



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ENERGETICKÝ ÚSTAV

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
ENERGY INSTITUTE

TRANSFER TĚŽKÝCH KOVŮ PŘI SPALOVÁNÍ ODPADŮ

HEAVY METALS TRANSFER DURING WASTE INCINERATION

DOKTORSKÁ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. RENÉ KARÁSEK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. ZDENĚK SKÁLA, CSc.

BRNO 2010

Abstrakt

Směsný komunální odpad (SKO) je heterogenní materiál, který se skládá především z organických a minerálních látek, kovů a vody. Po termickém zpracování se tento odpad rozdělí do jednotlivých produktů spalování. To platí také pro kovy obsažené v odpadu.

Tato dizertační práce se zabývá chováním těžkých kovů a jejich sloučenin v průběhu spalovacího procesu. Určení zastoupení těžkých kovů z odpadu vstupujícího do procesu termického využití je prakticky nereálné. Hlavním cílem práce je tedy stanovení množství vybraných těžkých kovů ve směsném komunálním odpadu z produktů spalování.

Úvodní kapitoly dizertační práce pojednávají o odpadech, možnostech jejich spalování, procesech čištění produkovaných spalin a také o problematice těžkých kovů v životním prostředí. V další části práce je uveden dosavadní vývoj v dané problematice, možnosti určení těžkých kovů v odpadech a způsoby vyhodnocení získaných dat.

Experimentální část práce sestává ze čtyřdenního měření, které se uskutečnilo ve spalovně komunálních odpadů SAKO, a.s. Byly provedeny odběry jednotlivých produktů spalování a po laboratorní analýze byly zpracovány výsledky pro vybrané těžké kovy. Součástí vyhodnocení výsledků je také statistická analýza dat.

Klíčová slova

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

Abstract

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

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

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

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

Keywords

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

Bibliografická citace

KARÁSEK, R. *Transfer těžkých kovů při spalování odpadů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 108 s. Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Zdeněk Skála, CSc.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem dizertační práci vypracoval samostatně a pouze s použitím uvedené literatury a odkazů.

Brno, srpen 2010

.....
Ing. René Karásek

Poděkování

Děkuji především svému školiteli, doc. Zdeňku Skálovi, CSc., za odborné vedení, konstruktivní rady a připomínky, doc. RNDr. Zdeňku Karpíškovi, CSc. za pomoc a rady při statistickém vyhodnocení experimentálních dat, dále pracovníkům firmy SAKO, a.s. a ostatním za podporu při tvorbě této práce.

Obsah

Abstrakt.....	2
Abstract.....	3
Obsah.....	7
1. ÚVOD.....	9
2. CÍLE DIZERTAČNÍ PRÁCE.....	10
3. ODPADY A JEJICH SPALOVÁNÍ.....	11
3.1 Charakteristika odpadu.....	11
3.1.1 Pojem odpad.....	11
3.1.2 Složení odpadu.....	11
3.2 Spalování odpadů.....	12
3.2.1 Spalovna odpadu.....	12
3.2.2 Příprava odpadů a separace jednotlivých frakcí.....	12
3.2.3 Proces spalování odpadů.....	12
3.3 Používané systémy čištění spalin.....	15
3.3.1 Oprašování spalin.....	16
3.3.2 Odsiřování spalin.....	17
3.3.3 Snižování obsahu NO _x ve spalinách.....	17
3.4 Spalovny SKO v ČR.....	18
3.5 Legislativní předpisy týkající se emisí těžkých kovů.....	18
4. TĚŽKÉ KOVY V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ.....	22
4.1 Úvod.....	22
4.1.1 Definice.....	22
4.1.2 Toxické účinky TK na přírodu a člověka.....	22
4.1.3 Zdroje emisí TK.....	23
4.1.4 Analytické metody používané ke stanovení TK v emisních vzorcích.....	23
4.2 Výběr sledovaných prvků.....	23
4.3 Charakteristika vybraných těžkých kovů.....	25
5. DOSAVADNÍ VÝVOJ.....	29
5.1 Úvod.....	29
5.2 Metodika určení TK z měření a vyhodnocení získaných dat.....	29
5.2.1 Měření TK ve spalovně Spittelau.....	29
5.2.2 Možnosti vyhodnocení experimentálních dat.....	36
5.2.3 Termodynamické výpočty.....	37
5.3 Podobnosti v chování TK během spalování.....	39
5.4 Faktory ovlivňující redistribuci těžkých kovů.....	40
6. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	41
6.1 Popis zařízení, procesu spalování a čištění spalin.....	41
6.2 Experimentální měření produktů spalování.....	44

6.2.1	Úvod.....	44
6.2.2	Příprava a podmínky měření	44
6.2.3	Časový harmonogram odběru vzorků.....	44
6.2.4	Odběr vzorků a měřicí místa	45
6.2.5	Úpravy vzorku po odběru.....	45
6.2.6	Stanovení těžkých kovů ze vzorku	46
6.2.7	Výsledky měření a jejich vyhodnocení	46
6.3	Výsledky dlouhodobých analýz ze spalovny v Brně	79
6.4	Srovnání výsledků měření s dlouhodobými údaji spalovny	82
7.	SHRNUTÍ A DISKUZE VÝSLEDKŮ	92
8.	DOPORUČENÍ PRO DALŠÍ POSTUP VÝZKUMU	94
9.	ZÁVĚR.....	95
10.	VLASTNÍ PUBLIKAČNÍ ČINNOST	96
11.	POUŽITÁ LITERATURA.....	97
	Seznam obrázků	101
	Seznam tabulek	104
	Seznam použitých zkratk	106
	Seznam použitých fyzikálních veličin a symbolů	107
	Seznam příloh.....	108

1. ÚVOD

Ačkoli prioritou odpadového hospodářství je zamezení vzniku, případně minimalizace vzniku odpadů, přesto v celé řadě oborů lidských činností vznik odpadů nelze ani do budoucna zcela vyloučit. Je zřejmé, že množství vznikajících odpadů v zemích OECD trvale roste, proto je na místě zabývat se problematikou nakládání s odpady. V tomto případě je nezbytné zajistit zneškodnění způsobem, který zabezpečí trvalé zamezení škodlivých vlivů odpadů na životní prostředí. Po třídění odpadů s následnou materiálovou recyklací je spalování odpadů na druhém místě v žebříčku nakládání s odpady¹. Navíc legislativní rámec nám dává jasný směr, kterým je nutné se ubírat a řadí tak skládkování odpadů na poslední místo². Termické zneškodňování odpadů má mnoho výhod, především významné snížení objemu odpadů, sterilita zbytků po spalování, rychlost procesu zneškodnění oproti jiným metodám a v neposlední řadě možnost jeho tepelného využití. Využitím 1 tuny SKO se nemusí spálit 1 tuna HU, pro jejíž získání se nemusí odstranit 8-10 tun skryvky [34]. K nevýhodám patří možné emise škodlivin v plynných produktech a z toho plynoucí zvyšující se investiční náklady na realizaci těchto termických zařízení vybavených účinným systémem čištění spalin [29].

Odpad je heterogenní materiál, který se skládá z organických látek, minerálů, kovů a vody. Při oxidačním spalování se tento materiál po spálení rozdělí do jednotlivých produktů spalování. To platí rovněž pro kovy v něm obsažené. Množství TK v produktech po energetickém využití je závislé na složení odpadu, a tedy i na obsahu TK v SKO. Většina odpadů, které obsahují zvýšené množství TK, tj. baterie, žárovky, akumulátory, léčiva apod., patří mezi odpady nebezpečné a měly by být v rámci separovaného sběru odděleně shromažďovány. Obsah TK v SKO jasně ukazuje, že zásady při ukládání s nebezpečnými odpady nejsou respektovány [47].

Pro projektování a provoz spaloven je nutné znát složení odpadu, např. pro návrh postupu čištění spalin, odstraňování strusky aj. Přímé určování analýzy odpadu je nevhodným a drahým nástrojem k měření látkového složení odpadů. Jako podstatně efektivnější a cenově výhodnější se ukázaly nepřímé analytické metody, tj. určení složení odpadu z produktů jeho spalování. Produkty spalování odpadu jsou v podstatě homogenní a analyticky lépe dostupné než netříděný odpad [54].

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

¹ V ČR je termicky zpracováno asi 12 % spalitelných odpadů [35].

² Mimo platnou legislativu je také cílem navrhovaného zákona o odpadech snížit množství ukládaného odpadu na skládky a zvýšit jeho materiálové využívání [65].

2. CÍLE DIZERTAČNÍ PRÁCE

Problematika určení zastoupení těžkých kovů ze vstupních složek odpadu je značně obtížná, proto je snahou této práce získat relevantní výsledky skladby spalovaného odpadu z výsledných složek, tj. z **produktů spalování**. To lze uskutečnit měřením jednotlivých frakcí a následným vyhodnocením.

Z předchozích studií vyplývá, že každý těžký kov se redistribuuje do produktů spalování odlišným způsobem. Cílem je tedy na základě experimentálního měření zjistit chování sledovaných těžkých kovů.

Cíle dizertační práce tedy jsou:

- ✓ hlavním cílem je z produktů spalování určit množství vybraných prvků (těžkých kovů) v odpadu, který vstupuje do spalovny,
- ✓ u vybraných těžkých kovů určit jejich redistribuci do produktů spalování,
- ✓ výsledky experimentálního měření vyhodnotit s využitím statistických metod.

3. ODPADY A JEJICH SPALOVÁNÍ

3.1 Charakteristika odpadu

3.1.1 Pojem odpad

Odpad je každá movitá věc, které se osoba zbavuje nebo má úmysl nebo povinnost se jí zbavit a přísluší do některé ze skupin odpadů uvedených v příloze č. 1 zákona 185/2001 Sb. [74].

