

Přeměna problematického odpadu na energii

Magdalena Čaklová

Ústav chemických procesů AVČR Praha

Marek Jadlovec

Katedra energetiky VŠB-TU Ostrava

Milan Čárský

Katedra energetiky VŠB-TU Ostrava; Ústav chemických procesů AVČR Praha

Olga Šolcová

Ústav chemických procesů AVČR Praha

Problematika odpadu

- ❖ Každoroční světový růst elektronického odpadu - v našem případě odpadního tonerového prášku z tiskáren a kopírek. 135 milionů kazet se prodá v Evropě každý rok.
- ❖ Odpadní tonerový prášek se nejčastěji deponuje **na skládce**.
- ❖ Je potřeba jej udržitelně využít (přísada do asfaltu), nebo zlikvidovat.
- ❖ Možná metoda likvidace tonerového prášku je jeho **spalování v kombinaci** s jinými palivy nebo odpady.
- ❖ **Fluidní technologie** je vhodný způsob spalování nízko-výhřevných paliv z důvodu relativně nízké a stejnoměrné teploty spalování (přídavek vápence a čpavku do fluidní vrstvy snižuje tvorbu SO_2 a NO_x).
- ❖ **Představení výsledků spalování směsných pelet čistírenských kalů a tonerového prášku v poloprovozním fluidním reaktoru.**



Tonerové kazety

► Tonery nejsou zatím jednoznačně klasifikovány jako nebezpečné odpady, i když obsahují chemické složky, které jsou zdravotně závadné.

► Na trhu jsou 2 druhy tonerových kazet:

- **Originální** tonerová kazeta - označená stejnou obchodní značkou, jako je obchodní značka samotného tiskového nebo kopírovacího zařízení. Výrobci by měli tyto kazety renovovat. (Asociace renovátorů tonerů, z.s.)

- **Kompatibilní** tonerové kazety - celá kazeta je nová, není založena na původní originální kazetě. Vyráběna podle vlastního designu, ale s cílem být kompatibilní. Kvalita se liší podle výrobce. Neekologické řešení, protože kazety nelze renovovat a ani recyklovat (ve většině případů neznáme složení produktu a původ je nejasný, nejčastěji z Asie).

Renovovaná tonerová kazeta - použité originální kazety, odborně vyčištěné, opravené a znovu naplněné. Kvalita může být velmi dobrá, pokud výrobce dodržuje normy (např. STMC, DIN 33870). **Ne všechny renovované kazety odpovídají složení původních kazet.** V mnoha zemích se může **kdokoliv zapojit do renovací kazet** a není vázán žádným zákonem, originální kazety tak může **doplnit jakýmkoliv tonerovým prachem**, třeba i tím, který je v tzv. kompatibilních tonerových kazetách.



Zbytkový tonerový prášek

- ▶ V ČR se ročně prodá kolem 3,5 milionu originálních tonerových kazet, kompatibilních je 2 až 3 krát více a toto číslo se za posledních 5 let zdvojnásobilo.
- ▶ Charakteristické pro složení tonerů od jednotlivých výrobců je jejich velká variabilita v poměrném zastoupení jednotlivých složek.
- ▶ Tonerový prášek je tvořen malými částicemi polymerních plastů, vosků, pigmentů, činidel kontroly elektrického náboje, oxidů kovů (zejména Fe, SiO₂) a dalších chemických látek o velikosti jednotek mikrometrů.

Vyčerpání prášku v kazetě není nikdy úplné, značná množství tonerů jsou nevyužitá.



