2 Mokrý oxidace v nadkritické oblasti vody.....	32
3.6.3 Pyrolýza	32
3.7 Využití mikrovlnného záření pro přednostní úpravu kalů	33
3.7.1 Zkvalitnění procesu stabilizace kalu.....	33
3.7.2 Bezpečná hygienizace kalu.....	34
3.7.3 Zefektivnění sušení kalu	34
3.7.4 Zlepšení využívání obsažených živin	35
3.7.5 Stabilizace těžkých kovů	35
3.8 Produkce kalů v evropských zemích	35
3.9 Diskuze.....	37

4. Odpadní popely z termických procesů	39
4.1. Legislativa	39
4.2. Původ vzniku popílků a chování kovů při spalovacích procesech	40
4.3. Charakteristika popelů	40
4.3.1 Odpadní popely ze spalování kalů z ČOV	42
4.4. Nakládání s odpadními popely	42
4.4.1 Proces vymytí, vyloužení a stabilizace kovů	42
4.4.2 Elektrochemický proces	43
4.4.3 Termická recyklační metoda SUSYPHOS	44
4.4.4 Vitifikace	46
4.5. Využití recyklovaných popelů	48
4.6. Diskuze	49
Závěr	51
Seznam použité literatury	53
Publikované zdroje:	53
Odborné zdroje:	54
Webové a ostatní zdroje:	55
Seznam tabulek	57
Seznam obrázků	57
Přílohy	58
Příloha č. 1 Seznam nebezpečných vlastností	58
Příloha č. 2 Seznam složek, které činí odpad nebezpečným	60
Příloha č. 3 Kódy pro nakládání s odpadem	61
Příloha č. 4 Obrazová příloha	62

Úvod

Odpady provázejí člověka již od dob, kdy se začal pohybovat v organizované společnosti, a vznikla společná dělba práce. Není proto divu, že první pokusy o řešení problémů s odpady se objevují už ve starověku a středověku. Obecným hlavním cílem odpadového hospodářství je totiž zajistit zdraví obyvatel, funkční a zároveň estetickou krajinu, a zachovat stálý udržitelný rozvoj společnosti v životním prostoru. Již tehdy sebou odpad nesl určitá zdravotní rizika, neboť při nadměrné kumulaci a nedokonalém odstranění se stával nositelem infekčních onemocnění.

V dnešním světě jsou odpady globálním problémem, kterým se zabývají i nadnárodní světové organizace (např. UNEP – program OSN pro životní prostředí, OECD – Organizace pro hospodářskou spolupráci a rozvoj, Evropská unie aj.). Ekonomicky vyspělé země začaly chápat, že s rostoucím hrubým domácím produktem na obyvatele roste i produkce odpadů ve společnosti. Růst ekonomiky je žádoucí, zatímco růst odpadu nikoli. Tento trend se postupně začal uplatňovat i v zemích východní Evropy. Ačkoliv v českých zemích bylo v průběhu 20. století odpadové hospodářství technicky zabezpečeno, legislativně bylo nedostatečně podpořeno a po morální stránce pozbývalo žádoucí efektivity vzhledem k životnímu prostředí člověka. Teprve po pádu železné opony, se vznikem České a Slovenské federativní republiky, byl schválen první samostatný zákon o odpadech (č. 238/1991 Sb.). Odpadové hospodářství získalo perspektivu a pojem „odpad“ získal nový rozměr, neboť se na něj přestalo nahlížet jako na problém, kdy optimálním řešením je nechat jej odstranit bezpečným uložením na skládce odpadů. Začaly se otevírat nové možnosti se sběrem, nakládáním a využitím odpadu. Hlavním motorem těchto změn jsou nové technologie, ale nadále jím zůstává i legislativní systém. Budoucím cílem je totiž dosáhnout bezodpadové technologie. K této myšlence ale máme ještě daleko. (98/2008/EC)

Růst ekonomiky neovlivňuje vznik odpadů jen kvantitativně, ale i kvalitativně. S rostoucí industrializací a novými technologiemi v průběhu historie se mění i složení odpadu. Dnes již existuje několik desítek druhů odpadů s různými fyzikálně-chemickými vlastnostmi. Významné jsou odpady, které mají buď ekonomický užitek pro společnost, nebo škodlivý vliv na zdraví člověka a stav životního prostředí. To jsou nebezpečné odpady.

1. Základní pojmy a legislativa o odpadech

1.1 Základní legislativa Evropské unie

Základním právním předpisem EU z oblasti odpadového hospodářství je rámcová směrnice Evropského parlamentu a Rady (dále EPR) 2008/98/ES ze dne 19. listopadu 2008, o odpadech a o zrušení některých směrnic. Tato směrnice nahrazuje předchozí legislativní předpisy směrnici Rady 75/442/EHS, o odpadech a směrnice Rady 91/689/EHS, o nebezpečných odpadech, a proto byly tyto starší směrnice zrušeny k roku 2006, resp. 2010.

Cílem je preventivně předcházet vzniku odpadů, stanovit environmentální priority pro odpadové hospodářství a zabezpečit, aby se s odpady nakládalo způsobem, který nebude neohrožovat lidské zdraví a bude jen minimálně zatěžovat životní prostředí. Směrnice definuje, co lze považovat za odpad a co nikoli, upřesňuje pojem nebezpečný odpad a určení nebezpečných odpadů, a dále stanovuje předpisy pro: seznamy odpadů, priority a podmínky při nakládání s odpadem, povinnosti státu vytvořit plány odpadového hospodářství a programy předcházení vzniku odpadů, práva a povinnosti subjektů a jejich odpovědnost za nakládání, celkovou hierarchii a organizační správu odpadového hospodářství ve členských státech (jako kontrolní orgány, podmínky registrací, evidencí, sankční řízení apod.).

Mimo směrnici o odpadech je v rámci odpadového hospodářství v platnosti ještě: směrnice EPR 94/62/ES, o obalech a obalových odpadech, nařízení ERP 1013/2006/ES, o přepravě odpadů, mezi členskými státy a směrnice EPR 99/31/ES, o skládkování odpadů, která upravuje předpisy pro skládkování, v níž stanovuje postupy, opatření a podmínky pro příjem odpadů na skládku, jakož i provoz skládek, pozdější dohled a kontroly nad skládkou.

1.2 Základní legislativa České republiky

Nejdůležitějším právním předpisem pro odpadové hospodářství je zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech a o změně některých dalších zákonů (dále jen č. 185/2001 Sb.), ve znění pozdějších předpisů (naposledy změněn novelou č. 154/2010 Sb.). K příslušné směrnici EPR 94/62/ES o obalech, přináleží český zákon č. 477/2001 Sb., o obalech (ve znění č. 94/2004 Sb. a č. 66/2006 Sb.)

Zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech definuje pojmy, stanovuje zásady pro zařazování odpadů, zásady hodnocení nebezpečnosti odpadů, povinnosti pro původce odpadů a pro nakládání s jednotlivými druhy výrobků a odpadů a věnuje se komplexní administrativně správní organizaci, evidenci, dohled a plánování odpadového hospodářství v ČR.

1.3 Definice odpadu

Odpad je každá movitá věc, které se osoba zbavuje nebo má úmysl či povinnost se jí zbavit, a přísluší k některé ze šestnácti skupin odpadů Q1 – Q16, uvedených v příloze č. 1 zákona č. 185/2001 Sb. Obecně mezi odpad lze zařadit téměř veškeré movité věci, pocházející ze zemědělské nebo průmyslové výroby a z užitkové spotřeby fyzických osob. Komodity, které pod definici odpadů nespádají, uvádí § 2 č. 185/2001 Sb. Tyto vyčněné subjekty podléhají pod jiné právní předpisy.

1.4 Katalog odpadů

Zařazování odpadů zaručuje vyhláška MŽP č. 381/2001 Sb., ve znění vyhlášky č. 168/2007 Sb. kterou se stanoví Katalog odpadů, Seznam nebezpečných odpadů a seznamy odpadů a států pro účely vývozu, dovozu a tranzitu odpadů a postup při udělování souhlasu k vývozu, dovozu a tranzitu odpadů, ve znění pozdějších předpisů (dále jen Katalog odpadů).

Hlavní cíl katalogu je přiřadit jednotlivým typům odpadů unikátní šestimístné katalogové čísla (tzv. druh) a logickým způsobem je rozřadit do příslušných skupin, podskupin a druhů. Skupiny Q1 – Q16, vyplývající ze zákona č. 185/2001 Sb. nejsou totožné se skupinami v Katalogu odpadů. Obecně lze říci, že se odpady zařazují podle charakteristiky technologického procesu v průmyslu, nebo na základě příbuznosti chemických a fyzikálních vlastností. Za každým druhem se vyskytuje označení, zda se jedná o odpad nebezpečný „N“, nebo odpad ostatní „O“. Někdy se pro označení nebezpečný odpad využívá hvězdička (*).

1.5 Nebezpečné odpady

Ochránci životního prostředí (dále ŽP) kladou důraz na jeho ochranu před poškozováním. Znečištění prostředí kontaminací nebezpečnými složkami z odpadů může být akutní i chronické a často bývá ireverzibilní. (Remeš, 2011) Nebezpečné odpady tvoří jednu uzavřenou skupinu odpadů podle katalogu. Vyskytují se ve všech skupinách katalogu rozdělených podle průmyslových odvětví. (381/2001 Sb.) Přesto se na ně z důvodů nebezpečnosti pohlíží jako na jednu kategorii, která je legislativně definována.

Za velmi významné lze podotknout, že jakékoliv mísení nebezpečného odpadu s ostatním odpadem, jakož i jeho ředění, je přísně zakázáno. (§ 12, odst. 5 a 6, 185/2001 Sb.) Z § 6 odst. 4, zákona č. 185/2001 Sb. o odpadech vyplývá, že existuje-li důvodné podezření, že některý z ostatních odpadů byl kontaminován jiným nebezpečným odpadem, má původce odpadu za povinnost ověřit, zda tyto nebezpečné vlastnosti odpad skutečně nemá.

1.5.1 Klasifikace nebezpečných odpadů podle právních předpisů

Podle § 6 zákona č. 185/2001 Sb., lze mezi nebezpečný odpad zařadit ten, který:

- a) je taxativně uveden v Seznamu nebezpečných odpadů, uvedený v příloze č. 2 vyhlášky MŽP č. 381/2001 Sb., kterou se stanoví katalog odpadů...,
- b) obsahuje jednu nebo více nebezpečných vlastností – viz příloha č. 1 bakalářské práce,
- c) je smíšen nebo znečištěn některou ze Seznamu složek, která činí odpad nebezpečný – viz příloha č. 2 bakalářské práce,
- d) je smíšen nebo znečištěn některým z odpadů uvedených v Seznamu nebezpečných odpadů, uvedený v příloze č. 2 vyhlášky MŽP č. 381/2001 Sb., kterou se stanoví katalog odpadů...,

Seznam nebezpečný odpadů je v principu (nikoliv podle práva) výtah odpadů z přílohy č. 1 (Katalogu odpadů), neboť druhy nebezpečných odpadů mají stejná číselná označení jako v Katalogu odpadů. V seznamu se nebezpečné odpady označují hvězdičkou (§ 3 odst. 1, č. 381/2001 Sb.). Při zařazování odpadu do kategorií podle obsahu složek, které činí odpad nebezpečným (uvedené v příloze č. 5 zákona č. 185/2001 Sb. o odpadech), se berou v úvahu pouze ty chemické látky a prvky, které jsou klasifikované jako nebezpečné podle zákona č. 350/2011 Sb., o chemických látkách a chemických a směsích a změně některých zákonů.

1.5.2 Nebezpečné vlastnosti a hodnocení nebezpečnosti odpadu

Nebezpečné vlastnosti odpadů jsou přesně charakterizovány ve vyhlášce MŽP a Ministerstva zdravotnictví (dále jen MZd) č. 376/2001 Sb., o hodnocení nebezpečných vlastností odpadů, v novelizovaném znění. Vyhláška stanovuje definice a kritéria nebezpečných vlastností, metody testování a postupy hodnocení. Mimo to upravuje odběry vzorků, školení pro hodnocení nebezpečnosti a obsahy žádostí pro udělení pověření k hodnocení, též pro hodnocení i vyloučení nebezpečných vlastností odpadů. (376/2001 Sb.) Seznam a charakteristika nebezpečných vlastností se nachází v příloze č. 1 na konci bakalářské práce.

1.6 Nakládání s odpadem

Nakládání s odpadem se rozumí veškeré procesy manipulace s odpadem od jeho vzniku po jeho odstranění, tj. shromažďování, sběr, přeprava, skladování, výkup, úprava, využití, recyklace, zpracování a odstranění odpadů. (§ 4, 185/2001 Sb.) Samotné nakládání s odpady, jakož i provoz zařízení, musí být šetrné a v souladu se zákony o životním prostředí; zákon č. 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší, č. 258/2000 Sb., o ochraně veřejného zdraví a související předpisy, č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů a další. Zařízení pro nakládání podléhají také zákonu č. 183/2006 Sb. o územním plánování a stavebním řádu.

Podrobnější podstatné požadavky a podmínky pro nakládání stanoví vyhl. MŽP č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady. Vyhláška obsahuje požadavky na nádoby, kontejnery, zařízení a jiné skladové prostory, které mohou či nesmí sloužit k manipulaci, přepravě, uskladnění – technické provedení určuje ČSN EN 840. Dále požadavky na označení odpadů a zařízení prostoru, vybavenost i identifikačními listy nebezpečných odpadů, bezpečný provoz a protipožární ochranu (dle zákona č. 350/2011 Sb., o chemických látkách a č. 59/2006 Sb., o prevenci závažných havárií způsobených vybranými nebezpečnými chemickými látkami), evidenci, ohlašování, čerpání finančních rezerv a administrativní správu. Vyhláška obsahuje i skládkování odpadu, ale dnes ji v tomto ohledu zastoupila vyhl. MŽP č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpad na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady (v poslední znění č. 93/2013 Sb.). Vychází ze směrnice EPR 99/31/ES o skládkování odpadu. Vyhl. určuje podmínky pro skládkování odpadů podle jejich vyluhovatelnosti a mísitelnosti. Velký zřetel je věnován šetrnému odstraňování úpravě, spalování a skládkování nebezpečného i ostatního odpadu. Povrchové skládky dělí na základní tři typy, podle nutné potřeby technického zabezpečení pro různé typy odpadů:

1. skládka S-IO pouze pro inertní odpady, které mají nejbenevolentnější podmínky pro ukládání odpadu s nejnižší třídou vychovatelnosti,
2. skládka S-OO určená pro ostatní odpady, kdy vychovatelnost z odpadů nepřekročí v žádném z měřených ukazatelů výluhovou třídu IIa,
3. skládka S-NO určená pro nebezpečné odpady, nejpřísněji zabezpečenou skládku; ukládané nebezpečné odpady nesmí v žádném překročit ukazateli pro výluhovou třídu III.

Vyluhovatelnost řeší ověřovací zkoušky dle ČSN EN 12457-4 (83 8005). Limitní hodnoty vychovatelnosti pro jednotlivé třídy jsou uvedeny v příloze č. 2, vyhl. č. 294/2005 Sb.

Návrhy na provedení výstavby, provozu i zabezpečení skládek podléhají platným českým technickým normám: ČSN 83 8030 – základní podmínky pro navrhování a výstavbu skládek, ČSN 83 8032 – těsnění skládek, ČSN 83 8033 – nakládání s průsakovými vodami ze skládek, ČSN 83 8034 – odplynění skládek, ČSN 83 8035 – uzavírání a rekultivace skládek, ČSN 83 8036 – monitorování skládek. (294/2005 Sb.)

Přeprava odpadů, navazující na nařízení EPR 1013/2006/ES, je v české legislativě zakomponována ve vyhl. MŽP č. 374/2008 Sb., o přepravě odpadů a o změně vyhlášky č. 381/2001 Sb., kterou se stanoví Katalog odpadů, ve znění pozdějších předpisů. (185/2001 Sb.)

1.7 Mezinárodní spolupráce

S odpadovým hospodářstvím úzce souvisí Basilejská úmluva sepsaná ve Švýcarské Basileji (1989), která patří k významným mezinárodním dohodám týkajících se nebezpečných odpadů. Dnes je zastoupena zhruba sto osmdesáti zeměmi. Samotná Česká republika ji ratifikovala 30. srpna 1993. (UNTC) Bohužel Spojené státy americké, jako jeden z významných vývozců odpadů, členem úmluvy nejsou. (Basel Convention, 1989)

Hlavní cíl úmluvy je omezovat tvorbu nebezpečných odpadů, případně jejich objem redukovat na minimum, a preferovat kvalitní a bezpečné nakládání, odstranění nebezpečných odpadů v oblastech jejich produkce. Zvláštní zřetel je následně věnován přeshraniční přepravě nebezpečných odpadů, aby se zamezilo vývozu odpadů do rozvojových zemí, které postrádají šetrné technologie k jejich odstranění, (Sonak et al., 2003) a kde by byly nebezpečné odpady zneškodňovány způsobem neslučitelným s ochranou životní prostředí. Takový vývoz nebezpečných odpadů a dále těch, které jsou uvedené v příloze č. 1 Basilejské úmluvy, je zakázán a porušení považováno za trestný čin. (Basel Convention, 1989)

Příkladem potencionálního porušování vývozu odpadů může být oblast Alang v Khambathském zálivu na západním pobřeží Indie. V Alangu se demontují staré nepoužitelné



Obrázek 1: Demontáž lodí v Alangu
(západní Indie)

July 2012 The Postcolonial Action Thriller Issue

lodě. Mezi lety 2000 – 2007 jich bylo rozebráno více než sedmáct set, což představuje přes 10 850 000 tun materiálu. (Gujarat Maritime Board, 2008) Zároveň i přes platnost úmluvu se do Indie vyváží nadále nebezpečné odpady. (Glosh 2006) Samotné demolice provádí málo kvalifikovaní zaměstnanci, bez patřičných pracovních pomůcek, v podmínkách, které rozhodně nelze nazvat šetrnými k lidskému zdraví. (Harris et Kahwa, 2003), (International metalworkers` federation)

Lodě vyrobené před rokem 1960 obvykle obsahují nebezpečné komponenty z PBC nebo azbestu jako se stalo u francouzské lodi Le Clemenceau. Kontrolní a dekontaminační společnost Technopure zjistila, že loď obsahuje 500 tun odpadů z azbestu, přestože měly být tyto odpady předně odstaněny ve Francii. (Sonak et al., 2008)

Odborné studie též prokázaly, že v okolí oblasti Alangu je zvýšená koncentrace těžkých kovů (Fe, Ni, Cd, Mn, Co, Cu, Zn, Hg). V místě rozebírání se naměřili o 25 % – 15 000 % vyšší koncentrace než na jiné stanici na ostrově Píram, vzdálené zhruba 30 km severněji od Alangu. (Terawi et al., 2001)

Basilejská úmluva má však řadu odpůrců. Pomíne-li se lobby ziskových společností, lze použít argument, že obchod s nebezpečnými odpady omezuje i možnost jejich recyklace. (Alter 1997) Odpady znovupoužité po demontáži lodí, šetří energii a snižují spotřebu nových surovin, tudíž i samotnou těžbu. (Nes, 2008) Zisk z recyklace je významným přispěvatelem zvýšení HDP v rozvojových zemích. Omezení obchodu tak může být kontraproduktivní. (Alter 1997)

Přesto, ač je recyklace vítanou variantou, kterou mimo jiné prosazuje i evropská legislativa (Orloff et Falk, 2003), lze díky tomuto argumentu Basilejskou úmluvu obcházet. Recyklace je pouhou záminkou pro přeshraniční převoz odpadů obsahujících nebezpečné složky. (Birnie et Boyle, 2004) Enviromentální zákony rozvojových zemí, jsou totiž velmi primitivní. Vrakoviště a recyklační linky tak slouží pouze jako ziskové prostředky, nikoliv k účelnému odpadovému hospodářství. (Neşer et al., 2008)

Velkým úskalím pro uplatňování právních předpisů a odkrývání protiprávního jednání pak způsobuje rozšířená korupce ve státní správě a soudnictví. (Lopez et Mitra 2000), (Wilson et Damania, 2005)

Druhou z významných mezinárodních smluv je: Stockholmská úmluva o persistentních organických látkách je mezinárodní úmluva, která má za cíl chránit životní prostředí před expozicí těchto látek. Smlouva byla podepsána EU na základě rozhodnutí Rady 2006/507/ES o uzavření Stockholmské úmluvy o perzistentních organických znečišťujících látkách, převážně pesticidech, PCB, dioxinech a furanech. Úmluva vstoupila v platnost dne 17. května 2004. (MŽP), (2006/507/ES) Chemické látky jsou rozděleny do tří příloh smlouvy. V roce 2009 byla smlouva rozšířena o dalších devět látek (Steiner 2009) a v roce 2011 o endosulfan. (Fildán, EnviGroup 2009)

2. Azbest

Azbest, též osinek, je komerční název pro soubor křemičitanových minerálů s vláknitou strukturou, hojně používaný v minulém století. Obzvláště se vyskytuje ve stavebnictví a demolici starších objektů. Jedná se o inertní izolační materiál, hodnocený jako nebezpečný odpad. (WorkSafeBC, 2012) Nebezpečnost azbestu způsobují jeho vlákna, která jsou považovaná za jednoznačné karcinogeny. (Wie et al. 2004)

2.1. Charakteristika

Z mineralogického hlediska je azbest tetraedrický křemičitan s řetězovou vazbou, na rozdíl například od slíd s vrstevní vazbou, nebo živců s vazbou prostorovou. (Fabík et Novák, 1983) Jeho obecný chemický vzorec zní $W_{0-2}X_{0-7}Y_{0-7}Si_8O_{22}(OH)_2$. (Gualtieri et Tartaglia, 2000) Vlákniťá struktura dodává azbestu jeho specifické fyzikálně-chemické vlastnosti, ačkoliv se s typem azbestu mohou jemně lišit. (Yanagisawa et al., 2009) Mechanicky jsou velmi pevné v tahu a zároveň odolné proti otěru (Virta et al., 2003). Poměrně dobře odolávají vyšším teplotám, některé i chemickým činidlům. Mezi průmyslově vyráběné, používané typy lze zařadit:

- Chryzotil: $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, pravděpodobně nejčastější zástupce azbestů, přezdívaný jako bílý azbest. Jedná se o jediný z podskupiny serpentínů (hadcové skupiny tetraedrických křemičitanů). Ostatní pochází ze skupiny Amfibolů. (Kusiorowski, 2012)
- Krokydolit: $Na_2Fe_3^{+2}Fe_2^{+3}Si_8O_{22}(OH)_2$, je původem vláknitý křemičitan Riebeckit. Známý je pod názvem modrý azbest. Jeho vlákna jsou méně pevná, snadno se drtí a mají dlouhou perzistenci. Proto patří k jedněm z nejnebezpečnějších azbestů.
- Amosit: $Fe_7Si_8O_{22}(OH)_2$, je vláknitý křemičitan Grunerit, s nahnědlou barvou, známý také pod názvem hnědý azbest. Není tak chemicky odolný, jako předešlé dva.
- Vyskytují se ještě další azbesty, nazelenalý Tremolit $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$, zelený Aktinolit $Ca_2(Mg,Fe^{2+})_5[(OH)Si_4O_{11}]_2$, šedobílý Antofylit $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$, které jsou již průmyslově méně významné a jejich použití v průmyslu bylo minoritní. (Homola et al., 2006),

(Yanagisawa et al., 2009), (Atlas minerálů), (Health & safety executive, 2005)

Vlákna mohou dosahovat délky až řádu milimetrů. Za nejnebezpečnější a zároveň právně rizikové pro zdraví člověka se počítají vlákna, která jsou odborně definovaná jako respirační. To jsou pouze taková, která jsou delší než 5 μm s průměrem menším než 3 μm . Zároveň poměr délky k průměru musí být větší než 3:1. (Zaremba et al., 2010)

2.2 Současná legislativa

S azbestem v ČR souvisí celá řada legislativních předpisů, převážně zaměřená na ochranu lidského zdraví. Azbest je samozřejmě zakomponován i pod přepisy odpadového hospodářství, viz § 35 185/2001 Sb., o odpadech.

Mezi další legislativu lze zařadit: zákon č. 309/2006 Sb., o bezpečnosti a ochrany zdraví při práci, určuje ochranná pásma a v § 8 zakazuje veškeré práce s azbestem, kromě laboratorních zkoušek a odstraňování azbestových odpadů z prostředí a zákon č. 258/2000 Sb. o ochraně veřejného zdraví a související předpisy, stanovuje podmínky pro pozorování exponovaných pracovníků azbestem. Na tyto zákony navazuje celá řada vyhlášek, které se uplatňují v pracovních podmínkách.

Vyhl. MZd č. 394/2006, kterou se stanoví práce s ojedinělou a krátkodobou expozicí azbestu a postup při určení ojedinělé a krátkodobé expozice těchto prací. Vyhl. ministerstva práce a sociálních věcí č. 288/2003 Sb., kterou se stanoví práce a pracoviště, které jsou zakázány těhotným ženám, kojícím ženám, matkám do konce devátého měsíce po porodu a mladistvým; mladistvým zakazuje práce s azbestovými produkty a odpady. Vyhl. MZd č. 432/2003 Sb., kterou se stanoví, ...náležitosti hlášení prací s azbestem a biologickými činiteli. Vyhl. MZd č. 6/2003 Sb. kterou se stanoví hygienické limity ukazatelů pro vnitřní prostředí pobytových místností některých staveb. A nařízení vlády č. 361/2007, kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví při práci. Podzákoné předpisy zpřesňují zabezpečení pracovního prostředí, hodnocení rizik, podmínky práce, cíle ochrany zdraví pracovníků před fyzikálními činiteli, způsoby měření a přípustné limity.

Výše uvedené předpisy vychází z evropského práva rámcová směrnice 89/391/EHS a dalších 19 na ni navazujících samostatných směrnic, pracovní doba, škodlivé expozice, úvod do problematiky nebezpečných látek na pracovišti. Přímo s azbestem souvisí směrnice EPR 2009/148/ES, o ochraně zaměstnanců před riziky spojenými s expozicí azbestu při práci.