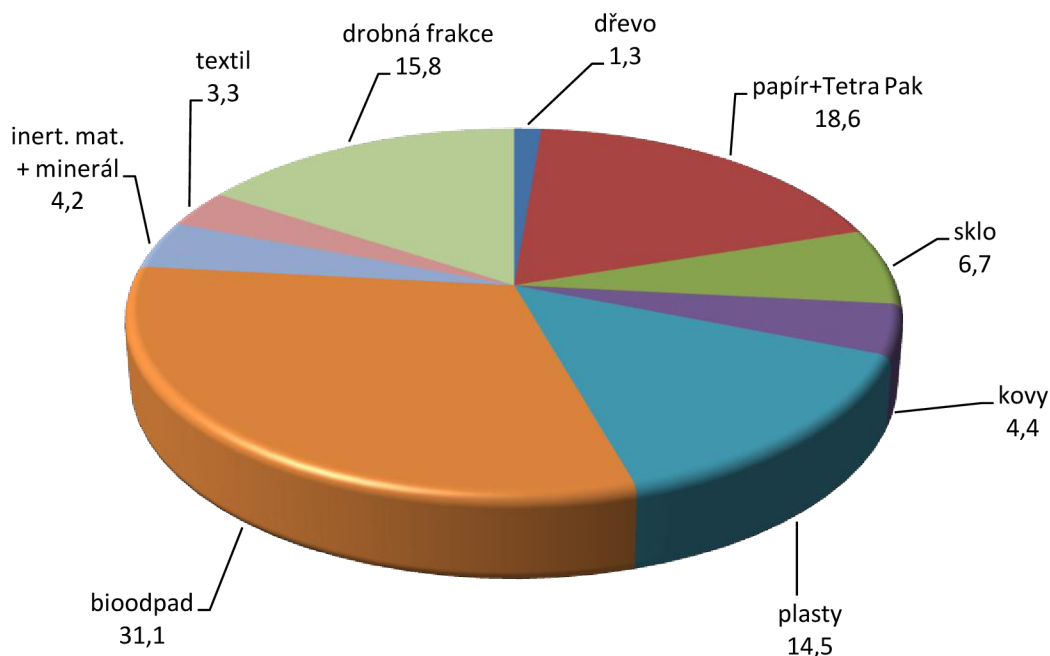
Tato práce se zabývá spalováním smíšeného komunálního odpadu. Pro účely zákona [74] se rozumí:

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

odpadem podobným komunálnímu odpadu – veškerý odpad vznikající na území obce při činnosti právnických osob nebo fyzických osob oprávněných k podnikání a který je uveden jako komunální odpad v Katalogu odpadů [74].

3.1.2 Složení odpadu

Složení odpadu není jednotné a mění se ve velmi širokém intervalu. Faktorů, které ovlivňují jeho složení, je celá řada, tudíž i obsah těžkých kovů (dále jen TK) v něm značně kolísá. Oddělený sběr různých frakcí může mít velký vliv na průměrné složení odpadu přijímaného do spalovny. Např. separace některých baterií může snížit vstupy rtuti do spalovny odpadu. Další činitele ovlivňující složení odpadu jsou roční doba sběru odpadu, typ zástavby, životní styl a věkové složení obyvatelstva, způsob vytápění aj. Morfologické složení smíšeného komunálního odpadu je uvedeno na obr. č. 1 (průměrné složení SKO v Brně) [28].



Obr. č. 1 Morfologické složení odpadu [%_{hm.}]

Jak je vidět z obr. č. 1, zastoupení kovů v komunálních odpadech se pohybuje kolem 4-5 %. Podíváme-li se nyní na elementární rozbor odpadu, vidíme, do jaké míry jsou zastoupeny jednotlivé kovy v odpadu – tab. č. 1 [28].

Tab. č. 1 Elementární rozbor SKO

Parametr / Prvek	Hodnota / [% suché substance]	Prvek	Hodnota / [mg/kg suché substance]	Prvek	Hodnota / [mg/kg suché substance]
Výhřevnost [MJ]	7-15	Olovo	100-2000	Arsen	2-5
Voda [%]	15-40	Zinek	400-1400	Selen	0,21-15
Popeloviny [%]	20-35	Měď	200-700	Thalium	< 0,1
Uhlík	18-40	Mangan	250		
Vodík	1-5	Nikl	30-50		
Dusík	0,2-1,5	Chrom	40-200		
Kyslík	15-22	Vanad	4-11		
Síra	0,1-0,5	Kobalt	3-10		
Fluor	0,01-0,035	Kadmium	1-15		
Chlor	0,1-1	Rtuť	1-15		

3.2 Spalování odpadů

Pro zkoumání chování těžkých kovů je nutné pochopení spalovacího procesu a následné metody čištění spalin.

3.2.1 Spalovna odpadu

Spalovna odpadu je podle [44] technická jednotka se zařízením určeným ke spalování odpadu s využitím nebo bez využití vzniklého tepla, přímým oxidačním spalováním, jakožto i se zařízením určeným pro jiné způsoby tepelného zpracování, zejména pyrolýzu, zplyňování nebo plazmové procesy, pokud jsou vzniklé látky následně spáleny.

3.2.2 Příprava odpadů a separace jednotlivých frakcí

Odpad přijímaný ve spalovnách je třeba před spálením zbavit všech hodnotných frakcí, především kovů, a také jej vhodně upravit. Všechny spalovny SKO v Evropě mísí odpad v zásobníku. Mnoho zařízení je vybaveno nůžkami, rezačkami nebo drtiči na objemné objekty. Rovněž je prováděno sušení splaškových kalů před jejich smíšením s komunálním odpadem. Pokud se splaškové kalý nesusí, jsou podávány násypným žlabem spolu s SKO, případně jsou do spalovací pece podávány odděleně [23].

3.2.3 Proces spalování odpadů

SKO je možno termicky zneškodnit technologií, která je nejvhodnější z hlediska složení a vlastností odpadu. Mimo níže uvedené nejpoužívanější metody spalování SKO je možno volit systémy pyrolýzní, zplyňovací aj. Správné navržení spalovacího zařízení má za následek minimální tvorbu emisí.

Nejčastější metody spalování SKO [23]:

- pohyblivé rošty se vzduchovým nebo kapalným chlazením,
- statické rošty s mechanismem přepravy popela/odpadu,
- oscilující pece,
- rotační fluidní vrstva (drcený SKO),
- cirkulující fluidní lože (omezené použití pro SKO),

- fluidní bublinková vrstva (omezené použití pro SKO),
- rošty a rotační pece (omezené použití pro SKO).

Evropská zařízení na energetické využívání komunálního odpadu jsou veskrze vybavena osvědčenými roštovými ohništi s vysokým stupněm procesní inovace (asi 90 % spaloven [23]). Současné roštové systémy umožňují dosažení vynikajících hodnot ohledně kvality zbytkových látek a garantují vysokou spolehlivost na úrovni standardních energetických jednotek [20].

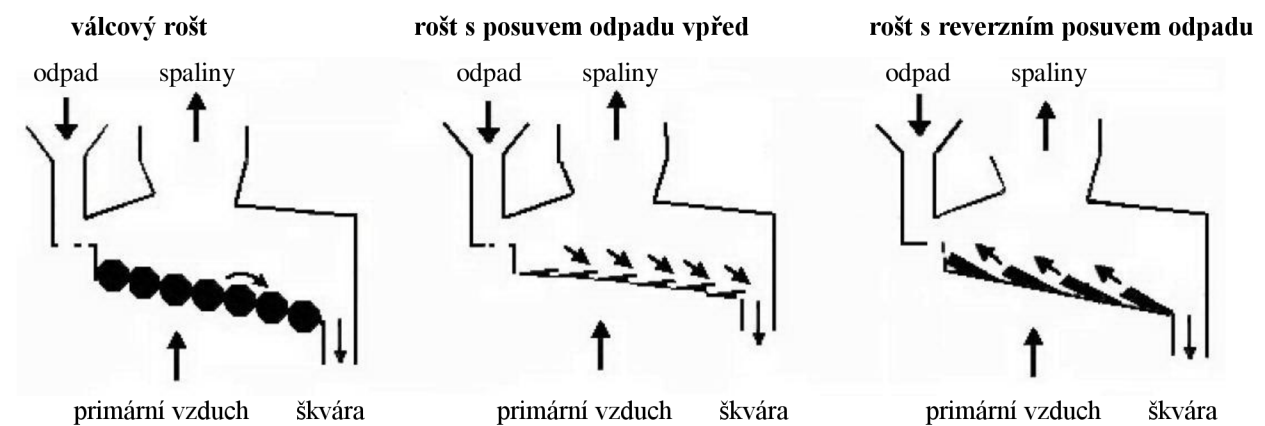
Roštové spalovny

Obvykle obsahují toto zařízení [23]:

- podávací zařízení,
- spalovací komoru,
- spalovací rošt,
- výsypku popela ze spalovací komory,
- systém přívodu spalovacího vzduchu,
- pomocné hořáky.

Nejčastější roštová ohniště spalovenských kotlů

V podstatě lze rozlišovat mezi systémy kontinuálního přívodu odpadu – válcové a řetězové rošty a přerušovaného přívodu odpadu – posuvné rošty – viz obr. č. 2 [23].



Obr. č. 2 Různé druhy roštů [23]

Válcový rošt:

Otáčením válců se vrstva odpadu sesouvá až k dohořivací roštnici, odkud padá škvára do výsypky. Vzduch se přivádí dutými čepy do válců a z nich otvory do vrstvy. Každý válec má samostatnou regulaci přívodu vzduchu. Otáčky jednotlivých válců bývají stejné a lze je regulovat (tím lze regulovat i hmotnostní tok spalovaného odpadu). Pod každým válcem je umístěna výsypka [12], [16].



