

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

ÚSTAV PRO ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ

STUDIJNÍ PROGRAM: EKOLOGIE A OCHRANA PROSTŘEDÍ

STUDIJNÍ OBOR: OCHRANA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

**STANOVENÍ POTENCIÁLU PROCESNÍCH VOD PRO
RECYKLACI KOVŮ**

DETERMINATION OF THE POTENTIAL OF PROCESS WATERS FOR METALS RECYCLING

Autor práce

KATARÍNA STRUŇÁKOVÁ

Vedoucí práce

Ing. PAVEL KRYSTYNÍK, PhD.

Praha 2018

Abstrakt

Spalováním odpadů v zařízeních pro energetické spalování vzniká mimo jiné mnoho vedlejších produktů, například popílek a škvára. Tyto produkty mohou obsahovat určité koncentrace těžkých kovů, některé z nich lze kyselým loužením převést do vodní fáze, ze které je možné je následně získávat několika metodami, např. elektrodepozicí. Tato bakalářská práce je zaměřena na popis procesu zpracování odpadu a nakládáním s pevným zbytkem, jež může být využit jako sekundární surovina. V zařízení v České republice s kapacitou 96 000 t/rok se ročně vyskytne zhruba 27 tun zinku, jehož ekonomická hodnota je více než 1 700 000 Kč. Při účinnosti extrakce 80 % je tato hodnota stále více 1 400 000 Kč. Je tu proto možnost, že by tento zinek mohl být získáván a využíván jako druhotná surovina.

Abstract

Incineration of municipal waste in incineration plants leads towards formation of many by-products, such as slug or fly ash. These by-products may contain specific amount of heavy metals. Acidic leaching enables to transfer of some of those metals into liquid phase from which they can be obtained by various methods, i.e. by electrodeposition.. This bachelor thesis is focused on the description of waste incineration process and treatment of solid residual which can potentially be used as a secondary raw material. Incineration plant with a capacity of 96 000 t/year simultaneously treats 27 t of Zinc annually. The economic value of this treated Zinc is about 1 700 000 CZK. In case of 80 % acidic extraction efficiency the price of treated Zinc is still more than 1 400 000 CZK. Thus there is a possibility of Zinc utilization as a secondary raw material.

Klíčová slova

odpadní vody, recyklace kovů, zinek, procesní vody

Keywords

waste waters, metals recycling, process waters, zinc

Citace

STRUŇÁKOVÁ, Katarína. Praha, 2018. Bakalářská práce. Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Ing. Pavel Krystyník, PhD.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně, a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Předložená tištěná verze BP je totožná s elektronickou verzí vloženou do SIS.

.....

Katarína Struňáková

květen 2018

Poděkování

Tímto chci poděkovat především svému vedoucímu práce Ing Pavlu Krystyníkovi, Ph.D. za podporu a cenné rady. Dále chci poděkovat Ing. Michalu Šycovi, Ph.D. za připomínky k textu a osvětlení situace a panu doc. Ing. Petru Klusoňovi, Dr. za úvodní rady a konečnou kontrolu textu. A nakonec Janu Feřtkovi za velikou pomoc s formátováním a finálním vzhledem.

Obsah

1	Úvod	3
2	Světová produkce odpadů	4
3	Produkce odpadu v ČR	6
3.1	Produkce odpadů	6
3.2	Nakládání s odpady	7
4	Spalování odpadů	9
4.1	Definice některých pojmů	9
4.1.1	Spalovna	9
4.1.2	Zařízení pro energetické využití odpadů	9
4.2	Cíle energetického využívání odpadů	10
4.3	Plán odpadového hospodářství	11
4.4	Podmínky provozu	11
5	Zařízení pro energetické využití odpadů v ČR	13
5.1	Proces energetického využití odpadů	14
5.2	Čištění spalin	15
5.3	Zbytky spalování	17
5.3.1	Struska	17
5.3.2	Popílek	18
5.3.3	Procesní vody	18
6	Popílky	19
6.1	Složení popílků	19

6.2	Nakládání s popílky	20
6.2.1	Využití popílků pro získávání těžkých kovů	20
6.2.2	Popis technologie	21
6.2.3	Popis technologie v zařízení v ČR	22
6.2.4	Vliv pH na vyluhovatelnost kovů	23
7	Těžké kovy	24
7.1	Metody odstraňování těžkých kovů z odpadních vod	24
7.1.1	Využití elektrodepozice pro získávání zinku z odpadních vod vznik- lých loužením popílků.	26
7.2	Zinek	26
7.2.1	Formy výskytu zinku v popílcích	27
7.2.2	Vývoj cen zinku	27
8	Bilance	30
9	Závěr	34

1. Úvod

Nadměrná produkce odpadu a následné nakládání s ním představuje jednu z hlavních environmentálních otázek současnosti. Existuje vícero možností nakládání s odpady, například recyklace, skládkování, spalování či energetické využití. Podle plánu odpadového hospodářství (Ministerstvo životního prostředí, 2014) pro období 2015 – 2024 se ministerstvo životního prostředí rozhodlo zvýšit míru recyklace a také zvýšit podíl energetického využívání na 27,7 % hmotnosti vyprodukovaného komunálního odpadu. Energetickým využitím odpadu však nedochází k jeho úplné proměně na teplo a energii. Po spalování zůstává mnoho zbytků jako škvára či popílek, pouze popílký však obsahují těžké kovy, které je možné znovu získat. Tato práce se zabývá loužením popílků za účelem převedení některých složek do vodné fáze, ze které následně mohou být získávány několika metodami, např. elektrodepozicí.

Cílem práce je zejména:

Popsat vybrané metody získávání těžkých kovů z procesních vod.

Popsat metodu FLUWA a metodu elektrodepozice.

Zjistit koncentraci zinku v procesních vodách zařízení s kapacitou 96 000 tun/rok.

Zjistit ekonomickou hodnotu tohoto zinku.

Hypotézy

Některé procesní vody daného zařízení mohou obsahovat vzhledem k typu spalovaných odpadů značné množství zinku.

Tento zinek by bylo možné získávat elektrodepozicí.

Cena zinku by mohla být dostatečně vysoká na to, aby se vyplatilo ho z procesní vody získávat.

2. Světová produkce odpadů

Celosvětová roční produkce komunálního odpadu činí asi 1,3 miliard tun odpadu (World Bank, 2012). Tento odhad je pouze přibližný a poměrně nespolehlivý a to z důvodu, že každá země definuje odpad jinak, má jiný zavedený systém sběru a tedy i jiné odhady množství jednotlivých složek odpadu. Zaměříme-li se na množství vyprodukovaného odpadu v přepočtu na osobu, můžeme zde vidět značné odlišnosti související s výší příjmu. V zemích, kde je vysoký průměrný příjem (povětšinou rozvinuté země), se množství odpadu na osobu v posledních letech stabilizovalo, někdy dokonce snížilo. Naopak v rozvojových zemích toto množství postupně roste, což souvisí s místní ekonomikou a rozvíjejícím se průmyslem. V roce 2010 však pocházelo 50 % odpadů právě z rozvinutých zemí (Wilson et al., 2015).

Rozdíl není pouze v množství odpadu, ale i v jeho složení, i když, jak už bylo zmíněno, je toto složení posuzováno v každé zemi jiným způsobem. Hlavní rozdíl v složení se týká především organických materiálů, které v rozvojových zemích tvoří asi 50–70 % komunálního odpadu a naopak v rozvinutých zemích pouze 20–40 %. Opačně je to v případě papíru, který je mnohem zastoupenější složkou v zemích rozvinutých. U plastů je překvapivě zastoupení ve všech zemích přibližně stejné (8–12 %) (Wilson et al., 2015).

Snahou OSN (UNEP – United Nations Environment Programme) ve spolupráci s dalšími organizacemi je zajistit sběr odpadu. Zatímco ve městech je často možné dosáhnout sběru veškerého odpadu, na vesnicích a opět v zemích s nízkými příjmy je to často problém. Odpad, který není odebrán, ale odkládá se například na nezabezpečené skládky či spaluje jinak než ve spalovnách komunálního odpadu, může způsobit kontaminaci půdy, podzemních vod a okolních toků či únik skleníkových plynů do ovzduší. Kolekce odpadu je proto jednou z priorit pro udržení veřejného zdraví i ochranu životního prostředí. Přesto se ale odhaduje, že 1 - 2 miliardy lidí nemá k těmto službám přístup (Wilson et al., 2015).

Sběr a následná recyklace či jiné využití odpadu mají mnoho výhod. Jednak snižují množství odpadu, který by musel být odstraněn či by skončil na skládce, dále z něj můžeme získat energii či materiály, jejichž množství je omezené (například kovy). Důležité však je, aby byly materiály dobře vytríděné.

V současné době jsou v centru pozornosti zejména ty složky odpadu, které jsou potenciálně nebezpečné pro lidské zdraví nebo životní prostředí. Jedná se zejména o objemný odpad, nebezpečný odpad – zejména elektrický a elektronický (tzv. e-odpad), potravinový odpad – zejména vezmeme-li v úvahu nedostatek jídla a hladovění v některých méně rozvinutých zemích. Dále je tu nadměrná produkce plastů v souvislosti s jejich hromaděním se v oceánech a nakonec odpad vzniklý při přírodních katastrofách ([Wilson et al., 2015](#)).

3. Produkce odpadu v ČR

Definice některých pojmů dle Zákona č. 185/2001 Sb. o odpadech a o změně některých dalších zákonů:

Odpad je každá movitá věc, které se osoba zbavuje nebo má úmysl nebo povinnost se jí zbavit.

Nebezpečný odpad - odpad vykazující jednu nebo více nebezpečných vlastností uvedených příloze přímo použitelného předpisu Evropské unie o nebezpečných vlastnostech odpadů.

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

3.1 Produkce odpadů

Podle dat Českého statistického úřadu bylo v České republice vyprodukováno za rok 2016 celkem 25,8 mil. tun odpadu, z toho 1 095 tisíc tun (4,3 %) nebezpečného odpadu a 3,6 milionu tun (13,9 %) komunálního odpadu. V roce 2015 činila hmotnost celkového vyprodukovaného odpadu 26,9 mil. tun, došlo tedy k poklesu produkce o 4,4 % ([Český statistický úřad, 2017](#)).