2.3. Monitoring azbestového prostředí

První měření koncentrací azbestu v sousedním Polsku spadají do období kolem roku 1949. O 5 let později byla stanovena přípustná koncentrace $2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. Ovšem v praxi byla tato hodnota až padesátkrát překračována, a ještě v roce 1970, kdy již byly stroje v uzavřených skříních, se pohybovala mezi $1 - 25 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. (Szeszenia-Dąbrowska et al., 2011)

Roku 1993 byla vydaná mezinárodní směrnice ISO 10397, která stanovuje gravimetrický způsob detekce azbestových vláken v ovzduší, i jejich časovou posloupnost a únik do okolí. V ČR se postupuje podle platné normy ČSN EN ISO 16000-7:2007 – Postup odběru vzorku při stanovení koncentrace azbestových vláken v ovzduší. Ve Velké Británii již v roce 1986

stanovili limity pro pracovní prostředí s azbestem na $0,2 \text{ vlákn}\cdot\text{cm}^{-3}$ (Ross et Nolan, 1993). V Polsku se tak stalo až v roce 2003. (Szeszenia-Dąbrowska et al., 2011)

Současné maximální přípustné limitní hodnoty koncentrací azbestových vláken v pracovním prostředí v Evropské unii jsou stanoveny na **$0,5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$** a **$0,1 \text{ vlákn}\cdot\text{cm}^{-3}$** . (Szeszenia-Dąbrowska et al., 2011)

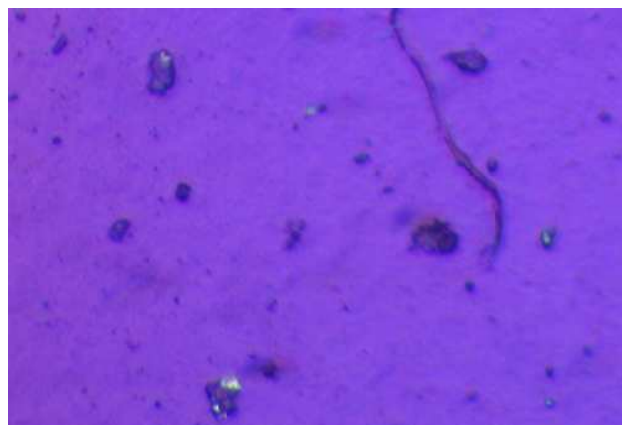
2.4. Výskyt a používání v praxi

Azbest se v nejhojnější míře používal jako stavební materiál a nehořlavý tepelný izolant do vnitřních částí budov. Využíval se hlavně azbest se středně dlouhými vlákny. (Fabík et Novák, 1983) V Itálii se začal používat již od roku 1904 (Bianchi, 2002). V evropských zemích východního bloku jeho počátky sahají do období po Druhé světové válce, nicméně nasivně začal být používán až mezi 60. až 80. léty minulého století. (Dlouhá, SZÚ 2012) První nálezy z Finského území, patřící keramickým nádobám z amositu, se však datují až do doby dva a půl tisíce let př. n. l. (Ross et al., 2010)

Nejčastěji se ve stavebnictví používal chryzotil. Z chryzotilu se vyráběly převážně střešní krytiny, obkladové a fasádní panely obytných i průmyslových budov. (Foltyn, 2002) Protože chryzotilová vlákna jsou extrémně tenká, měkká a flexibilnější, našlo se uplatnění i pro tkaniny. (Virta, 2005) Krokydolit s amonitem se využíval hlavně na velkopřůměrové potrubí a tlakové trubky. (Szeszenia-Dąbrowska et al., 2011) Azbest našel uplatnění pro více než tři tisíce průmyslových produktů (Harris et Kahwa, 2003) – vzduchotechniku, kouřovody, kabeláže, umělé textilní vlákna a různé žáruvzdorné krytiny či izolace. (Homola, ZÚHK 2011), (Dlouhá, SZÚ 2012) Azbest, krokydolit se nacházel např. i v cigaretách značky Kent ve filtrech proti kouři. Tyto cigarety (585 mil. balení) byly prodány s reklamou, kde bylo deklarováno, že filtry přispívají k ochraně lidského zdraví. (Maxwell, 1989), (Lorillard Com., Advertisement for Kent Cigarettes, 1953)



Obrázek 2: Příklad azbestové izolace (krokydolit)

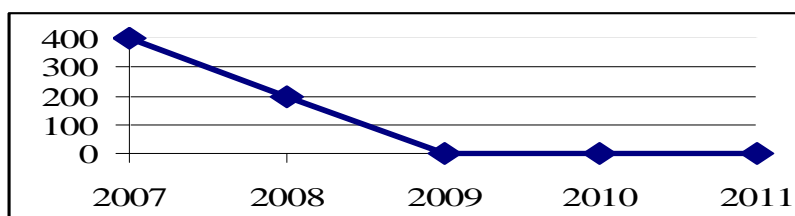


Obrázek 3: Azbestové vlákno chryzotil pod mikroskopem

(Homola, ZÚHK 2011)

Studie z Polska dokládá, že země vlastní zdroje azbestu neměla. Chrysotil byl dovážen z bývalého východního bloku, krokydolit s amositem z Afriky. (Szeszenia-Dąbrowska et al., 2011) U nás azbestové minerály minoritně těžily např. v Holubově u Křemže, Mirovicích u Písku nebo v Heřmanově, ale většinou obě země získávaly azbest importovaný. (Fabík et Novák, 1983), (Kraus et Kužvart, 1987)

Celosvětová roční produkce azbestů dosahuje okolo 2 000 000 tun. (Virta, 2010) Do roku 2000 se potom 35 % celosvětového používání azbestu konalo v evropských zemích. (US Geological Survey, 2010) V současnosti se již azbest v evropských zemích neinstaluje a zároveň ani nevyrábí. Dochází pouze k přepravě mezinárodních odpadů. (Brown et al., 2011) Poslední produkce byla dle mezinárodního mineralogického průzkumu zaznamenaná na Slovenku, avšak ukončená v roce 2008. (Nashikawa et al., 2008)



Obrázek 4: Graf - produkce a výroba azbestu ve vybraných zemích EU mezi roky 2007 – 2011 v [t]

(Brown et al., European mineral statistic 2007 – 2011 A product of the world mineral statistics)

Používání azbestu v historii a zákazy používání v Evropě uvádí tabulka č. 1 (Nashikawa et al., 2008) Nakonec rozhodla Evropská komise v roce 1999 (Směrnice Komise 1999/77/ES) o postupném odstranění veškerého azbestu a úplném zákazu použití všech jeho typů, v členských zemích. Používání azbestu bylo v ČR zakázáno až v roce 2005 s příchodem práva Evropské unie. (Škvarla et al., 2009), (221/2004 Sb.)

Tabulka č. 1 Použití azbestu ve vybraných zemích mezi desetiletými obdobími v kilogramech na obyvatele a rok

Země	1950-1959	1960-1969	1970-1979	1980-1989	1990-1999	2000+	Zákaz používání
Polsko	0,4	1,2	2,4	2,1	1,1	≈ 0	1997
Austrálie	3,2	4,8	5,1	1,8	0,1	≈ 0	2003
Japonsko	0,6	2,0	2,9	2,7	1,8	0,5	2004
Francie	1,4	2,4	2,6	1,5	0,7	0,0	1996
Chorvatsko	0,4	1,1	2,6	2,4	1,0	0,7	bez zákazu
Kanada	2,8	3,5	4,4	2,7	2,0	0,3	bez zákazu
Německo	1,8	2,6	4,4	2,4	0,1	0	1993
Nizozemí	1,3	1,7	1,8	0,7	0,2	0	1994
Norsko	1,4	2,0	1,2	≈ 0	0	0	1984
Švédsko	1,9	2,3	1,4	0,1	≈ 0	0	1986
Velká Británie	2,6	2,9	2,3	0,9	0,2	0	1999
USA	3,8	3,3	2,4	8,0	0,1	≈ 0	bez zákazu
Česká republika	1,6	2,4	2,9	2,7	1,3	0,1	2005

IARC Working Groups (Nashikawa et al., 2008)

Nicméně v zemích bývalého Sovětského svazu (Bělorusko, Uzbekistán, Kazachstán apod.) se situace výrazně nelepší. Nejhorší situace používání azbestu, která nadále pokračuje, je v Asii. Mezi léty 1920 – 2007 bylo nainstalováno až 55 milionů tun azbestu, což představuje 29 % veškerého využití. V současnosti asijské země jako Čína, Indie, Indonésie, Srí Lanka mají na svědomí 68 % veškerého celosvětového použití azbestu. (US Geological Survey; asbestos consumption 2010), (Takahashi et al., 2003) V Indii je již možné pozorovat vztah k zhoršení zdraví díky respiračním potížím. (Joshi et Gupta, 2003) V Thajsku jsou v pracovním prostředí s azbestem ve 36 % překračovány limity 5 vláknů na cm^{-3} . (Siriruttanapruk, 2004) Čína je největším producentem azbestu na světě a i zde dochází k poškozování lidského zdraví. (Takahashi et al., 2003), (Zhang et al., 2004)

2.5 Zdravotní rizika azbestu

První studie zdravotních závad azbestu byla provedena u zaměstnanců v roce 1955 (Doll, 1955). Lékaři dnes rozlišují dvě nezhoubná onemocnění a dvě zhoubné onemocnění způsobené expozicí azbestu: pleurální hyalinózu, vyskytující se zhruba u třetiny exponovaných osob; azbestózu, neboli fibróza plic – zaprášení vláknů a poškození poplicnice; rakovinu plic a maligní mezoteliom, též rakovinu pohrudnice, poprvé z roku 1960. (Dlouhá, 2012), (Wagner et al., 1960)

V souladu s klasifikací Mezinárodní instituce pro výzkum rakoviny (IARC) byly azbesty zařazeny mezi karcinogeny I. kategorie a musí být označeny větou „mohou způsobovat rakovinu“. (směrnice rady EHS 67/548/EEC, 1967). V České republice byl azbest prohlášen za karcinogen v roce 1984 směrnicí MZd hlavním hygienikem č. 64/1984 Sb.

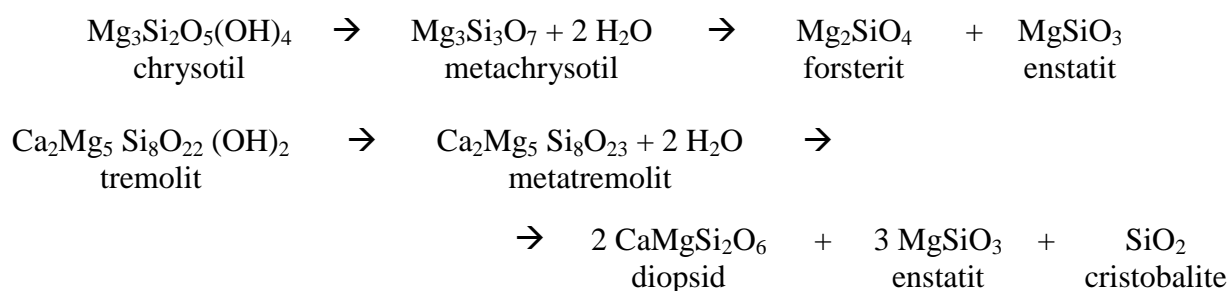
Krokydolit se považuje za vůbec nejnebezpečnější z azbestů, několika násobně více než chryzotil. (Dlouhá, 2012) Právě v továrně na cigarety Kent mezi dělníky běžně docházelo k častému onemocnění azbestózou, rakovinou plic a mezoteliom (Talcott et al., 1989) Zdravotní rizika nepramenila jen pro kuřáky, ale i pro pasivní nekuřáky pohybující se v blízkosti kouřících osob. (Pauly et al., 1995). Expozice azbestu ovlivňuje nejen tovární zaměstnance, ale i obyvatele v okolí závodu nakládajícím s azbestem. (Osada et al., 2013)

2.6 Odstraňování a skládkování azbestu

Azbest je zcela inertním odpadem a nemůže docházet k vyluhování látek do prostředí. Je proto možné ho ukládat na skládku. (Roussat et al., 2008) Ačkoliv z vyhl. č. 294/2005 Sb., vyplývá, že je možno jej odkládat pouze na skládky S-OO nebo S-NO (viz nakládání s odpadem, typy skládek). Díky škodlivosti pro lidské zdraví by bylo žádoucí, aby azbestové minerály byly přeměněny na nerizikový materiál. Nevýhodou je, že destrukce azbestu je považovaná za obtížnou, protože je odolný vůči teplu i chemikáliím. (Osada et al., 2013)

2.6.1 Možnost tepelného rozkladu

K přeměně může sloužit metoda tepelného rozkladu minerálů. (Kusiorowski 2012) Při tepelném působení dochází k uvolňování vázané vody v krystalu, což způsobí změně krystalové struktury, která učiní azbest bezpečným a zdravý neškodným. V první fázi působení se ztrácí adsorbovaná krystalová voda. Následuje fáze odstranění OH⁻ skupin. Posledním třetím krokem je změna minerálů na amorfnní typ a následně jeho rekrystalizace. V případě studovaného chrysolitu a tremolitu:



Metoda je založená na tepelném konvenčním proudění nebo na použití mikrovln. Dosažením rekrystalizační teploty zhruba 800 – 850 °C se získá Frosterit a Enstatit, které již nemají vláknitou strukturu a pozbývají tak karcinogenních účinků. (Goodman et al., 2004), (Fujishige, 2007)

Stejnými mechanismy probíhá rozklad krokydolitu, tremolitu a amositu. Nicméně k dosažení rozkladu je potřeba vyšší teploty. V krokydolitu se při tepelném působení kolem 400 °C začne železo oxidovat z Fe²⁺ na Fe³⁺ (Jeyaratnam 1994) Rekrystalizace je dosaženo při teplotě 950 °C. V případě amositu je nutná teplota až 1 100 °C. Z krokydolitu lze získat acmit, ferrosilit, magnetit, hematit a krystobalit, z amositu a tremolitu diopsid, enstatit a také krystobalit. (Fujishige, 2007) Nejjistější je dosáhnout teploty roztavení. Pro chryzotil to je okolo 1500 °C. (Osada et al. 2012)

2.6.2 Odstraňování azbestu spoluspalováním s jinými odpady

Japonsko se pokusilo o průmyslovou možnost odstraňování azbestu běžným spalováním. Na destrukci azbestu postačuje šachtová pec, plněná ze shora koksem. (Sakai et al., 2005)

Azbestové odpady obsahující zhruba 6,5 % chryzotilu a 1 – 5 % amositu byly smíchávány s komunálním odpadem těsně nad plnicím zařízením do spalovací komory, aby se zabránilo úniku azbestových vláken do ovzduší. Spaliny odešly do kasových filtrů a za pomoci ultrazvuku a vodní disperze se vychytala většina z popílkových částí. Odpadní plyny nadále pokračovaly do katalyzátorové věže s vysokou účinností čištění spalin (tzv. HEPA).

Byla provedena analýza azbestových vláken ve třech výstupech. Vzorky se promyly přes filtry (0,2 μm) a chemicky stabilizovaly a analyzovaly pomocí transmitních elektronových mikroskopů a rentgenové difrakční metody. (Osada et al., 2012), (Skácel et al. 2012)

Tabulka č. 2: Naměřené koncentrace respiračních azbestových vláken v Japonsku při termickém odstraňování azbestu společně s odpady

Naměřená hodnota	Popílek [hm. %]	Struska a kov [hm. %]	Spaliny před čištěním [vlákna/cm ³]	Spaliny při výstupu z komína [vlákna/cm ³]	V blízkosti spalovny [vlákna/cm ³]
Minimální hodnota	---	---	1,4	$< 0,31 \cdot 10^{-3}$	$< 0,13 \cdot 10^{-3}$
Maximální hodnota	nenalezeno (< 0,1)	nenalezeno (< 0,1)	4,6	$< 0,38 \cdot 10^{-3}$	< 0,048

(Osada et al., 2012)

Po průchodu přes filtry a katalyzátorovém čištění HEPA se koncentrace spalin vycházející ze spalovny pohybovaly pod mezí detekce ($3,1 - 3,8 \cdot 10^{-4}$ vláknů na cm^3). Japonské zákony pro výskyt azbestu v pracovním prostředí stanovily limity na 0,15 vláknů na cm^3 (EU 0,1 vláknů na cm^3). (Publication of ME 2008, Japan), (Osada et al. 2012) Stejně tak koncentrace v pevném popílku, strusce a kovech byly pod detekční hodnotou, neboť na tři tisíce částí nebyla nalezena ani jedna částice azbestového vlákna, což je představuje nižší koncentraci než 0,1 %.

Aby bylo možné posoudit vliv spalování azbestu na životní prostředí, kontroloval se obsah azbestových vláken i v blízkosti spalovací stanice a pak ještě ve vzdálenosti 1,5 km od stanice. Maximální hodnota 0,048 vláknů na cm^3 v okolí stanice byla naměřená u plnicí do spalovny místa na azbestové odpady. Tato hodnota s přehledem vyhovuje limitům pro pracovní prostředí (0,1 vláknů na cm^3). Na hranicích pozemku se pak nejvyšší hodnota pohybovala maximálně do hodnoty $2,4 \cdot 10^{-4}$ vláknů na cm^3 na závětrné straně spalovny. (Osada et al., 2012) V ČR je limit pro vnitřní obytné místnosti stanoven na hodnotu $1 \cdot 10^{-3}$ vláknů na cm^3 (Skácel et al. 2012), zatímco v Japonsku je nižší – 0,01 vláknů na cm^3 . (příloha č. 2, 6/2003 Sb.), V každém případě z toho vyplývá, že koncentrace naměřené na výstupech po čištění spalin a zároveň okolí spalovny jsou nižší než limity pro obytné budovy. (Publication of ME 2008, Japan) Ve vzdálenosti 1,5 km od spalovny se hodnoty vláken v ovzduší pohybovaly pod hodnotou 0,3 vláknů na dm^3 , která je naprosto srovnatelná s běžnými hodnotami při měření v obytných zónách. (Publication of ME 2008, Japan), (Osada et al., 2012)

Azbestové materiály je tímto způsobem dokonce možné recyklovat. Ačkoliv je azbest pevný materiál, po aplikaci velmi vysokých teplot se stává drobným. (Asumi et al., 2007) Minerál se dal rozdrtit i v ruce. Je možné ho velmi snadno semlít na práškovou moučku, kterou lze nadále zpracovávat jako materiál, např. pro keramický průmysl nebo pro výrobu kameninových dlaždic. (Kajiyama et al., 2006), (Kusiorowski, 2012)

2.6.3 Metoda vysokoenergetického mletí

Proces byl původně vyvinut pro těžební průmysl na drcení vytěžených minerálů. Průmyslově se využíval i v hutnictví pro mechanické legování kovů. (Bordyrev, 2004)

Aplikace metody byla vyzkoušena i na rozdrcení azbestových produktů. (Lavorna et al., 2001) Při zkoušce byl použit materiál, který obsahoval zhruba 12 % chrysotilu. Vzorky byly mlety po dobu 30, 120 a 240 minut a posléze analyzovány Fourierovou infračervenou spektrofotometrií a paprskovou difrakční analýzou. (Colangelo et al., 2011) Při samotném mletí se obvykle nepohybovala nad 80 °C a teplota nikdy nepřekročila hranici 327 °C. Tímto lze vyloučit, že by změna OH⁻ skupiny a krystalové struktury byla způsobena tepelným působením jako v předešlém příkladě. (Takacse et McHenry, 2006) Zvýšená teplota vznikala pouze v důsledku třetí brusných částí s materiálem. (Colangelo et al., 2011)

Při mletí vzniká velký tlak (až desítky GPa), který struktury OH⁻ skupin rozsekává na fragmenty a minerály se mění na amorfni. Později se tyto rozmleté části shlukují do agregátů. Po delším mletí (120 min.) se části za pomoci Van der Waalových sil shlukovaly a jejich povrch se výrazně snížil. (Juh'asz et Opoczky, 1990), (Colangelo et al., 2011) Výhodou mletí je zmenšení objemu rekrystalizovaných minerálů než po tepelném nebo chemickém nakládání s azbestem (Saito et al., 1999) Mlecí metoda nemá vliv na změnu chemického zastoupení sloučenin. Kvantitativní chemické zastoupení jednotlivých oxidů před i po mletí zůstává téměř totožné, s nejvyšší odchylkou 5 %. (Colangelo et al., 2011) Ačkoliv se jedná o náročný proces (Rhodes et al., 1998), jemný práškový agregát by bylo možné dále průmyslově využít do speciálních malt nebo betonů. (Cioffi et al., 2006)

2.7 Diskuze

V první řadě souhlasím s názorem Dr. Claysonové, že komerční a průmyslová výroba a instalace azbestu v moderní době, by mělo být mezinárodně zakázaná na celém světě.

Dále před demolicí starých budov, u kterých lze důvodně předpokládat výskyt azbestových produktů, by stavbu měla zkontrolovat nejprve akreditovaná společnost zabývající se odpadovým hospodářstvím s nebezpečnými odpady, a v případě pozitivních nálezů sestavit plány pro bezpečnou demontáž. Azbestové produkty, ze kterých se stávají odpady, by potom měly být odstraňovány z nevyhovujících staveb pod odborným dohledem specializovaných pracovníků. Za povinností bych shledat, aby řízené demolice průmyslových a veřejných objektů byly pod hygieniků měřící limity pro ŽP. Podrobné návody na demontáže azbestů a související podmínky, stanovuje metodický pokyn MŽP a nařízení vlády č. 197/2003 Sb., o plánu odpadového hospodářství ČR.

Zdravotní rizika po expozici azbestem je žádoucí redukovat na minimum. (2009/148/ES) EU by tedy měla klást větší tlak na jednotlivé členské státy a stanovovat jim nekompromisní povinnosti, limity a podmínky pro nakládání s azbestovými odpady a ochranu lidského zdraví. Důraz na zdraví klade hlavně Szeszenia-Dąbrowska, neboť bývalí pracovníci vystavených expozici azbestu nemají v Polsku od státu nárok na náhradu poškozeného zdraví.

Další aspekt spatřuji v odstraňování azbestových odpadů z domácností. Dalo by se očekávat, že azbest bude v Katalogu odpadů definovaný jako druh ve skupině 20 01, komunálních odpadů s odděleným sběrem, s ohodnocením jako nebezpečný odpad. Tak tomu není, což česká legislativa nemá efektivně vyřešeno.

Skládkování azbestových odpadů hodnotím jako neperspektivní. Azbest stejně není možné ukládat na skládky inertních odpadů, ač nedochází k žádným výluhům. Tudíž se zabírá místo na skládkách S-OO a S-NO. Skládky pro azbest navíc podléhají zvláštním předpisům výraznými omezeními. (294/2005 Sb.)

Italské směrnice vyžadují s azbestovými odpady před uložením na skládky nakládat. (Calangelo et al., 2011) V Japonsku je MŽP vítaná metoda tepelné destrukce. (Osada et al., 2012) Odhady nákladů na recyklaci azbestového odpadu jsou ekonomicky až desetkrát nižší, než náklady na obecné odstranění nebezpečných odpadů. (Gualtieri et Tartaglia, 2000) Tedy požadoval bych, aby azbestové odpady byly podrobeny cílené úpravě.

Organizované spalování s komunálním odpadem (termickými metodami) bezpečně zničí azbestovou strukturu bez výrazného ohrožení emisemi do okolního prostředí. (Osada et al., 2012) Bohužel ještě nevíme, zda při průmyslovém odstraňování azbestu cíleným spoluspalováním s odpady, bude výhřevnost těchto (komunálních) odpadů dostačovat pro komplexní přeměnu struktury azbestu. Azbest by mohl být odstraněn i plazmovou technologií, která též zaručí destrukci struktury azbestu, ale kapacitně je omezená a finančně neúměrně drahá. (Downey et Timons, 2005)

Mlecí metoda zpracování azbestu je technologicky méně náročná, ale zaostává za termickou především v kapacitě. Pozitivní naopak shledávám, že azbest se recykluje na využitelný produkt. Rozmletou moučku lze použít do keramického průmyslu i malt. Ty mohou mít až dvakrát lepší mechanické vlastnosti, než malty, které obsahují přírodní sopečné pucolány. (Beretka et Cioffi, 1997)

3. Odpadní kaly z čištění odpadních vod

Kalové odpady pochází z procesu čištění městských odpadních vod (dále ČOV). Proces je důležitý pro odstraňování nežádoucích škodlivých látek z vody pro životní prostředí. Z původně čištěné vody je bezpečně přečištěná voda vypouštěna do povrchových toků. Přibližně 0,1 – 0,4 % z ČOV z kalů se zpravidla vrací do procesu čištění. (Chudoba et al., 1991). Ze zbylých nevyčistitelných usazenin získává budoucí odpadní kal. (Lee et Tay, 2003)

3.1 Současná legislativa

Cíle kalového hospodářství se zaměřují na minimalizaci konečného množství produkováných kalů, možnosti nejefektivnější recyklace využitelných složek obsažených v kalech a splnění podmínek zdravotní bezpečnosti. V posledních letech nabírá kalové hospodářství v Evropské unii na významnosti. Obzvláště pak v zemích s nízkými hygienickými normami pro odpadní vody. (Dichtl et al., 2007)

Z hlediska evropského práva je důležitá směrnice Rady 86/278/EHS, o ochraně ŽP a zejména půdy při používání kalů z čistíren odpadních vod v zemědělství. Stanovuje pravidla pro bezpečné opětovné použití čistírenských kalů v zemědělství a zahradnictví. (86/278/EHS)

Zákon ČR č. 185/2001 S., o odpadech se věnuje kalům v paragrafu § 32 a § 33. Definice kalů zahrnuje veškeré kaly z městských ČOV, domácností, septiků a dalších neuvedených, tzn. včetně průmyslových kalů podrobených biologickému čištění. Upravený kal je pak takový, u kterého došlo k významnému snížení obsahu patogenních organismů. (185/2001 Sb.) Používání kalů, jako zdroj živinných látek, je možné pouze za splnění zákonných podmínek. Dále je zakázáno, jestliže splňuje alespoň jeden z bodů a) až k) v odst. č. 3, § 33, zákona č. 185/2001 Sb., o odpadech. (185/2001 Sb.), (382/2001 Sb.)

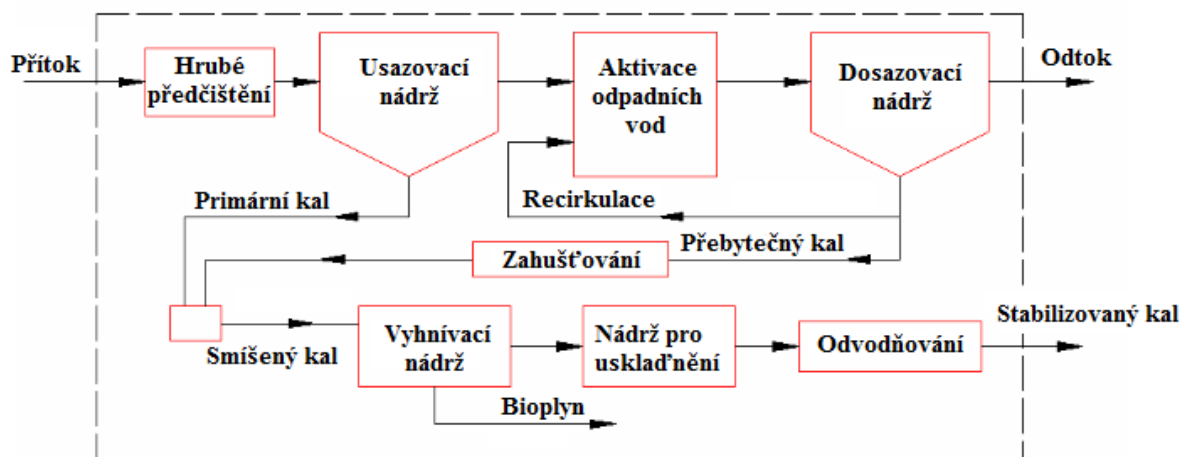
V ČR aplikaci odpadních kalů na zemědělskou půdu, podmínky a povinností při zapracování do půdy, monitoring a mezní limity stanovuje vyhl. MŽP č. 382/2001 Sb. o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě, ve znění novely 504/2004 Sb. Za zmínku stojí ČSN EN ISO 5667– 13: Pokyny pro odběr vzorků kalů z čistíren a úpraven vod.