Použitý toner z tiskáren a kopírek

■ Složení: 4 hlavní složky

Termoplastická pryskyřice 50-90%

(nejčastěji styren-akrylát, styren-butadien nebo polyester)

Látky kontrolující elektrický náboj

Barvivo 5-10%

(černý toner – oxid železitý, uhlíková čern, barevný toner – organické pigmenty)

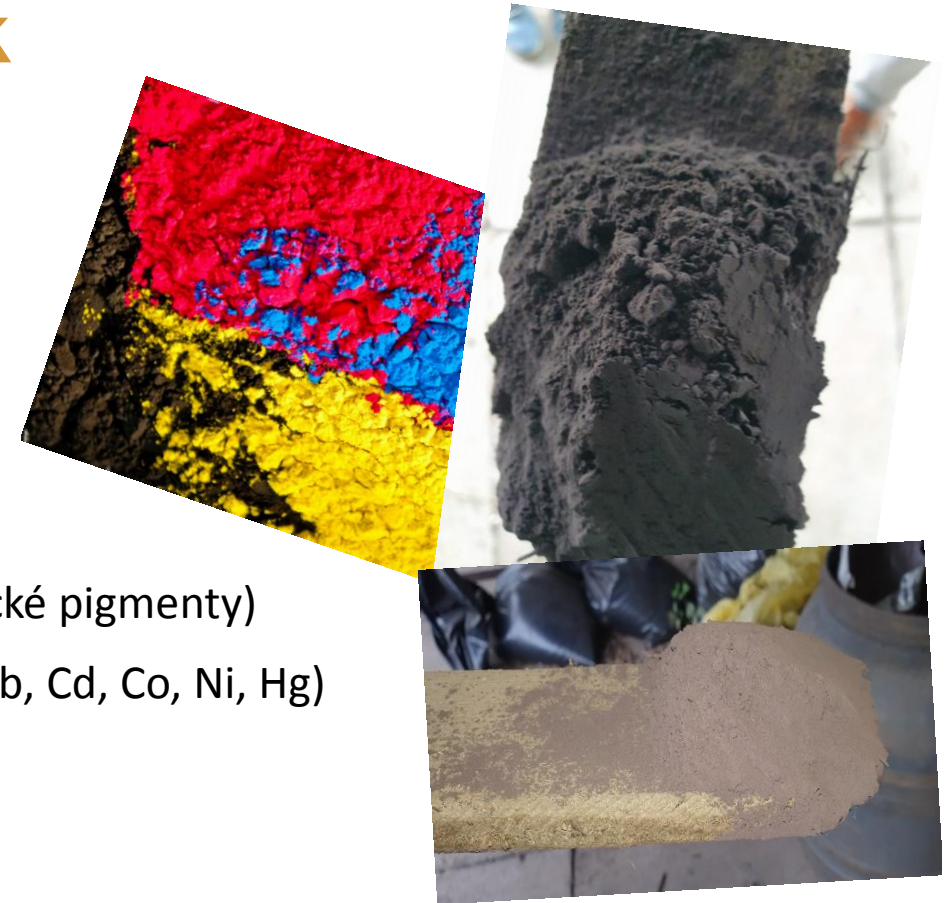
Příměsi zlepšující tok 0,5 – 2% (SiO_2 , Fe, Cr a oxid zinečnatý, vosk, Pb, Cd, Co, Ni, Hg)

■ **Výhřevnost:** 32-36 MJ/kg

■ **Velká variabilita ve složení tonerů od jednotlivých výrobců**

■ **Velikost částic:** 90% 13,6-16,9 μm

■ **Bezpečnost:** Možnost exploze, TLV TWA : 15 mg/m^3 , LD50: 5g/kg, LC50: 5 mg/l



Co s tonerovým práškem? - Originální tonery

- ▶ Jako **levný a udržitelný** alternativní zdroj **pigmentu** do malt a betonů (může být smíchán s běžně užívanými barvami).
- ▶ Vynikající materiál pro **zabudování do pěnobetonu**. Jeho **5% přídavek** dvojnásobně zlepšil pevnost v tlaku.
- ▶ Osvědčil se i jako přídavek **do asfaltů** pro zlepšení elastických vlastností a odolnosti proti opotřebování provozem (tato technologie byla **prvním komerčním využitím odpadních tonerů** na světě v Melbourne, Austrálie, v **roce 2013**).

Každá **tuna produktu na bázi toneru** použitého v asfaltové směsi **nahrazuje 600 kg asfaltu a 400 kg jemného kameniva**, jako je písek a zemina.