Podle Ministerstva životního prostředí se odhadovaná data produkce odpadů pro rok 2016 značně liší. Dle jejich dat bylo v České republice vyprodukováno celkem 34,2 mil. tun odpadu, z toho 1,4 mil. tun nebezpečného odpadu a 5,6 mil. tun komunálního odpadu ([Ministerstvo životního prostředí, 2017](#)). Odchylka je pravděpodobně dána odlišným způsobem zpracování dat. Podstatné je však to, že v obou odhadech byl zaznamenán mírný pokles celkové produkce odpadu a naopak vzrůst produkce odpadu komunálního.

3.2 Nakládání s odpady

Nakládáním s odpady se rozumí obchodování s odpady, shromažďování, sběr, výkup, přeprava, doprava, skladování, úprava, využití a odstranění odpadů (Zákona č. 185/2001 Sb. o odpadech). Dle nařízení 2150/2002/ES, o statistice odpadů existují dva základní způsoby nakládání s odpady, a to jejich využívání či odstraňování, přičemž jejich využívání by mělo být podle hierarchie nakládání s odpady upřednostňováno.

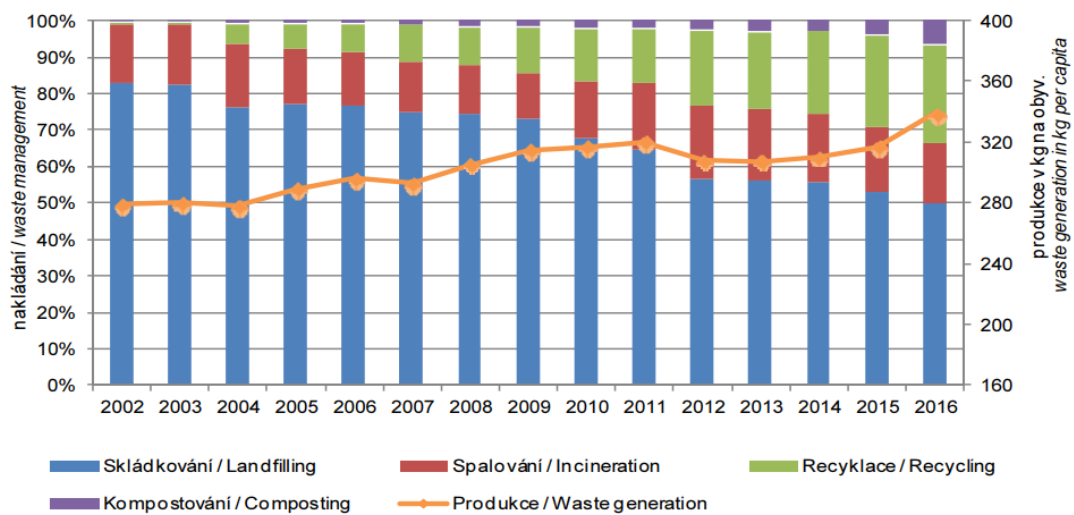
185/2001 Sb. Zákon o odpadech - § 9a odst. 1 písm. d):

- a) předcházení vzniku odpadů,
- b) příprava k opětovnému použití,
- c) recyklace odpadů,
- d) jiné využití odpadů, například energetické využití,
- e) odstranění odpadů.

Data Českého statistického úřadu ukazují, že v roce 2016 bylo využito 19 mil. tun a odstraněno 3,9 mil. tun odpadu. Z celkového množství 19 mil. tun využitého odpadu skončil jeden mil. tun v zařízeních k energetickému využití odpadů ([Český statistický úřad, 2017](#)).

Tato práce je zaměřena na procesní vody, které vznikají v zařízeních pro energetické využití odpadu. Obrázek 3.1 ukazuje, jak se za posledních 15 let vyvíjelo nakládání s těmito odpady a jaký podíl z celkové produkce končí v ZEVO. Jak je vidět, v posledním roce se do spaloven dostalo 16 % z celkového vyprodukovaného komunálního odpadu. Tento odpad může sloužit jako palivo či být jinak zpracován pro výrobu energie (99,3 %), může být ale spálen bez energetického využití (0,7 %) ([Český statistický úřad, 2017](#)).

V posledních letech došlo k růstu produkce druhotných surovin. Pojem druhotná surovina sice není v českých zákonech definován, avšak používá se v souvislosti se surovinami, které vznikly recyklací či jiným využitím odpadu jakožto suroviny primární. Produkce druhotných surovin v dnešní době roste, v roce 2016 byla odhadována na 21,6 milionu tun (především stavební odpady a vedlejší produkty z energetiky – popílký, škvára a struska – 10,7 mil. tun) ([Český statistický úřad, 2017](#)).



Obrázek 3.1: Produkce a nakládání s komunálními odpady (Český statistický úřad, 2017)

4. Spalování odpadů

4.1 Definice některých pojmů

Spalování odpadů můžeme podle hierarchie nakládání s odpady (185/2001 Sb. Zákon o odpadech - § 9a odst. 1 písm. d) klasifikovat jako jiné využití odpadů nebo jako odstranění odpadů podle toho, jestli je energie získaná spalováním dále využívána. Podle zákona č. 201/2012 Sb. O ochraně ovzduší potom rozlišujeme spalovny a zařízení pro energetické využití odpadu (tzv. ZEVO).

4.1.1 Spalovna

Spalovnou odpadu se rozumí „stacionární zdroj určený k tepelnému zpracování odpadu, jehož hlavním účelem není výroba energie ani jiných produktů, a jakýkoliv stacionární zdroj, ve kterém více než 40 % tepla vzniká tepelným zpracováním nebezpečného odpadu nebo ve kterém se tepelně zpracovává neupravený směsný komunální odpad.“ (Zákon č. 201/2012 Sb. O ochraně ovzduší)

4.1.2 Zařízení pro energetické využití odpadů

Zkráceně ZEVO je termické zpracování odpadů s následným využitím uvolněné energie (Ernst & Young, 2015). Účinnost konverze na elektrickou energii dosahuje v evropských zemích 15 – 30 % a 60 – 85 % účinnost při výrobě tepelné energie. Tato účinnost je však velmi proměnlivá a závisí na druhu technologie, způsobu spalování či složení odpadu, které je v každé spalovně jiné, a i pro jednotlivé spalovny se v průběhu roku mění (Astrup, Møller, & Fruergaard, 2009).

4.2 Cíle energetického využívání odpadů

Energetické využívání odpadů jako alternativa ke skládkování či recyklaci má mnoho výhod, ale i nevýhod. Mezi hlavní pozitiva patří hygienizace, snížení hmotnosti a objemu, ochrana životního prostředí, mineralizace a zneškodnění nebezpečných látek, zisk druhotných surovin (Brunner & Rechberger, 2015).

Původně se spalování využívalo k odstranění odpadů, protože tím dochází k výraznému zmenšení jejich hmotnosti i objemu. V současnosti se ve spalovnách odpad redukuje na 10 % svého původního objemu (Hjelmar, 1996) a zároveň tak ztrácí 60 – 90 % původní hmotnosti. Redukce organické hmoty může být dokonce téměř 100 % (Huber, Laner, & Fellner, 2018). Produkty spalování, které byly a částečně pořád jsou ukládány na skládku, tak zabírají méně místa.

Hygienizace je zajištěna vysokou teplotou. Protože v průběhu spalování nesmí být teplota nižší než 850 °C, při zdržení větším než dvě sekundy je prakticky nemožné přežití jakéhokoliv živého organismu. Zneškodněním virů a bakterií se předchází vzniku a šíření epidemií, u invazních rostlin a škůdců se může zabránit jejich šíření, což by mohlo nastat v případě kompostování. Tímto způsobem je také možno likvidovat infekční odpad (Brunner & Rechberger, 2015).

Odpad, který se dostává do ZEVO, může obsahovat téměř cokoliv a jeho spálení může uvolňovat mnoho nebezpečných látek. V minulosti patřilo spalování odpadů k jednomu z nejvýznamnějších zdrojů polutantů přispívajících k znečištění ovzduší. Spalováním bylo uvolňováno velké množství prachových částic, polyaromatické uhlovodíky a dioxiny, furany, oxid uhelnatý a mnoho dalších. V dnešní době existují na vypouštění těchto látek emisní limity a jejich množství je velmi přísně kontrolováno (Brunner & Rechberger, 2015).

Co se týče skládek, rozkladem organických zbytků a jinými biochemickými procesy dochází k uvolňování skleníkových plynů (tzv. skládkových plynů) jako jsou například metan, oxid uhličitý a v přítomnosti sádry i sulfan. Ty musí být pomocí složitých odvodních sítí odstraněny z tělesa skládky (Fredenslund, Scheutz, & Kjeldsen, 2010). Dalším pozitivem je šetření neobnovitelných zdrojů, jako jsou uhlí a ropa. Zatímco v uhelných elektrárnách je teplo vyráběno spalováním uhlí, v ZEVO je teplo vyráběno z odpadu, který navíc nemá jiné využití a je potřeba ho odstranit/přeměnit na energii. Nevýhodou ale samozřejmě je, že odpad, který je navíc velmi proměnlivý v čase, má menší výhřevnost než uhlí.

Mineralizace organických látek, další důležitý proces, spočívá v přeměně $C_xH_yO_z$ na výsledný oxid uhličitý a vodu. Vznik CO_2 má potom mimo jiné za následek snižování pH popílků (Brunner & Rechberger, 2015).

Některé produkty spalování mohou zároveň sloužit jako druhotná surovina pro získávání cenných složek. Zpracováním škvár či popílků je tak možné získávat například některé kovy jako železo, hliník, měď či zinek (Kubonova, Langova, Nowak, & Winter, 2013). To, jestli bude možné tyto druhotné suroviny získat, závisí především na dostupných technologiích, ale také na ekonomické situaci. Důležité je, jaká je poptávka či výkupní cena pro daný materiál. Kromě toho lze některé zbytky využít ve stavebnictví či za určitých podmínek dokonce v zemědělství místo vápnění (F.-S. Zhang, Yamasaki, & Nanzyo, 2002).

4.3 Plán odpadového hospodářství

Dne 22. 12. 2014 byl vládou ČR schválen nový plán odpadového hospodářství (POH ČR) pro období 2015 – 2024. Cílem tohoto plánu je především minimalizace vzniku odpadů, zvýšení podílu recyklace a znovuvyužití odpadů, minimalizace účinků odpadů na lidské zdraví a životní prostředí atd. Pro komunální odpad platí, že po vytrídění využitelných a nebezpečných složek by se měl zejména „energeticky využívat v zařízeních k tomu určených v souladu s platnou legislativou“ a skládkování by mělo být významně omezeno. Do roku 2024 by se měl zvýšit podíl energetického využívání z původních 11,6 % celkové produkce (2013) na 27,7 % hmotnosti vyprodukovaného komunálního odpadu. Základní myšlenkou je přeměna odpadů na zdroje a tedy získávání druhotných surovin a nahrazování přírodních zdrojů (Ministerstvo životního prostředí, 2014).