Ukládání nezpracovaných a nehygienizovaných kalů na skládky, nebo jejich používání je v České republice zakázáno. Stejně tak je zakázáno skládkovat tekuté odpady a odpady vykazující nebezpečnou vlastnost – H9 infekčnost. (MŽP, vyhl. 294/2005 Sb.)

3.2 Surové kaly

Z hlediska původu lze kaly rozdělit na primární, ze sedimentace v usazovacích nádržích čističky odpadních vod, a sekundární z nádrží po biologickém nakládání. (Dohányos et al., 2000), Kaly se následně mechanicky zahušťují, buď gravitačně sedimentací, nebo strojově

s použitím sít, nebo na centrifugách. Posléze se obvykle kaly spojí dohromady, což vytvoří smíšený kal. Jedná se o surový hnilobný kal, vzniklý přímo po procesu čištění odpadních vod. (Šťasta, 2009), (Dohányos et Záborská, 2004)



Obrázek 5: Schéma čistírny odpadních vod a původ odpadních kalů (Šťasta, 2009)

Surové kaly jsou jednoznačně považovány za nebezpečný odpad, neboť splňují podmínku nebezpečných vlastností – H9 Infekčnost. (Kutil et al., 2003) Je v nich zkoncentrováno 50 až 80 % původního znečištění odpadních vod. (Šťasta, 2009) Nebezpečnost kalu způsobují infekční agens, salmonela, zárodky virových onemocnění – enteroviry a fekální streptokoci. (Růžek et al., 1999)



Obrázek 6: Příklad surového odpadního kalu

3.3. Stabilizace kalů

Stabilizace kalu uvede kal do stavu pro použití, další nakládání nebo konečné odstranění. Pro hygienizaci kalu se využívá fyzikálních, chemických a biologicko-chemických činitelů. (Lyčková et al., VSB) Procesy stabilizace a hygienizace surového kalu jsou všeobecně popsány a v praxi používané a proto je zmíním ve stručnosti. K praktickým stabilizačním metodám patří:

- Dlouhodobé skladování kalu. Nepříliš efektivní metoda pomalého rozkladu organ. látek.
- Aerobní stabilizace kalu. Organické látky se odbourávají za přístupu vzduchu. Může probíhat za nižších i vyšších teplot. Termofilní aerobní stabilizace při teplotě mezi 50 – 60 °C, což je v ČR poměrně vzácná metoda, dochází i k hygienizaci kalu. (Lyčková et al., VSB)
- Anaerobní stabilizace kalu. Obecně anaerobní digesce odbourává organické látky bez přístupu vzduchu při teplotě kolem 35 °C. Surový kal obsahuje přibližně 70 % organických látek a 30 % anorganických látek. Po účinném vyhňování se tento poměr změní zhruba na 1:1. (Dohányos et al., 2000) Množství sušiny ve vyhnilém kalu je tak o 40 % nižší než v kalu

surovém. (Wherter et Osaga, 1999) Působením mikroorganismů v anaerobním prostředí se docílí methanové fermentace produkci bioplynu. Plyn obsahuje zhruba 60 –70 % methanu, 30 – 40 % CO₂ a v menší míře sulfan, dusík, vodík a je podroben dalšímu nakládání. (Lyčková et al., VSB)

Jeden kilogram bioplynu dává výhřevnost mezi 22 – 25 MJ energie. (Lee et Tay, 2004) Při odbourání 50 % organických látek se získá 0,23 kg bioplynu s atmosférickým tlakem. Vstupní teplota kalu 25 °C potřebuje na ohřev 35 °C asi 1,2 MJ energie na kilogram suchého kalu. Čistý tepelný výkon dosahuje asi 7,2 MJ·kg⁻¹. Zatímco výroba elektrické energie je zhruba 2,9. MJ·kg⁻¹. Výsledky digesce jsou srovnatelné s pyrolytickým procesem. (Lee et Tay, 2003)



Obrázek 7: Anaerobní stabilizace kalu při čištění odpadních vod (WRAP)



Obrázek 8 Aerobní stabilizace kalu při čištění odpadních vod (ISMA)

3.3.1 Stabilizovaný kal

Je předmětem dohadů, jestli lze považovat stabilizovaný kal za zcela bezpečně hygienizovaný kal. Růžek ujišťuje, že řízený anaerobní termofilní proces spolehlivě hygienizuje odpadní kal, který může následně jít do dalšího procesu, např. výroby hnojiv. (Růžek et al., 1997) U mezofilní digesce pak není hygienizace dostačující. Dohányos bere v úvahu, že ani digesce není kompletně desinfekční, tudíž kal nadále může obsahovat infekční agens. Ačkoliv připouští, že převážná část patogenů bývá zničena. (Dohányos et al., 2000) Lee považuje anaerobní digesci za proces nedostačující pro nakládání s odpadními kaly. (Lee et Tay, 2003)

3.4 Obsah rizikových a nebezpečných látek v surových a stabilizovaných kalech

V moderní době mohou odpadní kaly nadále obsahovat široké spektrum chemicky odlišných škodlivých anorganických i organických látek, které není možné biologickou stabilizací odstranit, např. toxické látky, oleje, pesticidy, PCB, PAU a těžké kovy. (Hartman et Trnka, 2008), (Šťasta, 2009) Mnoho z nich je samostatně považováno za nebezpečné. (350/2011 Sb.)

Těžké kovy, které zůstávají v čistírenských kalech, a jsou přítomny po celou dobu čištění i stabilizace ve formách sulfidů, síranů, křemičitanů, uhličitanů, fosforečnanů a organických komplexů. (Hartman et Trnka, 2008) Těžké kovy jsou škodlivé závadné sloučeniny pro organismy z důvodů nepřehlédnutelné toxicity. Sloučeniny arsenu, kadmia, niklu

a čtyřmocného chromu mají prokázané karcinogenní účinky. Rtuť a olovo způsobují poruchy centrálních nervových systémů. (Förstner et al., 1985) Přirozeně se v kalech vyskytují i lehké kovy, pod které spadá železo, hliník, křemík, titan a alkalické kovy – sodík, vápník, draslík, hořčík. (Hartman et Trnka, 2008) V kalech zůstávají i nepřeberné směsi organických, těžce odbouratelných látek v malých koncentracích, které ale mohou po dlouhodobém používání škodit životnímu prostředí: persistentní organické polutanty (Chevreuil et al., 1999), (Blanchard et al., 2004) jako PAU (Abad et al., 2005), PCB (Hromadka et al., 2009), organochloridové pesticidy. (Stevens et al., 2003), (Clarke et al., 2010) Dále odpadní látky z léků a endokrinních látek jako antibiotika, antidiabetika, antiseptika, hormony, (Miege et al., 2009), (Jelic et al., 2011), antiepileptika (Onesios et al., 2009), antihypertenziva (Behera et al., 2011), drogy a dopingové látky jako steroidy, halucinogeny, opiáty, stimulační látky (Schroder et al., 2010), (Baker et al., 2011), u nichž odborníci doposud neznají negativní účinky na organismy a životní prostředí. [cit. Ratola et al. 2012]

V první řadě je ovšem podstatné přestat na kaly pohlížet jako na nevyhnutelný nežádoucí produkt procesu čištění odpadních vod a začít v nich vidět potencionálně obnovitelný zdroj energie, který navíc neovlivňuje bilanci oxidu uhličitého na Zemi. (Hyžík et al., 2001)

3.5. Nakládání s odpadními kaly

3.5.1 Skládkování

V ČR je stále metoda skládkování poměrně nezanedbatelně využívána. Nicméně poplatky za uložení jsou poměrně vysoké a neustále rostou. (Šťasta, 2009) EU vyslovuje silný nesouhlas se skládkováním stabilizovaných kalů, z důvodů omezení biodegradabilních odpadů na skládkách, které mají být výhodněji využity. (VSCHT), (86/278/EHS)

3.5.2 Přímá aplikace kalů a kompostování

Kal je bohatý na živiny, a proto je často využíván pro hnojení půdy. Snižuje tak poptávku po synteticky vyráběných hnojivech. (Váňa, 2002) Zároveň je používání kalů jako hnojiv předmětem vážných diskuzí, zdali takové jednání není kontraproduktivní s ochranou životního prostředí. (Dichtl et al., 2007)

Přímá aplikace se u nás nadále využívá, neboť se jedná o nejlevnější způsob použití. Používat se smí pouze kaly stabilizované a podrobené biologickému, chemickému nebo tepelnému působení nebo dlouhodobému skladování, které významně sníží zdravotní a jiná rizika pro životní prostředí, spojená s aplikací. (Růžek et al., 1997), (Váňa, 2002)

Aplikace kalů na půdu musí nejprve splnit mikrobiální kritéria pro kolonie tvořící jednotku v příloze č. 4 vyhl. č. 382/2001 Sb. A následně i maximální přípustný obsah rizikových látek v odpadních kalech. (Viz tabulka č. 3)

Tabulka č. 3: Mezní hodnoty koncentrací vybraných rizikových látek a prvků v kalech pro jejich použití na zemědělské půdě [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny]

Prvek	Cr	Pb	Cu	Zn	Ni	Hg	Cd
Kal – ČR v roce 2009	58	53	300	880	37	40	4
Kal – ČR v roce 2010	56	46	281	834	32	5	3
ČR maximální koncentrace v r. 2010	69	58	330	1000	57	10	6
Limit: ČSN 46 57 35 pro kompostování	1000	500	1200	3000	200	10	13
Limit: vyhlášky MŽP č. 383/2001 Sb.	200	200	500	2500	100	4	5
Limit: zákon AbfKrärV, Německo (2007)	80	100	600	1500	60	1,4	2
Kal – Německo (2005)	61	62	380	960	32	1	1,5
Hnůj ze skotu 2005	7	8	45	270	6	< 0,1	0,3

Hodnoty v tabulce jsou v jednotkách $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny kalu.

(Statistická ročenka MŽP), (příloha č. 3 vyhl. č. 383/2001 Sb.) (Durth et al., 2005), (Dichtl et al., 2007)

Obsahy těžkých kovů ve stabilizovaných kalech nevyhovují automaticky limitům pro přímou aplikaci na půdy a do kompostů. Nejvyšší naměřené koncentrace u některých kalových odpadů překročily povolenou mez u rtuti a kadmia. Tento fakt potvrzuje i Kubík, dokonce i u jiných kovů. (Kubík, 2009) Limity nejsou stanoveny pro kobalt, ačkoliv se obvykle jeho obsah analyzuje. Jeho koncentrace dosahovala v českých kalech v letech 2009 – 2010 koncentrace $8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. (Hartman et Trnka, 2008) Pro organické polutanty se obvykle hodnotí pouze součet polychlorovaných bifenyly. V naší legislativě je limit PCB $0,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny. (382/2001 Sb.) Většinou nebývají mezní hodnoty PCB překračovány. (Koerdel et al., 2007) Obsah organických škodlivých látek v kalech našťestí v průběhu let částečně poklesl v důsledku přímé kontroly primárních zdrojů. (European Commission, 2001), (Dichtl et al., 2007)

Jestliže stabilizované kaly vyhovují biologickým i chemickým limitům vyhlášky č. 383/2001 Sb., reps. ČSN normě pro kompostování, ztrácejí statut nebezpečných odpadů a lze je využívat v zemědělství. Pokud limitům nevyhovují, nebo mají nadále nebezpečnou vlastnost, musí se podrobit jinému nakládání.

3.5.3 Odvodňování

Pro pozdější termické způsoby zpracování nebo odstraňování odpadů je velmi důležité snížit obsah kalové sušiny. Účel tkví jednak ve snížení objemu odpadů, ale hlavně snížení množství přebytečné vody (> 95 %), čímž se snižuje potenciaální energie potřebná na ohřev a výpad vody. (Dohányos et al., 2000), (Dichtl et al., 2007)

Výsledky potvrzují, že stabilizované kaly jsou již během procesu anaerobní digesce částečně odvodněny, na úroveň 25 % sušiny. (Kutil, 2003)

	Původní surový kal	Odvodněný surový kal
Celk. hmotnost kalu v [kg]	100	12
Obsah sušiny v [%]	3	25
Obsah sušiny v [kg] (stejný)	3	3
Obsah vody v [kg]	97	9
Teplota kalu v [°C] (stejná)	25	25
Energie nutná k odpaření přebytečné vody v [MJ]	~ 250	~ 23,2

Pro surové kaly, ale i dále se využívá mechanické odvodnění pomocí centrifug a lysů. Vlhkost pohybuje kolem 75 – 80 hmotnostních procent a jeho výhřevnost se zvýší výhřevnost na 2,4 – 6 MJ·kg⁻¹ sušiny. Takový

kal je připraven na další nakládání termické procesy: sušení, spalování, pyrolýzu. (Lee et Tay, 2003)

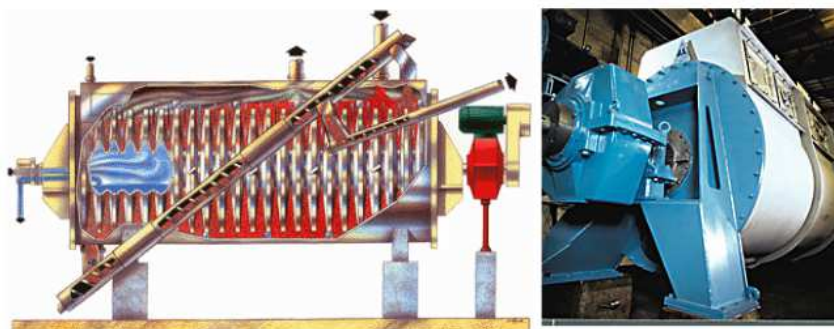
Výhodnost odvodnění kalu ukáží na příkladě: uvažují 100 kg surového kalu, který bude podroben odvodnění na obsah sušiny 25 %.

3.5.4 Sušení kalů

Další možností snižování obsahu vody v odpadních kalech je sušení. (Dichtl et al., 2007) Tímto procesem se snižuje obsah vody na 70 % až 95 %. (Wherter et. Ogada, 1999) Energetické výdaje na sušení jsou v principu zanedbané. (Mininni et al., 1997)

Existuje několik typů: přímé, kdy sušící médium v přímém kontaktu se sušeným produktem (např. horkým vzduchem, spaliny); nepřímé, kdy sušící a sušené médium jsou oddělené stěnou (např. párou, sluncem); popř. kombinované sušení. (Šťasta, 2009)

Skleníkové (solární) sušení je nepřímé sušení pomocí slunečního záření. Technologicky není tak náročné, je ovšem nutné zajistit, aby kal nepodléhal anaerobnímu procesu. Aby se snížila sušící plocha pro kaly, čímž se zároveň šetří čas a náklady, je možné využívat odpadního tepla vzniklého v bioplynových stanicích – kombinované ohřívání. Ideální pro země s nižším příkonem slunečního záření např. Skandinávie. (Sivers et al., 2005), (Wittmaier et Langer, 2007)



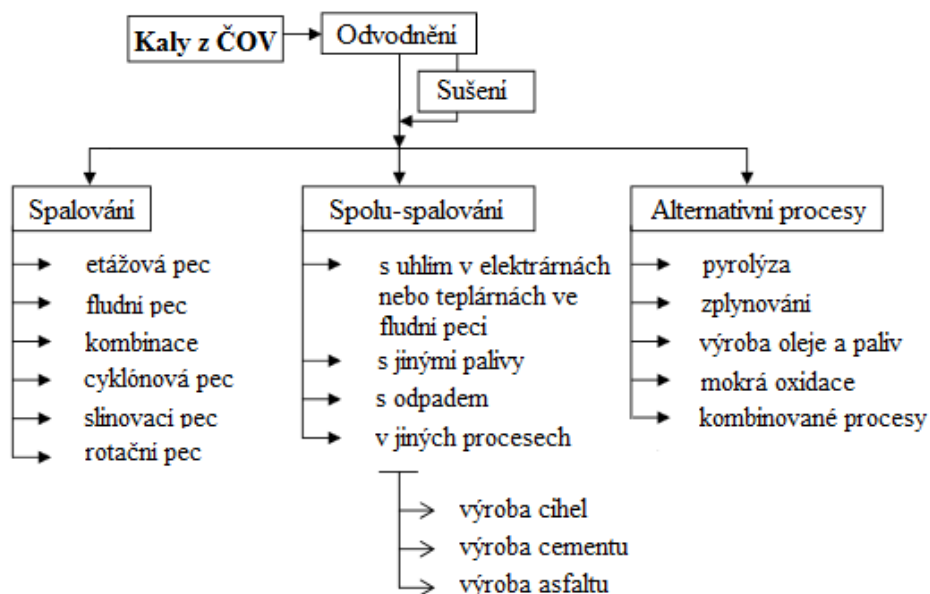
Obrázek 9. Nepřímě vyhříváná disková sušárna na kaly z ČOV

Při sušení přímém se využívají zpravidla spaliny kalů přímo vygenerované v kotlích. Nevýhodou je, že při styku horkých spalin s kalem může docházet k vypařování těžkých kovů; týká se to obzvláště rtuti (Sponar, 2003) Těžké kovy se po sušení kalu přeměňují do podoby par a vstupují do vývodů. Tyto kovy je nutné z par odstraňovat, což zvyšuje investiční náklady.

(Šťasta, 2009) Příklad nepřímého vyhřívání a sušení je, když spaliny vyhřívají výměníky tepla, které ohřívají vodu a generují tak brýdové vodní páry, která až následně vysušují kal. (Lee et Tay, 2003), (Barabáš, 2003) Některé nové zařízení (STOMAN) dokážou v bubnových nádržích předsušit odpadní kaly až na 98 % obsahu sušiny. (Barabáš, 2003)

3.6 Termické odstraňování odpadních kalů

Termická nakládání s odpadními kaly poskytuje jistou hygienizaci kalu a snížení objemu odpadu a k destrukci škodlivých organických látek. Proces bývá obvykle konečný. (VŠCHT) V ČR zatím vládne přesvědčení, že odpadní kaly s vysokým obsahem vody není výhodné energeticky využívat, na rozdíl západních zemí střední Evropy (Švýcarska, Německa). (Barabáš, 2003) Výhoda termických způsobů je, že lze takto nakládat s kaly, které mají nadále nebezpečné vlastnosti jako toxicita nebo infekčnost (surové kaly). Proces patogeny ničí a nebezpečné látky destruktuje. (Van de Velden et al., 2007), (381/2001 Sb.) Navíc dochází k redukci odpadu, protože popeloviny vzniklé z kalu tvoří jen 10 – 20 % původního objemu kalu. (Van de Velden et al., 2008) Ale i pro stabilizované kaly se při vzrůstajících poplatcích ukládání odpadů na skládku (vyplývající i z nařízení v zákoně č. 185/2001 Sb., o odpadech), postupně hledají jiné způsoby odstraňování. (Novotný, 2005) Dnes existuje několik možných způsobů termického odstraňování kalových odpadů: (Wherter et Ogasa, 1999), (Dohányos, 2000)



Obrázek 10- Schéma různých způsobů termického odstraňování kalů z ČOV (Šťasta 2009), (VŠCHT)

Není možné v rozsahu bakalářské práce popsat technologicky všechny postupy, proto jsem se zaměřil na klíčový bod destrukce kalů a energetickou bilanci.

Surový kal má vyšší výhřevnost, než kal vyhnílý po stabilizaci – činí zhruba 16 – 20 MJ·kg⁻¹ kalové sušiny a 10 – 14 MJ·kg⁻¹ kalové sušiny pro kal po úpravě. (Kopp et Dichtl, 2001)

(Hartig et al. 2003) Reálná tepelná hodnota spalného tepla surového kalu obsahujícího vodu je pouze 0,16 – 0,8 MJ·kg⁻¹ sušiny. (Bridle et Mantele, 2003)



Obrázek 11. Graf - energetický potenciál vyhnílého kalu na základě obsahu vody (Šťasta, 2009)

3.6.1 Spalování

Spolu-spalování se nejčastěji děje v elektrárnách, teplárnách nebo ve spalovnách tuhých odpadů. Výhodou jsou nízké investiční náklady a snadné čištění odpadních spalin společně se spalinami z uhlí nebo směsných odpadů. (Michalová, 2002), (Hartig et al. 2003) Spalování kalů by mělo probíhat za teploty 850 °C nebo vyšší a koncentraci vzdušného kyslíku 6 % s reakční dobou minimálně dvě sekundy. (Hartman et Trnka, 2008)

Nevýhodou spalování kalů ve spalovnách tuhých odpadů se může zdát, že odvodněné kaly (~ 20 % obsahu sušiny) mohou narušit vlastní proces hoření odpadu. Je důležité tedy kal před spálením ještě sušit, (European Commission, 2001), (Lee et Tay, 2003) Uvádí se, že pokud je obsah pevných částí pouze pod 20 %, tak není možné spalování kalu zároveň vyrábět elektrickou energii. (Minini et al., 1997) Naštěstí se kaly mohou pedsušovat přímo ve spalovnách. (Šťasta, 2009)

Pro demonstrativní analýzu byl zvolen vzorek jednoho kilogramu kalu dehydrovaného na 20 %, tedy 1 kg suchého kalu a 4 kg vody. Na zahřátí jednoho kilogramu sušiny kalu na teplotu 850 °C je potřeba 1,65 MJ energie. Celkové odpařování 4 kg vody a dosažení teploty 850 °C pro samotnou vodní páru činí 17,6 MJ na kilogram sušiny kalu. 7,6 MJ potom spotřeboval ohřívání přebytečného vzduchu ve spalovací komoře. Celková energie nutná pro spálení 1 kg surového 20 % kalu, je zhruba 26,9 MJ. Využitelná energie je podstatně nižší; potenciální zisk je zhruba 5,6 MJ. (Lee et Tay, 2003) Z 5,6 MJ tepelně využitelné energie je možné vyrobit jen 2,2 MJ energie elektrické. (Mininni, 2001) Ačkoliv se účinnost přeměněné elektrické energie z páry pohybuje kolem 38 %, což je pozitivní, tak celkový proces je ztrátový o 26,9 – 2,2 = 24,7 MJ. Spalinový plyn se sice může na úkor výroby elektřiny, využít pro generaci nízkotlakou páru, která pedsušuje vstupní kal (z původních 21 % na 46 %). Tím vzroste účinnost výroby elektrické energie na 67 % (Mininni et al., 1997), (Chen et al.,

1997) I přesto je bilance energie výrazně ztrátá, zhruba 18 MJ na kg mechanicky předsušeného kalu. (Lee et Tay, 2003)

Nově se objevuje i spalování v cementárních při teplotách 1700 °C až 2200 °C. Předsušený kalový odpad slouží jako palivo a šetří část uhlí (Veverka, 2004) Kal pozbývá statut nebezpečného odpadu a je přeměněn na využitelný materiál, cementářský slinek. Všechny těžké kovy, včetně těch těžkých, jsou v tomto slinku zakonzervovány. (Sponar, 2002) Při takto vysokých teplotách také nevznikají nebezpečné dioxyny, dibenzofurany, PAU, a NOX. (Sweco Hydroprojekt a.s.), (Šťasta, 2009)

3.6.2 Mokrá oxidace v nadkritické oblasti vody

Mokrá oxidace v nadkritické oblasti vody je schopna zcela zoxidovat vzduchem nebo peroxidy biologický materiál a organické látky, a to až účinností > 99 %. Metoda využívá teploty mezi 400 – 600 °C a tlaku 22 a více MPa. (Sakai et al., 1997), (Bermejo et al., 2006)

Nižší teplota procesu, ve srovnání s konvenčním spalováním, vede též k výrazně snížené tvorbě NO_x a SO₂. (Griffith et Raymond, 2002) a veškerých organických perzistentních látek (Xu et Lancaster, 2009) Mokrá oxidace využívá kal s 5 % pevných látek, tudíž na každý kilogram sušiny, připadá asi 19 kilogramů vody. Technologie umožňuje použít i suspenzi s obsahem sušiny 10 %. (Modell et Tester, 2003) Významnou předností tak je, že lze použít přímo surový kal z ČOV, bez nutnosti a odvodnění sušení. V nadkritické oblasti se kal pohybuje jen mezi 5 – 10 minutami. (Mahmood et Elliott, 2006)

Na jeden kilogram ohřevu pevných látek na kritickou teplotu 450 °C za tlaku cca 25 MPa, bylo potřeba jen 0,85 MJ·kg⁻¹ energie. Kyslík pro stechiometrickou oxidaci spotřeboval 0,43 MJ energie. Kompletní investice energie, včetně vody, pro mokrou oxidaci byla vyčíslena na 60 MJ pro 5 % kal nebo 31,5 MJ pro 10 % kal. Využije-li se technologie přeměnu na vysokotlakou páru vyrábějící elektrickou energii, část investice do energie se vrátí a ztráta se sníží na 36,9 MJ·kg⁻¹ pro 5 %, resp. 18,9 MJ·kg⁻¹ pro 10 % kal. (Lee et Tay, 2003) Touto metodou lze navrátit zhruba polovinu výhřevnosti kalů. (Svanström et al., 2004)

3.6.3 Pyrolýza

Pyrolýza je anaerobního termický proces, při kterém se za vysokých teplot rozkládají organické látky. Z nich lze účinně získávat velmi výhřevné paliva v podobě plynů nebo olejů. (Inguanzo et al., 2002) Pro látky je nutné stejné množství tepla jako na u mokré oxidace, tudíž 0,85 MJ·kg⁻¹. Odpaření, zhruba 4 kg vody na 1 kg suchého kalu, spotřebovalo přibližně 10,4 MJ·kg⁻¹ energie. Pyrolýzou se vyrobilo palivo, s pozitivním přínosem 7,7 MJ·kg⁻¹ kalu. (Bridle et Mantele, 2003) Navíc pyrolytický proces vyrobil horkou parou 3,1 MJ elektrické energie na kg suchého kalu. (Lee et Tay, 2003)

Tabulka č. 5: Porovnání bilance energie při procesech nakládání se surovými kaly z ČOV

Proces	Spalování spojené s výrobou el. energie	Spalování spojené se sušením kalu	Mokrý oxidace 5 % suš.	Mokrý oxidace 10 % suš.	Pyrolýza	Anaerobní digesce
Obsah sušiny ve vstupním kalu	20 %	20 %	5 %	10 %	20 %	3,5 %
Provozní tlak [MPa]	0,1	0,1	25	25	0,1	0,1
Provozní teplota [°C]	850	850	450	550	450	35
Maximální tepelné ztráty v [MJ]	26,9	18,0	60,5	31,4	18,0	18,0
Vyrobene návratné palivo v [MJ]	0,0	0,0	0,0	0,0	7,7	7,2
Vyrobene elektr. energie v [MJ] ¹⁾	+ 2,2	0,0	+ 24,2	+ 12,6	+ 3,1	+ 2,9
Celková energetická bilance procesu [MJ]	- 24,7	- 18,0	- 36,3	- 18,8	- 14,9	- 15,1
Návratnost investované energie	8 %	0 %	40 %	40 %	60 % +bioplyn	16 % +bioplyn