Co s tonerovým práškem? - Kompatibilní tonery

Testováním *Zkušebním ústavem LGA – Německo* bylo zjištěno:

- ▶ Žádná z **originálních kazet** limit **nepřekročila**, zato **všechny testované kompatibilní kazety překročily** povolené hodnoty limitů nebezpečných látek, a to dokonce až o **8 500 %**, což bylo 86 mg/kg BIS(2-methoxyethyl) etheru.
- ▶ Překročené limity pro: **kobalt** (překročení o 48 až 76 %), **benzen a styren** (529 % nad povolenou hranicí), **naftalen** (280 % až 650 % nad povolenou hladinou) a **90 %** kompatibilních kazet obsahovalo **zpomalovače hoření**.

Vysloužilé tonery se nejčastěji různě **skladují** před dalším zpracováním, často dojde k náhodnému požáru.

Možností může být spoluspalování prachu s dalšími odpady.



Čistírenský kal - složení

C	H	N	O	S	Popel	Místo
22	4	3,4	17,5	0,5	52,6	Čína
26,7	3,3	4	22,1	1,2	42,7	Čína
28,8	4,2	4,2	18,4	1,1	43,3	Česká republika
20,4	3,8	4,4	26,2	3,2	42	Texas, USA
37,2	5,2	3,7	21,1	0,9	31,9	Česká republika tato práce

Čistírenský kal

Výhřevnost: 8,8 MJ/kg
Vlhkost: 20%
Hustota: 1440 kg/m³

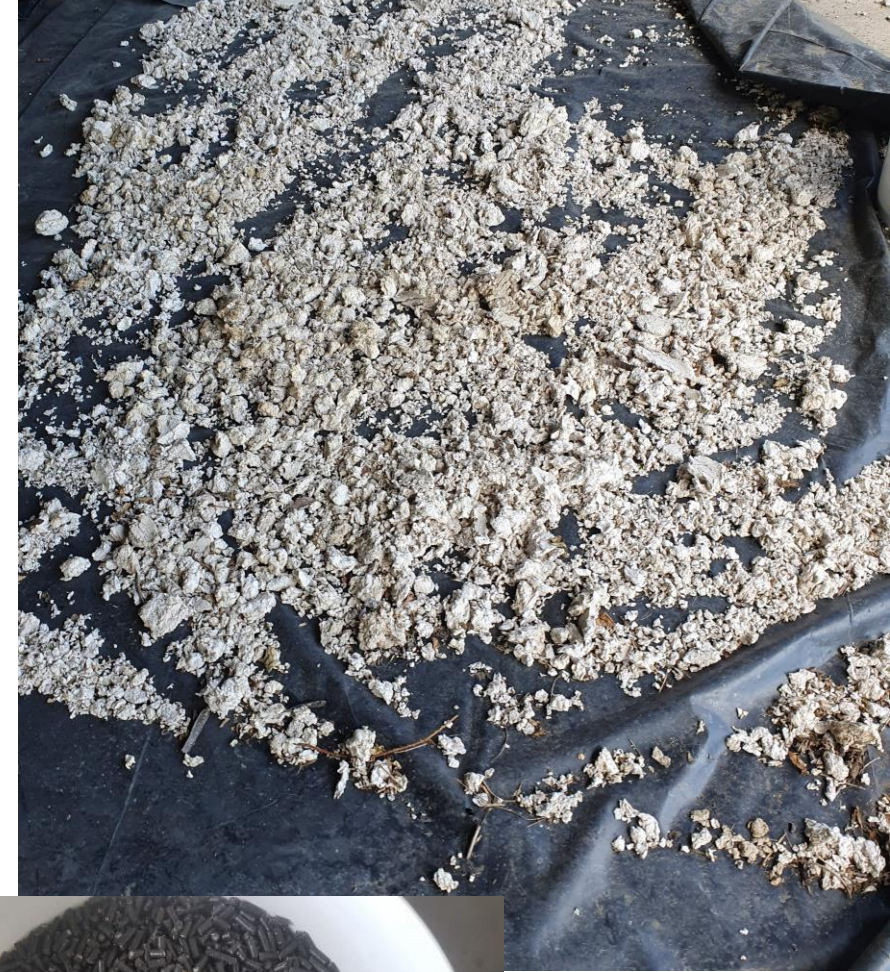
Příprava:

- Sušení na slunci (původní vlhkost 80%, konečná vlhkost 20%)
- Přidání tonerového prachu v hmotnostním poměru 1:10

Peletizace:

Střední délka pelet 12,5 mm, střední průměr pelet 6 mm

Výhřevnost pelet: 11,3 MJ/kg



Tonerový prášek



Pelety





Mechanické vlastnosti pelet

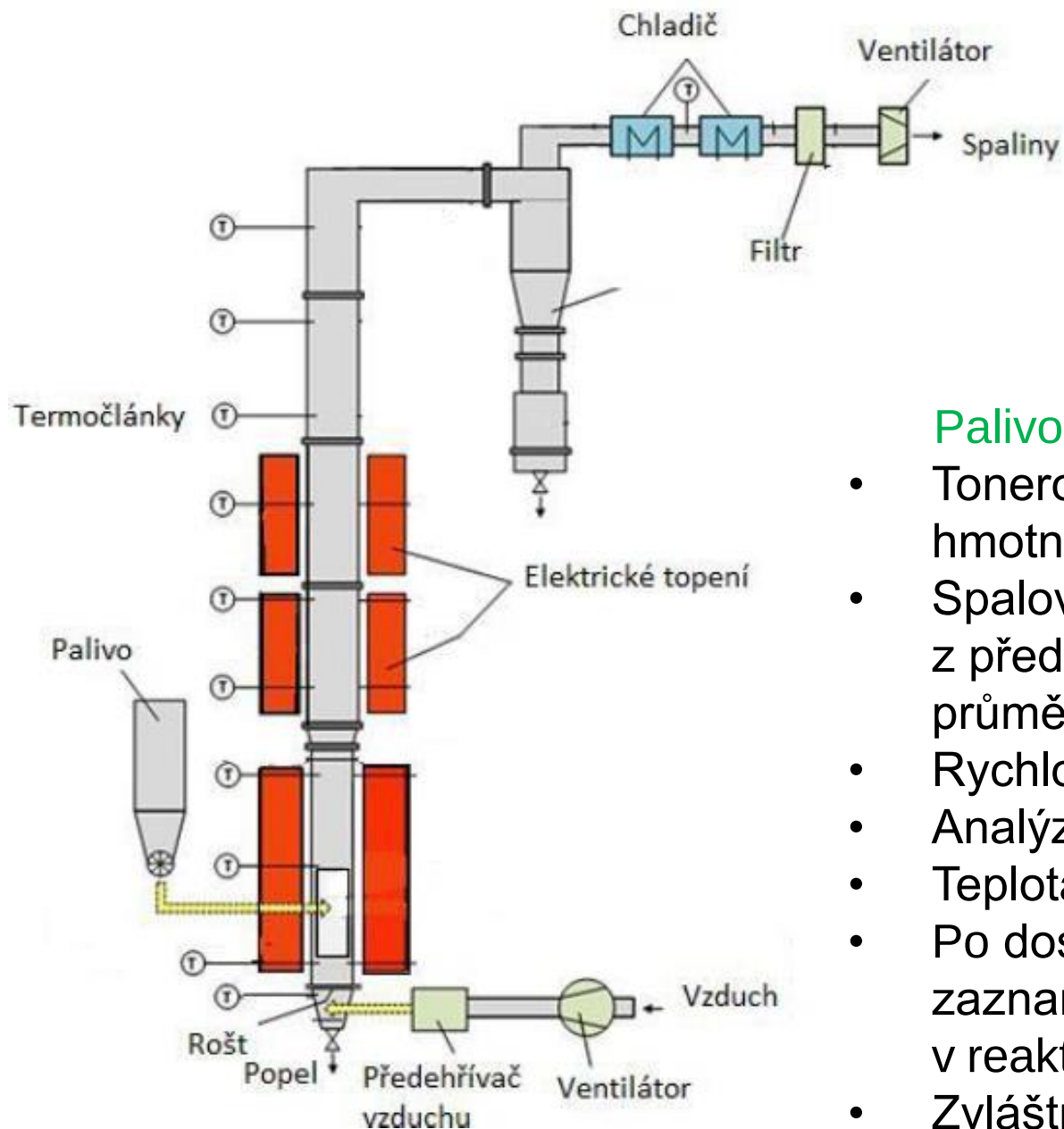
- **Mechanická odolnost PDI (Pellet Durability Index):** 100 g pelet v pneumatické buňce s perforovanými stěnami po dobu 60 s. PDI faktor se vyjádří v % částic větších než 3,15 mm.
- **Pevnost pelet:** Váha v kg, kterou pelety vydrží bez porušení.
- **Odolnost proti vlhkosti:** Množství destilované vody absorbované peletami za 30 s.