4.4 Podmínky provozu

Pro povolení provozu musí každá spalovna i ZEVO ze zákona splňovat velmi přísné emisní limity pro nebezpečné sloučeniny, prvky či skleníkové plyny (tabulka 4.1), dále musí dodržovat emisní stropy, spalovat pouze ten odpad z katalogu odpadů, pro který je určena. Zákon, v závislosti na kapacitě ZEVO, dále stanovuje minimální i maximální hmotnost spalovaného odpadu za určitou dobu, minimální a maximální spalné teplo i obsah znečišťujících látek v něm obsažených (zejména polychlorované bifenyly, pentachlorfenoly, chloridy,

fluoridy, síra a těžké kovy) (Zákon č. 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší).

Tabulka 4.1: Denní emisní limity pro vypouštění znečišťujících látek do ovzduší (Zákon č. 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší)

	Evropská unie [mg/m ³]
TOC	10
TZL	10
HCl	10
HF	1
SO ₂	50
NO _x (NO ₂)	200
CO	50
Cd	-
Cd + Tl	0,05
Hg	0,05
Pb	-
Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V	0,5
As+Cd+Co+Cr+benzo(a)pyren	-
PCDD/F	0,1

5. Zařízení pro energetické využití odpadů v ČR

V České republice se v současné době nacházejí čtyři zařízení pro energetické nakládání s odpady – v Praze, Brně, Liberci a v Chotíkově u Plzně. Kvůli plnění nového plánu odpadového hospodářství by se měl podíl energetického zpracování odpadů zvyšovat, avšak Česká republika nemá pro toto navýšení dostatek zařízení. Ministerstvo životního prostředí proto plánuje postavit další tři až čtyři nová zařízení. Ta by se měla nacházet v Komořanech, Mělníku, Opatovicích nebo Karviné. Průzkum také ukázal, že existuje dalších 8 – 10 potenciálně vhodných lokalit pro umístění zařízení s malou kapacitou (20 – 40 t/rok) ([Ernst & Young, 2015](#)).

Zařízení pro energetické využití odpadu s největší kapacitou 330 000 t/rok se nachází v Praze – Malešicích a je v provozu od roku 1998. Již od roku 1989, tedy o 10 let déle, funguje brněnské ZEVO s kapacitou 248 000 t/rok. Třetí spalovna s nejmenší kapacitou 95 000 t/rok se nachází v Chotíkově u Plzně a od roku 2016 (do srpna 2018) je ve zkušebním provozu. ZEVO v Liberci má kapacitu 96 000 t/rok ([Český hydrometeorologický ústav, 2018](#)). České energetické závody (ČEZ) uvádí, že pokud bude chtít Česká republika dosáhnout cílů Evropské komise (65 % recyklace, 25 % energetické využití, 10 % skládkování), bude nucena tuto kapacitu zvětšit o dalších 950 tisíc tun za rok. Dále je možné také spoluspalování odpadů v cementárnách, celkem se v ČR spálí v cementárnách až 260 tis. tun/rok ([České energetické závody, 2018](#)).

5.1 Proces energetického využití odpadů

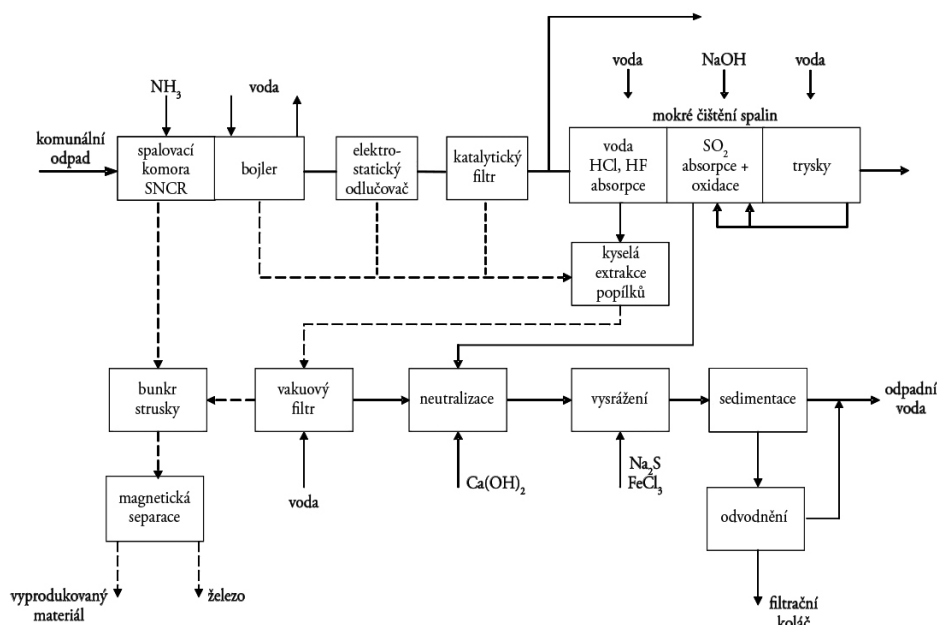
Odpad, který je přivezen do zařízení pro energetické využití odpadu je zvážěn a následně uskladněn v bunkru.

Bunkr neboli zásobník odpadu je prostor, ve kterém je odpad dočasně uskladněn až do doby, kdy bude dávkován do jednoho či více spalovacích kotlů. Je postaven z materiálů odolných vůči mechanickému poškození, vodotěsný a vodonepropustný. V prostoru je často odsáván vzduch a udržován mírný podtlak, který by měl předcházet šíření zápachu (ZEVO Plzeň, n.d.). Odpad je zde pomocí jeřábů s drapáky promícháván a homogenizován, objemný odpad může být drcen hydraulickými nůžkami (ZEVO Liberec, n.d.) a nakonec je jeřáby dávkován do kotlů.

V kotli dochází k samotnému spalování odpadu. Nejběžnější jsou roštové pece, které umožňují promíchávání čerstvého a částečně spáleného odpadu (ZEVO Plzeň, n.d.). Odpad na roštu se nejprve zahřívá a vysušuje, následně dochází k zplyňování, hoření a nakonec dohořívání (SAKO Brno, n.d.). Teplota v kotli se pohybuje kolem 1000 °C, kdy dochází k termicko-oxidačnímu rozkladu odpadu. Minimální doba zdržení by měla být dvě sekundy a teplota 850 °C, (SMĚRNICE 2000/76/ES EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY) což je teplota, při které se rozkládají organické složky (ZEVO Liberec, n.d.). Škvára, pevný odpad po hoření, je po zchlazení vyčištěna a jsou z ní získávány některé cenné složky.

Spalováním je uvolněno velké množství tepla, které je využito k výrobě přehřáté páry. Ta je využívána k pohonu turbíny a pokračuje dál do teplárenské soustavy (ZEVO Liberec, n.d.). To má za následek, že vzniká jak energie elektrická (z turbíny), tak energie tepelná, která v podobě horké páry slouží obvykle jako zdroj tepla pro okolní město.

V průběhu hoření vznikají spaliny, které musí být kontrolovány a čištěny. Stupňů čištění je mnoho a každé ZEVO používá jinou technologii. Hlavním cílem je zbavit se TZL (tuhé znečišťující látky), oxidů dusíku (tzv. NO_x), PCDD/F (polychlorované dibenzo-p-dioxiny/dibenzofurany), kyselých složek a dalších anorganických sloučenin (Christensen, 2011). Níže jsou popsány některé z možných technologií čištění spalin, které se používají v České republice. Každé ze zařízení funguje na trochu jiném principu, proto se některé z technologií nenacházejí ve všech zařízeních.



Obrázek 5.1: Schéma spalovacího zařízení, upraveno podle Šyc et al. (2010)

5.2 Čištění spalin

Oxidy dusíku jsou redukovány často již v komoře spalovacího kotle. V malešické spalovně je to prováděno pomocí močoviny s vodou, která je zde vstřikována. V liberecké spalovně je do dohořivací komory kotle přidáván roztok čpavkové vody, která funguje na stejném principu (ZEVO Liberec, n.d.). Nejčastěji se tedy používá močovina a čpavková voda.

Dále mohou být odstraňovány pomocí různých filtrů, které je jak zachytávají, tak rozkládají na jiné sloučeniny. V pražském zařízení je využíván kovový katalyzátor obsahující například wolfram, molybden či stříbro, které s oxidy dusíku reagují.

Tuhé znečišťující látky jsou zachytávány během celého procesu čištění spalin. Prvním krokem může být rozprašovací sušárna, ve které je rozprašována odpadní suspenze (přiváděna například z mokrého vypírání spalin). Tato voda se při kontaktu s horkými spalinami odpařuje a pevný zbytek obsahující mnoho škodlivin může být uložen na skládku nebezpečného odpadu nebo dále zpracován.

Dalším možným krokem je elektroodlučovač, který slouží především k zachycení prachových částic. Funguje na principu opačně nabitých elektrod. Na elektrodách dochází

k částečné ionizaci vzduchu. Částice jsou tak přitahovány kladně nabitou elektrodou, na které se usazují a je možné je snadno odstranit (Christensen, 2011). S takto nahromaděným popílkem se nakládá stejně jako se zbytky, které vznikají v rozprašovací sušárně.

Velmi přísně stanovené limity se týkají organických látek. Sledují se zejména PCDD/F, ale díky různorodosti odpadu vznikají spalováním také PAU (polycyklické aromatické uhlovodíky), BTEX (benzen, toluen, xylen, etylbenzen) a další. K odstranění organických látek může být použito aktivní uhlí s velkým vnitřním povrchem, které se vstříkuje do proudu spalin. Má velký vnitřní povrch a může adsorbovat různé látky, v případě spaloven zejména PCDD/F, ale také rtuť. Další možností jsou různé filtry. Ty mohou být impregnovány katalyzátorem, který dioxiny rozkládá na neškodné látky (European Commission, 2006).