(Lee et Tay, 2003), ¹⁾ Elektrická energie byla vyrobená s účinností 40 %

Tabulka č. 5 ukazuje, že největší efektivity dosahuje pyrolýza a zplynování. Největší snížení objemu kalů (na 90 %) je možné termickými způsoby o vysokých teplotách, tj. pyrolýza a spalování. Anaerobní digesce částečně snižuje výhřevnost kalu, ale vyrobí poměrně dost energie. Oxidačně termické procesy zase bezpečně přemění všechny obsažené kovy na oxidy. Mokrý oxidace odpadní kal mineralizuje a dosahuje poměrně efektivní účinnosti. Vyžaduje ovšem větší počáteční přísun energie a zároveň i investiční náklady. (Monte et al., 2008)

3.7 Využití mikrovlnného záření pro přednostní úpravu kalů

Běžné metody podléhají tlaku novým konkurenčním metodám. Mikrovlnné ozařování má potencionálně velmi slibný tepelný účinek. (Appleton et al., 2005) Ozařování používá vlnové odpovídající frekvencím od 300 MHz do 300 GHz. (Banik, 2003) Mikrovlny působící na surový kal, který se tak zahříván a vykazuje velmi příznivé výsledky. (Tyagi et Lo, 2013) Mezi ně patří:

3.7.1 Zkvalitnění procesu stabilizace kalu

V kalech se primárně vyskytují organické látky – lipidy, uhlovodíky a bílkoviny. Již pod vlivem samotných mikrovln se rozpadá řada organických látek. Lipidy se rozkládají na palmitové, stearové a jiné mastné kyseliny. Bílkoviny podléhají rozkladu na nenasycené i nasycené mastné kyseliny, amoniakové sloučeniny a oxid uhličitý. Zbylé organické uhlovodíky se štěpí na menší molekuly, např. jednoduché cukry. (Wojciechowska, 2005)

Aplikace mikrovln v aktivačním reaktoru dochází k snižování retenčního času v řádu dní. Hong vyzpozoval, že při použití mikrovlnného vlnění se vyrobí o 68 % bioplynu více,

při teplotě 72,5 °C za retenční čas 5 dní. V porovnání s reaktorem, který tuto metodu nepoužívá, se retenční čas pohyboval okolo 11 dní. (Hong et al., 2006)

Kal podrobený proceduře ozáření vykazuje vyšší efektivitu digesce již při teplotě 100 °C. (Eskicioglu et al., 2008) Kromě toho, došlo k poklesu obsahu těkavých látek (z 50 % na 43 %) ve stabilizovaném kalu, během retenčního času deseti dnů s porovnáním s procesem ve dvaceti dnech. V prvních pěti dnech retenčního času se tak vyprodukovalo 83 % bioplynu z celkového množství. Bez použití mikrovlnného vlnění se stejné procento bioplynu vyrobí za retenční čas dvaceti dnů. (Park et al., 2010) V průměru se hodnoty výnosu bioplynu zvýšily o 16 – 20 % při destrukci 54 % těkavých organických látek, v porovnání s metodami, která mikrovlnné metody pro přípravu před digescí nevyužívají. Při použití teploty 175 °C se produkce bioplynu zvýší dokonce až o 31 %, viz tabulka č. 6 (Tyagi et Lo, 2013)

Tabulka č. 6. Vliv a výsledky testů aplikace mikrovlnného vlnění na surový kal před procesem anaerobní digesce

Podmínky mikrovlnného působení před digescí	Podmínky anaerobní digesce	Výsledky
Teplota 91,7 °C doba 7 minut	35 °C, RT 15 dní	snížení těkavých látek o 25,9 %; snížení chemické spotřeby kyslíku o 23,6 %; snížení retenční doby z 15 dnů na 8 dnů
Teplota 170 °C doba 30 minut	35 °C, RT 30 dní	zvýšení produkce bioplynu o 26 %; snížení těkavých látek o 12 %
Teplota 96 °C Obsah sušiny 3 %	33 °C, RT 5 dní	snížení těkavých látek o 26 %; zvýšení produkce bioplynu o 30 %
Teplota 175 °C Obsah sušiny 3 %	35 °C RT 10 dní	zvýšení produkce bioplynu o 31 %

(Tyagi et Lo, 2013), *. RT – retenční čas

3.7.2 Bezpečná hygienizace kalu

Již teplota mezi 57 – 68 °C výrazně omezuje obsah patogenů v kalech a nad teplotu 68 °C bakteriová aktivity výrazně ustává. (Hong et al., 2004) Nad 100 °C pak se naprostá většina patogenů zničí, a žádná biologická aktivita již není pozorována. (Lion et al., 2005) Obecně bezpečná hygienizace kalu nastává již při 85 °C, kdy je zničena většina koliformních bakterií a zároveň je zcela inhibována aktivita fekálních bakterií. (Martin et al., 2005) K potlačení bakterie *Escherichie coli* pak postačí udržet teplotu 70 °C po dobu alespoň pěti minut. (Park et al., 2010) Kal, který díky mikrovlnnému ozáření překročí teplotu 85 – 100 °C, lze považovat z pohledu biologických patogenů za bezpečný a pozbývající H9 infekčnost. (Tyagi et Lo, 2013)

3.7.3 Zefektivnění sušení kalu

Mikrovlnné vlnění slouží k předsušení kalu. Výsledky odvodnění vykazovaly zhruba o 13 – 17 % pozitivnější dehydrogenaci, než při použití běžného konvenčního sušení. (Pino-Jelcic et al., 2006) Pozitivní princip spočívá v rychlejší flokulaci, kdy se vločky v krátkých časech

rozpadají na jemnější části, aby se poté mohly re-flokulací opět snadněji spojovat do hrubších částí, což celkově zlepšuje odvodňovatelnost kalu. (Yu et al., 2009)

3.7.4 Zlepšení využívání obsažených živin

Kombinace kyselin a zásad s mikrovlnným vlněním dále zefektivňuje samotný proces nakládání s odpadními kaly. Kal po čištění odpadních vod nadále obsahuje 0,5 – 0,7 % fosforu a 2,5 – 5,0 % dusíku z celkových pevných látek v bílkovinných formách. (Tchobanoglous et al., 2003) K tomu, aby se fosfáty uvolnily do stabilizovaných kalů pro rostliny, je nutné přidat chemická činidla nebo delší reakční čas. Nicméně tyto činidla je možné nahradit mikrovlnným zářením. (Liao et al., 2003) Mikrovlnné záření působící po dobu pěti minut s teplotou 100 °C je schopné uvolnit do kalu až 76 % fosforu vázaného v pevných látkách, např. buněčných stěn (Liao et al. 2005). Za použití kombinace chemického činidla (30 % H₂O₂) a mikrovlnného vlnění s teplotou 175 °C se do kalu uvolnilo před 84 % vázaného fosforu. Při nižší teplotě 120 °C (a 2 % roztoku H₂O₂), se uvolnilo 76 % celkového fosforu a 19 % dusíku v podobě amoniaku. (Yin et al., 2007)

3.7.5 Stabilizace těžkých kovů

Většina kovů v kalech se může odstranit přidáváním vhodných kyselin. Tyto postupy jsou známé. Výnosnost vysrážení kovů mikrovlnné vlnění neovlivňuje. Z kalů lze získat zhruba stejné množství niklu, mědi, zinku a chromu jako při klasické čtyřfázové Tessierova sekvenční metodě na extrakci kovů z kalů po ČOV. (Perez-Cid et al., 2005), (Kuo et al. 2005) Pouze výnos olova dosahoval o 443 % více, než v případě Tessierovy metody. (Perez-Cid et al., 2005) Mikrovlnné vlnění ale příznivě působí na kovy tím způsobem, že pozitivně stabilizuje jejich chování a redukuje pozdější vyluhování. (Tyagi et Lo, 2013) Například při mikrovlnném ozáření s výkonem 800 W po dobu 20 – 30 minut a přidáním polysacharidu chitusanu (apod. činidel: manganistan barnatý, sulfidu sodného, oxidu hlinitého – alumina), se koncentrace vyluhované mědi v kalu, snížila z 90 mg/l na 2,5 mg/l, což je o více než 95 %. (Jothiramalingam et al. 2010)

3.8 Produkce kalů v evropských zemích

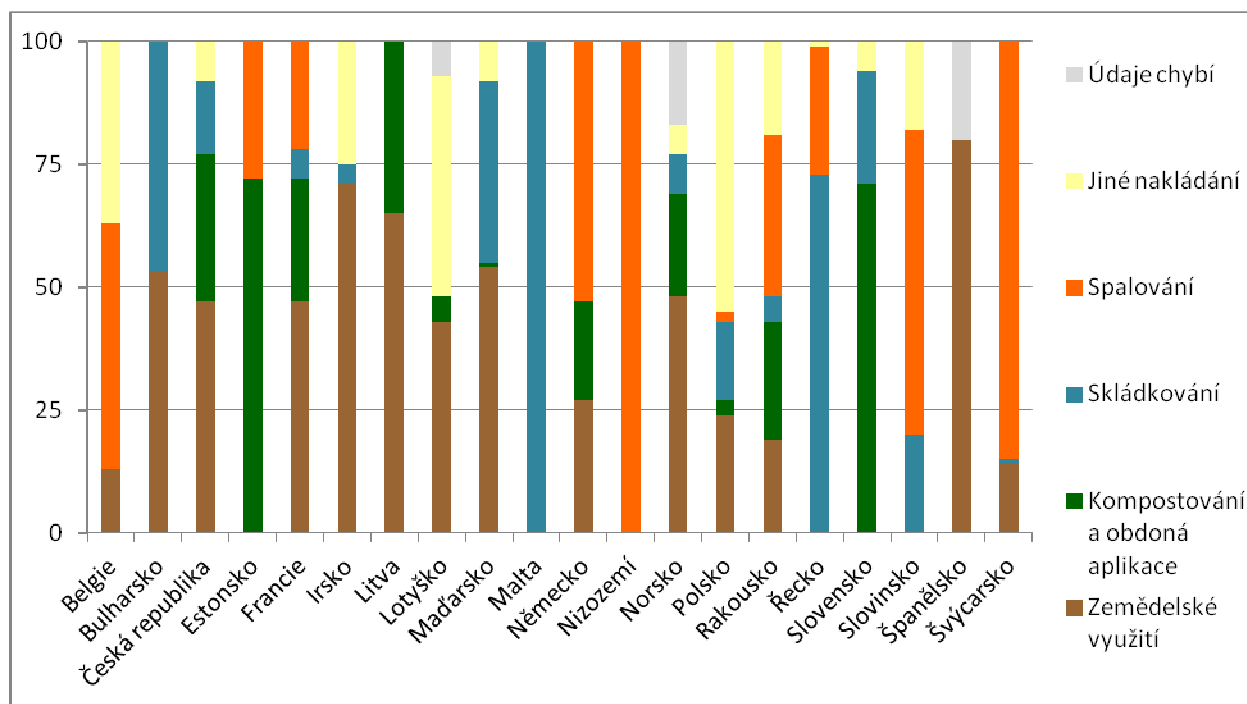
Každá větší obec, která vlastní svoji čistíčku odpadních vod, produkuje kalový odpad. Na systém kanalizační sítě je v současné době napojeno zhruba 99 % z celkové populace Prahy, tedy 1,26 mil. obyvatel. (Ročenka Praha – Životní prostředí 2010) Např. za rok 2010 bylo jen v Praze přečištěno celkem 135 866 130 m³ odpadní vody, přičemž 93 % bylo čištěno ústředními čistíčkami odpadních vod. Ostatní tvoří pobočné čistíčky. (Magistrát hl. m. Prahy, 2012)

Tabulka č. 7: Produkce kalových odpadů v České republice za rok 2009 – 2011

Produkce a způsob nakládání	2009	2010	2011
Produkce [t]	168 160	170 690	163 820
Přímá aplikace a rekultivace [t]	42 450	60 640	61 750
Kompostování [t]	80 730	45 530	45 990
Spalování [t]	2 180	3 340	3 540
Skládkování [t]	5 930	6 180	9 530
Jiné zpracování [t]	36 890	55 010	43 020

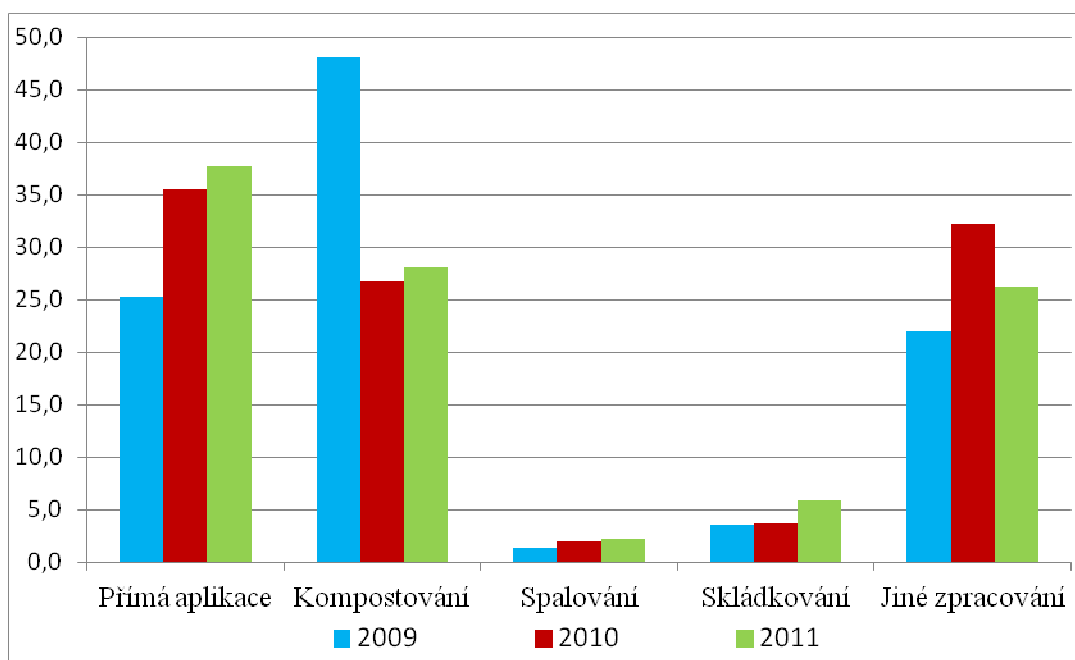
(Statistická ročenka České republiky 2012)

Roční produkce kalů se v České republice pohybuje kolem 170 tisíc tun, což představuje asi 16 kg kalu na každého obyvatele za rok. Patří tedy do průměru většiny evropských zemí západu (FRA, NED, UK, SPA). Belgie má necelých 10 kg kalu na obyv. a rok. Zatímco severské země a Německo se v produkci přibližuje až 30 kg na obyv. a rok, tedy až dvojnásobné hodnotě ČR. Absolutní produkce kalů z ČOV se pak v Evropě příliš nemění. (EC, 2006), (Lue-Hing et al., 1996). Značně se ovšem mění způsoby nakládání s odpadními kaly.



Obrázek 12: Graf - nakládání a odstraňování odpadních kalů z ČOV v Evropských zemích během let 2006 – 2008

Dle novějších odhadů připadlo v Německu v posledních letech na zemědělské využití mezi 30 – 40 % odpadních kalů. (Durth et al., 2005) V západních zemích se během šestnácti let odpadní kaly téměř přestaly skládkovat. Je patrné, že západní země mají rozvinuté kalové hospodářství. Česká republika doposud nezpracovává odpady termicky (viz: obrázek 13, str. 37)



Obrázek 13: Graf - nakládání a odstraňování odpadních kalů z ČOV v České republice (Statistická ročenka České republiky, 2012)

3.9 Diskuze

Produkcí odpadních kalů z biologického ČOV lze pouze omezit, nikoliv zcela potlačit. Za prioritní a vůbec nejdůležitější z pohledu nebezpečných odpadů, považují zbavit odpadní kal nebezpečné vlastnosti H9 – infekčnosti. K tomu slouží různé metody nakládání.

Aerobní a anaerobní termofilní stabilizace by měla kal úspěšně desinfikovat. Výhoda tkví v technologické nenáročnosti a produkci bioplynu (Dohányos et al., 2000) Proces ovšem trvá déle (10 – 30 dní) a nelze se tímto způsobem zbavit obsažených nežádoucích polutantů.

Přímé použití kalů bych zakázal. Nelze spolehlivě kontrolovat stav kalových látek importovaných do půd a správné zpracování kalů. Tímto vítám názory některých odborníků, že by se právo ŽP EU mělo rozšířit o další ukazatele převážně organických polutantů; a k nim zařadit sledování PCDD/PCDF, nonylfenolu, PAU, alkylbenzensulfanátu a sloučenin organického cínu. Většina kalů používaných pro hnojení by totiž standardními limitami pro ŽP neprošla. (Koerdel et al., 2007)

Proti výrobě hnojiv osobně nic nemám, pokud splní environmentální limity a kvóty. Zemědělci v Německu, kteří aplikují přírodní organická hnojiva nebo hnojiva vyrobená z kalů, na místo těch průmyslových, takto ušetří až 50 euro na každý hektar pohnojené půdy. (ATV-Arbeitsbericht, 2003), (Dichtl et al., 2007)

Za sebe se přikláním k termickým způsobům odstraňování kalů z ČOV – destrukce odpadu, a tudíž i látek a patogenů je totiž jistá. Také potenciální vyluhovatelnost těžkých kovů bývá zpravidla nižší z odpadních popelů, než z původně stabilizovaných kalů.

Kaly nemůžou nahradit jiné zdroje tepelné energie pro konvekční vytápění, neboť fosilní paliva mají, na rozdíl od kalů, vysokou hodnotu výhřevnosti (až 40 MJ na kilogram), (Minini et al., 1997), ale i přesto mohou kaly částečně sloužit jako paliva. Nejvýhodnější na návratnost energie je proces pyrolýzy z předsušených kalů, jejich kompletní zplynování a výroba využitelných olejů nebo energetických plynů (Lee et Tay, 2003) Připomenu i velmi perspektivní mokrou oxidaci, která oxiduje 99 % látek (Takač, 1999) i bez nutného sušení i výrazného odvodnění odpadních kalů. Mínusem se zdají být finanční náklady, na rozdíl od procesů spalování.

Za naprosto alarmující považuji zjištění, že obecné kaly z ČOV, nejsou v seznamu nebezpečných odpadů podle Katalogu odpadů, ačkoliv objektivně mají nebezpečné vlastnosti, nebo obsahují látky, které odpad nebezpečným činí. (381/2001 Sb.) Samozřejmě ve skupině „19“ se dále vyskytují i průmyslové kaly z biologického ČOV, nebo např. kaly z fyzikálně-chemického zpracování obsahující nebezpečné látky, pro úpravu odpadů. Existují i odpadní kaly, které naplňující definici nebezpečného a zároveň částečně stabilizovaného kalu (19 03 04, 381/2001 Sb.) Vyplývá z toho, že je to opět spíše problém legislativců, než skutkového stavu věci. De facto se minimálně surové kaly za nebezpečné považovat dají.

Za inspirativní беру logický názor p. Hyžíka, aby se odpadní kaly upravovaly v sousedství velkoobjemových ČOV, čímž se ušetří značné finanční prostředky za dopravu.

Používání mikrovlnného vlnění pro před-nakládání s odpadními kaly v praxi potom považuji za malou revoluci v kalovém hospodářství. Ačkoliv se v praktickém hospodářství ještě nepoužívá, nese sebou řadu pozitiv. (Appleton et al., 2005) Kromě výše uvedených zmiňuji ještě tyto. Mikrovlny prochází a soustředěně působí na celý objem tělesa a nikoliv pouze na povrch, (Remya et Lin, 2011), tudíž působením se kaly ohřívají kontinuálně v celém svém objemu a nemusí být v neustálém kontaktu s tepelným zdrojem jako při ohřívání pomocí kotlů. (Jones et al., 2002) Přičemž dosažení požadované teploty je z pohledu účinnosti efektivnější a mnohem rychlejší. (Pino-Jelcic et al., 2006), (Kennedy et Thibault, 2007) a s minimálními ztrátami energie v porovnání s klasickými tepelnými ohřevy (Jones et al., 2002) Na rozdíl od konvenčního ohřívání, mikrovlnný ohřev nezpůsobuje v důsledku tepelného působení degradaci kalu, především pak pevnost jeho povrchové vlastnosti, což vede k zlepšení solubilizace, stabilizace kovů a zlepšení výnosů při produkci bioplynu a živin. (Tyagi et Lo, 2013) Z pohledu inženýrského pak generátor zaujímá jen 20 – 35 % prostoru, než v případě klasické vytápění. (Centre for Material Fabrication, 1993) Nehledě na to, že provoz mikrovlnného generátoru je pro obsluhu podstatně jednodušší a hlavně bezpečnější. (Jones et al., 2002) Nejprogresivnější je, že mikrovlny neprodukují žádné emise! (Zlotorzynski, 1995)

4. Odpadní popely z termických procesů

Cíleným termickým nakládáním je původní odpad spolehlivě odstraněn (vid kap. 2 a 3). Nicméně cesta odpadového hospodářství nekončí. Při spalování a termických procesech vznikají nespalitelné anorganické látky, které jsou považovány za odpady. Mezi ně především patří:

- **struska** – sklovitá a hutná hmota, minerálních látek, které prošly procesem tavení,
- **škvára** – minerální látky, které v důsledku tepelného působení změkly, spekly se a vytvořily tak pórovitý materiál,
- **ložový popel** (bottom ash, dále BA) – minerální látky, které se neroztavily ani nezměkly a zůstaly tudíž sypké,
- **úletový popílek** (fly ash, dále FA) – velmi jemné částičky tuhých zbytků, vynesené tepelným proudem spalin ze spalovací komory a následně zachycené v odlučovačích a filtrech,
- **úlet** – část nezachyceného úletového popílku, který pronikl až co komína a vytvořil emise látek do okolí. (VÚRV), (Lam et al., 2010) Ty již nejsou považovány za odpad, dle § 2, odst. 1, písm. f) č. 185/2001 Sb., o odpadech.

Katalog odpadů zařazuje strusku i popely mezi nebezpečné odpady. V bakalářské práci se věnuji popelům ze skupiny 19 01 – odpady ze spalování nebo z pyrolýzy odpadů (381/2001 Sb.), a dále popelům z odpadních kalů. Nicméně odpady obsahující strusky, škváru a popely se vyskytují i v jiných skupinách, převážně z energetického, hutnického a cementářského průmyslu.

4.1. Legislativa

Při termických procesech odpadů, ze kterých vzniknou odpady z popelů a strusek se uplatňují tyto legislativní předpisy: Směrnice EPR 76/2000/ES o spalování odpadů, která nahrazuje původní zrušené směrnice 89/369/EHS, 89/429/EHS a 94/67/ES. Cílem směrnice je omezení znečištění ovzduší nebezpečnými látkami ze spaloven odpadů. Pro stanovení dioxinů a furanů v emisích a v odpadech je určující nařízení EPR 850/2004/ES (novelizovaná změnami 1195/2006/ES a 72/2007/ES), o perzistentních organických znečišťujících látkách.

Na tento evropských předpis se vztahuje v ČR zákon č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší a související předpisy, nařízení vlády č. 354/2002 Sb., kterým se stanoví emisní limity a další podmínky pro spalování odpadu, a dále vyhláška MŽP č. 415/2012 Sb., o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší.

Odloučené popílky z odpadů či surové odpadních kalů, které byly termicky odstraněny ve spalovně nebezpečných odpadů, smějí být ukládány na skládky, pouze po úpravě stabilizací, a v odděleném sektoru skládky odpadů dle § 8 vyhl. č. 294/2005 Sb.

4.2. Původ vzniku popílků a chování kovů při spalovacích procesech

Při spalování odpadů a odpadních kalů zůstávají anorganické látky v popech a ve struskách, společně s těžkými kovy, které se v procesu oxidují. (Ferreira et al., 2003)

Z modelových pozorování byly kovy rozděleny do tří základních skupin: skupina č. 1 obsahuje žáruvzdorné netěkavé kovy Mn, Zr, Co, Cr, Ni, V, W a Cu, které zůstávají ve fluidní vrstvě jako ložový popel nebo struska; skupina č. 2 zahrnuje kovy As, Sn, Pb, Sb, Ti a Zn, které ochotněji přecházejí do plynné fáze, ale později nazpět kondenzují na jemných částicích; skupina č. 3 zahrnuje Hg, Cd, B, Se a halogeny, které z pevné fáze prakticky vymizí. (Clarke, 1993) Kovy s vysokým bodem varu a hustotou zůstávají ve struskách a ložových popelech, zatímco ty s nízkým bodem varu nebo hustotou, přecházejí spíše do úletových spalin. (Kuo et al., 2011) Nejtěkavější z kovů je Hg v podobě chloridu rtuťnatého, zcela se vypařuje již při teplotě 100 °C. (Hartman et Trnka, 2008) Mezi další velmi těžké kovy patří kadmium a thalium (Balogh, 1996), (Sponar, 2002) Díky své těžkosti se objevují striktně v FA (Divecká et Valentová, 2003), (Hartman et Trnka, 2009) To se potvrdilo pracovníky ÚČOV Praha v elektrárně Mělník, kde byly významně překročeny hodnoty škodlivin v popílku i energosádrovci, které byly následně klasifikovány jako nebezpečný odpad, včetně překročení i hodnot limitů pro PCDD/F. (Kutil et Prospěch, 2004)

Spaliny odcházející z kotle jdou do komplikovaného procesu čištění odpadních spalin. (Jecha, 2012) Existují materiály schopné vázat na svém povrchu kovy z plynné fáze (např. CaO, a Ca(OH)₂, kaolin, aktivní uhlí, bauxit). Celkový proces fixace spalin na filtrech je kombinací adsorpce nebo kondenzace, transportu a chemické reakce. (Hartman et Trnka, 2008) Technologie čištění jsou obecně známé (Best available techniques, 2006), z důvodů rozsahu práce nejsou uvedeny. Podstatné je, že filtry a odlučovači zachycené jednotlivé frakce popílků mají jiné vlastnosti než strusky a ložové popely z kotle. Záleží i na typu spalování. (Hadinec et al., 2011) Konečným produktem po čištění odpadních spalin bývají nebezpečné popílků, někdy obohacené o vápenaté produkty a použité aktivní uhlí. (Jecha, 2012)

4.3. Charakteristika popelů

Po termickém nakládání s pevnými odpady vzniká zhruba 25 % nespalitelných látek (ISZ a ČHMÚ), zatímco spalování odpadních kalů vynese 10 % - 20 % nespalitelných látek (Van de Velden et al, 2008). Složení odpadních popelů a strusek ve velmi variabilní. Obecně jsou převažujícími složkami SiO₂, CaO, Fe₂O₃, Al₂O₃, P₂O₅, TiO₂ a oxidy alkalických kovů a zemin. Zpravidla ložové popely a škváry bývají bohatší na oxidy křemíku, fosforu a železa. Úletové popílků obsahují více oxidů lehčích kovů (Na₂O, K₂O, MgO, TiO₂). Oxid vápenatý se může nacházet zvýšeně v ložových i úletových popelech. Záleží na technologii spalování, procesu

spalování a čištění odpadních spalin. (Maken et. al, 2004), (Gupta et al., 2005), (Pan et al., 2008) V odpadních popelech je zastoupena celá řada oxidů těžkých kovů v minoritním, ale relativně vysokém obsahu. (Hartman et Trnka, 2009), (Lam et al., 2010) Viz kapitola 4.2.