Kapacita:	7-40 t/h
Výhřevnost:	8-13,5 MJ/kg
Šířka:	2,5-7,5 m
Délka:	10,5 m
Počet válců:	5-7, obvykle 6
Sklon:	20°, 25°, 30°
Koncepce:	souproud

Obr. č. 3 Válcový rošt firmy FISIA-BABCOCK ENVIRONMENT GmbH [16]

Posuvný rošt:

Ve světě je v provozu více než 300 spalovacích zařízení spol. Von Roll Inova. Posuvný rošt se skládá z normalizovaných modulů, které jsou tvořeny z pevných a pohyblivých bloků roštu (souproud). Díky sklonu 18° je odpad optimálně promíchán a přemísťován. Rošt je rozdělen po délce do 4-5 zón, které odpovídají jednotlivým fázím spalování (sušení, hoření, dohoření,...). Kontrola průběhu spalování je zajištěna samostatnou regulací každé zóny. Pohyb roštu je nezávisle regulovatelný v každé zóně. Každý modul roštu disponuje samostatným přívodem vzduchu. Pro spalování odpadu s vysokou výhřevností byl vyvinut systém „Aquaroll“ (vodou chlazený rošt). Ke zjišťování rozložení teploty na roštu se používá infračervené kamery [68].



Obr. č. 4 Detail posuvného roštu firmy Von Roll Inova [68]

Vratisuvný rošt:

Rošt má sklon 26° a sestává ze schodovitých roštnic. Každá druhá roštnice se pohybuje nahoru a dolů ve směru sklonu roštu. Tímto se promíchá spalovaná žhavá vrstva s nově přivedeným odpadem. Spalování odpadu začíná již na začátku roštu, teplota ve spalované vrstvě dosáhne více než 1000°C . Odpad se pomalu spaluje až ke konci roštu, kde postupně vznikne inertní, minerální struska. K regulaci výšky spalované vrstvy a vrstvy strusky je instalován na konci roštu válec nebo přepad, který dopraví strusku do výsypky, kde je ochlazená a vynášena.

V podélném směru je vratisuvný rošt rozdělen do 3-6 oddělených vzduchových zón, kterými je vháněn regulovaně primární vzduch. Primární vzduch proudí úzkou štěrbinou na konci hlavy roštnice do spalované vrstvy. Na základě pohybu roštu, který působí proti směru přívodu odpadu, je plocha roštu stále pokryta spalovanou vrstvou a vrstvou strusky. Tím je efektivně chráněna před tepelným zářením. Nad spalovanou vrstvou je přiveden sekundární vzduch. To se děje početnými, proti sobě umístěnými dýzami, v přední a zadní stěně spalovací komory. Tím jsou spaliny efektivně promíchány a zcela vyhořeny při $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$. Vratisuvný rošt je postaven z modulů [39].



Obr. č. 5 Vratisuvný rošt firmy Martin GmbH für Umwelt- und Energietechnik a detail roštnice [39]

3.3 Používané systémy čištění spalin

Komplexní technologické řešení čištění spalin je sestaveno z jednotlivých procesních jednotek. Jedná se o kombinovaný víceúrovňový systém, jehož modifikace závisí na složení odpadu, teplotě spalin, aj. Tab. č. 2 znázorňuje základní procesy, kterých lze využít pro čištění spalin vznikajících při spalování odpadů. Distribuce jednotlivých prvků rozhodně úzce souvisí se zvolenou technologií čištění spalin.

Tab. č. 2 Přehled základních procesů pro účely omezení emisí z energetického využití SKO [19]

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

K vysvětlení procesu čištění spalin jsou níže uvedena základní typická zařízení instalovaná na spalovnách komunálních odpadů (týká se částečně i obr. č. 8 a 13).

Vzhledem k vázanosti TK a jejich sloučenin na emise především malých částic (pod 3 μm) s velkým specifickým povrchem, přispívá jakékoliv snížení emisí malých tuhých částic ze spalovacích procesů, metalurgie, apod. také ke snížení TK. Vhodné jsou kombinace suchých a mokřích metod čištění spalin [59].

3.3.1 Oprašování spalin

Spaliny, které vznikají při spalování paliva v kotli, je nutné nejprve zbavit tuhých částic. Tyto částice obsahují velké množství nežádoucích látek a jsou na ně vázány také těžké kovy. Prach odlučovaný z nosného plynu je polydisperzní směs zrn různých velikostí [55]. Velikost částic je důležitým parametrem při odlučování (může se pohybovat od 0,01-1000 μm). Odstranění tuhých částic (popílku) je technicky dobře zvládnutelné (účinnost až 99,9 %) [2], [38], [62]. Podíl tuhé frakce přecházející ze spalovací komory do spalin se pohybuje ve velkém rozsahu a závisí na technologii spalování paliva (pohybuje se cca v desítkách g/Nm³ spalin). Množství TZL vystupujících ze spalovacího zařízení do komína je pak omezeno legislativními předpisy (viz kap. 3.5).

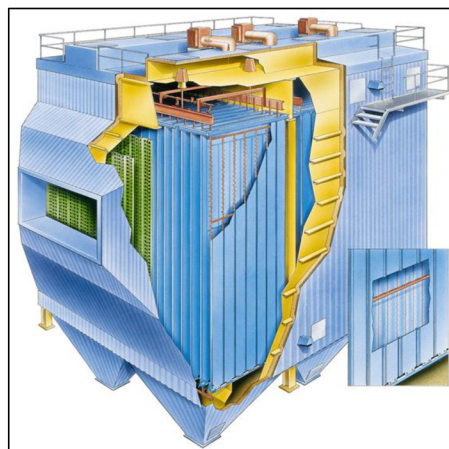
Jemné částice rozptýlené v plynu jsou odlučovány z nosného plynu působením sil:

- gravitačních,
- odstředivých,
- elektrostatických,

příp. dalšími fyzikálními principy, jako je smáčení povrchu kapalinou, filtrací, tj. průchodem plynu přes filtrační materiál (textilii). Základní typy odlučovačů tedy jsou:

- *mechanické odlučovače* (cyklony, žaluziové odlučovače a jiné vírové odlučovače) – využívají hmotnostní síly (gravitační a setrvačné) působící na tuhou částici,

- *mokrý odlučovače* – k odlučování tuhých částic dochází smočením částic vodou buď nárazem na hladinu, nebo při nástřiku vody do pračky. Konečné odloučení je pak výsledkem odstředivých nebo gravitačních sil [55]. Tvoří se výtoková kapalina, která vyžaduje další úpravu [24],
- *elektrostatické odlučovače* – částice jsou v elektrostatickém poli nabíjeny a přitahovány k usazovací elektrodě opačné polarity a tím jsou z proudu plynu odloučeny. Periodickým oklepem usazovacích elektrod jsou pak částice sráženy do výsypky. Síra obsažená v odpadu a ve spalinách v podobě SO_2 (SO_3) a obsah vody při provozních teplotách pod $200\text{ }^\circ\text{C}$ často snižuje odpor vrstvy popela a tím usnadňuje jeho usazování v elektrickém poli [23],
- *textilní filtry* – tuhé částice jsou odloučeny průchodem spalin přes tkaninu. Vedle síťového účinku porézního materiálu jsou rozhodující pro odlučování částic síly setrvačné a difusní [55].



Obr. č. 6 Příklad elektrostatického odlučovače [2]

3.3.2 Odsiřování spalin

Při spalování paliv, které obsahují síru, vznikají oxidy síry, především SO_2 a SO_3 . Emise oxidů síry jsou omezeny platnou legislativou. Pro snížení SO_x ve spalinách se používají:

- *suché metody* – aditivní, regenerativní,
- *polosuché metody* – rozprašovací sušárna,
- *mokrý metody* – mokrá vápencová vypírka [55].

U *suchých* metod dochází k adsorbci SO_2 a SO_3 na pevný povrch sorbentu (fyzikální princip nebo chem. reakce) [55]. Při suché metodě se používá jako aditivum CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 aj. [55]. Reakční produkt je také suchý. U *polosuchých* metod se do proudu spalin přidává např. vápenné mléko [23]. Vlhká částice vápna intenzivněji absorbuje SO_2 [55]. Výsledný produkt je po odpaření vody suchý.

Mokrý metody (mokrá vápencová vypírka). Při odlučování škodlivin se využívá základního procesu absorpce. Využívání mokré technologie v provozu je spojeno s produkcí určitého množství odpadních vod a energosádrovce [19], [66]. Ukázka takového zařízení je na obr. č. 7.

3.3.3 Snížování obsahu NO_x ve spalinách

K omezení emisí NO_x jsou možné 2 způsoby:

- primární opatření spočívající v optimalizaci a řízení spalovacího procesu tak, aby emise NO_x byly minimální (snížení přebytku vzduchu, recirkulovaný přívod spalin, „low NO_x “ hořák, odstupňovaný přívod vzduchu, aj.),



Obr. č. 7 Odsiřování spalin - systém WFGD [61]

- sekundární opatření zahrnující čištění spalin a procesy po spalování (tj. spočívají v odstraňování již vzniklého NO_x ze spalin. Jedná se zejména o metody SNCR a SCR, popř. simultánní metody [21], [55].

3.4 Spalovny SKO v ČR

V ČR jsou v současné době 3 spalovny komunálních odpadů.

- Nejstarší spalovna v Brně dříve používala technologii spalování SKO na válcových roštech. Nyní prochází rozsáhlou rekonstrukcí³, stávající 3 kotle nahradí 2 zcela nové kotle s kapacitou 224 000 t / rok [45].
- Od roku 1998 je v provozu spalovna v Praze. V říjnu 2007 byl zahájen provoz dioxinových filtrů. V současnosti se plánuje aplikace SCR k dalšímu snižování emisí oxidů dusíku⁴[46].
- Nejpozději postavenou spalovnou je spalovna v Liberci. V roce 2001 zde bylo realizováno dávkování aktivního práškového uhlí. Došlo zde ke snížení emisí PCDD/F ze spalovny, avšak snížení bylo nedostatečné, proto byl v roce 2003 místo nástřiku aktivního uhlí instalován katalytický filtr [46].