Mechanické vlastnosti pelet nenaznačují žádné problémy se skladováním, dopravou, ani se spalováním tohoto paliva.

Fluidní spalování v inertní vrstvě písku

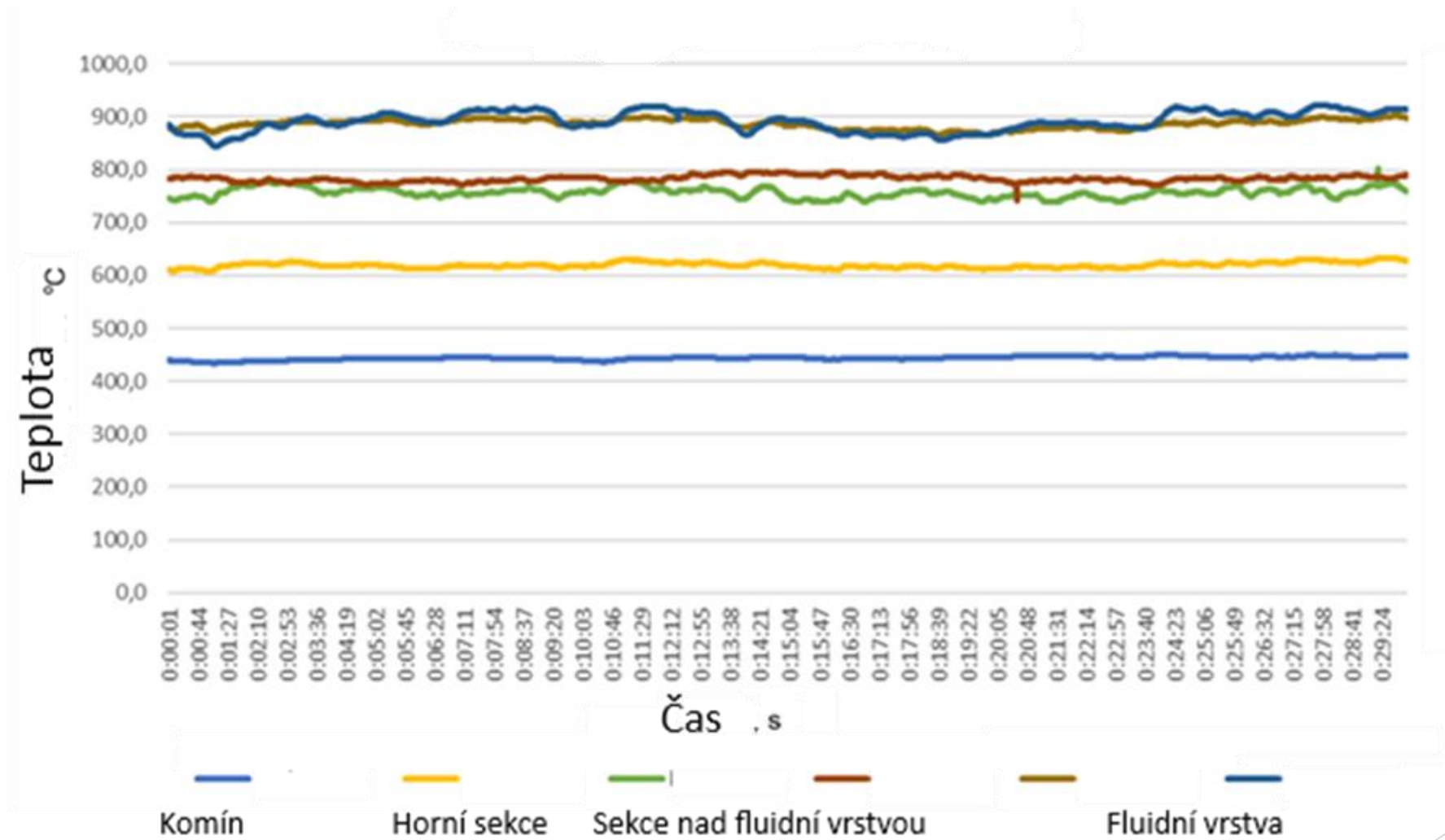
Frakce [mm]	Střední velikost [mm]	Hustota [kg/m ³]	Minimální rychlost fluidace [m/s]
0,9-2	1,44	2600	0,764