Tabulka č. 8: Obsahy těžkých kovů v odpadech z popelů, průběh jejich chování a odstranění z procesu spalování

Obsah složky	Popel (BA) a škvára z výpadkové komory v [mg·kg ⁻¹]	Popílky (FA) z ekonomizéru a látkových filtrů [mg·kg ⁻¹]	Hmotnostní tok kovů v popílku (FA) za kotlem [g·h ⁻¹]	Hmotnostní tok kovů v popílku (FA) za filtry [g·h ⁻¹]	Účinnost separace složky ze spalin [%]
Antimon	32,2	406	174	0,1	99,96
Arsen	8,4	37,1	18,1	0,1	99,70
Chrom	102	84,7	97,7	1,0	98,95
Kadmium	2,4	85	55,1	0,0	99,97
Kobalt	15,2	12,2	7	0,0	99,56
Mangan	883	808	386	0,9	99,77
Měď	473	446	219	7,1	96,76
Nikl	85,5	35	94,1	2,7	97,13
Olovo	155	1740	739	0,2	99,97
Rtuť	0,4	21,9	7,7	1,6	79,45
Thalium	0	0	1,1	0,0	100,00
Vanad	33,4	25,5	11,8	0,0	99,91
Celkem	5760	3700	1810	13,8	99,24

(Jecha, 2012)

Nespalitelné látky byly ze 75 % odstraněny jako tekutá struska a popel z výsypky kotle. Ze zbývajících 25 % spalin, uniklých z kotle vzdušným potrubím, se asi 1,6 % odloučilo v ekonomizéru. Přes 23 % se potom zachytilo v reakčním absorbéru aktivního uhlí a v textilních filtrech. Z komínů odcházelo pouze 0,2 %. Účinnost procesu čištění odpadních spalin dosahovala více než 99 %. Výjimku tvořila pouze rtuť, odstraněna s účinností nižší než 80 %. (Jecha, 2012)

U některých chemických sloučenin (oxidy železa nebo vápníku i jiné), dochází k samovolným pozdějším změnám koncentrací. (Šabatová et Paličková)

Odpady z popelů nečiní nebezpečnými pouze obsažené těžké kovy, ale i vysoce toxické polychlorované dibenzo-dioxiny a dibenzo-furany (PCDD/PCDF). (Bie et al., 2007), (Lee et al., 2008) Jedná se o persistentní organické látky vznikající při spalovacích procesech, (Song et al., 2004) Navíc 2,3,7,8 tetrachlordibenzo-p-dioxin je klasifikován jako prokázaný karcinogen. Ostatní jako zařazeny mezi potencionální karcinogeny. (Arnika) Podle práva EU a ČR je limit emisí stanoven na 0,1 ng iTEQ/m³ (354/2002 Sb.) Maximální limit výskytu PCDD/PCDF v odpadech je 15 μg iTEQ·kg⁻¹. Překročil-li se, je nutné nakládat s odpadem způsobem, který povede k odstranění persistentních PCDD/PCDF z odpadů. (1195/2006/ES) Pro uložení na skládky nebezpečných odpadů je limit PCDD/PCDF nastaven na 5 mg iTEQ·kg⁻¹. (172/2007/ES)

4.3.1 Odpadní popely ze spalování kalů z ČOV

O spalování kalů z ČOV bylo hovořeno v předchozí kapitole 3. Kaly, ani popely z kalů, nelze používat jako přírodní hnojiva, pokud jsou kontaminovány toxickými těžkými kovy (Pazos et al., 2010); v ČR obzvláště rtutí (Hartman et al., 2008) V kalech jsou z těžkých kovů nejvíce zastoupeny Zn, Cu, Cr, Ni a Pb Ve spojených státech jsou kaly na obsah těžkých kovů obzvláště bohaté. (Bennet et Knapp, 1982) Ačkoliv obsahy těžkých kovů nejsou v popelech v takových koncentracích, které by znemožňovaly odstranění odpadů na skládkách nebezpečného odpadu, je prioritou s nimi nadále nakládat. (Werther et Ogada, 1999), (Hartman et al., 2008)

4.4. Nakládání s odpadními popely

Odpadní popely mají dvě alternativy dalšího nakládání: konečné skládkování stabilizovaných odpadů nebo recyklace. Ta slouží pro částečné opětovné získávání druhotných surovin. (Moy et al., 2008) K tomu se v praxi používají separační, stabilizační a solidifikační procesy. (Lam et al., 2010) V Japonsku jsou odpadní popely po spalování tuhých komunálních odpadů podrobeny z 80 % recyklaci. (Ecke et al., 2000), (Okada et al., 2007) Naopak v Číně 80 % končí na skládkách. (Li et al., 2004). EU požaduje po členských zemích minimalizaci skládkování odpadů. Recyklaci lze považovat za velmi perspektivní. (2008/98/ES)

4.4.1 Proces vymytí, vyloužení a stabilizace kovů

Jednou z možností, jak získávat kovy z odpadních popelů, je využití chemických činidel, aby se kovy vyloužily z pevných popelových odpadů v podobě roztoků. (Reijnders, 2005), (Quina et al., 2008)

K vyloužení je možné použít kyselinu chlorovodíkovou nebo kyselinu etylen diamin tetraoctovou (zkráceně EDTA nebo také Chelaton 2). (Hong et al., 2000) Návratnost kovů (Zn, Cu, Pb) pro opětovné využití z procesu loužení je relativně vysoká (Fedje et al., 2010), ale přesto podle Okada nejsou náklady loužení ekonomicky výhodné (Okada et al., 2007) Zefektivnění procesu lze dosáhnout při použití hydrotermální předúpravy. Popely je nutné nechat podrobit loužení po dobu pěti hodin v kyselině chlorovodíkové s teplotou 150 °C. (Zhang et Itoh, 2005)

Ke stabilizaci těžkých kovů lze použít i solidifikaci pomocí speciálních pojiv, které fyzikálně znehybní kovy uvnitř složky a učiní odpad bezpečný (Wiles, 1996) Nevýhodou je, že se zvyšuje objem odpadů, proto se metody využívají pro vysoce toxické odpady (Auer et al., 1995), (Alba et al., 2001)

Jednou z moderních solidifikačních metod (kombinace mycích procesů se stabilizací) popisuje Mangialardi. V první řadě se vodou odstraní převážný obsah síranů a chloridů a kovy se převedou do méně reaktivních forem (Mangialardi, 2003) Po úpravě s $\text{Al}(\text{OH})_3$ a pH se odpad

zaliže do cementů. Tímto způsobem lze proti vyluhování zakonzervovat 75 % až 90 % těžkých kovů. Přednakládání snižuje o polovinu konečné výdaje na stabilizaci. (Mangialardi et al., 1999)

Proces vymývání a získávání živin a kovů z popelů po odpadních kalech využívá tzv. námořní technologie (Seaborne Technology). Popely z odpadních kalů jsou nejprve přiváděny do procesu acidifikace kyselinami a následně jdou do tzv. jednotky „Removal of Heavy Metals Unit“, kde se za pomoci sirovodíku odstraňují těžké kovy. Z procesu lze po přidání hořčíku získat i dusík a fosfor, vysrážený jako fosforečnan hořečnato-amonný. (Dichtl et al., 2007)

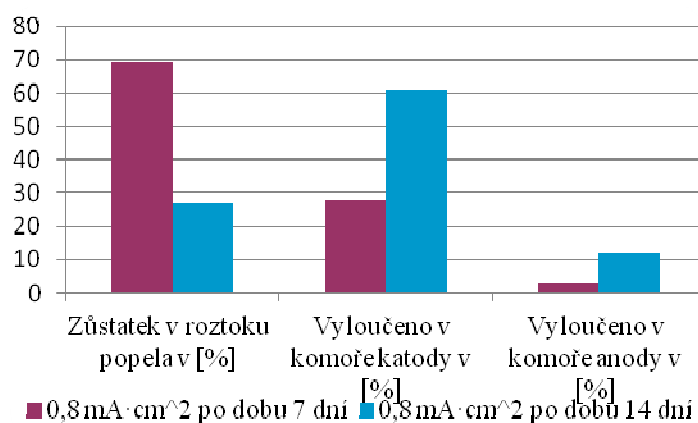
4.4.2 Elektrochemický proces

Tato metoda využívá elektrických vlastností k vyloučení kovů na katodách nebo anodách. Poprvé elektrochemický proces v rámci ochrany ŽP předvedla Technická univerzita v Dánsku v roce 1992 pro sanaci těžkých kovů z kontaminovaných půd. V poslední době se využíval pro odstranění těžkých kovů z různých odpadů.

Systém obsahuje dvě iontoměničové membrány, katexovou a anexovou, přes kterou mohou vždy procházet pouze kationty, resp. anionty. U každé membrány se pak nachází buď příslušná katoda, nebo anoda. (Jakobsen et al., 2004) Jestliže se pak do systému s roztokem pustí stejnosměrný proud, jednotlivé kationty a anionty se přesunují na základě svého náboje přes membránu ke katodě, resp. anodě. (Pazos et al., 2010) Odpadní popely mají všeobecně středně až silně zásadité pH. Vyluhování chemických látek z popílků a škráry ovlivňuje hodnota pH a to převážně v kyselém prostředí. Účinná desorpce sloučenin kovů z roztoků s popely tak probíhá hlavně při nízkém, kyselém pH. (Alcantara et al., 2009) (Vítková et al., 2011)

Popel z odpadních kalů byl tedy rozpuštěn a kovy prošly extrakční analýzou se čtyřmi fázemi: 1. výměnná fáze: okyselení na pH 3 kyselinou octovou, 2. redukční fáze s použitím hydroxylamin chloridu, 3. oxidační fáze s použitím peroxidu vodíku a 4. zbytková fáze: okyselení HNO₃ a elektrodialýza přefiltrováním přes membrány (0,45 μm). Elektrodialýza využívala stejnosměrných proudů s proudovou hustotou 0,8 a 1,6 mA·cm⁻¹ a působila na rozpuštěné kovy po dobu sedmi a čtrnácti dnů. V kyselém prostředí roztoků s hodnotou pH od 0,8 do 2, dochází i ke ztrátě hmoty zhruba od 28 – 44 %. (Pazos et al., 2010)

Čtrnácti denní proces elektrochemického loužení je mnohem účinnější než sedmi denní. Kadmium z kalového popelu rozpuštěné v roztoku kyseliny vyloučilo z původní 2,1 mg·kg⁻¹ popelu na hodnotu 0,76 mg·kg⁻¹. (Pazos et al., 2010) Část kadmia se vyloučila a anodové komoře což je u kationtu překvapující V tomto případě kadmium vytvářelo aniontové komplexy s chlórem (CdCl₄)²⁻, (Pedersen, 2002).



Obrázek 14: Graf srovnání účinnosti elektrochemického procesu pro vyloučení kadmia/kadmiových iontů na elektrodách s dobou působení 7 a 14 dnů

Tabulka č. 9: Koncentrace těžkých kovů v popelech z kalů po ČOV před a po aplikaci elektrodialytické metody působící po dobu 14 dní (0,8 mA cm² – 14)

Kov	Původní a konečná hodnota pH	Počáteční koncentrace [mg · kg ⁻¹]	Konečná koncentrace [mg · kg ⁻¹]	Minimální limity pro používání popelovin v ČR	Relativní změna koncentrace v [%]	Absolutní úbytek hmotnosti kovů (Δ mg) v [%]
Cd	Původní: 9,9	2,10	0,76	5	- 73 %	- 81 %
Cr		38,8	55,4	200	+ 55 %	- 20 %
Cu		472,0	332,5	500	- 30 %	- 60 %
Ni	Konečná: 1,6	27,1	29,3	100	+ 8 %	- 40 %
Pb		77,0	117,0	200	+ 52 %	- 13 %
Zn		1315	1593	2500	+ 21 %	- 31 %

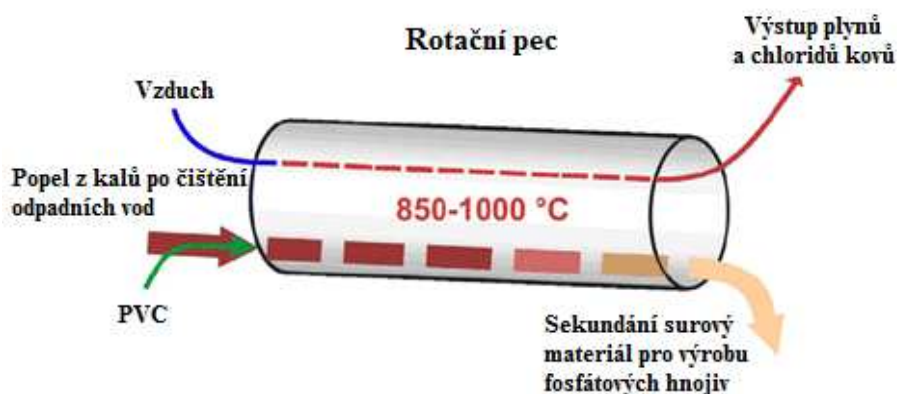
Tabulka č. 9 ukazuje koncentrace těžkých kovů v roztoku kalového popelu. Zvýšení konečné koncentrace u chromu, niklu olova a zinku je způsobená hmotnosti v důsledku celkové ztráty hmotnosti a zkoncentrování výsledného roztoku u analyzovaného vzorku. Měď se pak chovala stejně jako kadmium a také se vyloučila v komoře katody nebo anody. Přesto v absolutním množství při přepočtu na miligramy se dosáhlo ztráty u všech analyzovaných kovů (poslední sloupeček tabulky). (Pazos et al., 2010)

Výsledky ukázaly, že použití elektrodialytická metoda odstranění těžkých kovů z popelů skutečně funguje. Zároveň u kalů prvky výhodné pro zemědělské využití (Ca, K, P) v popelech zůstávají. Kromě mědi se u ostatních těžkých kovů koncentrace zvýšila. Nicméně koncentrace zůstaly pod limity EU dle i dánských národních zákonů.

4.4.3 Termická recyklační metoda SUSYPHOS

Metoda s názvem SUSYPHOS – „Udržitelná symbiotická výroba hnojiv z obnovitelných materiálů“, byla zaměřena na snížení obsahu těžkých kovů v odpadních popelech pomocí polyvinylchloridu (PVC). (Vogel et al., 2013) PVC obsahuje vysoký obsah chloridů (> 50 %),

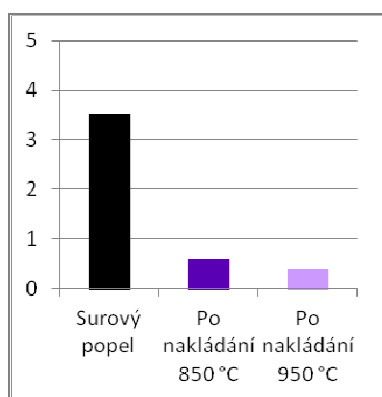
které z popelových odpadů vychytávají těžké kovy. (Rio et al., 2007) Navíc ho lze z procesu částečně recyklovat, čímž se stává levným zdrojem. (Sadat-Shojai et Bakhshandeh, 2004)



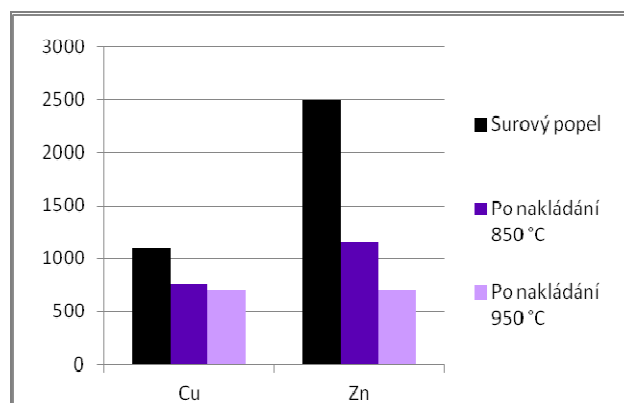
Obrázek 15: Pec pro termický proces SUSYPHOS

S rostoucím obsahem chlóru v termochemickém procesu se zvyšuje efekt odstranění kovů. (Vogel et al., 2013) Zároveň je příznivým zjištěním, že během termického procesu s PVC bránila přítomnost kovů a kovových oxidů v popelu potenciálnímu vzniku nebezpečných polyaromatických uhlovodíků. (Baszo et Jacob, 1999) Při termickém nakládání s popelem z kalů po ČOV, dochází k malé ztrátě hmotnosti, asi 1 % vázané vody, 1,5 % uhličitánů a 0,07 % SO_2 .

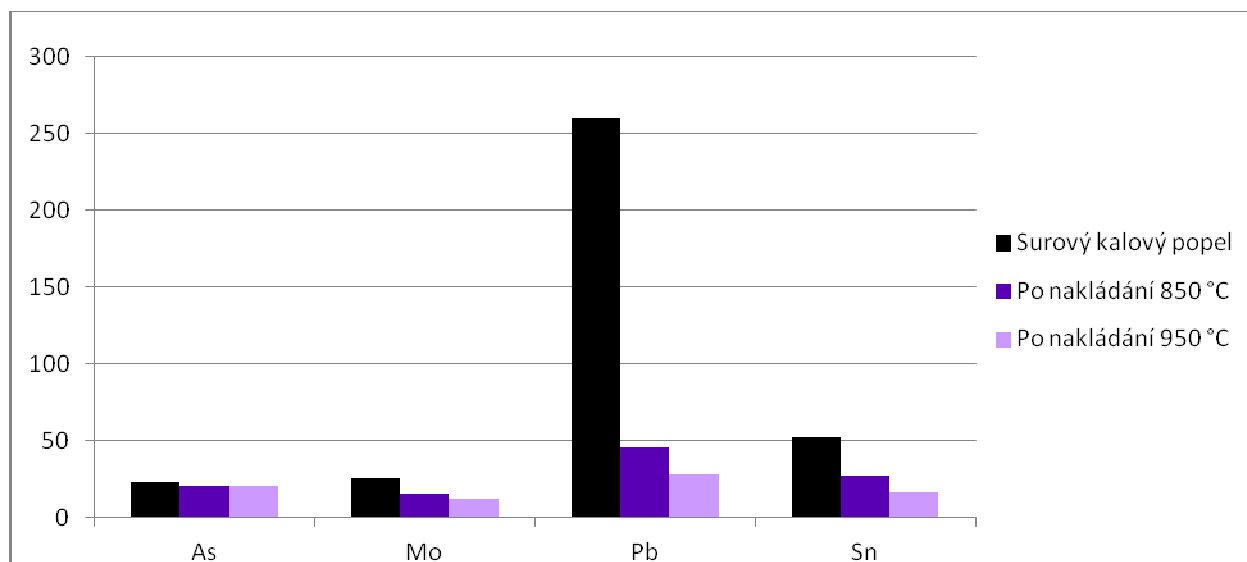
Měď a kadmium dosahovaly maximálního odstranění při dávkování okolo 150 g chlóru na kilogram popela, u Mo, Pb, Sn a Zn při 200 g/kg. Za optimální dávkování lze považovat zmíněných 150 g Cl na kg popela (tj. $\sim 290 \text{ PVC} \cdot \text{kg}^{-1}$), jenž vyhovuje efektivnímu procesu. Toto množství dodávaného PVC zaručuje dostatek energie a výhřevnosti, tudíž již není potřeba vytápět rotační pec jinými fosilními palivy. (Vogel et al., 2013)



Obrázek 16: Graf - snížení obsahu kadmia v odpadních popelech termickou metodou SUSYPHOS ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)



Obrázek 17: Graf - snížení obsahu mědi a zinku v popelech termickou metodou SUSYPHOS ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)



Obrázek 18: Graf - snížení obsahu arsenu, molybdenu, olova a cínu v odpadních popelech metodou termickou SUSYPHOS ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) (Vogel et al., 2013)

4.4.4 Vitřifikace

Vitřifikace je jedním z procesů solidifikace odpadů. Jedná se o termické nakládání za teplot až 1450 °C, při kterém dojde k zatavení nebezpečných odpadů do sklovité strusky, která podstatně sníží vyluhovatelnost nebezpečných látek (těžkých kovů) do ŽP. (Varshneya, 2006)

V praxi se vitřifikace využívá jako jedna z nejúčinnějších technik k destrukci nebezpečných odpadů. (Cheng et Chan, 2004) Hlavní účel tkví ve stabilizaci toxických těžkých kovů přítomných v popelech po termických procesech. Bohužel vitřifikace je velmi energeticky náročná a proto se využívá jen zřídka. (Maken et al., 2005)

Maken popisuje proces vitřifikování odpadních popelů pomocí braunova plynu – směsí atomárního kyslíku a vodíku ve stechiometrickém poměru 1:2 vyrobeným elektrolýzou vody; dříve využíván pro svařování nebo detoxikaci radioaktivních jaderných odpadů. (Haley, 1993) Odpadní popílků (FA) a ložové popely (BA) byly za pomoci Braunova plynu roztaveny. Během procesu tavení se do speciální pece přidávaly skleněné střepy z draselných či sodných silikátů, aby se popel zalil do sklovité hmoty, upravilo se výsledné pH produktu a zároveň se zabránilo rozvíření popelů v peci. (Maken et al., 2005)

Po úspěšné vitřifikace se z popílků stala chudá struska porézního, keramického vzhledu. Struska z popelů BA získala tmavě hnědý skelný povrch (Barbieri et al., 2000) Nižší bazicita tak vede k amorfnější sklovité matici. Přidáním skleněných střepů s obsahem SiO_2 k popílkům FA způsobilo snížení hodnoty pH. Tím se docílilo vzniku sklovité i u strusky z FA. (Barbieri et al., 2000), (Li et al., 2003)

Tabulka č. 10: Obsah těžkých kovů v popelech po spalování kalů z ČOV a ve výsledných struskách po nakládání s odpadními popely v kalů

Kov	Původní obsah [mg·kg ⁻¹]		Výsledný produkt – struska [mg·kg ⁻¹]		
	Dolní popel (BA)	Létavý popílek (FA)	Dolní popel (BA)	Létavý popílek (FA)	Létavý popílek (FA) se skleněnými střepy (7:3)
Zn	5 500	22 350	11 700	23 500	18 600
Cu	5 200	1 050	3 300	1 550	900
Mn	1 800	470	2 000	890	400
Cr	670	90	700	340	150
Pb	2 400	5 400	330	2 350	500
As	230	670	110	280	220
Cd	5	40	nenalezeno	160	nenalezeno

(Maken et al., 2005)

Tabulka č. 11: Vyluhování těžkých kovů a hodnota pH v původně nezpracovaných popelech z kalů po ČOV a ve struskách po nakládání s odpadními popely

Kov	Původní obsah v [mg·l ⁻¹]		Výsledný produkt – struska v [mg·l ⁻¹]			Limity vyluhování odpadů pro možnost ukládání na skládku – třída IIa a třída III pro těžké kovy [mg·l ⁻¹]
	Ložový popel (BA)	Úletový popílek (FA)	Ložový popel (BA)	Úletový popílek (FA)	Popílek FA se skleněnými střepy (7:3)	
Zn	0,27	5,58	0,13	2,25	0,009	10
Cu	0,19	0,015	0,055	0,006	0,017	20
Mn	0,051	0,020	0,016	0,006	0,004	---
Cr	0,005	0,004	0,002	0,001	0,001	7,0
Pb	0,081	5,36	0,046	3,22	0,085	5,0
As	0,003	0,006	0,001	< 0,001	---	2,5
Cd	---	0,004	---	---	---	0,5
pH	10,5	8,3	9,8	7,6	8,7	pro třídu IIa >= 6 pro třídu III není limit

Zbylé ukazatele pro Ba, Hg, Ni, Mo, Sb, Se, SO₄-2, F-, Cl-, DOC a rozpuštěné látky uvádí příloha č. 2 vyhl. č. 294/2005 Sb., (Maken et al., 2005)

Ačkoliv obsah těžkých kovů se snížilo významněji jen ve struskách s přidanými skleněnými střepy, vitrifikace popela úspěšně vedla ke stabilizaci těžkých kovů. (Pelino et al., 1997), V tabulky o vyluhování se ve všech případech, kromě mědi u sklovité strusky, vyluhovatelnost podstatně snížila. Odpad z nezpracovaného létavých popílku z důvodů vyšší vychovatelnosti olova by nevyhovělo ani limitům pro skládkování odpadu. (Maken et al., 2005)

Kuo také studoval vysoko-tepelnou vitrifikaci nebezpečného popílku FA ze spalování odpadů teplotou. Do vitrifikační pece byly k popílkům FA přidány skleněné střepy v hmotnostním poměru 10:3. Hlavním cílem nakládání s FA, byla první řadě stabilizace těžkých kovů. Za druhé možnost využití získaných těžkých kovů. A v neposlední řadě i destrukce organických polutantů PCDD/PCDF, které se v FA vyskytovaly v hojně míře (Wang et al., 2010), (Kuo et al. 2012)

Tabulka č. 12: Koncentrace a relativní obsahy těžkých kovů v úletovém popílku (FA), ve spalinách a ve strusce po vitrifikačním procesu

Kov	Vstupní parametry		Výstupní parametry		
	Průměrná koncentrace v popílkách (FA) v [mg·kg ⁻¹]	Přibližný hmot. podíl vstupujících kovů ve FA a skleněných střepách	Průměrná koncentrace ve struska v [mg·kg ⁻¹]	Průměrná koncentrace v odpadních spalinách v [mg·kg ⁻¹]	Přibližný hmot. podíl obsahu výstupních kovů ve strusce a spalinách
Al	2 000	50:50	10 700	780	100:0
Ca	180 000	99:1	397 000	5 920	100:0
Cd	17,2	100:0	0,1	4 530	0:100
Co	6,0	100:0	9,7	nestanoven	65:35
Cr	185	66:34	223	4 450	69:31
Cu	423	98:2	771	3 160	94:6
Fe	9 330	94:6	17 000	15 600	90:10
Mg	4 650	97:3	8 500	368	100:0
Mn	216	98:2	415	385	90:10
Ni	34	97:3	99	768	74:26
Pb	19 900	100:0	13,0	315 000	0:100
Si	25 500	20:80	232	53 500	100:0
Zn	14 400	98:2	67,5	226 000	6:94

(Kuo et al. 2012)

Skleněné střepy se skládaly z 96 % z křemíku s minoritním obsahem Al, Ca, Fe a Zn. Při vstupu do procesu vitrifikace se FA obohatil o kovy obsažené ve střepích – nejvíce u hliníku, chromu a očekávaně u křemíku. Po nakládání se těžké kovy rozdělili do sklovité strusky a do odpadních spalin po vitrifikaci (poslední sloupeček tabulky č. 12). (Kuo et al. 2012)

Vitrifikace snižuje objem o jednu třetinu až jednu polovinu původního množství (Kinto, 1996), spolehlivě ničí až 98 % všech organické látky, včetně dioximů a furanů. (Lima et Saloca, 2003), a dosahuje stabilizace těžkých kovů, s výsledkem pozdější nevyluhovatelosti (Kuo et al., 2012). Ve strusce jsou kovy chyceny do pastí. (Pelino et al., 1997), (Lam et al., 2010) Hodnoty výluhů z vitrifikovaných odpadů jsou na tak nízké úrovni, že podle Švýcarských i Německých zákonů splňují požadavky pro inertní odpad. (Haugsten et Gustavson, 2000), (Li et al., 2003)

4.5. Využití recyklovaných popelů

Recyklací odpadních popelů lze získat produkty, které nacházejí uplatnění v celé řadě dalších činností – kovy se mohou vracet do procesů metalurgie, zatímco zbylé stabilizované anorganické popely nachází uplatnění ve stavebním, keramickém nebo jiném průmyslu. (Sakai et Hiraoka, 2000), (Maken et al., 2005)

Odpadní popely obsahují velké množství oxidů (CaO, Fe₂O₃, Al₂O₃, MgO), které se běžné považují za suroviny pro výrobu stavebních cementů. Hlavní motivací pro využívání

popelů jako vstupních surovin do cementů je skutečnost, že se eliminují emise CO₂ v ovzduší, které by padly na výrobu čistého CaO z vápence. (Kikuchi, 2001)

Nezpracované popely nemohou být použity do výroby cementů implementovány přímo, ani samostatně. (Hadinec et al., 2011) Překážkami pro využití je obsah chloridů, jenž degradují strukturu cementu a negativně přispívají ke korozivním a zanášecím účinkům cementářských pecí. (Hui et al., 2002), (Ampadu et al. 2002). zvýšený výskyt oxidy těžkých kovů (Zn, Pb, Cd) v cementu snižuje rychlost a kvalitu hydratačních vlastností. (Stephan et al., 1995), (Murat et Sorrentino, 1996) Částečným přidáváním recyklovaných popelů (do 50 %), nemá žádný negativní vliv na tvrdost, ani životnost vyrobeného cementu a betonu. (Aubert et al., 2004)

Recyklovaným popelem lze nahradit standardní podsypový štěrky vozovky bez objektivně negativních obav z výluhů kovů. Ve Švédsku byla vybudovaná zkušební silnice, přičemž koncentrace látek ve spodních vodách u vozovky reflektovaly běžný stav koncentrací v ŽP. (Ore et al., 2007), (Francois et Pierson 2009) Obdobně se může využít vitrifikovaná struska. V Japonsku se z ní potom vyrábějí i kameninové dlaždice. (Nishida et al., 2001) Sklo-keramické materiály mají lepší tepelné i mechanické vlastnosti než mateřská skla. (Andreola et al., 2008), (Rawlings et al., 2006) Hodnoty vyluhování těžkých kovů ze sklo-keramických produktů se pohybovaly hluboko pod limitami pro ochranu ŽP (Park et Heo, 2004)

Stabilizované odpadní popely lze využívat jako absorbenty znečištěných odpadních vod nebo průmyslových kalů. Mohou nahrazovat nákladné aktivní uhlí. (Babel et Kurniawan, 2003), (Crini, 2006) Díky svému slabě až středně zásaditému pH (Maken et al., 2005), se uplatní také při zmírňování acidity silně kyselých vod a kalů (Choy et al., 2004), nebo se z nich vyrobila filtrační náplň „CINIS“ pro nosičem mikroflóry kořenové čističky na odbourávání biologicky rozložitelných látek. (VÚRV)

4.6. Diskuze

Odpadní popely (FA, BA) a škvára jsou výsledným produktem termického nakládání s jinými odpady. Zatímco škvára a struska, hodnocené jako ostatní odpady, se relativně hojně využívají, u ložových a úletových popelů je potenciální využitelnost odpadovým hospodářstvím přehlížena. Odpady z čištění spalin (FA) bývají hodnocené jako nebezpečné odpady. Ložové popely mohou být hodnoceny jako nebezpečné i jako ostatní bez nebezpečných vlastností.