Posledním krokem čištění spalin je odstraňování anorganických sloučenin. Jedná se především o těžké kovy (Hg, Cd, Zn, Pb atd.) a kyselé složky spalin (HCl, HF a SO_x). Pro odstraňování kyselých plynů se používají tři principy: suché, polo-suché a mokré odstranění. Suché spočívá v přidávání suchého hašeného vápna a používá se například v Brně (SAKO Brno, n.d.). Častějším způsobem je ale mokré praní, kdy jsou spaliny proudící nahoru chlazené vodou vstříkovanou shora. V prvním stupni praní se spaliny ochlazují, je zde udržováno velmi nízké pH (často $pH < 1$) a organické kyseliny, zejména HF a HCl, jsou pohlcovány vodou. Tady dochází také k odloučení těžkých kovů. V druhém stupni dochází k odstraňování oxidů síry při pH v rozmezí 6 – 7, které je udržováno pomocí vápna či hydroxidu sodného. Kyselá suspenze vznikající v tomto kroku může být následně použita v rozprašovací sušárně a nebo musí být zneutralizována a zbavena těžkých kovů. V některých zařízeních pokračuje proces praní ještě odlučováním aerosolů (European Commission, 2006).

Takto vyčištěné spaliny jsou vedeny do komína, kde probíhá kontinuální měření emisí a jsou vypouštěny do ovzduší. Schéma spalovacího zařízení je ukázáno na obrázku 5.1.

Zařízení, na které je zaměřena tato práce, se skládá ze spalovací a dohořivací komory, do které je vstříkován amoniak (25 % NH_3) (Šyc et al., 2010), aby došlo k selektivní nekatalytické redukci (NSCR) oxidů dusíku. Vznikající struska je později tříděna pomocí soustavy magnetů. Za spalovací komorou se nachází kotel, elektroodlučovač a katalytický filtr, které zachytávají poléťavé popílků. Systém mokrého čištění spalin se skládá ze tří stupňů. V prvním stupni se spaliny hasí vodou, čímž dochází k prudkému snížení jejich teploty (z více než 220 °C na asi 65 °C), absorpci kyselých plynných složek (HF, HCl) a některých těžkých kovů (Hg, Cd, Zn, Pb). V druhém kroku dochází k odstraňování oxidů síry, které jsou promý-

vány protiproudou jednotkou. V kroku třetím jsou pomocí Venturiho trysek odstraňovány prachové částice a aerosoly (Šyc et al., 2010).

5.3 Zbytky spalování

„Zbytkem se rozumí jakýkoli kapalný nebo tuhý materiál (včetně zbytkového popela a strusky, létavého popílku a kotelního prachu, reakčních produktů z čištění plynů, kalu z čištění odpadních vod, upotřebených katalyzátorů a upotřebeného aktivního uhlí) definovaný jako odpad [...] který vzniká při procesu spalování nebo spoluspalování, čištění spalin nebo odpadních vod nebo při jiných procesech probíhajících v zařízení na spalování nebo spoluspalování.“ (SMĚRNICE 2000/76/ES EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY čl.3odst.13)

„Zbytky vznikající z provozu spalovacího nebo spoluspalovacího zařízení musí být minimalizovány, pokud jde o jejich množství a škodlivost. Zbytky musí být recyklovány pokud možno přímo v tomto zařízení nebo mimo toto zařízení v souladu s příslušnými právními předpisy ES.“ (SMĚRNICE 2000/76/ES EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY čl.9)

„Před určením postupů pro odstranění nebo recyklaci zbytků ze spalovacích nebo spoluspalovacích zařízení musí být provedeny potřebné zkoušky k zjištění fyzikálních a chemických charakteristik a znečišťujícího potenciálu různých zbytků ze spalování. Rozbor se musí zaměřit na celkový rozpustný podíl a rozpustný podíl těžkých kovů.“ (SMĚRNICE 2000/76/ES)

Tuhé zbytky po spalování bývají často rozdělovány na ty, které vznikají přímo spalováním (struska, zbytkový popel) a na zbytky z čištění spalin (létavý popílek, nezreagované produkty) (European Commission, 2006).

5.3.1 Struska

Z jedné tuny spalovaného opadu může vzniknout až 150 – 300 kg strusky (Christensen, 2011), tedy přibližně 20 % hmotnosti vstupujícího opadu (Weibel, Eggenberger, Schlumberger, & Mäder, 2017). Je tedy velmi významná kvůli svému množství. Po opuštění roštu je zchlazena, promývaná protiproudou vodou, aby byla zbavena zbytků rozpuštěných solí, a odváděna do bunkru strusky. „Spalovací zařízení musí být provozována s cílem dosáhnout takové úrovně spalování, aby obsah celkového organického uhlíku ve strusce a ve zbytkovém popelu byl nižší než 3 % nebo aby jejich ztráty po spálení byly nižší než 5 %

hmotnosti suchého materiálu. Podle potřeby musí být použity vhodné metody předběžné úpravy odpadu.“ (směrnice čl.6 odst.1) Vlastnosti strusky (například zrnitost, trvanlivost, mineralogické složení atd.) jsou velmi podobny přírodním materiálům a proto může být využita jako jejich náhrada například jako podklad při výstavbě pozemních komunikací, hrází atd (Christensen, 2011).

5.3.2 Popílek

Chandler definuje popílek jako „částice nesené ze spalovací komory a odstraněny z proudu spalin před přidáním jakéhokoli sorpčního materiálu“ (Chandler et al., 1997). Co se týče množství, popílku vzniká mnohem méně než strusky. Weibel uvádí, že jsou to asi 2 % hmotnosti vstupujícího odpadu, čili desetkrát méně než strusky (Weibel et al., 2017). Jeho složení a nakládání s ním bude popsáno v dalších kapitolách.

5.3.3 Procesní vody

Procesní voda je voda, která byla využita při praní spalin za účelem odstranění kyselých složek spalin a těžkých kovů. Dále také voda využívaná při kyselé vypírce popílku za účelem extrakce těžkých kovů, což bude popsáno později. Mezi vody z procesu spalování patří také vody ze zpracování škváry a vody, které byly použity k chlazení (European Commission, 2006). Tyto vody často obsahují mnoho polutantů, rozpuštěných solí atd. a aby mohly být vypouštěny do ČOV či jinak využity, musí splňovat limity podle SMĚRNICE 2000/76/ES. Je proto potřeba jejich přečištění. Vody pocházející z prvního stupně praní spalin vykazují silně kyselé pH a hlavním cílem je tedy jejich neutralizace, ale také odstranění rozpuštěných solí. Neutralizace je prováděna většinou pomocí vápna ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), v některých případech (kdy je možné vypouštění síranů a siřičitanů do povrchových vod) je možné i použití NaOH. Těžké kovy jsou odstraňovány pomocí jejich vysrážení a následné filtrace, nebo jiných technologií. Další metody čištění odpadních vod mohou být založeny na odpařování či dokonce využívají anaerobních bakterií (European Commission, 2006).

6. Popílký

6.1 Složení popílků

Vznik novotvarů a mobilizace těžkých kovů během loužení jsou ovlivněny několika faktory. Je to například hodnota pH, redoxní potenciál, teplota, čas loužení či poměr vodní a pevné složky (liquid to solid ratio) (Weibel et al., 2017).

Nejzastoupenější prvky, které se v popílku nacházejí jsou Si, Ca, S, Al, Cl, K, Na, Fe, P atd. a kromě toho také kyslík, který je součástí oxidů, silikátů a aluminosilikátů. Z těžkých kovů jsou nejzastoupenější Pb, Zn, Cu, Cr, Ni či Cd (Wan, Wang, Ye, Guo, & Gao, 2006).

Morfologie popílků vznikajících ve spalovací komoře je ovlivněna zejména složením odpadu, typem roštu, dobou setrvání, přísunem kyslíku či rychlostí zchlazení. Při vysokých teplotách v peci dochází k tání materiálů a vzniku nových útvarů, jako je sklo či silikáty. Ty se potom hromadí ve strusce či jsou v podobě malých částic unášeny spolu se spalinami. U některých prvků, jako jsou Na, K, Cl, Zn a další, dochází k odpaření a spolu s nespáleným uhlíkem a částicami kovů se také dostávají do spalin. Během chlazení jsou pak tyto prvky opět kondenzovány a dochází k jejich usazování na větších částicích (Weibel et al., 2017). Obecně tedy můžeme pozorovat dva druhy částic; velmi jemné částice (Cl, K, Na, Zn, S a Pb) a sférické aluminosilikáty (Eighmy et al., 1995). Zvýšený obsah chloridů (Cl^-) vznikajících při hoření některých plastů (například PVC) způsobuje vznik určitých komplexů (například K_2ZnCl_4) a vede také k odpařování některých těžkých kovů (Weibel et al., 2017). Mezi procentuálně nejzastoupenější minerály patří SiO_2 , CaO, Al_2O_3 , K_2O a Na_2O (Wan et al. 2006), což potvrzuje i několik dalších studií (Weibel, Budde, Eggenberger, Schlumberger, & Mädder, 2014), (Eighmy et al., 1995). Ze síranů se v popílcích vyskytuje nejvíce anhydrit – $CaSO_4$, z uhličitánů je to potom kalcit – $CaCO_3$.

6.2 Nakládání s popílkou

V mnoha publikacích (Boccaccini, Köpf, & Stumpfe, 1995) (Tang et al., 2018) (Janoš, Hodslavská, & Ditz, 1999) zabývajících se využíváním či odstraňováním popílků se tedy mluví o hrubých částicích vzniklých v kotli a o popílkou zachyceném v elektroodlučovači a na filtrech z procesu čištění spalin (Weibel et al., 2017). Tyto popílkou (tzv. polétavé popílkou) obsahují velké množství snadno rozpustných solí a škodlivin jako jsou těžké kovy či organické polutanty (PCDD/F). Z tohoto důvodu jsou v mnoha zemích považovány za nebezpečný odpad, který je většinou odstraňován. Bezpečné nakládání s nimi je finančně náročné, je možné je uložit na skládku nebezpečného odpadu nebo do podzemních prostor, které vznikly v minulosti například po těžbě nerostů. Tyto možnosti jsou však omezené a možné pouze v některých zemích (Huber et al., 2018). Další možností je jejich úprava před odstraněním. Nejčastěji se provádí jejich stabilizace/solidifikace, která by měla snižovat vyluhovatelnost nebezpečných látek například přidáním cementu. Problém může nastat u popílků obsahujících vysoký podíl chloridů alkalických zemin, které cement hydratují a znemožňují jeho ztuhnutí (Park & Heo, 2002). Výhodou ale je, že po solidifikaci je možné tento nově vzniklý odpad ukládat na běžné skládky. Jinou možností je tepelné zpracování, jehož výhoda spočívá v tom, že při vysokých teplotách (kolem 1400 °C) dochází k rozkladu dioxinů (Sakai & Hiraoka, 2000). Kromě toho se rozpustné CaO vlivem vysokých teplot přeměňuje na nerozpustné CaO, což vede k snižování pH a tedy i k změně rozpustnosti některých kovů (Quina, Bordado, & Quinta-Ferreira, 2008).