Palivo:

- Tonerový prach smíchaný s čistírenskými kaly v hmotnostním poměru 1:10.
- Spalování ve fluidní vrstvě v inertní vrstvě písku, a popelu z předchozích experimentů na poloprovozním zařízení o průměru 140 mm.
- Rychlost dávkování paliva 2-4 kg/h
- Analýza spalin na výstupu ze zařízení.
- Teplota ve fluidní vrstvě 850-900 °C
- Po dosažení ustáleného stavu jsou po dobu 60 minut zaznamenávány teploty v různých vertikálních pozicích v reaktoru.
- Zvláštní pozornost je věnována analýze spalin na výstupu ze zařízení ve vztahu k emisním limitům.



Emise z fluidního spalování směsných pelet čistírenského kalu a tonerového prachu

	Koncentrace ve spalinách	Jednotka
PCDD/PCDF	$0,159 \pm 0,001$	ng/Nm ³
PCB	$4,47 \pm 0,064$	µg/Nm ³
PAH	$0,914 \pm 0,0008$	µg/Nm ³
CO ₂	$4,45 \pm 0,2$	%
CO	$28,5 \pm 10$	mg/Nm ³
NO+ NO ₂	$806,9 \pm 73,8$	mg/Nm ³
N ₂ O	69.5 ± 23.6	mg/Nm ³
NH ₃	$2,1 \pm 1,2$	mg/Nm ³
HCl	$44,8 \pm 5,3$	mg/Nm ³
SO ₂	$1\,328,9 \pm 118,3$	mg/Nm ³
CH ₄	0	mg/Nm ³
HF	$10,5 \pm 1,1$	mg/Nm ³
Hg	$78,2 \pm 11,6$	µg/Nm ³
As	$307,0 \pm 66,0$	µg/Nm ³

Emise z fluidního spalování směsných pelet čistírenského kalu a tonerového prachu

	Koncentrace ve spalinách	Jednotka
Cd	27,0 ± 5,4	µg/Nm ³
Tl	<47,5	µg/Nm ³
Sb	63,6 ± 14,0	µg/Nm ³
Pb	470,0 ± 103,0	µg/Nm ³
Cr	14,0 ± 8,0	µg/Nm ³
Co	<9,5	µg/Nm ³
Cu	252,0 ± 53,0	µg/Nm ³
Mn	<19,1	µg/Nm ³
Ni	14,2 ± 3,4	µg/Nm ³
V	<14,3	µg/Nm ³
Se	63,8 ± 16,6	µg/Nm ³
Zn	3 513,0 ± 395,0	µg/Nm ³

Příklad regulace emisí pro kotel v městské oblasti s dalšími zdroji znečištění

Složka	Koncentrace ve spalinách	Jednotka
PCDD/PCDF ^a	0,04	ng TEQ/Nm ³
CO	50	mg/Nm ³
NO _x	120	mg/Nm ³
NH ₃	10	mg/Nm ³
HCl	6	mg/Nm ³
SO ₂	30	mg/Nm ³
HF	1	mg/Nm ³
Hg	10	µg/Nm ³
As+ Co+ Cr+ Cu+ Mn+ Ni+ Pb+ Sb+ V	300	µg/Nm ³
Cd+Tl	20	µg/Nm ³
Total organic carbon	10	mg/Nm ³

^aKoncentrace PCDD/F vyjádřeny jako toxický ekvivalent toxicity 2,3,7,8 Tetrachlorodibenzodioxin

Závěr

Co s tonerovým práškem z kompatibilních kazet ?