Uložené nezpracované popely by na skládkách podléhaly vodnímu výluhu, změně koncentrací a uvolňovat by toxické látky do podzemních i povrchových vod. (Lin et al., 2004), (Roussat et al., 2008) Např. kadmiové ionty se poměrně dobře rozpouští ve vodě, čímž se stává mobilním v půdních roztocích. (Pazos et al., 2010) Environmentálně laděná veřejnost by tomuto měla zabránit. Vyslovuji proto názor, aby se tyto odpady podrobovaly komplexní úpravě.

V praxi se využívají netermické fyzikálně-chemické úpravy, jejichž výsledkem je solidifikace. Jenže tu já nepovažuji za nejvýhodnější, protože zvyšuje objem odpadů. (Alba et al., 2001) Navíc je takové nakládání již konečné, bez možnosti recyklace, a odpad se musí ukládat na příslušně zabezpečené skládce.

V souladu s hierarchií priorit EU o využívání odpadů, by se měly podrobovat recyklaci. Recyklaci kovů a využití odpadů podporuje elektrodialýza a proces termického spalování s PVC. Popely ze spalování kalů z ČOV lze přidávat do průmyslu výroby přírodních hnojiv, protože se v nich nadále vyskytuje 5 až 10 % fosforu. (Adam et al., 2007) Dánsko elektrochemickou metodu zavedlo pro snížení kadmiových iontů do výroby hnojiv z biopopelů. (Dánské MŽP) Ačkoliv ČR nemá tak přísné limity, jestliže dojde k překročení limitů u ČSN 46 57 35 pro kompostování lze předpokládat, že i popely budou mít zvýšený obsah těžkých kovů. Výhoda elektrodialýzy tkví v tom, že po extrakci těžkých kovů, lze znovu použít elektrolyt k další nové úpravě. (Pazos et al., 2010) Proces SUSYPHOS, který dokáže výparem odseparovat těžké kovy v podobě chloridů pryč od alkalických kovů a nekovů, jenž nadále zůstávají v sekundárních popelech.

Jako ideální konečný proces pro stabilizaci těžkých kovů a toxických látek (PCDD/PCDF) volím vitrifikaci. V první řadě dochází k inertizaci nebezpečných odpadů. Těžké kovy jsou spolehlivě zakonzervované uvnitř sklovité struktury. Ačkoliv koncentrace těžkých kovů je může změnit po nitrifikačním nakládání jen částečně o 1/2, vyluhovatelnost poklesne o 90 i více procent, (viz tabulka č. 10).

Dále má struska potencionálně široké spektrum použití v praktickém světě. (Cheng et Chen, 2004) Menším úskalím je, že se musí v procesu nitrifikace dodatečně čistit odpadní spaliny. (Wey et al., 2006) Nicméně spaliny obsahují vysoké koncentrace některých kovů (Pb, Zn), které mohou přijít do jiného procesu chemického loužení, pro efektivní zisk čistého kovu. Zatím zcela nejsou sklovité strusky žádoucím materiálem na trhu. Pokud by se ovšem staly žádanou tržní komoditou, je vitrifikace dalším důvodem pro nakládání s odpadními popely. (Cheng et Chen, 2004), (Xiao et al., 2008)

Závěr

V oblasti praktického života se lidé setkávají s nebezpečnými látkami, které ohrožují jejich zdraví nebo stav životního prostředí. Legislativní předpisy dnešní doby již zahrnují, o které zdravotně závadné chemické látky nebo patogeny se jedná. Většina známých nebezpečných látek a jejich nebezpečnost, je implementována v legislativních předpisech v rámci odpadového hospodářství. Tyto právní předpisy na mezinárodní i státní úrovni, si kladou za cíl stanovit environmentální rizika v důsledku expozic do prostředí, zhodnocovat a popisovat rizika vyplývající z nebezpečnosti produktů a odpadů, a následně z těchto rizik vyvozovat právní důsledky pro společnost.

Ačkoliv nebezpečné odpady tvoří pouze malou část z celkových objemů všech ostatních odpadů, zasluhují nejvyšší pozornost při nakládání v odpadovém hospodářství. Celý proces nakládání s nebezpečným odpadem, od jeho sběru, ke konečné úpravě a odstraňování, je totiž na rozdíl od ostatních odpadů, technologicky velmi komplikovaný a finančně obzvláště náročný. Environmentální povinností ovšem je, zajistit ochranu veřejného zdraví člověka a udržitelný stav životního prostředí, i za cenu vykazovaných ekonomických ztrát.

Musíme přijmout fakt, že nebezpečné odpady nikdy nebude možno znovu-použít (tzn re-use) a navrátit do praktického života, pro jejich nepřijatelné nebezpečné vlastnosti. To by navíc bylo kontraproduktivní s ochranou životního prostředí. Za vhodné řešení lze považovat, aby se nebezpečné odpady podrobily odborné recyklaci nebo energetickému využití. K prosazení těchto cílů v odpadovém hospodářství je zapotřebí dosáhnout vyšší úrovně společenského vědomí v environmentální politice – musí se to stát celospolečenským zájmem, nikoliv pouze přijmutím povinných zodpovědností vyplývajících ze zákonů.

S každým procesem pro úpravu odpadů se zvyšují ekonomické náklady, což společnost od recyklací odrazuje. Nicméně mnoho z uvedených procesů poskytuje recyklované produkty vhodné k dalšímu užití v průmyslu, nebo návratnou energii, což deklaruje pozitivní účinek, jak je např. uvedeno v kapitolách 2, 3 a 4.

Plán odpadového hospodářství ČR poukazuje na nežádoucí výskyt nebezpečných vlastností odpadů, s tím, že přispouští priority pro jejich redukce. Nicméně se nevěnuje přímo nakládání s nebezpečnými odpady. (197/2003 Sb.) Zákony odpadového hospodářství, by se měly začít více věnovat recyklaci a využívání nebezpečných odpadů.

Ze své literární rešerše vyvozuji tyto aspekty a doporučení:

- Respektovat priority hierarchie nakládání s odpady stanové legislativou Evropské unie, tedy maximálně omezovat skládkování (nebezpečných) odpadů.
- Nebezpečné odpady upravovat, stabilizovat a nejlépe i odstraňovat, dovoluje-li to pomístní podmínky, v místech jejich produkce.
 - Odstraňovat odpady z azbestu způsobem, dodržující zásady bezpečnosti a hygieny práce.
 - Cílené demolice veřejných a průmyslových stavem, které objektivně mohou obsahovat azbestové produkty, provádět selektivní způsob, a s monitoringem azbestových vláken v okolí.
 - Nechat podrobit azbestové odpady cílené metodě nakládání, která odstraní jejich nebezpečnou strukturu, čímž se stanou pro člověka zdravotně nezávadnými.
 - V Katalogu odpadů (381/2001 Sb.) definovat více druhů odpadních kalů z biologického čištění odpadních vod.
 - Omezit, nebo podrobit přísnému dohledu a kontrole, přímé používání stabilizovaných odpadních kalů z ČOV pro zemědělské účely
 - Podporovat výrobu přírodních hnojiv z odpadních kalů po ČOV a nebo výrobu popelových hnojiv ze stabilizovaných popelů po spalování odpadních kalů.
 - V ostatních případech preferovat termické metody nakládání s odpadními kaly z ČOV s výrobou využitelných paliv nebo produkcí elektrické energie
 - V případě anaerobní digesce pokusit se uplatnit technologie mikrovlnného vlnění, nebo další metody tepelného před-nakládání
 - Popely z termických procesů a čištění odpadních spalin podrobovat procesu solidifikace (vitifikaci), jako prevenci proti pozdějšímu vyluhování nežádoucích látek do složek ŽP.
 - Odpadní popely, které nevykazují nebezpečné vlastnosti, recyklovat a poskytovat je jako komodity obsahující složky pro opětovně materiálové využití.
 - Prostudovat technické, ekonomické a environmentální možnosti, zdali by loužením těžkých kovů z úletových odpadních popílků (FA) nebylo možné docílit efektivního získávání čistých kovů, využitelných dalších průmyslech.

Seznam použité literatury

Publikované zdroje:

- Beneš B., Metodický pokyn MŽP pro Zpracování Základního popisu odpadů, Ministerstvo Životního Prostředí, Verlag Dashöfer (2007), s 38
- Dilek Y., S. Newcomb, Ophiolite Concept and the Evolution of Geological Thought, Boulder, Colorado USA: Geological Society of America, (2003) 504 pp, ISBN: 0-8137-2373-6,
- Dlouhá B., Azbest vliv na zdraví: Problematika azbestu ve vnitřním prostředí škol, Centrum hygieny práce a pracovního lékařství Státní zdravotní ústav Praha, (2012)
- Dohányos a kol., Anaerobní čistírenské technologie, NOEL 2000, ISBN 80-86020-19-3
- Fabík, M., Novák, F.: Azbest. In Kužvart, M. (Ed.) Ložiska nerudných surovin ČSR. Praha: Univerzita Karlova, 1983, s. 110-112.
- Hadinec M., Bouzek L., Seidlová V., Technologie solidifikace popelů a odpadů v globálním měřítku, FI-IM5/146, Shary a.s. (2011), s. 59
- Hartig K., Dohányos M., Váčkař J., Spalování kalů z čistíren odpadních vod, Fakulta strojního inženýrství, VUT v Brně (2003), ISBN 80-239-1380-8
- Havránková V., Spáčil R., Manhart J., Lautner J., Informační pomůcka k problematice nebezpečných odpadu, Ministerstvo životního prostředí – Odbor odpadů, (2007)
- Hlavatá M, Odpadové hospodářství, Ostrava 2007, 174 s., ISBN 978-80-248-0737-9
- Chudoba J., Dohányos M., Wanner J., Biologické čištění odpadních vod, SNTL, Praha (1991)
- Klouda L., Třebický V., Praha životní prostředí 2010 – statistická ročenka, (2012), s. 321
- Kraus, I., Kužvart, M.: Ložiska nerud. Praha: SNTL, 1987. 232 s.
- Kroupová L. Právní úprava nakládání s nebezpečnými odpady (2011), Masarykova Univerzita
- Kutil J., Josef, Dohányos M., Efektivní využití a likvidace čistírenských kalů, (2005), ISSN: 1801-2655
- Lyčková, B., Efektivní využití a likvidace čistírenských kalů, (2009), [cit. Dohányos M., (2006)], ISSN: 1801-2655
- Puchýř R., Zařízení pro termické zneškodňování odpadů – modelování a aplikace, VUT v Brně (2002) ISBN 80-214-2232-7
- Ritschelová I. a kol., Český statistický úřad, (2012), ISBN 978-80-250-2253-5
- Šťasta P. Využití čistírenských kalů jako alternativního paliva, VUT v Brně 2009, ISBN 978-80-214-3932-0
- V. Šabatová, A. Paličková, Změny obsahů chemických složek popílkových odpadů v časovém horizontu, Výzkumný ústav stavebních hmot, Brno, 14. Mezinárodní konference: ekologie a nové stavební hmoty a výrobky
- Váňa J., Využívání odpadů ke hnojení podle legislativy odpadů, (2004) ISSN: 1801-2655
- Virta, R. L.: Mineral Commodity Summaries – Asbestos, U. S. Geological Survey, January 2010
- Zacházení s nebezpečným, zejména toxickým odpadem, Československá vědecko-technická společnost, kol. autorů, Dům techniky ČSVTS Brno 1990, ISBN 80-02-00210-2
- General guidelines: Asbestos removal and disposal, Northwest territories: Public works and services 2010
- Metodický návod odboru odpadů pro řízení vzniku stavebních a demoličních odpadů a pro nakládání s nimi, Ministerstvo životního prostředí, Praha (2008)
- Statistická ročenka životního prostředí České republiky 2011, Ministerstva životního prostředí, Česká informační agentura pro životní prostředí, (2011)

Statistická ročenka životního prostředí České republiky 2012, Ministerstva životního prostředí, Česká informační agentura pro životní prostředí, (2012)

Recent mortality from pleural mesothelioma, historical patterns of asbestos use, and adoption of bans: a global assessment, Nishikawa K., Takahashi K., Karjalainen A., Wen C. P., Furuya S., Hoshuyama T., Todoroki M., Kiyomoto Y., Wilson D., Higashi T., Ohtaki M., Pan G., Wagner G., Department of Environmental Epidemiology, Published: Institute of Industrial Ecological Sciences, University of Occupational and Environmental Health, *Environmental Health Perspect*, 116 (2008), 1675–1680.

Odborné zdroje:

Bridle T., Mantele S. S., Experience and lessons learned from sewage sludge pyrolysis in Australia, IWA International Specialist Conf. BIOSOLIDS 2003 – Wastewater sludge as a resource, NTNU Trondheim, Norway, (2003), s. 23-25.

Colangelo F., Cioffi R., Lavorgna M., Verdolotti L., De Stefano L., Treatment and recycling of asbestos-cement containing waste, *Journal of hazardous materials* 195 (2011), 391 – 397

Dichtl N., Rogge S., Bauerfeld K., Novel strategies in sewage sludge treatment, *Clean journal* 35 (5), (2007), s. 473 – 479

F. Sklácel, Z. Guschlová, V. Tekáč, Azbestová a minerální vlákna ve vnitřním ovzduší, *Chemické Listy* 106 (2012), 961-970

Gualtieri A. F. , Tartaglia A., Thermal decomposition of asbestos and recycling in traditional ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000), 1409 – 1418

Hartman M., Svoboda K., Pohořelý M., Trnka O.: Combustion of dried sewage sludge in a fluidized-bed reactor. (eng) *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (10), (2005), s. 3432-3441

Hartman M., Trnka O., Těžké kovy v čistírenském kalu a jejich chování při spalování, *Chem. Listy* 102 (2008), s. 131-138

Haugsten K. E., Gustavson B., Environmental properties of vitrified fly ash from hazardous and municipal waste incineration, *Waste Management* 20, (2000), 167-176

Inguanzo M., Dominguez A., Mendéz J. A., Blanco C. G., Pis J. J.: On the pyrolysis of

Jecha D., Bilance znečišťujících látek ve spalinách komunální spalovny odpadů, česko-slovenské symposium, odpadové fórum 7, (2012)

Jones D. A., Lelyved T. P., Mavrofidis S. D., Kingman S.W., Miles N.J., Microwave heating applications in environmental engineering — a review, *Resource conservation and recycling* 34 (2002), s. 75–90

Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 63 (No 1), (2002), pp 209-222

Juhász A. Z., Opoczky L., Mechanical Activation of Minerals by Grinding: Pulverizing and Morphology of Particles. Ellis Horwood, Chichester (1990)

Kusiorowski R., Zaremba T., Piotrowski J., Adamek J., Thermal decomposition of different type of asbestos, *Journal of thermal analysis and calorimetry* 109 (2012), 693 – 704

Lam C. H. K., Barford A. W. M. Ip, J. P., McKay G., Use of Incineration municipal solid waste ash: A review, *Sustainability* 2, (2010), s. 1943-1968

Lee D. J. and Tay J. H., Energy recovery in sludge management processes, *Journal of residuals science & technology*, Vol. 1, No. 2, (2004)

M. Vítková, V. Ettler, J. Hyks T. Astrup, leaching of metals from metallurgical wastes in pH-static system: an experimental approach, *Applied Geochemistry*, vol. 26, (2011) s 263–266

Maken S., Jang S. H., Park J., Song H., Lee S., Chan E., Vitrification of MSWI fly ash using Brown's gas and fate of heavy metals, *Journal of scientific & industrial research* Vol. 64, (2005), pp 198-204

Osada M., Takamiya K., Manako K., Noguchi M., Sakai S., Demonstration study of high temperature melting for asbestos-containing waste, *J Mater Cycles Waste Manag* 15 (2013), 25–36

- Park W. J., Ahn H., Hwang S., Lee C. K., Effect of output power, target temperature, and solid concentration on the solubilization of waste activated sludge using MW irradiation, *Bioresource Technology* 101 (1), (2010), s. 13–6.
- Pazos M., Kirkelunf G. M., Ottosen L. M., Electrodialytic treatment for metal removal from sewage sludge ash from fluidized bed combustion, *Journal of hazardous materials*, 176 (2010), s. 1073-1078
- Ratola N., Cincinelli A., Alves A., Katsoyiannis A., Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process. A mini review, *Journal of Hazardous Materials* 239– 240 (2012), s. 1– 18
- Ross M., Nolan R. P., History of asbestos discovery and use and asbestos-related disease in context with the occurrence of asbestos within the ophiolite complexes, *Geological society of america special papers* 373 (2003), p. 447-470
- Roussat N., Méhu J., Abdelghafour M., Brula P., Leaching behaviour of hazardous demolition waste, *Waste Management* 28 (2008), 2032 – 2040
- Růžek P., Kusá H., Mühlbachová G., Využití různě zpracovaných kalů z ČOV v zemědělství, *Sborník Cizorodé látky v zemědělských ekosystémech*, VÚRV (1997), s. 92 –101
- sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions,
- Szeszenia-Dąbrowska N., Siuta J., *Azbest w Srodowisku, Skutki i Profilaktyka (Asbestos in Environment, Effects and Prevention)*. OW IMP Łódź, 1998
- Szeszenia-Dąbrowska N., Świętkowska B., Szubet Z., U. Wilczyńska, Asbestos in Poland: occupational health problems, *Int. journal of occupational medicine and environmental health* 24 (2011), 142 – 152
- Škvarla J., Kozáková L., Sisol M., Zeleňák F., Detekcia azbestových vláken vo vybraných stavebných materiáloch, *Acta Montanistica Slovaca, Ročník* 14 (2009), číslo 1, 28-3228
- Tukač V., Katalytická mokrá oxidace průmyslových odpadních vod, *Chemické Listy* 93, (1999), s. 570-574
- Tyagi Vinay Kumar, Lo Shang-Lien, Microwave irradiation: A sustainable way for sludge treatment and resource recovery, *Renewable and sustainable energy reviews*, 18 (2013), s. 288–305
- Vogel Ch., Exner R. M., Adam Ch., Heavy metal removal from sewage sludge ash by thermochemical treatment with polyvinylchloride, *Environ. Sci. Technol.* 47 (1), (2013), pp 563–567
- Xu C., Lancaster J., Treatment of secondary pulp and paper sludge for energy recovery. *Energy Recovery*, E. DuBois and A. Nercier, Nova Science Publishers, Inc. (2009), pp 187-212.
- Yi-Ming Kuo, Kuo-Lin Huang, Chitsan Lin, Metal behavior during vitrification of municipal solid waste incinerator fly ash, *Aerosol and Air Quality Research*, 12, (2012), 1379–1385

Webové a ostatní zdroje:

- 2008 ENVI GROUP s.r.o., KETNET s.r.o. <http://www.envigroup.cz/www/podnikova-ekologie/odpady/>
- Atlas minerálů, V. Vávra, J. Štelcl, Z. Losos, Ústav geologických věd, PřF, Masarykova univerzita <http://mineraly.sci.muni.cz/index.html>
- AVE Ústí nad Labem s.r.o. <http://www.ave-ul.cz>
- Awareness Raising Events concerning the application and enforcement of Community legislation on shipments of waste, on landfills and on waste management plans and waste prevention programmes related to the “new” Waste Framework Directive 2008/98/EC, www.bipro.de/waste-events
- BIOM, 1994: www.Biom.cz
- ČSN EN ISO 16000–7 Vnitřní ovzduší – Část 7: Postup odběru vzorku při stanovení koncentrace azbestových vláken v ovzduší, ČNI Praha 2008.
- Ekologické centrum most http://www.ecmost.cz/clanky.php?page=odpad_z_odpadu,
- Environment ecolabel catalogue ec.europa.eu/ecat

Eurostat: Europa Commission: Water statistics (2012)
http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics_explained/index.php/Water_statistics
<http://treaties.un.org/doc/Publication/MTDSG/Volume%20II/Chapter%20XXVII/XXVII-3.en.pdf>
http://www.bipro.de/waste-events/doc/events07/cz_presentation_8moe_jp.doc
http://www.ceho.cz/fileadmin/user_upload/CeHO/kaly/Metodicky_navod_BRO.pdf
Integrovaný systém znečišťování, Azbest – Metody měření znečišťujících látek v únicích do ovzduší,
<http://www.irz.cz/node/120>
ISO 10397 Stationary source emissions – Determination of asbestos plant emissions – Method by fibre count measurement, ISO Geneve (1993)
K čemu také popel? Výzkumný ústav rostlinné výroby 2010 (VÚRV) <http://3pol.cz/946-k-cemu-take-popel>
Kalové hospodářství čistíren odpadních vod. Vysoká škola chemicko-technologická
M. Šuta: Stockholmská úmluva: Endosulfan rozšířil černou listinu, Ekologie a společnost, 3/2011
<http://suta.blog.respekt.ihned.cz/c1-59862350-stockholmska-umluva-na-globalni-cernou-listinu-zapsan-bursikem-subvencovany-bromovany-zpomalovac-horeni>
Mesothelioma Applied Research Foundation
http://www.curemeso.org/site/c.kkLUJ7MPKtH/b.4023387/k.6580/What_is_Mesothelioma.htm
Metodický návod o podrobnostech nakládání s biologicky rozložitelnými odpady podle stávajících právních předpisů:
Milieu Ltd, WRc and RPA for the European Commission, Environmental, economic and social impacts of the use of sewage sludge on land, 2010:
http://ec.europa.eu/environment/waste/sludge/pdf/part_iii_report.pdf
Na odpady a životní prostředí s rozumem. A taky humorem: <http://www.trideniodpadu.cz/>
Norma: PN-88/Z-04202/02 Oznaczenie stężenia liczbowego respirabilnych włókien azbestu
Norma: PN-91/Z-04030/05 Oznaczenie pyłu całkowitego
Petrlík J., endosulfan, <http://arnika.org>
Plavec J., Problematika skládkování odpadů v ČR z pohledu nové legislativy, MŽP (2010)
Skládkování odpadů, Západočeská univerzita: <http://www.kme.zcu.cz/download/predmety/444-skladkovani-odpadu.pdf>
Some annexes of the Basel Convention on the control of transboundary movements of hazardous wastes and their disposal, Y36 asbestos, (1992) <http://www.unescap.org/stat/envstat/stwes-hazard-waste.pdf>
Status of shipbreaking workers in India, A survey on working and socio-economic conditions of shipbreaking workers in India, International metalworkers` federation (2004 – 2007)
Stockholmská úmluva Stockholm Convention UNEP, <http://chm.pops.int/default.aspx>
Sweco Hydroprojekt a.s, Sušení a zplyňování kalu Pracovní podklad: <http://www.sweco.cz/cs/Czech-Republic/>
United nations treaty collection, Chapter XXVII Environment, Basel Convention, (1989)
UTB Envirotec: <http://www.utb.hu/technologies/aerotherm>
web.vscht.cz/starad/COV_Skripta_Kal_hosp.doc

Seznam tabulek

Tabulka 1	Použití azbestu ve vybraných zemích mezi desetiletými obdobími v kilogramech na obyvatele a rok.....	18
Tabulka 2	Naměřené koncentrace respiračních azbestových vláken v Japonsku při termickém odstraňování azbestu společně s odpady	21
Tabulka 3	Mezní hodnoty koncentrací vybraných rizikových látek a prvků v kalech pro jejich použití na zemědělské půdě [mg·kg ⁻¹ sušiny.....	28
Tabulka 4	Hodnoty odvodnění kalu	29
Tabulka 5	Porovnání bilance energie při procesech nakládání se surovými kaly z ČOV	33
Tabulka 6	Vliv a výsledky testů aplikace mikrovlnného vlnění na surový kal před procesem anaerobní digesce	34
Tabulka 7	Produkce kalových odpadů v České republice za rok 2009 – 2011	36
Tabulka 8	Obsahy těžkých kovů v odpadech z popelů, průběh jejich chování a odstranění z procesu spalování	41
Tabulka 9	Koncentrace těžkých kovů v popelech z kalů po ČOV před a po aplikaci elektrodialytické metody působící po dobu 14 dní (0,8 mA cm ² – 14)	44
Tabulka 10	Obsah těžkých kovů v popelech po spalování kalů z ČOV a ve výsledných struskách po nakládání s odpadními popely v kalů	47
Tabulka 11	Vyluhování těžkých kovů a hodnota pH v původně nezpracovaných popelech z kalů po ČOV a ve struskách po nakládání s odpadními popely	47
Tabulka 12	Koncentrace a relativní obsahy těžkých kovů v úletovém popílku (FA), ve spalinách a ve strusce po vitrificačním procesu	48

Seznam obrázků

Obrázek 1	Demontáž lodí v Alangu (západní Indie)	13
Obrázek 2	Příklad azbestové izolace	17
Obrázek 3	Azbestové vlákno chryzotil (krokydolit) pod mikroskopem	17
Obrázek 4	Graf - produkce a výroba azbestu ve vybraných zemích EU mezi roky 2007 – 2011 v [t]	18
Obrázek 5	Schéma čističky odpadních vod a původ odpadních kalů (Šťasta, 2009)	25
Obrázek 6	Příklad surového odpadního kalu	25
Obrázek 7	Anaerobní stabilizace kalu.....	
Obrázek 8	Aerobní stabilizace kalu	26
Obrázek 9	Nepřímo vyhřívaná disková sušárna na kaly z ČOV	29
Obrázek 10	Schéma různých způsobů termického odstraňování kalů z ČOV	30
Obrázek 11	Graf - energetický potenciál vyhnílého kalu na základě obsahu vody	31
Obrázek 12	Graf - nakládání a odstraňování odpadních kalů z ČOV v Evropských zemích během let 2006 – 2008	36
Obrázek 13	Graf - nakládání a odstraňování odpadních kalů z ČOV v České republice	37
Obrázek 14	Graf srovnání účinnosti elektrochemického procesu.....	44
Obrázek 15	Pec pro termický proces SUSYPHOS	45
Obrázek 16	Graf - snížení obsahu kadmia	45
Obrázek 17	Graf - snížení obsahu mědi a zinku v popelech.....	45
Obrázek 18	Graf - snížení obsahu arsenu, molybdenu, olova a cínu v odpadních popelech	46

Přílohy

Příloha č. 1 Seznam nebezpečných vlastností

Seznam nebezpečných vlastností dle přílohy č. 2 k zákonu č. 185/2001 Sb. a vyhlášky MŽP a MZd č. 376/2001 Sb., o hodnocení nebezpečných vlastností odpadů, ve znění pozdějších předpisů, která upravuje charakteristiky nebezpečných vlastností odpadů, kritéria, metody testování a postupy hodnocení.