Tab. č. 3 Přehled spaloven v ČR [9], [45], [46], [48], [51], [60]

spalovna	Brno	Praha	Liberec
v provozu od roku	1989	1998	1999
druh topeniště	válcové → posuvné rošty	válcové rošty	posuvný rošt
počet kotlů	3 → 2	4	1
množství spal. odpadu / kotel [t.h ⁻¹]	15	15	12
projektovaná kapacita [t.r ⁻¹]	224 000	310 000	96 000
I. stupeň čištění	EO	EO	EO ⁵
II. stupeň čištění	polosuchá vápenná metoda	metoda polosuchého praní s technologii bez vzniku odpadních vod	pračka spalin
III. stupeň čištění	SNCR	SNCR	SNCR

3.5 Legislativní předpisy týkající se emisí těžkých kovů

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

³ stav k 2/2010

⁴ stav k 1/2010

⁵ EO, katalytický filtr, quench + absorpce anorganických kyselin

Úmluva o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států

K významným nástrojům prevence přenosu znečišťování ovzduší na velké vzdálenosti patří Úmluva o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států (Convention on Long-range Transboundary Air Pollution – CLRTAP). Má rámcový charakter a vlastní omezování znečišťování ovzduší je prováděno na základě postupně přijímaných konkrétních protokolů, kterých bylo doposud přijato osm. Úmluva byla sjednána v rámci Evropské hospodářské komise Organizace spojených národů 13. listopadu 1979 v Ženevě a v současné době má 51 smluvních stran. Česká republika je smluvní stranou všech osmi protokolů k úmluvě.

Současná strategie vývoje CLRTAP se zaměřuje zejména na rozšíření ratifikací a přípravu revizí posledních třech protokolů (viz níže).

Doposud byly k Úmluvě sjednány následující protokoly:

- Protokol o dlouhodobém financování Programu spolupráce při monitorování a vyhodnocování dálkového přenosu látek znečišťujících ovzduší v Evropě.
- Protokol o snížení emisí síry přecházející hranice států nejméně o 30 %.
- Protokol o snižování emisí oxidů dusíku nebo jejich toků přes hranice států.
- Protokol o snižování emisí těkavých organických látek.
- Protokol o dalším snížení emisí síry.
- Protokol o těžkých kovech. Byl přijat v roce 1998, vstoupil v platnost 29. prosince 2003 a má 29 smluvních stran. V rámci protokolu byly vypracovány metody modelování pohybu těžkých kovů (kadmium, olovo a rtuť) na velké vzdálenosti a jejich ukládání v půdě, vodě, sedimentech řek a moří atd. Tým expertů vytvořil metody k hodnocení tzv. kritické zátěže těžkými kovy pro zdraví lidí, ale i pro vodní a suchozemské ekosystémy, tedy množství těžkých kovů nepůsobící významné poškození lidského zdraví nebo přírody.
- Protokol o persistentních organických polutantech.
- Protokol k omezení acidifikace, eutrofizace a tvorby přízemního ozonu [57], [64], [72].

Pozn.:

Protokol o těžkých kovech je zaměřen na tři obzvláště škodlivé kovy: kadmium, olovo a rtuť. Podle jedné ze základních povinností budou muset smluvní strany snížit své emise těchto tří kovů pod jejich úroveň v roce 1990 (nebo mezi lety 1985 a 1995). Cílem tohoto protokolu je snížit emise z průmyslových zdrojů, spalovacích procesů a spalování odpadů. Stanoví přísnější mezní hodnoty pro emise ze stacionárních zdrojů a navrhuje nejlepší dostupné techniky (BAT) pro tyto zdroje [57], [64].

Směrnice 2000/76/EC Evropského parlamentu a rady o spalování odpadů

V roce 2000 (4. prosince) byla vydána pro země EU směrnice 2000/76/EC o spalování odpadů. Cílem této směrnice je předcházet negativním účinkům spalování a spoluspalování odpadu na životní prostředí nebo tyto účinky podle možností omezit, zejména znečišťování ovzduší, půdy a vod povrchových i podzemních, a z tohoto znečišťování vznikající ohrožení lidského zdraví. Jedná se především o emise tuhých látek, SO₂, CO, organických látek, HCl, HF, TK a PCDD/F. Směrnice se vztahuje na veškeré spalovny bez omezení kapacity [13].

Emisní limity dle této směrnice jsou uvedeny v tab. č. 4 [13]. V článku 11 jsou uvedeny požadavky na měření a povolení, kde se mimo jiné uvádí, že členské státy musí zajistit, aby byla v závodech na spalování nebo spoluspalování prováděna měření těžkých kovů nejméně dvakrát ročně, avšak aby nejméně jedno měření bylo provedeno každé tři měsíce během prvních dvanácti měsíců provozu.

Zákon 86/2002 Sb. o ochraně ovzduší

V České Republice byl vydán v roce 2002 zákon č. 86/2002 Sb., o ochraně ovzduší a o změně některých dalších zákonů (zákon o ochraně ovzduší) ve znění pozdějších předpisů, který nabyl účinnosti dnem 1. 6. 2002 [75]. Zákon nahradil dříve platný zákon 309/1991Sb.

V souvislosti s tímto zákonem bylo vydáno 16 prováděcích předpisů (8 vyhlášek a 8 nařízení vlády).

Podmínky spalování odpadů a emisní limity doplňuje nařízení vlády č.354/2002⁶ Sb., kterým se stanoví emisní limity a další podmínky pro spalování odpadu [44]. Příloha č. 5 k tomuto nařízení vlády udává současné specifické emisní limity těžkých kovů pro spalovny odpadu – viz tab. č. 4 [44]. Emisní limity a provozní podmínky se tímto harmonizovaly s legislativou Evropské unie pro provoz spaloven podle aktuálního znění Směrnice Evropského parlamentu č. 2000/76/EC.

Tab. č. 4 Specifické emisní limity kovů pro spalovny odpadu⁷

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

Výběr z provozních podmínek tohoto nařízení:

- plyn vznikající při procesu se za posledním přívodem spalovacího vzduchu řízeným způsobem ohřeje ve všech místech profilu toku spalin, a to i za nejméně příznivých podmínek, na teplotu nejméně 850 °C po dobu nejméně 2 sekund, měřeno v blízkosti vnitřní stěny nebo v jiném reprezentativním místě spalovací komory projednaném s inspekcí.

§ 10 Požadavky na měření

- jednorázové měření těžkých kovů obsažených v tuhé, kapalné a plynné fázi včetně jejich sloučenin, pro něž jsou stanoveny emisní limity podle příloh č. 2 a č. 5 k tomuto nařízení, a dioxinů a furanů, a to nejméně dvakrát za rok v intervalech ne kratších než 3 měsíce. Nejméně 1 měření se provádí každé 3 měsíce během prvních 12 měsíců provozu,
- při jednorázovém měření se provádí na spalovnách nebezpečného odpadu se jmenovitou kapacitou do 1 tuny odpadu za hodinu, spalovnách komunálního odpadu se jmenovitou kapacitou do 3 tun odpadu za hodinu a spalovnách jiného než nebezpečného odpadu se jmenovitou kapacitou do 50 tun za den a u spoluspalovacího zařízení, kde emise znečišťujících látek není způsobena spoluspalovaným odpadem,

⁶ Nařízení vlády č. 354/2002 Sb. se mění dle n. v. 206/2006 Sb. Emisní limity zůstávají beze změn.

⁷ Průměrné hodnoty během období odběru vzorků minimálně 30 minut a maximálně 8 hodin. Průměrné hodnoty zahrnují i emise příslušných těžkých kovů a jejich sloučenin v plynné fázi.

1 jednotlivé měření. Při jednorázovém měření na spalovnách s větší jmenovitou kapacitou se provádí 3 jednotlivá měření při neměnných provozních podmínkách nebo 6 jednotlivých měření při proměnných provozních podmínkách spalovny odpadu.

4. TĚŽKÉ KOVY V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ

4.1 Úvod

4.1.1 Definice

Definice těžkých kovů jsou různorodé. Těžkými kovy se rozumí kovy, případně metaloidy, které jsou stabilní a jejich specifická hmotnost je větší než $4\,500\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ [75] (dle [8] je specifická hmotnost TK větší než $5\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Tato definice neplatí pro kovy jako je hliník nebo selen, proto je vhodnější označení toxické⁸ kovy [26], [50]. Můžeme je označit za persistentní, nedegradabilní prvky s vysokým bioakumulačním potenciálem [50]. Jiná definice popisuje těžké kovy jako skupinu prvků v periodické tabulce prvků, které se nachází mezi mědí a vizmutem [70].

Podle [27] je dělení těžkých kovů na litofilní (Fe, Al, Cu, Cr), těkavé (Cd, Zn, Pb, As, Sb) a ostatní (Bi, Se, Sn)⁹.

TK mají v přírodním a životním prostředí v ČR svůj původ převážně v antropogenních emisích. Nejvyšší podíl emisí toxických TK (As, Hg, Cd, Pb, Tl) představuje spalování fosilních paliv, odpadů, biomasy, významný podíl je také v metalurgii a sklářství [58].

Většina TK a jejich sloučenin, s výjimkou elementární rtuti, je emitována v podobě částic, nebo adsorbována na povrchu tuhých částic prachu [58].

4.1.2 Toxické účinky TK na přírodu a člověka

Z 92 prvků vyskytujících se v přírodě je přibližně 30 kovů a metaloidů potencionálně toxických: Be, B, Li, Al, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Se, Sr, Mo, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, W, Pt, Au, Hg, Pb a Bi [53].

Některé prvky jsou ve tkáních v tak nízkých koncentracích, že je nebylo možno dostupnými analytickými metodami měřit s dostatečnou přesností a citlivostí. Z toho důvodu bylo udáváno, že se v živých tkáních vyskytují ve stopách, a byly proto nazvány stopovými prvky. Stopové prvky se obvykle dělí do 4 skupin:

- esenciální prvky (Fe, I, Cu, Zn, Mn, Co, Mo, Se, Cr, Sn),
- pravděpodobně esenciální (Ni, F, B, As, V, Cd, Sr, Br),
- neesenciální (20-30 prvků, dosavadní znalosti o jejich účasti v metabolických procesech v organismu zatím nedovolují rozhodnout, zda patří do některé z předchozích skupin (např. Al, Sb, Ge, Si, Au, Ag, Ti, Ru a další),
- toxické (As, Cd, Pb, Hg) [5].