Možnost chemické úpravy spočívá v přidávání chemikálií k popílkům a jejich následná reakce. Příkladem může být přidávání EDTA (kyselina ethylendiamintetraoctová), která způsobuje vyluhování těžkých kovů. Na jiném principu funguje například přidávání sulfidu sodného či thiomocoviny, po jejichž přidání se rozpustné a vyluhovatelné toxické kovy přeměňují na nerozpustné a nevyluhovatelné (např. sulfid zinečnatý) (Youcai, Lijie, & Guojian, 2002). Kromě těchto metod se používá také vitifikace (zatavení do skla), loužení či promývání popílků, aby došlo k rozpuštění některých solí (Weibel et al., 2014).

6.2.1 Využití popílků pro získávání těžkých kovů

Aby se předešlo ukládání popílků na skládky nebezpečného odpadu a zároveň, aby se takto neodstraňovaly druhotné suroviny, byla ve Švýcarsku navržena metoda FLUWA. Je zalo-

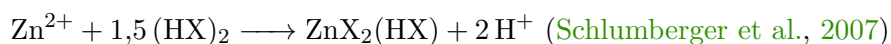
žena na principu loužení popílků v kyselé procesní vodě, ve které se rozpouští těžké kovy obsažené v popílcích. Z této vody se následně mohou tyto kovy, zejména zinek, získat elektrochemickými metodami. Bylo také zjištěno, že ve srovnání s cementací či skládkováním popílků má tato metoda nejmenší environmentální dopad (Huber et al., 2018).

6.2.2 Popis technologie

FLUWA je zkratka německého slova Flugaschenwäsche – praní popílků. Dalším vývojovým stupněm tohoto procesu je proces FLUREC (Flugaschenrecycling – recyklace popílků), díky kterému mohou být zpětně získávány kovy jako olovo, kadmium, měď, rtuť a zinek. Používá se především ve Švýcarsku, kde se takto zpracuje asi 50 % popílků (Schlumberger & Bühler, 2013). Tato metoda se dá rozdělit do tří základních kroků: kyselé extrakce, extrakce a elektrolyza zinku a nakonec recirkulace.

V prvním kroku se nechá popílek louhovat po dobu 60 minut v kyselé procesní vodě v poměru voda:popílek 3:1. Tato voda pochází z praní spalin. Výsledné pH se pohybuje v rozmezí 3,8 – 4,2. Po uplynutí šedesáti minut je oddělena pevná část – popílek, který obsahuje pouze velmi nízké koncentrace těžkých kovů (Schlumberger, Schuster, Ringmann, & Koralewska, 2007) a může být smíchán se struskou a dále využit (Schlumberger & Bühler, 2013). Zbývá vodní fáze o vysokých koncentracích těžkých kovů se nechá provzdušnit, aby došlo k oxidaci rozpuštěného železa ($\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+}$), které se vysráží v podobě hydroxidu železitého (Schlumberger et al., 2007).

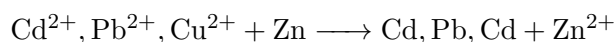
Ve druhé fázi je zinek (a ostatní rozpuštěné kovy) oddělen selektivní extrakcí (SRE – selective reactive extraction). Přidáním ve vodě nerozpustného komplexačního činidla BTMPPA (bis(2,2,4-trimethylpentyl)phosphoric acid) se jednotlivé rozpuštěné kovy extrahují v závislosti na hodnotě pH. Tato extrakce (ukázaná na příkladu zinku) probíhá podle následující rovnice:



Z této rovnice je vidět, že při extrakci jednoho molu kovu (M^{2+}) se uvolní dva moly vodíkového kationtu (H^+), což vede ke snižování pH. Protože je ale extrakce daného kovu možná pouze při určité pH hodnotě, musí se do směsi přidávat hydroxid sodný (NaOH) (Schlumberger, 2010) nebo vápno (CaO) (Doka, 2015), které zabraňují snižování těchto

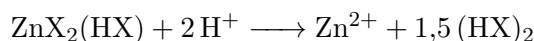
hodnot. Extrakce zinku probíhá v rozmezí hodnot pH 2,7 – 3,5, čímž je možné získat až 99,5 % zinku obsaženého v roztoku (Schlumberger, 2010). Tímto způsobem vzniká odpadní voda, jejíž koncentrace zinku je menší než 2 mg/l (Schlumberger et al., 2007).

Další možností je cementace, kdy se do roztoku přidává prášek zinku z filtrátu, který reaguje s ionty ostatních kovů a ty se redukují podle následující rovnice:



Takto vzniklý kovový cementát, obsahující 50 – 70 % olova, je poslán do olováren, kde je dále využíván (Schlumberger, 2010).

Vzniklý roztok zinku obsahuje zinek vázaný v organické fázi. Pro recyklaci komplexačního činidla BTMPPA se přidává kyselina sírová ($c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,5 \text{ mol/l}$), která reaguje se zinkem za vzniku síranu zinečnatého (ZnSO_4) a regenerovaného komplexačního činidla, které se opět používá pro extrakci kovů. Reextrakce BTMPPA je opakem extrakce kovů:



Takto vzniká koncentrovaný roztok síranu zinečnatého, který může obsahovat více než 200 g zinku v jednom litru roztoku (Schlumberger, 2010). Z tohoto velmi čistého roztoku je zinek získáván pomocí elektrolýzy.

6.2.3 Popis technologie v zařízení v ČR

V zájmovém zařízení se využívá podobná metoda. Popílky z kotle, elektroodlučovače a katalytického filtru jsou louhovány po dobu alespoň 45 minut, pH přibližně 3,5 a při teplotě 70 °C. Takto získaný filtrát je neutralizován vápenným mlékem ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) a pomocí Na_2S a FeCl_3 jsou z něj vysráženy těžké kovy (hydroxidový kal). Při použití vápna je pH asi 7-8. Použitím sulfidu zvýší pH až na 9,5, čímž dojde k vysrážení zinku a následným použitím koagulačního činidla (FeCl_3) se pH sníží opět na 7-8. Takto vzniklá sraženina (hydroxidový kal) je promyta vodou a následně odvodněna, stlačena do filtračního koláče a uložena na skládku nebezpečného odpadu či dále využita jako zdroj druhotných surovin (Šyc et al., 2010).

6.2.4 Vliv pH na vyluhovatelnost kovů

Studie zabývající se vyluhovatelností popílků v různě kyselém prostředí (Weibel et al., 2017) ukazuje, že při loužení popílků v neutrální vodní fázi došlo k rozpuštění některých snadno rozpustných solí, méně rozpustné složky zůstaly ve filtračním koláči. Zinek a další těžké kovy nepřešly do vodní fáze téměř vůbec. Při louhování v kyselém prostředí došlo k rozpuštění téměř veškerých solí a to i v poměrně malém množství vodní fáze. Některé prvky jako olovo a měď jsou však kvůli probíhající cementaci extrahovatelné jen omezeně. Obsah zinku ve vodní fázi může být dvojnásobně vyšší než při loužení v neutrálním prostředí. Optimální je použití kyselé procesní vody s přídavkem peroxidu vodíku, kdy je vyčerpání zinku z filtračního koláče ještě účinnější, hmotnost vstupujícího popílku může být snížena o 32 % (Weibel et al., 2017). Eighmy uvádí, že může dojít k rozpuštění až 60 % hmotnosti (Eighmy et al., 1995). Přidání peroxidu vede také k oxidaci některých kovů, což zabraňuje cementaci a je možná větší vyluhovatelnost těchto kovů (Weibel et al., 2017).

7. Těžké kovy

Definice pojmu těžké kovy je v současnosti poměrně nejednotná. Původně se pod tímto pojmem rozuměly většinou kovy toxické pro lidský organismus, jejichž hustota je vyšší než hustota železa (tedy vyšší než 5000 kg/m^3), nebo se jejich soli srážejí se sulfidem sodným (Duffus, 2002). V dnešní době se pojmem těžký kov míní také kovy s nižší hustotou, například zinek či měď, které jsou pro organismy ve vyšších dávkách toxické, ale v malém množství nezbytné. Někdy se sem řadí dokonce esenciální prvky jako selen, které patří do skupiny polokovů. Toxicita těchto prvků však vždy závisí na jejich formě výskytu, koncentraci i na jednotlivých organismech (Kočanová & Dušek, 2016).

7.1 Metody odstraňování těžkých kovů z odpadních vod

S rozvíjející se lidskou činností dochází v současnosti k znečištění půdy, vody a dalších složek životního prostředí těžkými kovy. Jejich hlavním zdrojem jsou prachové částice pocházející z automobilové dopravy, spalování fosilních paliv, stavebnictví, průmyslu či energetických zařízení (C. Zhang, Qiao, Appel, & Huang, 2012). Aby se předcházelo tomuto znečištění a následné akumulaci v potravním řetězci (Kurniawan, Chan, Lo, & Babel, 2006), existují přísné limity pro koncentrace těžkých kovů ve vodách. Pro dodržování těchto limitů je často nutné odstraňování těžkých kovů z odpadních vod, což je možné provést mnoha různými metodami. Jsou to například chemické srážení, flotace, adsorpce, membránová filtrace či různé elektrochemické metody (Kočanová & Dušek, 2016). Každá z těchto metod je vhodná pro jinou situaci, některé jsou více či méně selektivní, některé se hodí spíše pro odpadní vody s vysokou koncentrací znečišťujících látek, jiné spíše pro dočištění. Záleží také na typu znečištění, jestli se jedná spíše o organické látky či ionty anorganické. Náklady na čištění vod mohou být spojeny s množstvím použitých chemikálií, u elektrochemických metod se jedná

zejména o investice na výrobu zařízení a následnou spotřebu elektrické energie (Kočanová & Dušek, 2016).

Velmi často používanou metodou je chemické srážení, které se používá hlavně k odstraňování těžkých kovů z vod s převládajícím anorganickým znečištěním. Po úpravě pH přecházejí rozpustné formy kovů do nerozpustné pevné fáze a pomocí činidla (například vápna) jsou vysráženy, nejčastěji ve formě hydroxidu (Wang, Vaccari, Li, & Shammas, 2005). Nevýhodou této metody je množství chemikálií, které musí být použity (Jüttner, Galla, & Schmieder, 2000), a také velké množství vzniklého kalu, který musí být dále zpracován či odstraněn (Kurniawan et al., 2006).