H1: Výbušnost

Tuto vlastnost mají odpady, které mohou samovolně explodovat při působení vnějších tepelných podnětů. Za výbušné se považují i ty, které jsou citlivé k nárazu a ke tření, nebo po jejich iniciaci zážehem proběhne rychlé výbuchové hoření. Hodnocení se provádí na základě fyzikálně-chemických testů prasknutí ocelové trubky za definovaných podmínek.

H2: Oxidační schopnost

Odpady, které mohou způsobit požár, nebo se stávají výbušnými při styku s hořlavými materiály. Příkladem jsou organické peroxidy.

H3-A: Vysoká hořlavost

Kapalné odpady se samovolným bodem splnutí menším než 21 °C nebo odpady, které se samovolně vznítí za pokojové teploty a běžného tlaku. Odpady, které lze snadno zapálit a po zažehnutí samovolně hoří nebo ty, které při styku s vodou (vlhkostí) uvolňují hořlavé plyny.

H3-B: Hořlavost

Obecně se jedná o odpady ve formě kapalin s bodem vzplanutí od 21 °C do 55 °C. Pro stanovení hodnocení nebezpečných vlastností H2, H3-A & H3-B se postupuje dle vyhlášky Ministerstva vnitra č. 5/1999 Sb., kterou se stanoví metody pro zjišťování hořlavosti a oxidačních vlastností chemických látek a chemických přípravků.

H4: Dráždivost

Dráždivou vlastnost mají odpady, které nejsou žíravé, ale látky v nich mohou při styku s pokožkou nebo sliznicí vyvolat její zanícení, či poleptání očí, kůže nebo sliznice.

H5: Škodlivost zdraví

Za odpady s nebezpečnou vlastností definovanou jako škodlivost zdraví se považují odpady obsahující látky a přípravky, které po vdechnutí, požití nebo proniknutí kůží mohou způsobit lehké poškození zdraví. Za nebezpečnost se považuje koncentrace v odpadu vyšší než 25 % z celkového množství odpadu.

H6: Toxicita

Tuto vlastnost mají odpady, které obsahují toxické nebo vysoce toxické látky, po jejichž vdechnutí, požití nebo proniknutí kůží může dojít k vážnému, akutnímu nebo chronickému poškození zdraví, případně i smrti. Odpad je považován za nebezpečný, obsahuje-li látky s vysokou toxicitou v koncentraci nad 0,1 % nebo toxické látky v koncentraci více než 3 % z celkového množství odpadu.

H7: Karcinogenita

Nebezpečné odpady z důvodů karcinogenity, obsahují látky nebo přípravky, po jejichž vdechnutí, požití nebo proniknutí kůží mohou způsobit onemocnění rakovinou nebo zvýšit četnost výskytu rakoviny. Za limit se považují karcinogeny kategorie 1 a 2 v koncentraci více než 0,1 % nebo karcinogen kategorie 3 v koncentraci více než 1 % odpadu.

H8: Žíravost

Žíravé odpady obsahují žíravé látky nebo přípravky a mohou při styku s pokožkou nebo sliznicí vyvolat její poškození. Koncentrace látek se liší podle účinku žíravosti, buď od 1 %, nebo 5 % z celkového množství odpadu.

H9: Infekčnost

Jedná se o nebezpečný odpad obsahující životaschopné mikroorganismy, jejich toxiny nebo jiné infekční agens, s dostatečnou virulencí v koncentraci nebo množství, o nichž je známo nebo spolehlivě předpokládáno, že způsobují onemocnění člověka nebo jiných živých organismů. Infekční organismy se dějí do tříd podle patogenity. V praxi se často odpad zařazuje mezi nebezpečný až podle písemného úsudku pověřené osoby, která zhodnotí technologie vzniku odpadu, nebo způsoby jeho nakládání z lediska možné kontaminace infekčním agens.

H10: Teratogenita (toxická pro reprodukci)

Mezi teratogenní odpady patří odpady obsahující teratogenní látky nebo přípravky, které mohou po vdechnutí, požití nebo proniknutí kůží vyvolat (nebo zvýšit četnost) výskyt nedědičných vrozených malformací nebo jiných funkčních poškození. Odpad je nebezpečný obsahuje-li teratogeny kategorie 1 a 2 v koncentraci více než 0,5 % nebo kategorie 3 v koncentraci více než 5 % z odpadu.

H11: Mutagenita

Mezi mutagenní odpady patří odpady, obsahující mutagenní látky nebo přípravky, které mohou po vdechnutí, požití nebo proniknutí kůží vyvolat vznik (nebo zvýšit pravděpodobnost výskytu) dědičných genetických vad. Odpad je nebezpečný obsahuje-li teratogeny kategorie 1 a 2 v koncentraci více než 0,1 % nebo kategorie 3 v koncentraci více než 1 % z odpadu.

H12: Schopnost uvolňovat vysoce toxické a toxické plyny ve styku s vodou, vzduchem nebo kyselinami

Tyto nebezpečné odpady lze charakterizovat tak, že po styku s vodou, vzduchem nebo s yselinami uvolňují toxické plyny s rychlostí více než $1 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$. Hodnocení se provádí podobně jako u hořlavých látek.

H13: Schopnost uvolňovat nebezpečné látky do životního prostředí při nebo po jejich odstraňování (senzibilita).

Tento odpad se prohlásí za nebezpečný, pokud jakýmkoliv způsobem může při nebo po svém odstranění uvolňovat do prostředí škodlivé látky. Škodliviny jsou dány limitním stanovením legislativně v. příloze č. 6 vyhlášky MŽP a MZ č. 376/2001 Sb. Zejména se jedná stanovení kyanidů, fenolů, toxických kovů, pH a konduktivity.

H14: Ekotoxická

Ekotoxický je ten odpad, který představuje (nebo potenciálně může představovat) akutní či pozdní nebezpečí pro životní prostředí. Za nebezpečný je považován tehdy, pokud vodný výluh, ve zkouškách akutní toxicity alespoň v jednom případě testovaného organismu, vykazuje pozitivní výsledek. Jednotlivé zkoušky akutní toxicity jsou uvedeny v bodě H14 přílohy č. 1 a v bodě 7 přílohy č. 3 vyhlášky č. 376/2001 Sb. V principu se jedná o testy inhibice růstu sladkovodních řas (*Raphidocelis subcapitata* nebo *Scenedesmus subspicatus*), kořene hořčice bílé (*Sinapis alba*), pohyblivosti perlooček (*Daphnia magna*) a úhynu ryb (*Poecilia reticulata* nebo *Brachydanio trio*) v důsledku přítomnosti určité toxické látky o definované koncentraci, která působících určitý počet hodin.

Samotné zkoušky provádí akreditované laboratoře. Postupují podle zákonných předpisů a platných technických norem (např. ČSN EN ISO/IEC 17025 o zkušebních a kalibračních laboratořích; ČSN 01 5110 ČSN 01 5111 a ČSN 01 5112 o vzorkování materiálů. Vyhláška č. 85/1999 Sb., Ministerstva vnitra, kterou se stanoví metody pro zjišťování hořlavosti a oxidačních vlastností chemických látek a chemických přípravků; nebo vyhláška č. 316/1998 Sb., Českého báňského úřadu, kterou se stanoví metoda pro zjišťování výbušnosti chemických látek a chemických přípravků aj.)

Příloha č. 2 Seznam složek, které činí odpad nebezpečným

Seznam složek, které podle přílohy č. 5 zákona č. 185/2001 Sb., které činí odpad nebezpečným.

C01 Be a sloučeniny berylia	C30 Chloristany
C02 Sloučeniny vanadu	C31 Azidy
C03 Sloučeniny šestimocného chrómu	C32 PCB nebo PCT
C04 Sloučeniny kobaltu	C33 Farmaceutické nebo veterinární přípravky
C05 Sloučeniny niklu	C34 biocidy a fytofarmaceutické přípravky (např. pesticidy apod.)
C06 Sloučeniny mědi	C35 Infekční látky
C07 Sloučeniny zinku	C36 Kreozoty
C08 Ar a sloučeniny arzenu	C37 Izokyanatany a thiokyanatany
C09 Se a sloučeniny selenu	C38 Organické kyanidy (např. nitrily apod.)
C10 Sloučeniny stříbra	C39 Fenoly a sloučeniny fenolu
C11 Cd a sloučeniny kadmia	C40 Halogenovaná rozpouštědla
C12 Sloučeniny cínu	C41 Organická rozpouštědla (s výjimkou halogenovaných rozpouštědel)
C13 Sb a sloučeniny antimonu	C42 Organohalogenové sloučeniny (s výjimkou inertních polymerovaných materiálů a dalších látek uvedených v příloze č. 5 185/2001 Sb.)
C14 Te a sloučeniny teluru	C43 Aromatické sloučeniny, polycyklické a heterocyklické organické sloučeniny, např. PAU
C15 Sloučeniny bária (s výjimkou síranu barnatého)	C44 Alifatické aminy
C16 Hg a sloučeniny rtuti	C45 Aromatické aminy
C17 Tl a sloučeniny thalia	C46 Étery
C18 Pb a sloučeniny olova	C47 Látky výbušné povahy, např. TNT (s výjimkou látek uvedených jinde v příloze č. 5 185/2001 Sb.)
C19 Anorganické sírany	C48 Organické sloučeniny síry
C20 Anorganické sloučeniny fluoru (s výjimkou fluoridu vápenatého)	C49 Jakýkoliv kongener polychlorovaného dibenzofuranu
C21 Anorganické kyanidy	C50 Jakýkoliv kongener polychlorovaného dibenzo-p-dioxinu
C22 Alkalické kovy a kovy alkalických zemin v nevázané podobě: Li, Na, K, Ca, Mg	C51 Uhlovodíky a jejich sloučeniny s kyslíkem, dusíkem nebo sírou, pokud nejsou uvedeny jinde v příloze č. 5 185/2001 Sb.
C23 Kyselé roztoky nebo kyseliny v pevné formě	
C24 Zásadité roztoky nebo zásady v pevné formě	
C25 Azbesty (prach a vlákna)	
C26 P a sloučeniny fosforu (s výjimkou minerálních fosfátů)	
C27 Karbonyly kovů	
C28 Peroxidy	
C29 Chlorečnany	

Příloha č. 3 Kódy pro nakládání s odpadem

Kódy nakládání s odpadem dle přílohy č. 3 a č. 4 zákona č. 185/2001 Sb. o odpadech.

Kód Způsob odstraňování odpadů

- D1 Ukládání v úrovni nebo pod úrovní terénu (např. skládkování apod.)
- D2 Úprava půdními procesy (např. biologický rozklad kapalných odpadů či kalů v půdě apod.)
- D3 Hlubinná injektáž (např. injektáž čerpatelných kapalných odpadů do vrtů, solných komor nebo prostor přírodního původu apod.)
- D4 Ukládání do povrchových nádrží (např. vypouštění kapalných odpadů nebo kalů do prohlubní, vodních nádrží, lagun apod.)
- D5 Ukládání do speciálně technicky provedených skládek (např. ukládání do oddělených, utěsněných, zavřených prostor izolovaných navzájem i od okolního prostředí apod.)
- D6 Vypouštění do vodních těles, kromě moří a oceánů
- D7 Vypouštění do moří a oceánů včetně ukládání na mořské dno
- D8 Biologická úprava jinde v této příloze nespecifikovaná, jejímž konečným produktem jsou sloučeniny nebo směsi, které se odstraňují některým z postupů uvedených pod označením D1 až D12
- D9 Fyzikálně-chemická úprava jinde v této příloze nespecifikovaná, jejímž konečným produktem jsou sloučeniny nebo směsi, které se odstraňují některým z postupů uvedených pod označením D1 až D12 (např. odpařování, sušení, kalcinace)
- D10 Spalování na pevnině
- D11 Spalování na moři
- D12 Konečné či trvalé uložení (např. ukládání v kontejnerech do dolů)
- D13 Úprava složení nebo smíšení odpadů před jejich odstraněním některým z postupů uvedených pod označením D1 až D12
- D14 Úprava jiných vlastností odpadů (kromě úpravy zahrnuté do D13) před jejich odstraněním některým z postupů uvedených pod označením D1 až D13
- D15 Skladování odpadů před jejich odstraněním některým z postupů uvedených pod označením D1 až D14 (s výjimkou dočasného skladování na místě vzniku odpadu před shromážděním potřebného množství)

Kód Způsob využívání odpadů

- R1 Využití odpadu způsobem obdobným jako paliva nebo jiným způsobem k výrobě energie
- R2 Získání/regenerace rozpouštědel
- R3 Získání/regenerace organických látek, které se nepoužívají jako rozpouštědla (včetně kompostování a dalších biologických procesů)
- R4 Recyklace/znovuzískání kovů a kovových sloučenin
- R5 Recyklace/znovuzískání ostatních anorganických materiálů
- R6 Regenerace kyselin nebo zásad
- R7 Obnova látek používaných ke snižování znečištění
- R8 Získání složek katalyzátorů
- R9 Rafinace použitých olejů nebo jiný způsob opětovného použití olejů
- R10 Aplikace do půdy, která je přínosem pro zemědělství nebo zlepšuje ekologii
- R11 Využití odpadů, které vznikly aplikací některého z postupů uvedených pod označením R1 až R10
- R12 Úprava odpadů k aplikaci některého z postupů uvedených pod označením R1 až R11
- R13 Skladování materiálů před aplikací některého z postupů uvedených pod označením R1 až R12 (s výjimkou dočasného skladování na místě vzniku před sběrem)

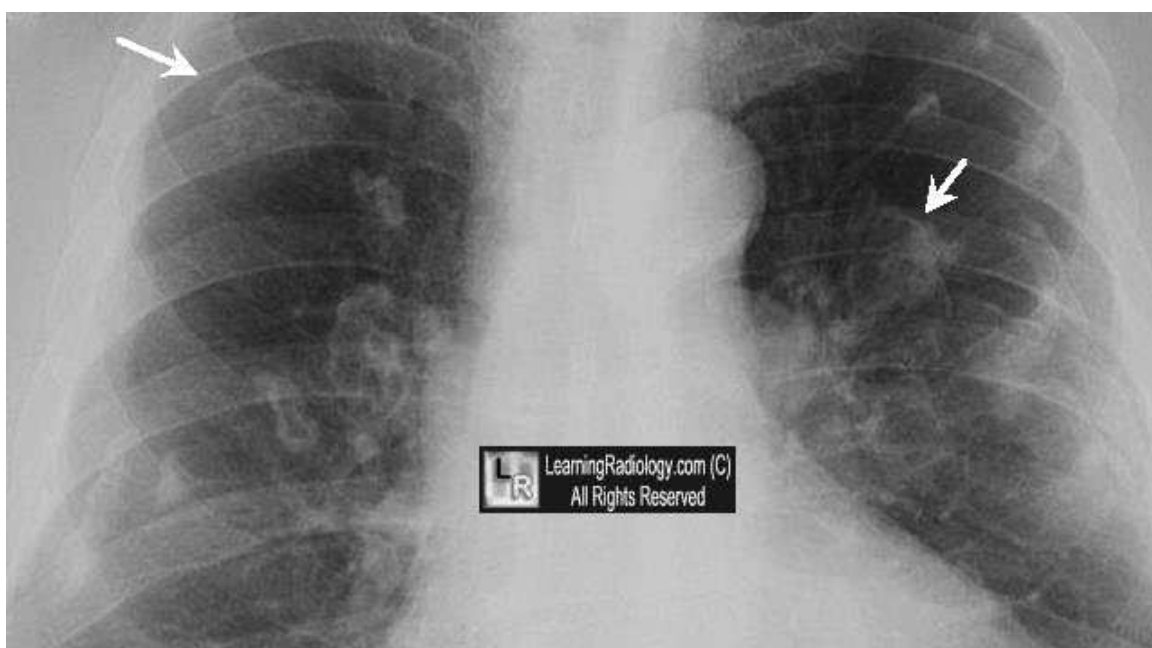
Kód Další významné kódy

- A00 Produkce odpadu
- B00 Převzetí odpadu
- C00 Zůstatek z minulého roku
- BN6 Dovoz odpadu z členského státu EU

Příloha č. 4 Obrazová příloha



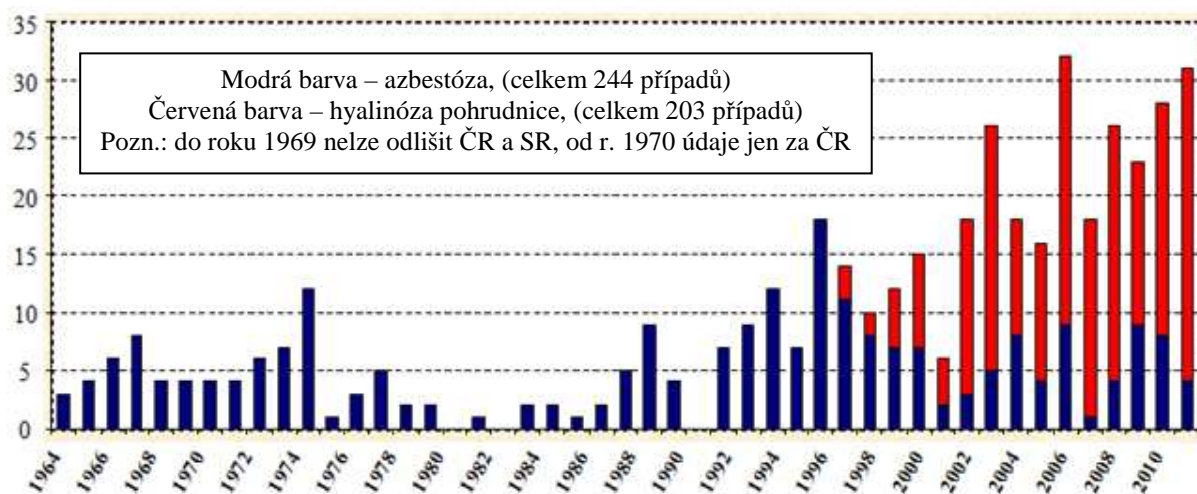
Příklady grafického znázornění výstražné symboliky na obalech výrobků, nebezpečných pro člověka nebo složky životního prostředí a zároveň kvalifikovaných jako nebezpečný odpad



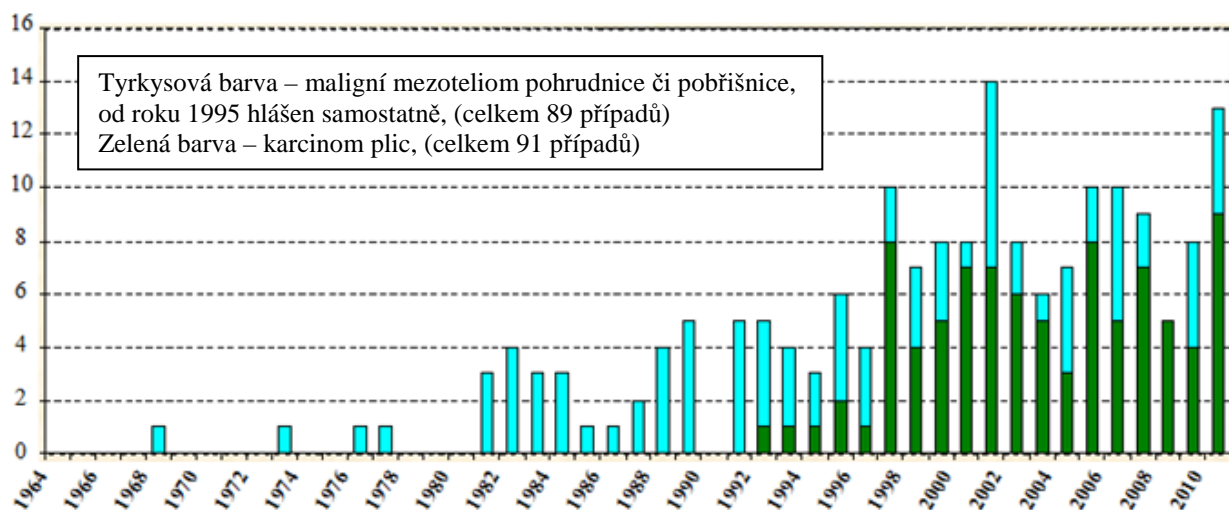
Rengen lidského hrudníku, šipky ukazují pleurální plak na pohrudnici v důsledku expozice azbestu

Dr. Herring – learning radiology.com

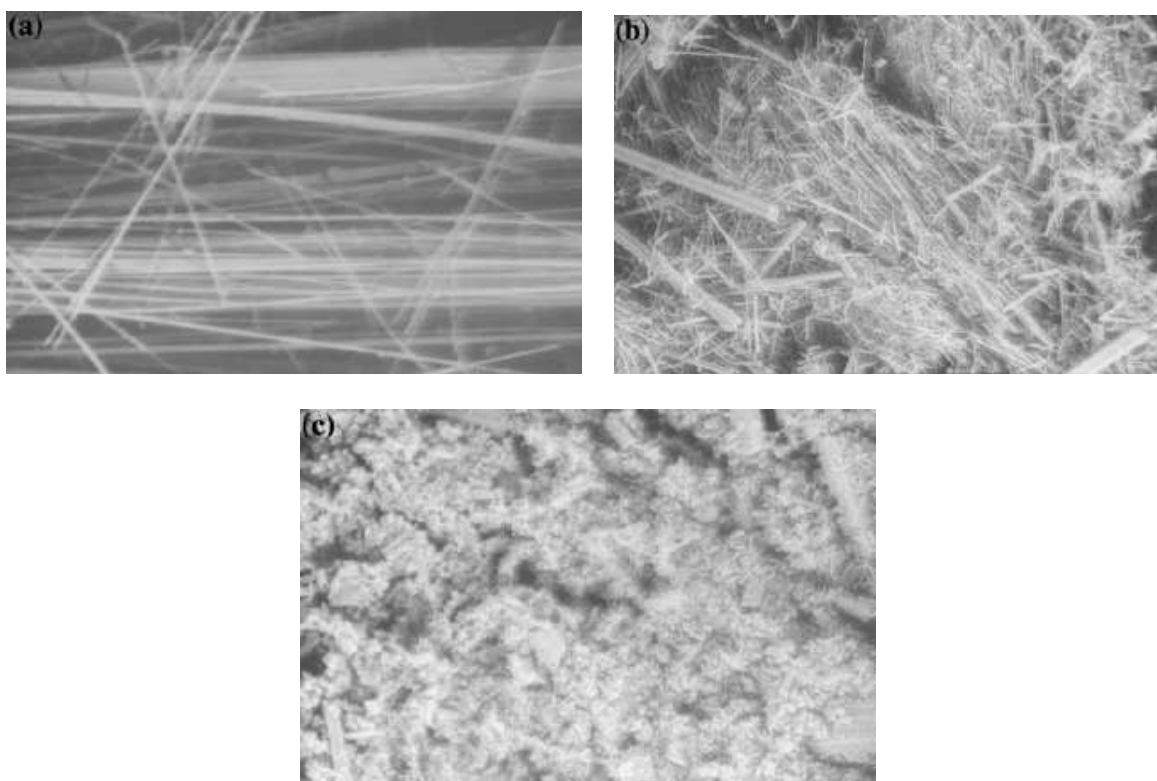
<http://www.learningradiology.com/radsigns/radsignsphotos/Rolled%20edge.jpg>



Počet onemocnění způsobených v důsledku expozice azbestem na člověka v pracovním prostředí v ČR



Počet onemocnění způsobených v důsledku expozice azbestem na člověka v pracovním prostředí v ČR
Azbest – vliv na zdraví (Dlouhá, 2012) Centrum hygieny práce a pracovního lékařství, SZÚ Praha