Do skupiny silně toxických kovů s kombinovaným toxickým účinkem patří: As, Be, Cd, Hg, Pb, Cr a Tl. Za méně toxické kovy bývají považovány: Ni, Co, Cu, Mn, Sb, Ba, Ag, U, V a další [59]. Situace s kvantifikací toxického účinku TK je komplikovaná např. radioaktivním působením thoria, uranu a složitými vztahy mezi vzájemným ovlivňováním účinků emisí TK a emisemi dalšími (SO_2 , NO_x , Cl, VOC, atd.) [58].

TK se mohou vyskytovat ve formě par, aerosolů (velmi malých tuhých částic rozptýlených v ovzduší) a větších částic prachových buď samostatně, nebo v podobě adsorbovaných sloučenin. Většina TK není v tělech živočichů a lidí odbourávána a má tendenci se akumulovat. Pro člověka jsou důležité toxické účinky TK a jejich sloučenin (karcinogenní, mutagenní, teratogenní účinky, poškozování krvevotvorby, nervového systému a konkrétních

⁸ Toxicita – je vlastnost chemických sloučenin spočívající ve vyvolání otravy osob nebo zvířat, které látku požíly, vdechly nebo absorbovaly přes kůži. Aby bylo možno toxicitu měřit a srovnávat, byla zavedena speciální stupnice označovaná zkratkou LD (nejčastěji LD_{50}) [71].

⁹ Případně jsou podle Goldschmidta děleny prvky na siderofilní, chalkofilní, litofilní, atmosférické a biofilní.

lidských orgánů – ledvin, jater, aj.) [3], [58]. V oblasti biologických účinků a sorpce škodlivin z plic po inhalaci jsou zvláště nebezpečné drobné aerosolové částice o velikostech pod 0,1 μm , které se dostávají při vdechnutí hluboko do plicních sklípků [59].

4.1.3 Zdroje emisí TK

TK se dostávají do atmosféry jak ze zdrojů přírodních (lesní požáry, vypařování z půdy, vody, vulkanická činnost), tak z antropogenních. Mezi antropogenní zdroje patří zejména:

- spalování fosilních paliv,
- výroba železa, oceli a barevných kovů,
- výroba křišťálového, olovnatého skla,
- výroba cementu a vápna,
- spalování odpadů,
- slévárny litiny, barevných kovů a pozinkování plechů,
- elektrolyza soli se rtuťovou elektrodou,
- výroba koksu,
- skládky odpadů, skryvky dolů,
- aglomerace,
- doprava – olovnatý benzín¹⁰,
- krematoria [59], [67].

4.1.4 Analytické metody používané ke stanovení TK v emisních vzorcích

Stanovení TK se provádí často metodami AAS, ICP, XRF, neutronovou aktivační analýzou a jinými. Při velmi malé hmotnosti vzorku pevných částic je vhodnou metodou neutronová aktivační analýza a metoda PIXE [15], [59].

K absorpci plynů, par a zbytků tuhých částic obsahujících TK, slouží absorpční roztoky, většinou na bázi HCl, HNO₃, nebo jejich směsi. K absorpci rtuti jsou používány kyselé roztoky KMnO₄. Zásaditý absorpční roztok, řazený za kyselým absorpčním roztokem obsahuje většinou vodný roztok Na₂CO₃. Po absorpci se roztoky analyzují většinou metodami AAS a ICP. Měření emisí TK by mělo vždy doprovázet měření emisí SO_x, NO_x a HCl [59].

4.2 Výběr sledovaných prvků

Výběrová kritéria pro volbu prvků:

Dle [49] jsou to látky:

- 1) Látky, které vykazují významně vyšší koncentrace v odpadu než průměrně v zemské kůře. Odpadem se zde rozumí tuhý komunální odpad.
- 2) Látky, které se dostanou do ŽP z odpadového hospodářství a mají významný podíl (> 10 %). Výběr látek velmi závisí na zkoumaném odpadu. Pokud bychom brali v úvahu např. uhelné elektrárny, mohli bychom zařadit do tohoto výčtu Se a As.
- 3) Látky, které jsou uvedeny v příslušném legislativním nařízení.

¹⁰ Prodej automobilového benzínu olovnatého přímým spotřebitelům byl ukončen dne 1. ledna 2001 [69].

Tab. č. 5 Výběr relevantních prvků pro OH [49]

Prvek	koeficient obohacení odpadu /φ v zemské kůře [-]	podíl OH na celkovém vlivu [%]	LRV-K, §18 [%]	nařízení vlády č. 354/2002
C	1.400	10	* (CO, Corg., PCDD/F)	x ¹¹
<i>N</i>	1	2-3	* (NO _x)	x
Cl	15-130	3	* (HCl)	x
S	20	není určeno	* (SO ₂)	x
<i>F</i>	1	není určeno	* (HF)	x
<i>P</i>	1-2	6		x
Fe	1	není určeno		
Pb	30-60	9	*	*
Zn	15-30	20	*	
<i>Cu</i>	10-20	není určeno		*
Cd	50-100	44	*	*
Hg	15-150	43	*	*
<i>Cr</i>	3-30	není určeno	*	*
As	1-3	není určeno	*	*
Co	0,5	není určeno	*	*
Be	0,2	není určeno		
Mg	0,1	není určeno		*
Se	1,0	není určeno		
V	1,0	není určeno		*
<i>Ni</i>	1-10	není určeno	*	*

Pozn:

Podrobnější informace o nařízení vlády č. 354/2002 se nachází v kap. 3.5.

V tab. č. 5 je uveden výčet prvků dle [49]. Tabulka je doplněna o informaci, které prvky jsou sledovány z hlediska Nařízení vlády č. 354/2002. Tučně vypsané prvky je možno považovat za relevantní na základě výše uvedených kritérií [49]. Dle [49] jsou tedy relevantní látky C, Cl, S, Pb, Zn, Cd a Hg. Prvky, které splňují jedno kritérium, jsou psány kurzívou.

Z hlediska platné legislativy ČR jsou sledovanými těžkými kovy dle posledního sloupce tab. č. 5, tj. Pb, Cu, Cd, Hg, Cr, As, Co, Mg, V, Ni. Otázkou tedy je, které prvky (kovy) mají být předmětem našeho zájmu. Z pozice provozovatelů spaloven by mohlo být legislativní nařízení hlavním, resp. jediným parametrem pro posuzování výběru TK. Avšak pro hlubší poznání chování kovů během spalování a nalezení určitých podobností v tomto chování je přinejmenším vhodné monitorovat větší škálu prvků. Je třeba si samozřejmě uvědomit časovou a hlavně finanční náročnost analýzy TK.

Pro úvodní měření byly vybrány tyto prvky:

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

Výběr v podstatě koresponduje s dlouhodobým monitoringem brněnské spalovny – viz kap. 6.

¹¹ není TK

4.3 Charakteristika vybraných těžkých kovů

Antimon Sb

- kovový prvek, toxický, teplota tání 630 °C, teplota varu 1 640 °C, hustota 6,68 g.cm⁻³,
- v přírodě se vyskytuje především ve formě sulfidů, příp. oxidů,
- ve sloučeninách se vyskytuje v mocenstvích Sb⁻³, Sb⁺³, Sb⁺⁴ a Sb⁺⁵,
- za tepla se slučuje se sírou, fosforem, arzenem a dalšími prvky, při zahřívání s oxidačními činidly (např. dusičnany, chlorečnany) vybuchuje práškový antimon za vzniku solí kyseliny antimoničné,
- využití: při výrobě legovaných ocelí, v typografii, při výrobě akumulátorů, skla, keramických emailů, pigmentů a při výrobě ohnivzdorných textilií [5], [18], [50].

Arzen As

- toxický polokovový prvek,
- teplota tání 817 °C, teplota varu 614 °C (sublimace), hustota 5,73 g.cm⁻³
- ve svých sloučeninách se vyskytuje v mocenství: As⁻³, As⁺³ a As⁺⁵,
- přestože je arzen znám jako jedovatý prvek, kovový arzen je netoxický, v organismu je však metabolizován na toxické látky, nejčastěji na oxid arzenitý,
- As₂O₃, AsCl₃, AsF₃ jsou mnohem toxickejší než sloučeniny pětivazného arzenu, řadí se mezi významné látky mutagenní, teratogenní a karcinogenní,
- využití: převážně v elektronice, okrajově např. k výrobě broků či jako pigment [5], [50], [64].

Hliník Al

- je 3. nejrozšířenější prvek a nejrozšířenější kov v zemské kůře (8,13 %),
- teplota tání 660,32 °C, teplota varu 2 519,0 °C, hustota 2,70 g.cm⁻³,
- profesionální expozice je častá, nicméně údaje o toxickém působení hliníku při prof. expozici jsou jen ojedinělé,
- vyskytuje se ve formě sloučenin, nejznámější rudou je bauxit,
- ve sloučeninách se vyskytuje pouze v mocenství Al⁺³,
- využití: velmi dobrý vodič elektrického proudu, široce používaný v elektrotechnice a ve formě slitin v leteckém průmyslu, stavebnictví, v potravinářství, aj. [5], [70].

Chrom Cr

- lesklý, velmi tvrdý a zároveň křehký kov,
- teplota tání 1 907,0 °C, teplota varu 2 671,0 °C, hustota 7,15 g.cm⁻³,
- ve sloučeninách se vyskytuje především v mocenství Cr⁺³ a Cr⁺⁶, sloučeniny Cr⁺² jsou silnými redukčními činidly a za normálních podmínek jsou oxidovány vzdušným kyslíkem na trojmocné. Některé jeho sloučeniny mají oxidační číslo Cr⁺⁴,
- oxiduje při zahřívání v kyslíkovém plameni nebo s oxidačními činidly, jako jsou dusičnany nebo chlorečnany, přímo se také slučuje s halogeny, se sírou, dusíkem, uhlíkem, křemíkem, borem a některými kovy, avšak teprve za žáru,
- trojmocný chrom je biogenní prvek a hraje významnou roli v metabolismu inzulínu, ve formě šestimocné je účinným oxidačním činidlem odpovědným za rozhodující část toxických účinků tohoto prvku,
- využití: v metalurgii při výrobě legovaných ocelí a dalších slitin, tenká vrstva chromu chrání povrch kovových předmětů před korozi a zvyšuje jejich tvrdost [5], [70].