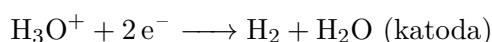
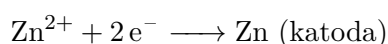
V zařízeních pro energetické využití odpadu, na které je zaměřena tato práce, by se potenciálně mohly využít některé elektrochemické metody, například elektrodepozice (Schlumberger et al., 2007). Existuje však vícero metod, například elektrodialýza, elektrokoagulace, elektroflotace a další. Výhodou je, že jsou poměrně rychlé a dobře ovladatelné, spotřeba chemikálií je minimální a při vhodném elektrochemickém potenciálu je možná separace jednotlivých prvků. Hlavní výhodou, zmiňovanou výše, je fakt, že kromě čištění vod je možné také získávání těžkých kovů jakožto druhotných surovin (Kočanová & Dušek, 2016). Při elektrokoagulaci dochází po průchodu proudu k oxidaci hliníkové či železné anody. Ta uvolňuje ionty Fe^{2+} a Al^{3+} , zatímco na katodě se uvolňují hydroxidové ionty a vodík (Kočanová & Dušek, 2016). Reakcí takto uvolněných iontů vznikají nové sloučeniny – hydroxidy, které působí jako koagulační činidla (Al Aji, Yavuz, & Koparal, 2012). Výhodou kromě vysoké účinnosti je také to, že vzniká pouze omezené množství kalu (Bazrafshan, Mohammadi, Ansari-Moghaddam, & Mahvi, 2015).

Elektrochemickou metodou, která se využívá k čištění odpadních vod a zároveň k získávání kovů je elektrodepozice, která byla využita i v procesu FLUREC (Schlumberger et al., 2007). Podrobněji bude popsána v další části práce. Její hlavní výhodou je již zmíněné získávání kovů, ale také to, že nevznikají téměř žádné odpadní zbytky (Kočanová & Dušek, 2016) a je možné takto čistit i vody s malými koncentracemi kovů (Issabayeva, Aroua, & Sulaiman, 2006).

Důležitým cílem při čištění odpadních vod je i to, aby byla dosažena co nejvyšší účinnost a zároveň se minimalizovaly dopady na životní prostředí. V praxi proto často dochází k tomu, že není používána pouze jedna ze zmíněných metod, ale přistupuje se k jejich kombinaci (Kočanová & Dušek, 2016).

7.1.1 Využití elektrodepozice pro získávání zinku z odpadních vod vzniklých loužením popílků.

Pro získávání zinku z elektrolytu se používá metoda elektrodepozice. Ve Švýcarsku byla použita hliníková rotační katoda, anoda byla tvořena titanem potaženým vzácným kovem. Dílčí reakce probíhající na elektrodách jsou následovné:



Takto vzniklý zinek je velmi čistý, čistota může dosahovat až 99,995 %. Po odebrání z katody, na které se usazuje, je poslán do zařízení pro zpracování kovů (Schlumberger, 2010).

V poslední, třetí fázi byl filtrační koláč, zbaven těžkých kovů navrácen do spalovacího kotle za účelem odstranění dioxinů a dalších organických látek (Schlumberger et al., 2007). Bylo zjištěno, že nejlepší je rovnoměrné rozprášení vysušeného koláče, kdy koncentrace NO_x , CO, HCl a prachu ve spalinách nejsou nijak výrazně ovlivněny oproti běžnému spalování (Schlumberger, 2010). Ale z důvodu vysokých obsahů síry (v sádře) a tedy uvolňování dalších oxidů síry do spalin bylo od tohoto způsobu upuštěno a v dnešní době se tento filtrační koláč míchá se struskou (Doka, 2015).

7.2 Zinek

Zinek je prvek, který je často řazen mezi takzvané těžké kovy, i když, jak bylo popsáno výše, je tento pojem často chápán velmi různě (Kočanová & Dušek, 2016)

Patří mezi esenciální prvky pro lidské tělo i další živé organismy. Je nezbytný zejména pro správnou funkci mnoha enzymů. I přesto, že je obsažen pouze ve velmi malém množství, je v těle nezbytný a při jeho nedostatku dochází k vývojovým a dalším poruchám. Ve vyšších koncentracích je však zinek pro lidský organismus toxický, proto je potřebná jeho regulace (WHO, 1996). Zvýšené koncentrace zinku v odpadních vodách mohou být problém pro ryby a některé další vodní organismy. Zejména pro plůdek, ale i pro dospělé jedince např. pstruha duhového (*Oncorhynchus mykiss*) či obecného (*Salmo trutta*) mohou

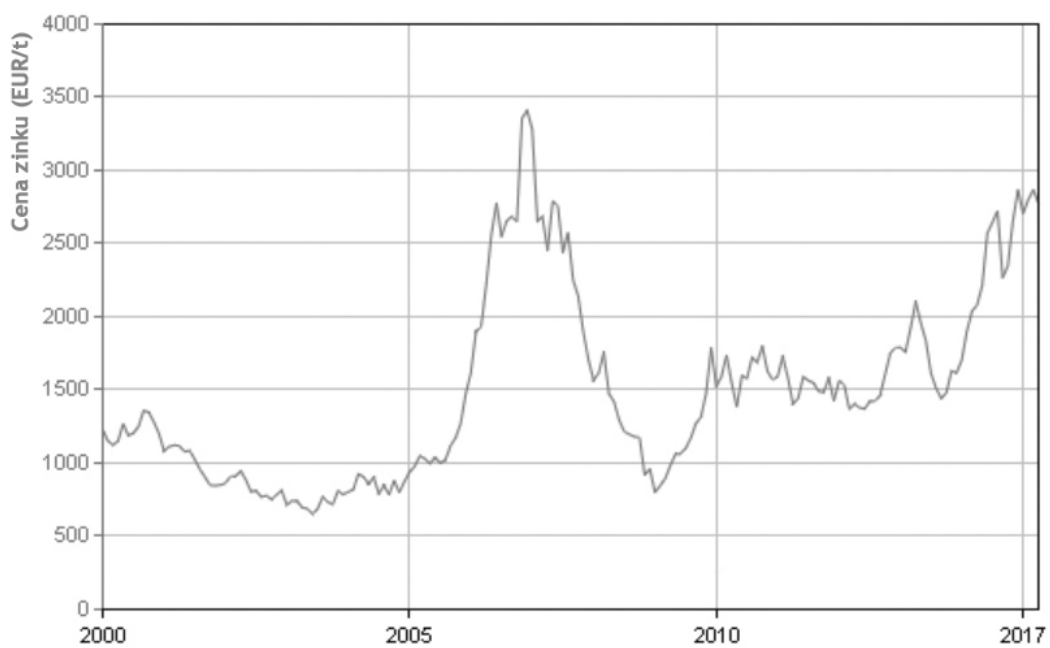
být letální už při koncentracích 0,1 mg/l (Kočanová & Dušek, 2016). Hraniční limity pro obsah zinku ve vodách jsou uvedeny v tabulce 7.1

7.2.1 Formy výskytu zinku v popílcích

Zinek v poléťavých popílcích je často vázán v různých minerálech, například v silikátech jako hemimorphite ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) či ve formě oxidu jako zinkit (ZnO). Může mít také podobu chloridu K_2ZnCl_4 či být součástí mosazi ($\text{Cu}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}$) (Weibel et al., 2017). Další formou může být také ZnBr_2 či kovový zinek Zn^0 (Eighmy et al., 1995). V odpadních vodách se potom velmi ochotně váže do uhličitanových komplexů či hydroxokomplexů, v zasořených vodách vznikají také sulfátokomplexy (Kočanová & Dušek, 2016). Vyluhovatelnost zinku do vodní fáze klesá s růstem pH, mírné rozdíly jsou pozorovatelné u různě vázaných forem. Podobný průběh můžeme pozorovat i u Cr, Cu, Pb, Cd a dalších (Eighmy et al., 1995).

7.2.2 Vývoj cen zinku

Z obrázku 7.1 je vidět, že cena zinku má v posledních letech zvyšující se tendenci. Jedinou výjimkou byl rychlý nárůst a následný propad cen kolem roku 2007. Tento nárůst o 137 % byl způsoben zvyšující se poptávkou, rozvojem ekonomiky v západních zemích, poklesem zásob a zejména očekáváním vysoké poptávky ze strany Číny (Harman, 2007). Po roce 2007 cena zinku klesla na původní hodnotu a od té doby opět roste. V lednu 2018 dosáhla nejvyšší hodnotu od roku 2007 a to více než 3000 \$ za tunu (InvestmentMine, 2018). Některá zařízení pro energetické využití odpadu (například ve Vídni) provedla bilanci všech potenciálních nákladů a zisků pro případ, že by zavedli metodu FLUWA. Bylo zjištěno, že při současné ekonomické situaci by byl proces ztrátový. Výnosy a úspory za chemikálie by nebyly schopny pokrýt počáteční investici a ostatní náklady spojené s provozem (Purgar et al., 2016). Může se ale stát, že s rostoucími cenami zinku bude mít jeho recyklace význam i tam, kde se v dnešní době z ekonomického hlediska nevyplatí.



Obrázek 7.1: Vývoj cen zinku od roku 2000 (EUR/t). Graf ukazuje situaci ze dne 12. dubna 2018, kdy byla cena za jednu tunu zinku 2 525,37 EUR. Upraveno podle [InvestmentMine \(2018\)](#)

Tabulka 7.1: Limitní koncentrace zinku ve vybraných typech vod

Předpis	Typ vody	Limit pro obsah zinku
Vyhláška č. 376/2000 Sb. Vyhláška Ministerstva zdravotnictví, kterou se stanoví požadavky na pitnou vodu a rozsah a četnost její kontroly	Pitná voda	Není stanovena nejvyšší mezní hodnota
Vyhláška č. 275/2004 Sb. o požadavcích na jakost a zdravotní nezávadnost balených vod a o způsobu jejich úpravy	Balené vody	Není stanovena nejvyšší mezní hodnota
Narižení vlády č. 61/2003 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech	Norma environmentální kvality pro povrchové vody	92 mikrogramů/l
Narižení vlády č. 401/2015 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech	Vody vzniklé při úpravě odpadů k dalšímu využití	1,5 mg/l

8. Bilance

Zařízení pro energetické využití odpadu, pro které jsou zpracována následující data, má obvyklou roční kapacitu 96 000 tun. Celkové množství odpadu spáleného v posledních deseti letech je uvedeno v následující tabulce 8.1

Tabulka 8.1: Množství spáleného odpadu za posledních 10 let

Rok	Množství spáleného odpadu [tuny]
2008	91 913
2009	96 819
2010	98 759
2011	94 336
2012	98 066
2013	95 817
2014	93 541
2015	91 524
2016	97 422
2017	91 757

Další tabulka 8.2 ukazuje převládající druhy odpadu a jejich procentuální zastoupení v roce 2017, které jsou v zařízení spalovány.