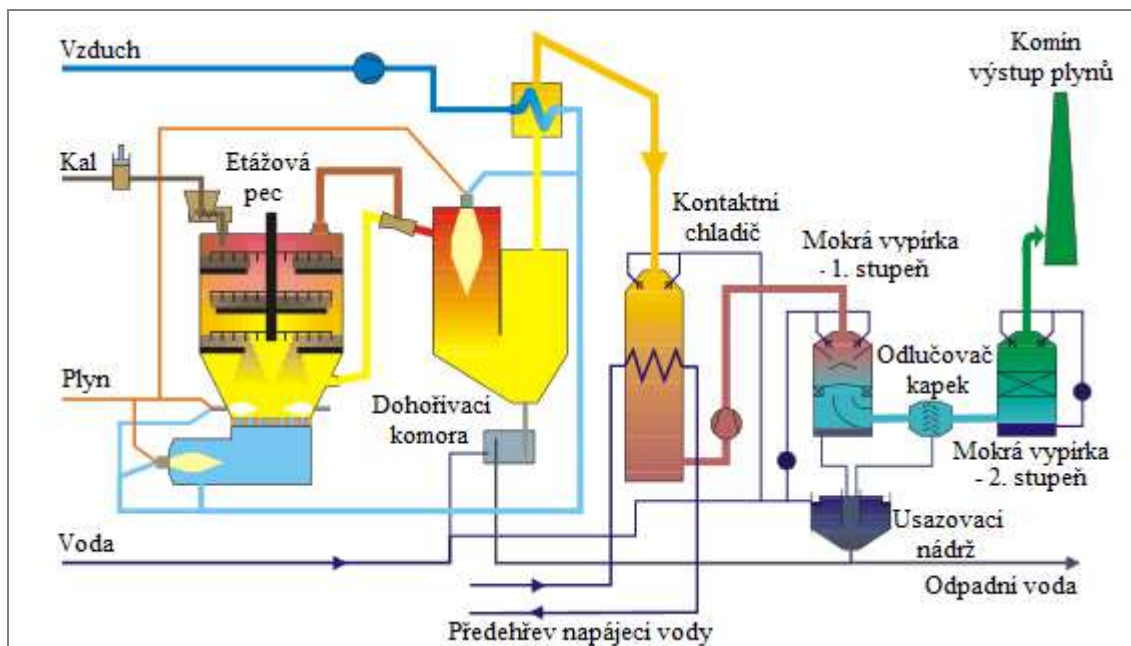
Struktura azbestu (amosit) pod elektronovým mikroskopem a) surový nezpracovaný azbest
b) azbest podrobený termickému způsobu nakládání, c) rozemletý azbest v hmoždíři na měkkou moučku
(Kusiorowski et al., 2012)



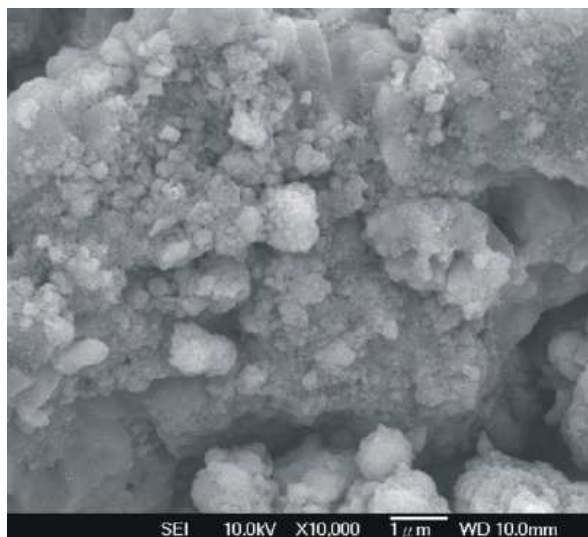
Sušárna na kaly z ČOV Modřice

<https://encrypted-tbn1.gstatic.com/>

[/images?q=tbn:ANd9GcSvgiKq9Xkhi4Et0KGdLUzopCIQTeBbkbnl0m7veMdtqFBHGKXp](https://encrypted-tbn1.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcSvgiKq9Xkhi4Et0KGdLUzopCIQTeBbkbnl0m7veMdtqFBHGKXp)



*Schéma spalovny průmyslových kalů z výroby celulózy
(Šikula et al., 2001)*



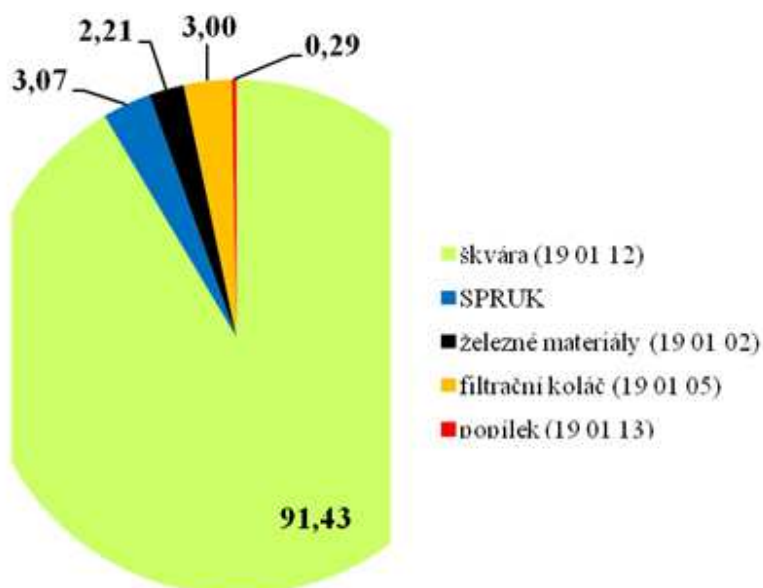
Úletový popel (FA) zvětšený 10 000x pod elektronovým mikroskopem (Kuo et al., 2012)



Makroskopický vzhled ložového popele (BA)
Confederation of European Waste-to-Energy Plant
http://www.cewep.eu/media/www.cewep.eu/media/med_6/869_asb_granulaten_2000_193_low.jpg

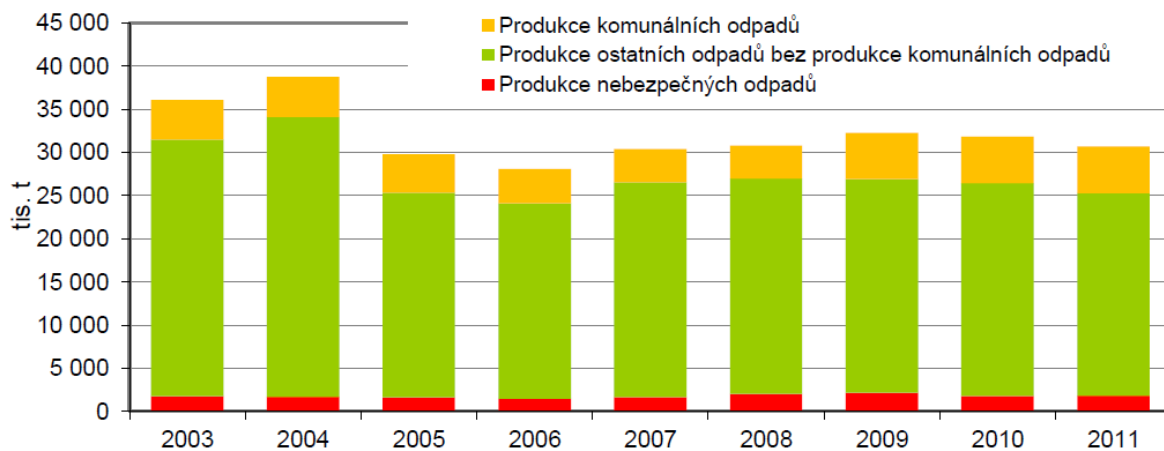


Makroskopický vzhled úletového popele (FA)
National Precast Concrete Association
<http://precast.org/wp-content/uploads/2010/08/FlyAsh21.jpg>

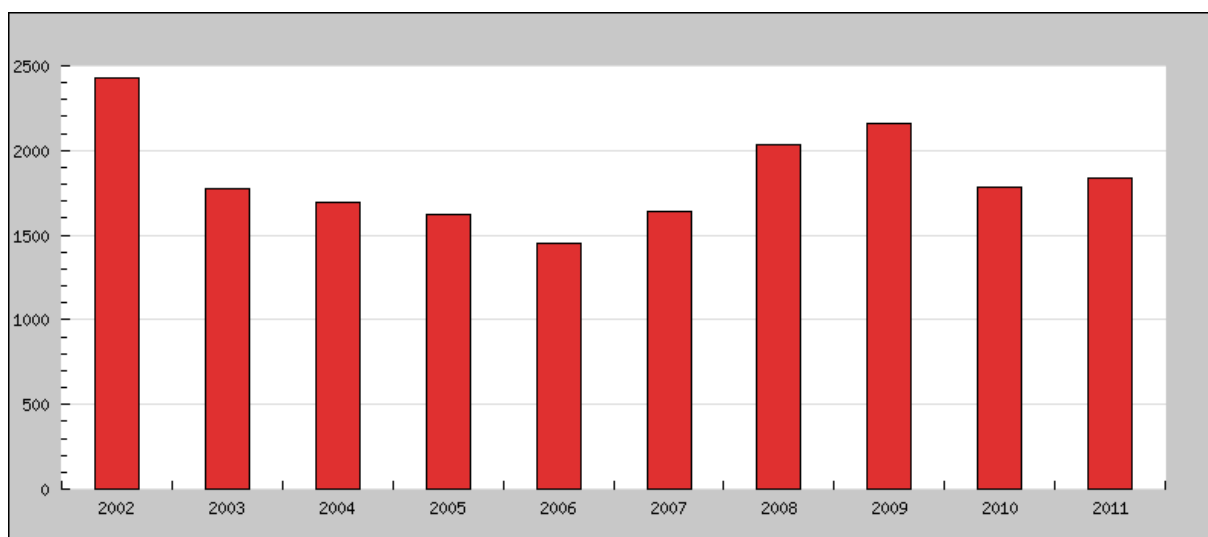


Poměr druhů odpadů po spalování komunálních odpadů vyprodukované spalovnou Termizo, a.s. v roce 2011 v [%]
(SPRUK je výrobkem spalovny ze škváry, obchodovatelnou komoditou ke stavebním účelům)

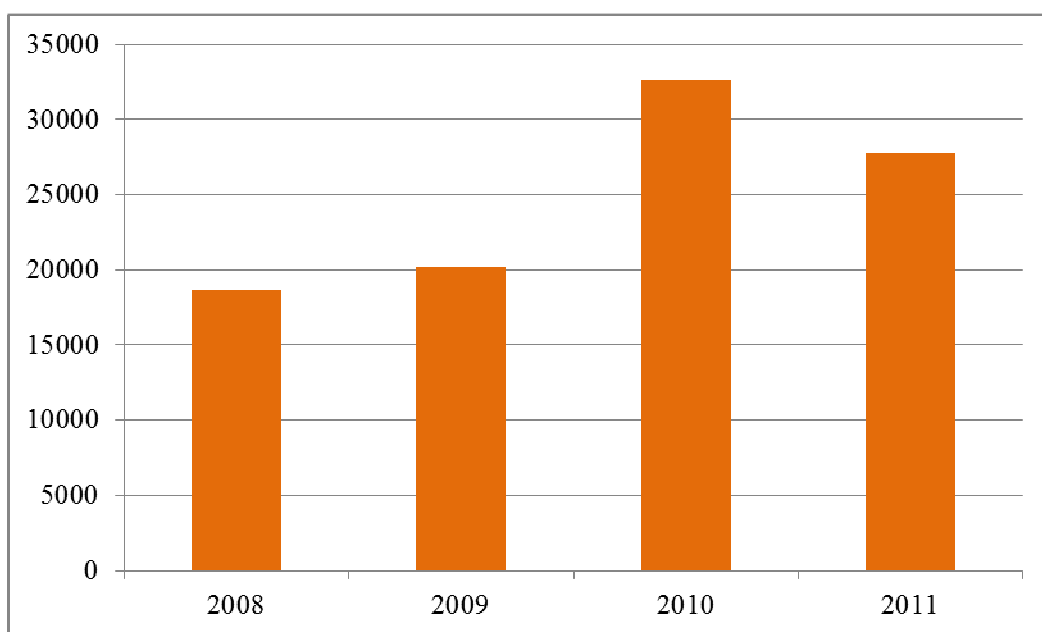
Zpráva o provozu spalovny – environmentální profil za rok 2011
http://www.termizo.mvv.cz/php/docs/rocni_zprava_2011.pdf



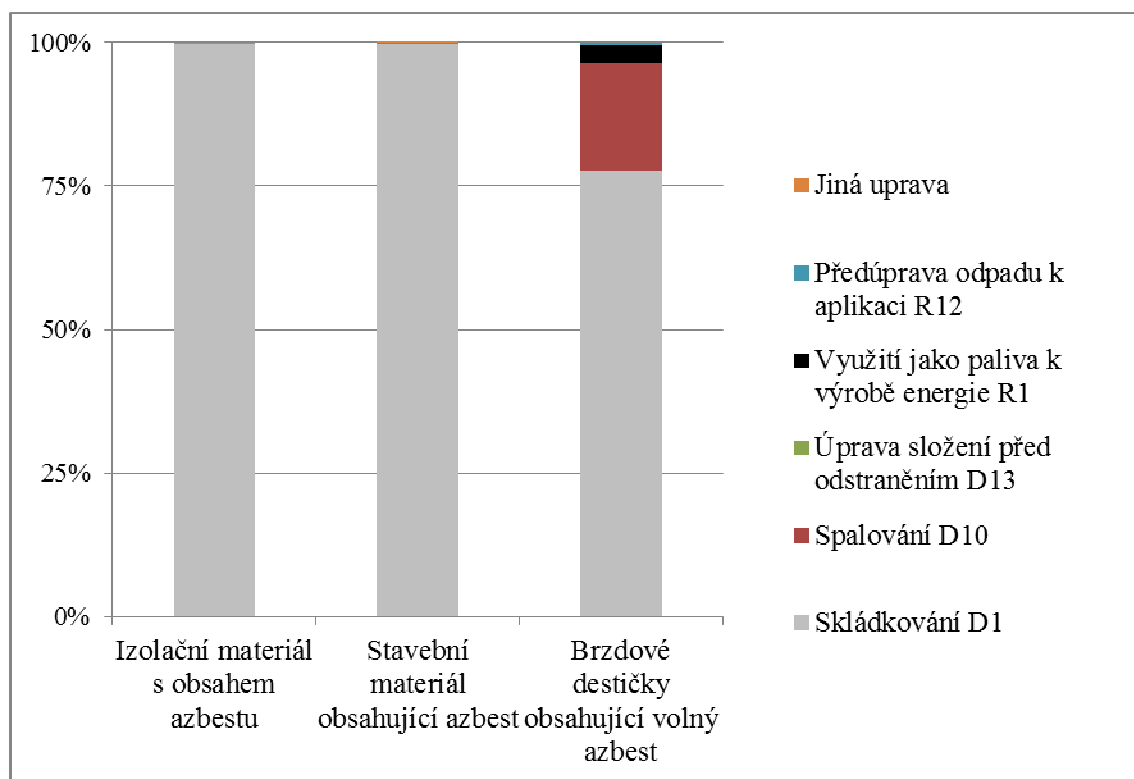
Produkce všech odpadů v ČR v [tis. t]
 VÚV T. G. M., v.v.i. – CeHO, CENIA (ISOH)
<http://issar.cenia.cz/issar/page.php?id=1610>



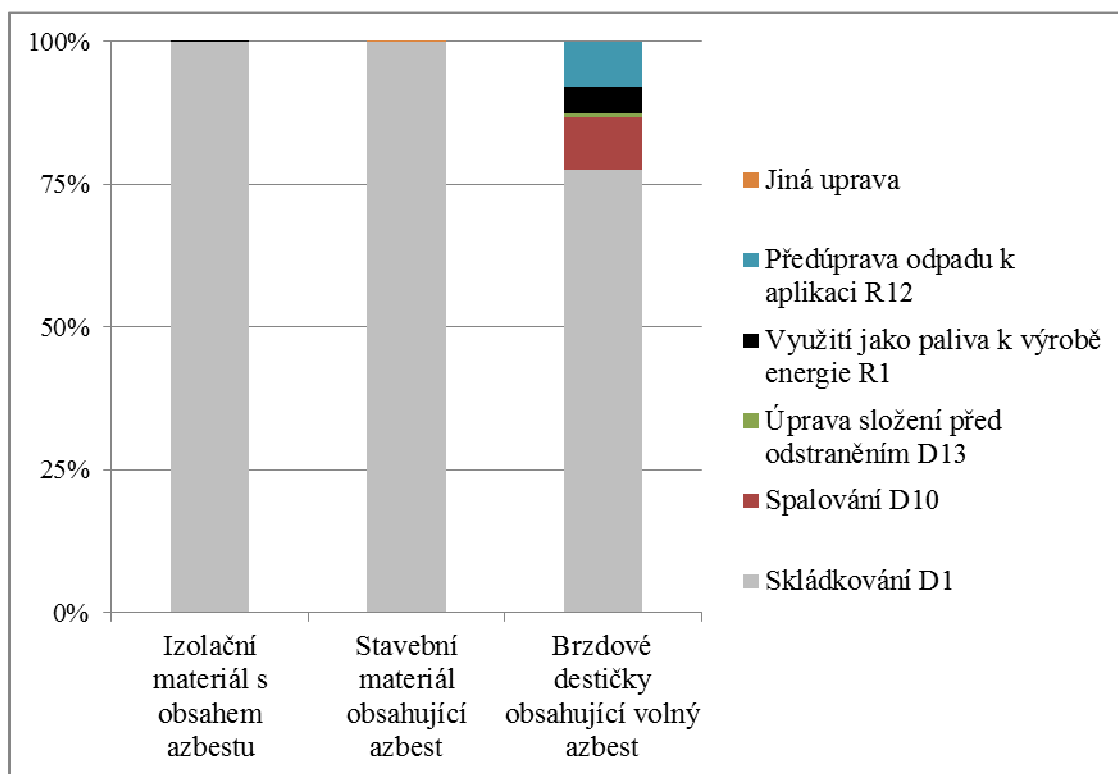
Produkce nebezpečných odpadů v ČR [tis. t]
 VÚV T. G. M., v.v.i. – CeHO, CENIA (ISOH)
<http://issar.cenia.cz/issar/page.php?id=1610>



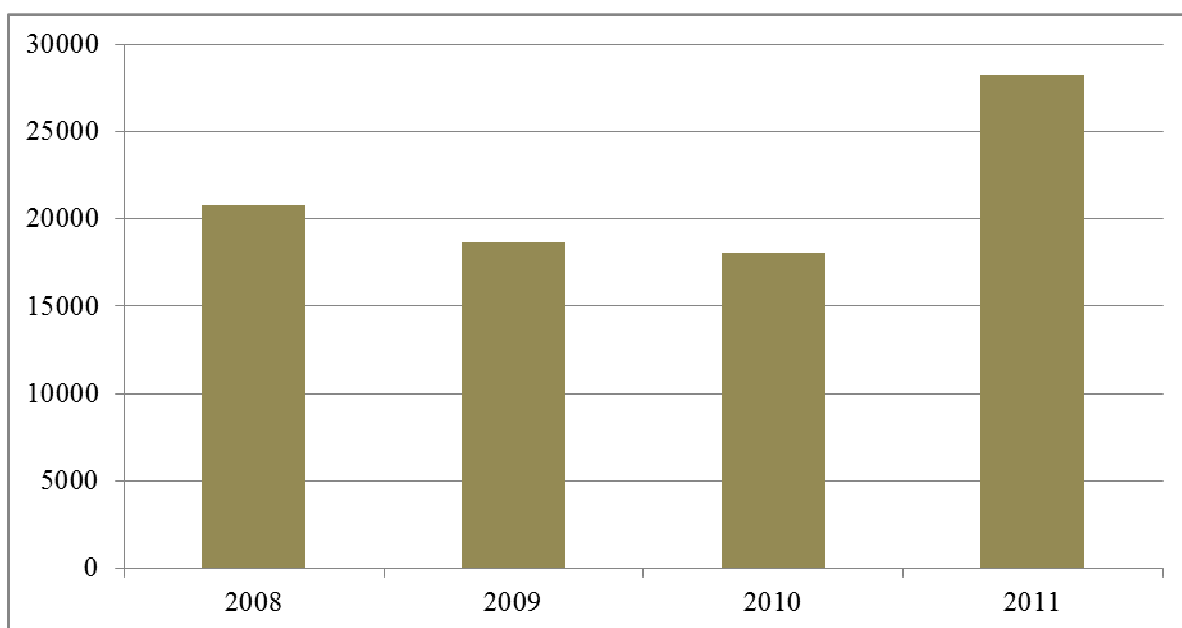
Produkcce azbestových odpadů v ČR za roky 2008 – 2011 v [t]



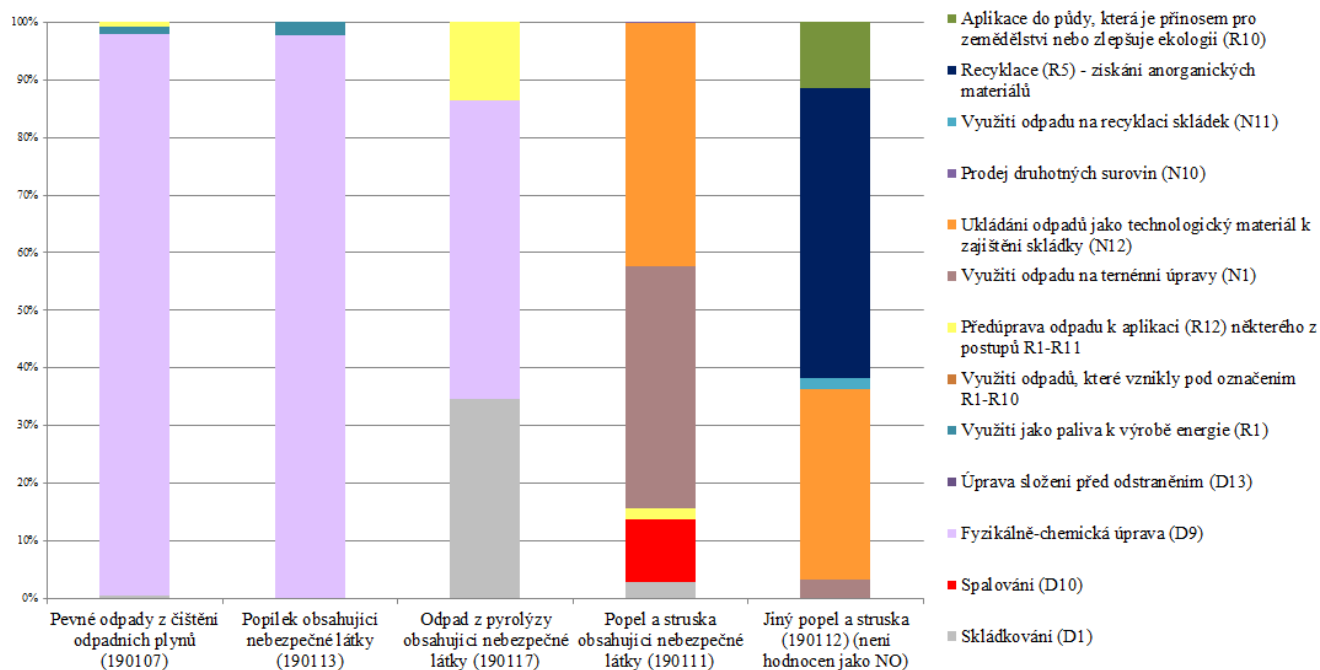
Nakládání s azbestovými odpady (dle katalogových druhů) v ČR v roce 2010



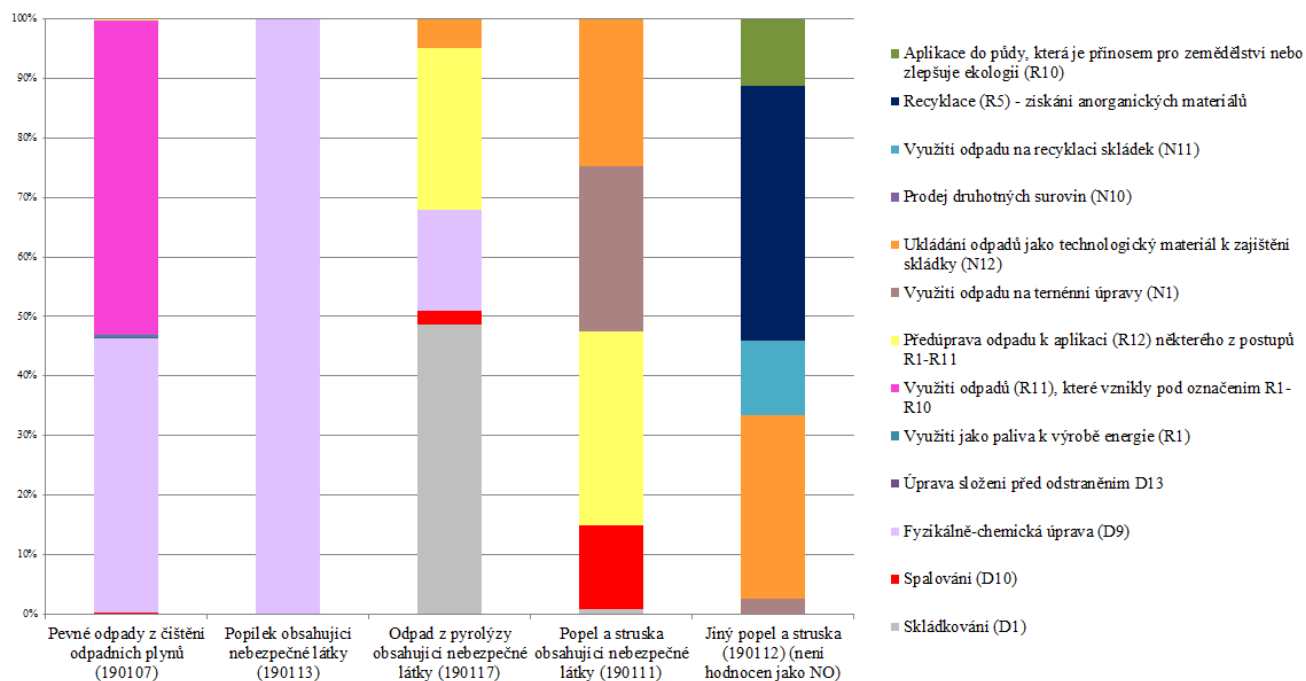
Nakládání s azbestovými odpady (dle katalogových druhů) v ČR v roce 2010



Produkcce popolevých odpadů v ČR v letech 2008 – 2011 v [t]



Nakládání s odpadními popely (dle katalogových druhů) v ČR v roce 2010



Nakládání s odpadními popely (dle katalogových druhů) v ČR v roce 2011

Datové údaje pro výše uvedené grafy produkce a nakládání s azbestovými odpady a odpady z popelů byla převzata z databáze odpadů CeHO, CENIA (ISOH)



Rozmístění skládek nebezpečných odpadů S-NO v ČR
 Atlas zařízení pro nakládání s odpady (díl I.), J. Buda, VÚV T. G. Masaryka, (2007)



Rozmístění spaloven nebezpečných odpadů v ČR
 Atlas zařízení pro nakládání s odpady (díl III.), L. Bartáčková VÚV T. G. Masaryka, (2009)