Kadmium Cd

- měkký, lehce tavitelný, toxický kovový prvek, karcinogenní,
- teplota tání 321,1 °C a varu 767,0 °C, hustota 8,65 g.cm⁻³,
- ve sloučeninách se vyskytuje převážně v mocenství Cd⁺²,
- v silných minerálních kyselinách je kadmium dobře rozpustné za vývoje plynného vodíku, na vzduchu je kovové kadmium stálé, ale v atmosféře kyslíku je možné jej zapálit za vzniku oxidu kademnatého CdO,
- využití: výroba pájek, Ni-Cd akumulátory, kadmiová žluť, využívá se také jako stabilizátor při výrobě plastů (PVC), slouží jako součást různých slitin a k povrchové ochraně jiných kovů před korozi, výroba pigmentů [18], [50], [70].

Kobalt Co

- feromagnetický, tvrdý kov,
- teplota tání 1 495 °C a varu 3 100 °C, hustota 8,90 g.cm⁻³,
- ve sloučeninách se vyskytuje především v mocenství Co⁺² a Co⁺³, vzácně se můžeme setkat i s Co⁺¹, Co⁺⁴ a od nedávna také s některými nestabilními sloučeninami v oxidačním stavu Co⁺⁵,
- stopové množství kobaltu je důležité pro řadu živých organismů včetně člověka, otrava kobaltem může nastat pouze v případě vystavení organismu velkému množství kobaltu,
- využití: v ocelářském průmyslu slouží kobalt jako složka speciálních nástrojových ocelí, galvanické pokovování, barvení skla a keramiky [70].

Mangan Mn

- šedý, paramagnetický, tvrdý kov,
- teplota tání 1 246 °C a varu 2 061 °C, hustota 7,21 g.cm⁻³,
- ve sloučeninách se vyskytuje především v řadě mocenství od Mn⁺¹ po Mn⁺⁷
- využití: ve slitinách, v elektrochemickém průmyslu, řada sloučenin je používána při výrobě průmyslových hnojiv, významným zdrojem znečištění je spalování fosilních paliv,
- kromě průmyslových otrav byly zaznamenány i početné případy postižení u osob vyskytujících se v okolí závodů zpracovávajících manganové rudy [5], [70].

Měď Cu

- ušlechtilý kovový prvek načervenalé barvy, používaný člověkem již od starověku, má velmi dobrou tepelnou a elektrickou vodivost, dobře se mechanicky zpracovává a je odolný proti atmosférické korozi,
- teplota tání 1 084,6 °C a varu 2 562 °C, hustota 8,96 g.cm⁻³,
- ve sloučeninách se vyskytuje nejčastěji v mocenství Cu⁺¹, Cu⁺²,
- za vyšší teploty se měď slučuje nejvíce se sírou,
- využití: čistý kov – střešní krytina, trubky pro rozvody plynů, el. energie, důležitý při výrobě elektronických součástek, chladičů, kotlů, kuchyňského nádobí, je základní součástí řady velmi důležitých slitin (bronz Cu+Sn, mosaz Cu+Zn), ložiska, hudební nástroje, dekorativní předměty, dentální slitiny, mince,
- patří mezi kovy, které jsou pro člověka na jedné straně esenciální, na druhé straně potenciálně toxické [5], [70].

Nikl Ni

- feromagnetický, kujný a tažný kov, toxický,
- teplota tání 1 455 °C a varu 2 913 °C, hustota 8,91 g.cm⁻³,
- v přírodě se vyskytuje převážně ve formě sulfidů a křemičitanů, Ni tvoří sloučeniny v oxidačních stavech od Ni⁻¹ do Ni⁺⁴,
- vzhledem k jeho toxicitě je jeho praktické využití postupně omezováno, 40 % produkce se používá k legování ocelí, část pro výrobu slitin, k elektrolytickému pokovování, k výrobě baterií a v elektrotechnice,
- patří mezi několik málo prvků, jejichž vliv na zdravotní stav lidského organismu je jednoznačně negativní [5], [70].

Olovo Pb

- modrobílý, měkký, těžký toxický kov, známý již z dávných dob,
- má velmi nízký bod tání, je dobře kujný a odolný vůči korozi,
- bod tání 327,5 °C a varu 1 749 °C, hustota 11,34 g.cm⁻³,
- v poslední době snaha o omezení užívání,
- olovo vytváří sloučeniny s mocností Pb⁺² a Pb⁺⁴,
- využití: zbrojní a automobilový průmysl, slévárství, akumulátory, přísady do skla a dekorativních předmětů, ve slitinách jako pájky, sloučeniny – výroba křišťálu, suřík, malířské pigmenty, aditiva do benzínu [50], [70].

Rtuť Hg

- těžký, toxický, kovový prvek stříbřitě bílé barvy, kapalný při běžných teplotách jako jediný kov,
- nejnižší bod tání a varu ze všech kovů (-38,9 °C, 358,5 °C), hustota 13,59 g.cm⁻³,
- vyskytuje se ve sloučeninách v mocnosti Hg⁺¹ a Hg⁺², rozpustná v kyselině dusičné, reaguje s elementární sírou a halogeny, dobrá schopnost rozpouštět kovy a tvořit slitiny (amalgámy), významnou skupinu tvoří organokovové sloučeniny, jednou z nejtoxičtějších sloučenin rtuti je metylrtuť,
- výskyt v přírodě vzácně, minerálem pro výrobu je sulfid rtuťnatý,
- do ŽP se dostává rtuť během své výroby a zpracování, při spalování fosilních paliv, různými odpady i průmyslovými a zemědělskými postupy, z krematorií,
- v emisích je obsažena ve všech fázích,
- využití: fyzikální přístroje, dentální amalgámy, výbojky a zářivky, polarografie, regulační technika, výroba el. kontaktů, lékářství, baterie, rtuťové spínače [5], [6], [10], [18], [23], [24].

Thalium Tl

- mimořádně toxický, měkký, lesklý kov,
- teplota tání 304 °C a varu 1 473 °C, hustota 11,85 g.cm⁻³,
- v zemské kůře poměrně vzácný prvek, v přírodě se vyskytuje pouze ve formě sloučenin, v mocnosti Tl⁺¹ a Tl⁺³,
- využití: většina produkce se spotřebovává v elektronice, důležitým prvkem při výrobě některých polovodičů, např. tranzistorů, fotočlánků, dále pak na výrobu výbojek, spec. skel, aj. [70].

Vanad V

- tvrdý, kujný kov s vysokými teplotami tání a varu,
- teplota tání 1 915 °C a varu 3 350 °C, hustota 6,11 g.cm⁻³,
- nejčastěji se však vanad vyskytuje v rudách ve formě sloučeniny s kyslíkem,
- je základním stavebním kamenem některých enzymů, nadbytek vanadu působí naopak výrazně negativně, toxicita sloučenin vanadu se uplatňuje především při každodenní expozici postižených osob nadměrným dávkám tohoto prvku při jeho výrobě a metalurgickém zpracování nebo z kontaminovaných důlních vod,
- využití: zejména pro výrobu speciálních slitin a průmyslových katalyzátorů, při výrobě el. článků a baterií, aj. [5], [70].

Zinek Zn

- lesklý, měkký kov,
- teplota tání 419,5 °C a varu 907,0 °C, hustota 7,14 g.cm⁻³,
- nejčastěji se vyrábí ze sulfidických rud, využívá se jako antikoroziční materiál, galvanické články, kovové ozdoby, ze slitin nejčastěji mosaz,
- ve sloučeninách se vyskytuje pouze v mocenství Zn⁺²,
- využití: při výrobě barviv, v keramickém a sklářském průmyslu, impregnační prostředek [70].

Železo Fe

- nejznámější kovový prvek světle šedé až bílé barvy, poměrně měkký,
- teplota tání 538 °C, varu 2 861 °C, hustota 7,86 g.cm⁻³,
- elementární železo je chemicky velmi nestálé,
- ve sloučeninách se vyskytuje především v mocenství Fe⁺² a Fe⁺³ jako síran železnatý, hydroxid železitý nebo jako organická sloučenina hemoglobin,
- využití: především pro výrobu oceli (ať už legované či nelegované) a litiny,
- oceli či litiny se pak používají pro nespočetnou škálu rozličných strojních součástí, pro stavební účely, nástroje; hlavní legury jsou nikl, chrom, vanad, mangan, wolfram, kobalt (lze tudíž očekávat mimo Fe i jejich výskyt v produktech spalování) [70].

5. DOSAVADNÍ VÝVOJ

5.1 Úvod

Problematikou transferu TK se zabývá celá řada studií. Práce se týkají chování TK při spalování odpadů, uhlí, olejů aj. Metodikou určení TK v SKO se podrobně zabýval Rechberger v [49]. Měření na spalovně ve Vídni s následným vyhodnocením je popsáno v [42], [54]. Chování TK během spalování tuhých a kapalných paliv převážně v menších spalovacích jednotkách je publikováno v [67]. Tyto a mnohé další vědecké práce poskytují bezesporu cenné informace, avšak pro metodiku určování TK a budoucí optimalizaci měření ve spalovně v Brně se vyžaduje specifický přístup vzhledem k variabilitě komunálního odpadu.

Účelem této kapitoly bylo podrobnější poznání způsobů určování TK v SKO a zjištění metod alespoň částečně aplikovatelných na námi zvolené spalovací zařízení.