Do asfaltu či betonů ? Raději ne - i asfalt či beton nevydrží věčně.

Asfalt vydrží do **10 let**, ale vrchní vrstva vozovky se odstraňuje po 3-4 letech, tonerový prášek se může uvolnit.

Beton v závislosti na přípravě vydrží **20-80 let před rozpadáváním a uvolněním tonerového prášku**.

Uložení hluboko do země – kontaminace spodních vod.

Alternativa – Spalování, ale co je třeba zajistit

- Emise Hg, As Cu, Pb, a Sb je nutné snížit (před i po spalování, např. elektrostatické odlučovače, filtry, injektovaný uhlík a bikarbonát sodný nebo hydratovaný oxid vápenatý zachytí kovy, zvláště rtuť.
- I v případě Cr, Ni, a V je stále možné snížit jejich emise před vlastním spalováním (loužením nebo selektivním srážením).
- Koncentraci oxidu siřičitého je možné snížit konvenčními metodami (např. mokrým odsiřováním suspenzí CaCO_3 , nebo Ca(OH)_2 . Účinnost této metody je 90–99%.

Závěr

- CO a NO_x emise mohou být sníženy dodržením optimální kontroly poměru dávkovaného paliva a vzduchu. V případě emisí NO_x se rovněž doporučuje použití Selektivní katalytické redukce s účinností až 95%.
- Snížení emisí PCCD/PCDF, PCB, a PAH ve spalinách vyžaduje kombinaci optimalizace spalovacího procesu a pokročilých technologií. Teplota spalování musí být v mezích 850–1100°C s dobou prodlení nejméně 2 vteřin. Je rovněž důležité zamezit ochlazení spalin na mez 250–450°C s následnou tvorbu dioxinů a furanů. Injekce aktivního uhlí má za následek adsorpci PCDD/PCDF, PCB, a PAH.
- Emise HCl a HF mohou být sníženy suchou, polosuchou a mokrou vypírkou pro neutralizaci kyselých složek spalin.

Dřívější výzkum:

Vávrová, K., Králík, T., Janota, L., Šolcová, O., Čárský, M., Soukup, K., & Vítek, M. (2023). Process economy of alternative fuel production from sewage sludge and waste celluloses biomass. *Energies*, 16(1), 518.

Carsky, M., Solcova, O., Soukup, K., Kralik, T., Vavrova, K., Janota, L., ... & Wimmerova, L. (2022). Techno-economic analysis of fluidized bed combustion of a mixed fuel from sewage and paper mill sludge. *Energies*, 15(23), 8964.

Jadlovec, M., Výtisk, J., Honus, S., Pospíšilík, V., & Bassel, N. (2023). Pollutants production, energy recovery and environmental impact of sewage sludge co-incineration with biomass pellets. *Environmental Technology & Innovation*, 32, 103400.

Jadlovec, M., Honus, S., Jezerská, L., Pavlík, P., Sassmanová, V., Sýkorová, V., & Výtisk, J. (2025). Sustainable energy generation: assessing the potential of sewage sludge and polyethylene-based fuel for energy applications. *Environmental Technology & Innovation*, 104441.

Tato práce byla sponzorována Technologickou Agenturou České republiky (Projekt TN02000044 BIOCIRKL), a REFRESH (Research Excellence for Region Sustainability and High-tech Industries) Reg. No. CZ.10.03.01/00/22 003/0000048. Experimentální výsledky byly zpracovány za pomoci “Large Research Infrastructure” ENREGAT sponzorované Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (Projekt LM2018098).

Děkujeme za pozornost