Na množství jednotlivých složek potom závisí výhřevnost odpadů, složení popílků a další parametry. Množství zinku v popílcích a následně v procesních vodách a filtračním koláči na tom závisí také. Potenciálními zdroji zinku jsou odpady z mechanické úpravy, směsný

Tabulka 8.2: Kategorie a zastoupení nejčastěji spalovaného odpadu

Katalogové číslo	Název	Podíl odpadu [%] v roce 2017
040109	Odpady z úpravy a apretace	0,15
040209	Odpady z kompozitních tkanin	1,02
070213	Plastový odpad	5,04
150101	Papírové a lepenkové obaly	0,36
150106	Směsné obaly	3,71
160103	Pneumatiky	0,38
170201	Dřevo	0,58
191004	Lehké frakce	1,4
191204	Plasty a kaučuk	1,05
191212	Odpady z mechanické úpravy	0,37
200108	Biologicky rozložitelný odpad	0,7
200111	Textilní materiál	0,17
200301	Směsný komunální odpad	76,47
200302	Odpad z tržišť	0,21
200307	Objemný odpad	8,39

komunální odpad a objemný odpad. Nejdůležitějším zdrojem je pak směsný komunální odpad, který tvoří více než 70 % spalovaného odpadu.

Spálením odpadu vznikají pevné zbytky např. popílků. Ročně vzniká asi 2500 – 3000 tun popílku, který je zpracován kyselou extrakcí. Mimo to je zde určité množství popílku z katalytického filtru.

Spaliny vstupují do procesu čištění, čehož výsledkem je technická/procesní voda. Pevné zbytky – popílků podléhají kyselé extrakci, čímž vzniká také procesní voda. Tyto vody jsou neutralizovány $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a pomocí Na_2S a FeCl_3 jsou z nich vysráženy těžké kovy. Po tomto kroku vzniká filtrační koláč, obsahující těžké kovy, a odpadní voda, která je upravena a vypuštěna do kanalizace. Obsahy těžkých kovů ve filtračním koláči za poslední tři roky ukazuje tabulka 8.3.

Tabulka 8.3: Obsah těžkých kovů v sušině filtračního koláče za poslední tři roky

Rok	2015	2016	2017
Hmotnost [tuny]	612,98	561,72	566,77
Sušina [%]	24,3	31,2	34,7
Zn [g/t]	128 000	158 000	142 000
Cu [g/t]	95,3	230	1160
Pb [g/t]	272	2380	11 900
Cd [g/t]	1440	993	1480
Ni [g/t]	29	20	72,5

V tabulce 8.4 je uvedena koncentrace zinku v odpadních procesních vodách za posledních devět let

Podíváme-li se na rok 2017, zjistíme, že ve filtračním koláči byla koncentrace zinku 142 kg/t. Při celkovém množství 566,77 tun koláče s podílem sušiny 34,7 % bylo tedy vysráženo kolem 27,88 tun zinku. V roce 2016 to bylo 27,69 tun a v roce 2015 19,07 tun. Údaje pro dřívější roky nejsou k dispozici. Podobně nebyly zjišťovány ani koncentrace zinku v jednotlivých krocích extrakce, což by mohlo být užitečné pro zjišťování toho, jestli má smysl uvažovat o získávání zinku z vod elektrodepozicí.

Tabulka 8.4: Množství zinku obsažené ve vodách v letech 2008 – 2016

Rok	Koncentrace zinku ve vodách [mg/l]	Množství vypuštěné odpadní vody [m³]	Celkové množství zinku ve vodách [kg]
2008	0,4	20 323	9
2009	1,2	15 918	19
2010	1,2	15 514	19
2011	0,8	17 984	14
2012	0,7	19 352	13
2013	1,1	17 059	19
2014	0,8	17 955	15
2015	0,9	15 691	15
2016	2,0	12 064	26

Pokud však vezmeme v úvahu celkové množství zinku obsažené ve filtračním koláči za rok a vynásobíme jej současnou tržní cenou zinku, která se pohybuje kolem 2 500 eur za tunu, což je zhruba 64 000 Kč, dostaneme teoretický maximální možný výnos peněz, který by se dal získat recyklací zinku z odpadní vody. Pro rok 2017 by to tedy bylo přibližně 1 785 000 Kč. Účinnost získávání zinku však nikdy nebude 100 %. Schlumberger ([Schlumberger et al., 2007](#)) ve své původní studii uvádí, že kolem 80 % zinku obsaženého původně v popílcích může být extrahováno a ekonomicky využito. Celková cena při 80 % účinnosti by tedy činila přibližně 1 428 000 Kč. Pokud si vybereme dvě náhodné hodnoty účinnosti, například 50 a 90 %, můžeme počítat s částkou 1 606 411 Kč při 90 % účinnosti a přibližně 892 450 Kč při účinnosti 50 %.

Celkové množství zinku vstupujícího do oběhu je tedy množství zinku vysrážené ve filtračním koláči plus zbytek, který je obsažen v odpadní vodě. Za rok 2016 to tedy činí více než 27 tun zinku a více než 19 tun za rok 2015.

Potenciál produkce zinku vychází přibližně 0,28 kg zinku na jednu tunu spáleného odpadu (podle údajů z roku 2016), celkově by bylo možné takto za rok získat až 27 tun zinku (za předpokladu 100 % účinnosti elektrodepozice).

9. Závěr

V práci bylo popsáno, jaké množství odpadu je celosvětově produkováno a jaké jsou hlavní rozdíly mezi rozvojovými a rozvinutými zeměmi. Dále byl popsán proces spalování v zařízeních pro energetické využití odpadu, jeho výhody a nevýhody, množství a složení vzniklého popílku. Speciální pozornost byla věnována procesu FLUREC navrženému pro švýcarské zařízení, kdy se kyselým loužením popílků uvolňují do vodní fáze těžké kovy a ty jsou následně získávány elektrodepozicí. Protože se o stejné metodě uvažuje i v jednom ze čtyř českých zařízení, byla na závěr práce provedena bilance pro obsah zinku v procesních vodách a zhodnocení možností jeho získávání. Bylo zjištěno, že každý rok projde zařízením kolem 27 tun zinku, což je při dnešních cenách zinku hodnota kolem 1 700 000 Kč. Je samozřejmé, že celkové množství zinku v procesních vodách se rok od roku mění a stejně tak i jeho cena. Je také jasné, že není možné získat z procesních vod veškerý zinek. Pokud ale vezmeme v úvahu účinnost 80 %, která byla dosažena právě ve zmiňované studii ze Švýcarska, stále by měl získaný zinek hodnotu více než 1 400 000 Kč.

Pokud by se o elektrodepozici tohoto zinku opravdu uvažovalo, bylo by vhodné v následujících letech měřit obsahy zinku ve vodách v jednotlivých krocích kyselé extrakce, což zatím nebylo provedeno. Také by bylo potřeba zjistit, jaké by byly vstupní investiční náklady pro elektrodepoziční zařízení či průměrná spotřeba energie. Tím by se dala vypočítat návratnost potenciální technologie.

Tato metoda by vedla ke snížení množství vzniklého nebezpečného odpadu a zároveň by získaný zinek mohl částečně pokrýt spotřebu tohoto kovu v České republice. Zatím se o tom uvažuje pouze v jednom ze čtyř zařízení, avšak pokud by se zavedla i v zařízeních ostatních, mohlo by se tak získat značné množství zinku a zároveň eliminovat množství nebezpečného odpadu, což je jedním z cílů plánu odpadového hospodářství.

Literatura

- Al Aji, B., Yavuz, Y., & Koparal, A. S. (2012, 2). Electrocoagulation of heavy metals containing model wastewater using monopolar iron electrodes. *Separation and Purification Technology*, 86, 248–254. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586611006551> doi: 10.1016/J.SEPPUR.2011.11.011
- Astrup, T., Møller, J., & Fruergaard, T. (2009). Incineration and co-combustion of waste: Accounting of greenhouse gases and global warming contributions. *Waste Management and Research*, 27(8), 789–799. doi: 10.1177/0734242X09343774
- Bazrafshan, E., Mohammadi, L., Ansari-Moghaddam, A., & Mahvi, A. H. (2015). Heavy metals removal from aqueous environments by electrocoagulation process - A systematic review. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 13(1). Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1186/s40201-015-0233-8> doi: 10.1186/s40201-015-0233-8
- Boccaccini, A., Köpf, M., & Stumpfe, W. (1995, 1). Glass-ceramics from filter dusts from waste incinerators. *Ceramics International*, 21(4), 231–235. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/027288429599787C> doi: 10.1016/0272-8842(95)99787-C
- Brunner, P. H., & Rechberger, H. (2015, 3). Waste to energy – key element for sustainable waste management. *Waste Management*, 37, 3–12. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X14000543#f0005> doi: 10.1016/J.WASMAN.2014.02.003
- Chandler, A., Eighmy, T., Hjelm, O., Kossen, D., Sawell, S., Vehlow, J., ... Harlén, J. (1997). *Municipal Solid Waste Incinerator Residues*. Elsevier Science.
- Christensen, T. H. (2011). *Solid Waste Technology & Management*.