Níže je popsána metoda a způsob vyhodnocení měření ve spalovně Spittelau, v další části kapitoly jsou pak uvedeny další možnosti monitorování TK v SKO a také způsoby vyhodnocení experimentálních dat.

Přístupy k monitorování sledovaných parametrů

Pro monitorování sledovaných parametrů existuje několik přístupů [25]. Patří mezi ně:

- přímá měření,
- využívání náhradních parametrů,
- hmotnostní či látkové bilance,
- výpočty,
- využívání emisních faktorů.

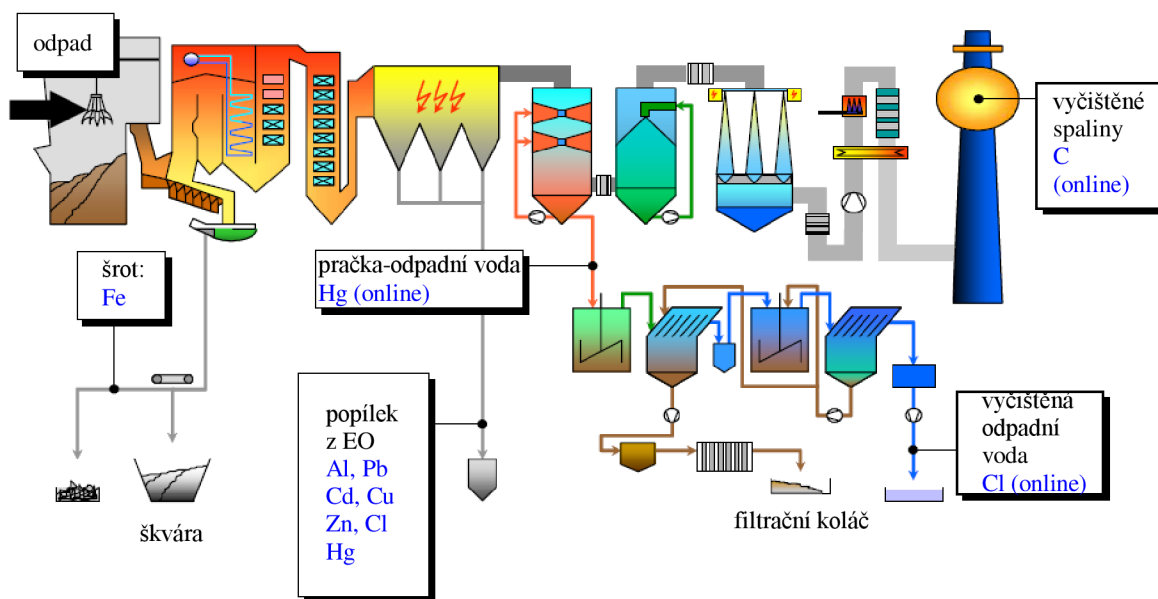
Některé z uvedených možností nemusí být pro určitý stanovený parametr dostupné [25].

5.2 Metodika určení TK z měření a vyhodnocení získaných dat

5.2.1 Měření TK ve spalovně Spittelau

Technologický proces

Základem technologického zařízení jsou spalovenské kotle, ve kterých probíhá řízené spalování příchozích odpadů z bunkru. Za těmito kotli následuje komplex zařízení sloužících k čištění spalin. Názorné schéma procesu spalování je zobrazeno na obr. č. 8, podrobnější popis technologického procesu je uveden až v kap. 6 pro vybrané spalovací zařízení.



Obr. č. 8 Znáornění procesu spalování, čištění spalin a měřících míst (MVA Spittelau)

Produkty spalování

Při plně oxidačním spalování jsou hlavními složkami spalin: vodní pára, oxid uhličitý a kyslík. Podle složení spalovaného materiálu a v závislosti na provozních podmínkách vzniká malé množství CO, HCl, HF, HBr, HI, NO_x, SO₂, TOL, PCDD, PCDF, PCB a sloučeniny těžkých kovů. V závislosti na spalovací teplotě se během hlavních stupňů spalování úplně nebo částečně odpaří těkavé těžké kovy a anorganické sloučeniny. Vzniká minerální zbytkový popílek a těžší tuhý popel – škvára. Obsah škváry je mnohem větší oproti množství popílku.

Provedení předběžného pokusu [54]

Následující řádky krátce popisují statistický model experimentu, ze kterého vycházela práce [54].

Pro určení různé střední velikosti daného souboru je možno odebrat jednotlivé vzorky, každý z nich měřit a matematicky určit aritmetický průměr. V praxi se ukazuje, že pro měření ve spalovnách není takový způsob postupu z důvodu fyzikální heterogenity různých frakcí tak jednoduše proveditelný. K uskutečnění jednoho, popř. více měření je nutné časově strukturované odebrání vzorku, různé kroky přípravy atd. Přitom všechny kroky přispívají k rozptylu středních hodnot, které je třeba určit.

V pokusu je odebrání vzorku strukturováno tak, aby mohl být zaznamenán časový průběh koncentrace látky. Jako první byl určen model k vyhodnocení, který umožňoval srovnání průměrných denních hodnot. Jak se ukazuje, je rozdíl dnů (faktor dne) zanedbatelný. To vede k zjednodušení modelu vyhodnocení. U tohoto modelu bylo zohledněno odebrání vzorků v hodinových intervalech, odebrání subvzorku během hodin a opakované měření jako faktor vlivu pro rozptyl hodnoty látkové koncentrace. Výsledkem vyhodnocení s pomocí tohoto modelu jsou hodnoty pro střední koncentraci látky s udáním intervalu spolehlivosti. Dále byly stanoveny počty vzorků pro hlavní pokus tak, aby byly výsledky určeny s dostatečnou přesností [54].

Statistický model experimentu [54]

Jako ovlivňující faktory byly zvoleny faktory: den, hodiny za den (dopoledne, odpoledne) a vzorky za hodinu. Rozptyl σ^2 obsahu látky se rozpadne na rozptyl σ_A^2 mezi dny, na rozptyl σ_B^2 mezi hodiny během dne, na rozptyl σ_C^2 mezi pokusy během hodin a na rozptyl σ_ε^2 během pokusů (složky rozptylu na základě dvojitého určení). Jako model k odhadu rozptylu se nabízí jednoduchý hierarchický model.

$$Y_{ijkl} = \mu + A_i + B_{j[i]} + C_{k[ij]} + \varepsilon_{l[ijk]} \quad \text{pro} \quad \begin{cases} i = 1, \dots, a \\ j = 1, \dots, b \\ k = 1, \dots, c \\ l = 1, \dots, n \end{cases} \quad (5-1)$$

Kombinace indexů popisuje l -té opakované měření k -tého pokusu j -té hodiny i -tého dne. μ je celkový průměr, A , B a C popisují náhodné odchylky od celkového průměru na základě různých ovlivňujících faktorů.

$$\text{Platí } E\{A_i\}=0, E\{B_{j[i]}\}=0 \text{ a } E\{C_{k[ij]}\}=0 \text{ pro všechna } i, j, k, \text{ a } l. \quad (5-2)$$

$$\varepsilon \text{ popisuje náhodné chyby pokusů, s } E\{\varepsilon_{l[ijk]}\}=0. \quad (5-3)$$

Různé ovlivňující faktory tak nedávají v průměru žádný příspěvek k celkové průměrné hodnotě μ . Všechny A_i , $B_{j[i]}$, $C_{k[ij]}$ a $\varepsilon_{l[ijk]}$ jsou předpokládány jako vzájemně nezávislé.

Platí:

$$EY_{ijkl} = \mu \quad \text{pro všechna } i, j, k, l \quad (5-4)$$

$$\text{Var}Y_{ijkl} = \text{Var}A_i + \text{Var}B_{j[i]} + \text{Var}C_{k[ij]} + \text{Var}\varepsilon_{l[ijk]} = \sigma_A^2 + \sigma_B^2 + \sigma_C^2 + \sigma_\varepsilon^2 \quad \text{pro všechna } i, j, k, l \quad (5-5)$$

a

$$\text{Cov}(Y_{ijkl}, Y_{i'j'k'l'}) = \begin{cases} \sigma_A^2 + \sigma_B^2 + \sigma_C^2 + \sigma_\varepsilon^2, \text{ je-li } i=i', j=j', k=k', l=l' \\ \sigma_A^2 + \sigma_B^2 + \sigma_C^2, \text{ je-li } i=i', j=j', k=k', l \neq l' \\ \sigma_A^2 + \sigma_B^2, \text{ je-li } i=i', j=j', k \neq k', l \neq l' \\ \sigma_A^2, \text{ je-li } i=i', j \neq j', k \neq k', l \neq l' \\ 0 \text{ jinak} \end{cases} \quad (5-6)$$

Korelace mezi dvěma pokusy je dána jen v tom případě, když leží uvnitř té samé úrovně faktoru.