- Doka, G. (2015). Life cycle inventories of municipal waste incineration with residual landfill & FLUWA filter ash treatment, Technical report. (March), 26. Retrieved from <http://www.doka.ch/ecoinventMSWIupdateLCI2015.pdf>
- Duffus, J. H. (2002). “heavy metals”—a meaningless term? (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 74(5), 793–807.
- Eighmy, T. T., Dykstra Eusden, J., Krzanowski, J. E., Domingo, D. S., Stampfli, D., Martin, J. R., & Erickson, P. M. (1995). Comprehensive Approach toward Understanding Element Speciation and Leaching Behavior in Municipal Solid Waste Incineration Electrostatic Precipitator Ash. *Environmental Science and Technology*, 29(3), 629–646. doi: 10.1021/es00003a010
- Ernst & Young, S. (2015). Identifikace technologií k energetickému využití odpadů vhodných k podpoře z OPŽP.
- European Commission. (2006). Reference document on the Best Available Techniques for Waste Incineration. *Integrated Pollution Prevention Control*(August), 1 - 638. doi: 10.1002/0470012668.ch5
- Fredenslund, A. M., Scheutz, C., & Kjeldsen, P. (2010, 11). Tracer method to measure landfill gas emissions from leachate collection systems. *Waste Management*, 30(11), 2146–2152. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X10001820> doi: 10.1016/J.WASMAN.2010.03.013
- Harman, D. (2007). Excess Zinc Supply Could Cause Price Drop in 2007. *Interfax-China*.
- Hjelmar, O. (1996, 5). Disposal strategies for municipal solid waste incineration residues. *Journal of Hazardous Materials*, 47(1-3), 345–368. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304389495001115> doi: 10.1016/0304-3894(95)00111-5
- Huber, F., Laner, D., & Fellner, J. (2018, 3). Comparative life cycle assessment of MSWI fly ash treatment and disposal. *Waste Management*, 73, 392–403. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X17304439> doi: 10.1016/J.WASMAN.2017.06.004
- InvestmentMine. (2018). *Historical Zinc Prices and Price Chart*. Retrieved from <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/zinc/all/>
- Issabayeva, G., Aroua, M. K., & Sulaiman, N. M. (2006, 6). Electrodeposition of copper

- and lead on palm shell activated carbon in a flow-through electrolytic cell. *Desalination*, 194(1-3), 192–201. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916406003730>
doi: 10.1016/J.DESAL.2005.09.029
- Janoš, P., Hodslavská, J., & Ditz, J. (1999). Hodnocení popílků podle vyluhovacího testu podle vyhláčky č. 338/1997 Sb. Podmínky ovlivňující vyluhovatelnost vybraných organických polutantů. *Chemické Listy*, 93, 639–645.
- Jüttner, K., Galla, U., & Schmieder, H. (2000, 5). Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. *Electrochimica Acta*, 45(15-16), 2575–2594. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346860000339X>
doi: 10.1016/S0013-4686(00)00339-X
- Kočanová, V., & Dušek, L. (2016). Tradiční a elektrochemické technologie separace Cu, Pb, Zn a Cd z odpadních vod. *Chemické Listy*, 110, 554 - 562.
- Kubonova, L., Langova, S., Nowak, B., & Winter, F. (2013, 11). Thermal and hydrometallurgical recovery methods of heavy metals from municipal solid waste fly ash. *Waste Management*, 33(11), 2322–2327. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X13002523>
doi: 10.1016/J.WASMAN.2013.05.022
- Kurniawan, T. A., Chan, G. Y., Lo, W.-H., & Babel, S. (2006, 5). Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, 118(1-2), 83–98. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894706000362>
doi: 10.1016/J.CEJ.2006.01.015
- Ministerstvo životního prostředí. (2014). Plán odpadového hospodářství České republiky pro období 2015 - 2024. , 182. Retrieved from http://www.mzp.cz/cz/poh_cr_prislusne_dokumenty
- Ministerstvo životního prostředí. (2017). *Nová odpadová data MŽP za rok 2016: produkce všech odpadů v ČR klesá, u komunálních odpadů je tomu naopak*. Retrieved from [https://www.mzp.cz/cz/news_171017_OD\[citováno:23.3.2018\]](https://www.mzp.cz/cz/news_171017_OD[citováno:23.3.2018])
- Park, Y. J., & Heo, J. (2002, 1). Conversion to glass-ceramics from glasses made by MSW incinerator fly ash for recycling. *Ceramics International*, 28(6), 689–694. Retrieved

from

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884202000305>

doi: 10.1016/S0272-8842(02)00030-5

Purgar, A., Winter, F., Blasenbauer, D., Hartmann, S., Fellner, J., Lederer, J., &

Rechberger, H. (2016, 1). Main drivers for integrating zinc recovery from fly ashes into the Viennese waste incineration cluster. *Fuel Processing Technology*, 141, 243–248. Retrieved from

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382015301909>

doi: 10.1016/J.FUPROC.2015.10.003

Quina, M. J., Bordado, J. C., & Quinta-Ferreira, R. M. (2008, 11). Treatment and use of air pollution control residues from MSW incineration: An overview. *Waste Management*, 28(11), 2097–2121. Retrieved from

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X0700308X>

doi: 10.1016/J.WASMAN.2007.08.030

Sakai, S.-i., & Hiraoka, M. (2000, 4). Municipal solid waste incinerator residue recycling by thermal processes. *Waste Management*, 20(2-3), 249–258. Retrieved from

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X99003153>

doi: 10.1016/S0956-053X(99)00315-3

SAKO Brno. (n.d.). *SAKO Brno - Technologický proces*. Retrieved from <http://>

[www.sako.cz/stranka/cz/62/technologicky-proces/\[citovano:15.3.2018\]](http://www.sako.cz/stranka/cz/62/technologicky-proces/[citovano:15.3.2018])

Schlumberger, S. (2010). Neue Technologien und Möglichkeiten der Behandlung von Rauchgasreinigungsrückständen im Sinne eines nachhaltigen

Ressourcenmanagements [New technologies and opportunities for the treatment of residues from flue gas treatments in a sustainable resource man.

Schlumberger, S., & Bühler, J. (2013). Metallrückgewinnung aus Filterstäuben der

thermischen Abfallbehandlung nach dem FLUREC-Verfahren. , 377–397. Retrieved from [http://vivis.de/index.php?option=com_phocadownload&view=](http://vivis.de/index.php?option=com_phocadownload&view=category&id=62:rueckstaen%5Cndeverbrennungabfaellebiomassen&Itemid=330)

[category&id=62:rueckstaen%5Cndeverbrennungabfaellebiomassen&Itemid=330](http://vivis.de/index.php?option=com_phocadownload&view=category&id=62:rueckstaen%5Cndeverbrennungabfaellebiomassen&Itemid=330)

Schlumberger, S., Schuster, M., Ringmann, S., & Koralewska, R. (2007). Recovery of high purity zinc from filter ash produced during the thermal treatment of waste and inerting of residual materials. *Waste Management and Research*. doi:

10.1177/0734242X07079870

- Šyc, M., Keppert, M., Pohorel, M., Novák, P., Punčochá, M., Fišerová, E., & Pekárek, V. (2010). Fly Ash Treatment Technology in Modern Waste Incineration Plant. *Proceedings of the International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies*. Retrieved from <http://www.claisse.info/2010papers/141.pdf>
- Tang, J., Su, M., Zhang, H., Xiao, T., Liu, Y., Liu, Y., ... Steenari, B.-M. (2018, 3). Assessment of copper and zinc recovery from MSWI fly ash in Guangzhou based on a hydrometallurgical process. *Waste Management*. Retrieved from <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X18301065> doi: 10.1016/j.wasman.2018.02.040
- České energetické závody. (2018). *Co je ZEVO*. Retrieved from <https://www.cez.cz/cs/zevo/co-je-zevo.html> [citováno:30.4.2018]
- Český hydrometeorologický ústav. (2018). *Seznam spaloven odpadů v ČR*. Retrieved from <http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/oez/emise/spalovny/index.html>
- Český statistický úřad. (2017). *Produkce, využití a odstranění odpadů - 2016 | ČSÚ*. Retrieved from <https://www.czso.cz/csu/czso/produkce-vyuziti-a-odstraneni-odpadu>
- Wan, X., Wang, W., Ye, T., Guo, Y., & Gao, X. (2006, 6). A study on the chemical and mineralogical characterization of MSWI fly ash using a sequential extraction procedure. *Journal of Hazardous Materials*, 134(1-3), 197–201. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389405006722> doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2005.10.048
- Wang, L. K., Vaccari, D. A., Li, Y., & Shammas, N. K. (2005). *Physicochemical Treatment Processes*. Totowa, New Jersey: Humana Press Inc.
- Weibel, G., Budde, I., Eggenberger, U., Schlumberger, S., & Mädder, U. (2014). Extraction of Heavy Metals from MSWI Fly Ash.
- Weibel, G., Eggenberger, U., Schlumberger, S., & Mäder, U. K. (2017, 4). Chemical associations and mobilization of heavy metals in fly ash from municipal solid waste incineration. *Waste Management*, 62, 147–159. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X16307413>

- doi: 10.1016/J.WASMAN.2016.12.004
- WHO. (1996). *Trace elements in human nutrition and health*. Geneva.
- Wilson, D. C., Rodic, L., Modak, P., Soos, R., Iyer, M., & Simonett, O. (2015). *Global Waste Management Outlook, UNEP*. Retrieved from <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0734242X15616055> doi: 10.1177/0734242X15616055
- World Bank. (2012). *What a Waste - A Global Review of solid Waste Management* (Tech. Rep.). Retrieved from <http://documents.worldbank.org/curated/en/302341468126264791/pdf/68135-REVISED-What-a-Waste-2012-Final-updated.pdf>
- Youcai, Z., Lijie, S., & Guojian, L. (2002, 11). Chemical stabilization of MSW incinerator fly ashes. *Journal of Hazardous Materials*, 95(1-2), 47–63. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438940200002X> doi: 10.1016/S0304-3894(02)00002-X
- ZEVO Liberec. (n.d.). *Termizo - popis technologie*. Retrieved from [http://tmz.mvv.cz/technologie/technologie/\[citováno15.3.2018\]](http://tmz.mvv.cz/technologie/technologie/[citováno15.3.2018])
- ZEVO Plzeň. (n.d.). *ZEVO Plzeň - Princip*. Retrieved from [https://www.zevoplzen.cz/princip\[citováno:15.3.2018\]](https://www.zevoplzen.cz/princip[citováno:15.3.2018])
- Zhang, C., Qiao, Q., Appel, E., & Huang, B. (2012, 8). Discriminating sources of anthropogenic heavy metals in urban street dusts using magnetic and chemical methods. *Journal of Geochemical Exploration*, 119-120, 60–75. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375674212001161> doi: 10.1016/J.GEXPLO.2012.06.014
- Zhang, F.-S., Yamasaki, S., & Nanzyo, M. (2002, 2). Waste ashes for use in agricultural production: I. Liming effect, contents of plant nutrients and chemical characteristics of some metals. *Science of The Total Environment*, 284(1-3), 215–225. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969701008877> doi: 10.1016/S0048-9697(01)00887-7