Analýza rozptylu (ANOVA) se dá určit z posledního sloupce následující tabulky:

Tab. č. 6 Tabulka rozptylu pro hierarchický model s náhodnými efekty [54]

Příčina rozptylu	Stupeň volnosti	Součet kvadrátů	Střední kvadratický součet (MS)	Předpokládaná hodnota E (MS)
A_i	$a-1$	$SSA = \sum_i^a bcn (\bar{Y}_{i...} - \bar{Y}_{i...})^2$ ¹²	$MSA = SSA / (a-1)$	$bcn \sigma_A^2 + cn \sigma_B^2 + n \sigma_C^2 + \sigma_\varepsilon^2$
$B_{j[i]}$	$a(b-1)$	$SSB = \sum_i^a \sum_j^b cn (\bar{Y}_{ij..} - \bar{Y}_{i...})^2$	$MSB = SSB / a \cdot (b-1)$	$cn \sigma_B^2 + n \sigma_C^2 + \sigma_\varepsilon^2$
$C_{k[ij]}$	$ab(c-1)$	$SSC = \sum_i^a \sum_j^b \sum_k^c n (\bar{Y}_{ijk.} - \bar{Y}_{ij..})^2$	$MSC = SSC / ab \cdot (c-1)$	$\sigma_C^2 + \sigma_\varepsilon^2$
$\varepsilon_{l[ijk]}$	$abc(n-1)$	$SSE = \sum_i^a \sum_j^b \sum_k^c \sum_l^n (\bar{Y}_{ijkl} - \bar{Y}_{ijk.})^2$	$MSE = SSE / abc \cdot (n-1)$	σ_ε^2
celkově	$abcn-1$	$SSG = SSA + SSB + SSC + SSE$		

Pro odhad složek rozptylu platí:

$$s_\varepsilon^2 = MSE \tag{5-7}$$

$$s_C^2 = (MSC - MSE) / n \tag{5-8}$$

$$s_B^2 = (MSB - MSC) / cn \tag{5-9}$$

$$s_A^2 = (MSA - MSB) / bcn \tag{5-10}$$

Očekávaný odhad pro rozptyl střední hodnoty všech náhodných vzorků je pak:

$$Var(\bar{Y}) = \frac{s_A^2}{a} + \frac{s_B^2}{ab} + \frac{s_C^2}{abc} + \frac{s_\varepsilon^2}{abcn} = \frac{MSA}{abcn} = S_{\bar{Y}}^2 \tag{5-11}$$

Jsou-li rozdílné vlivy s normálním rozdělením, tak platí:

$$\frac{(a-1)MSA}{E(MSA)} \sim \chi_{a-1}^2 \tag{5-12}$$

následně pak:

$$\frac{(\bar{Y} - \mu)}{S_{\bar{Y}}} \sim t_{a-1} \tag{5-13}$$

platí tedy:

$$P\left(t_{a-1;\alpha/2} \leq \frac{(\bar{Y} - \mu)}{S_{\bar{Y}}} \leq t_{a-1;1-\alpha/2}\right) = 1 - \alpha \tag{5-14}$$

z čehož obdržíme následující $1-\alpha$ interval spolehlivosti pro střední hodnotu μ :

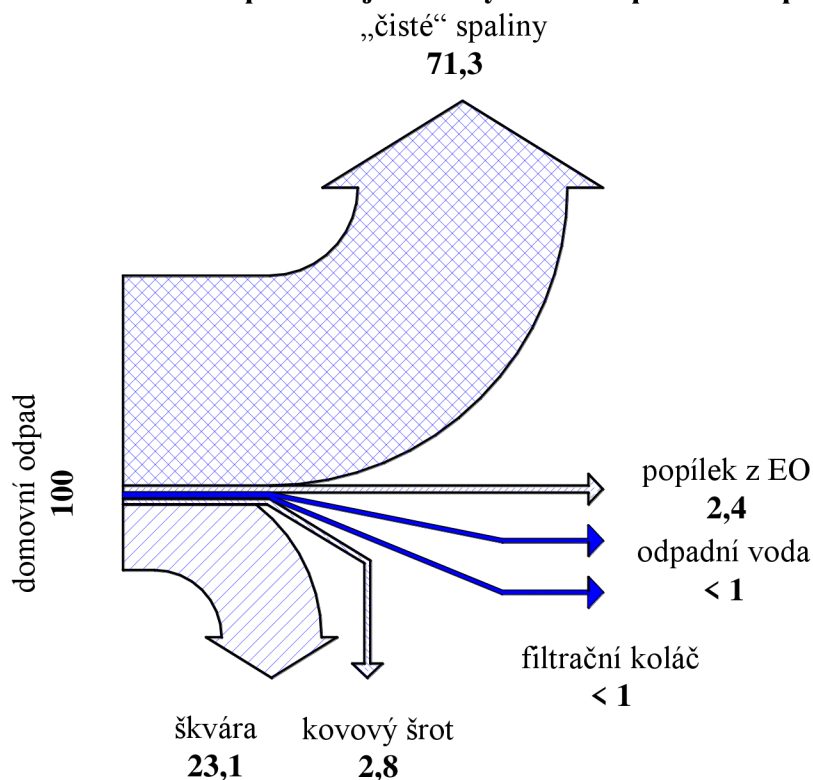
$$\bar{Y} - t_{a-1;1-\alpha/2} S_{\bar{Y}}; \bar{Y} + t_{a-1;1-\alpha/2} S_{\bar{Y}} \tag{5-15}$$

¹² $\bar{Y}_{i...}$ tvar střední hodnoty pro všechny označené indexy

Na základě výše uvedené rozvahy, nákladů a laboratorní kapacity bylo odebráno ve 3 dnech po 2 hod. 6 vzorků strusky po cca 2kg, 4 vzorky popílku z EO po cca 2kg a 4 vzorky odpadní vody po cca 1l¹³. Z toho plyne:

36 vzorků strusky po cca 2 kg, 24 vzorků popílku po 2 kg, 24 vzorků odpadní vody po 1 l [54].

Rozdělení domovního odpadu do jednotlivých složek produktů spalování



Obr. č. 9 Rozdělení domovního odpadu do jednotlivých složek spalování [% hm.]

Graf na obr. č. 9 ukazuje, jaký je možno očekávat hmotnostní tok jednotlivých frakcí spalování při průměrném složení domovního odpadu a při dané technologii spalování [54]. Toto rozdělení je nutné k vyhodnocení zastoupení TK v SKO.

Jednotlivé složky, uvedené na obr. č. 9, vznikají následujícím způsobem:

- *vyčištěné spaliny* – spaliny, které prošly všemi stupni čištění a vstupují do ovzduší,
- *struska* – pevný zbytek po spálení bez separovaného železného odpadu, má sypkou konzistenci, tmavošedou barvu a je bez zápachu a bez nebezpečných vlastností,
- *kovový šrot* – odděluje se od chlazené škváry v magnetickém separátoru a dodává se do oceláren,
- *popílek z elektrostatického odlučovače* – lehký popel, který je zachycován na usazovacích elektrodách EO, váže se na něj největší podíl škodlivin – TK a organické persistentní polutanty typu PAU, PCB, PCDD/F. Popílek má sypkou konzistenci, šedou barvu a je bez zápachu [51],
- *odpadní voda* – vzniká při mokřím praní spalin, poté je čištěna pro odstranění těžkých kovů,

¹³ Provedení odběru vzorků odpovídá návrhu ÖNORM S 2111 „Odběr vzorků odpadů“ z 1. 9. 1992.

- *filtrační koláč* – vzniká z čištění odpadních vod, je skládkován.

Transfer vybraných těžkých kovů do produktů spalování

Tab. č 7 uvádí rozdělení zkoumaných kovů do produktů spalování při spalování domovního a systémového odpadu. Jedná se o výsledky studie ze spalovny Spittelau [54].

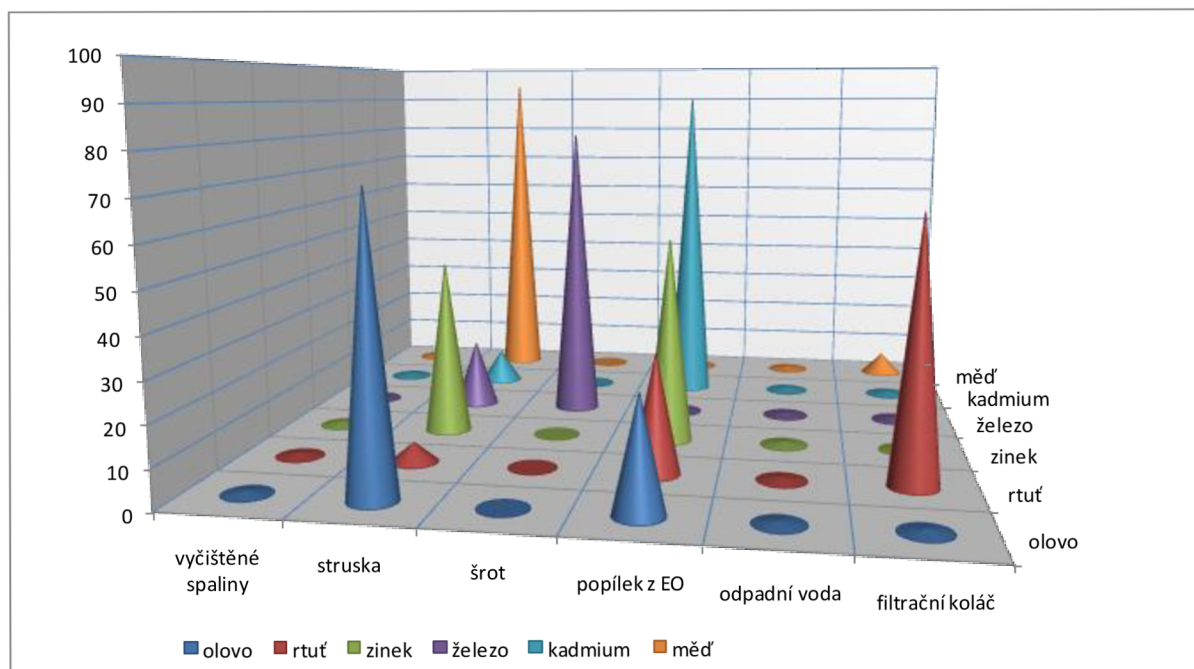
Tab. č. 7 Transfer vybraných těžkých kovů do produktů spalování [% hm.]

	kadmium		měď		olovo	
	DO ¹⁴	SO ¹⁵	DO	SO	DO	SO
vyčištěné spaliny	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
struska	9	8	94	94	72	75
šrot	0	0	0	0	0	0
popílek z EO	90	92	< 1	< 1	28	25
odpadní voda	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
filtrační koláč	< 1	< 1	6	6	< 1	< 1
	rtuť		zinek		železo	
	DO	SO	DO	SO	DO	SO
vyčištěné spaliny	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
struska	5	4	46	43	18	21
šrot	0	0	0	0	80	78
popílek z EO	30	51	54	57	< 1	< 1
odpadní voda	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
filtrační koláč	65	44	< 1	< 1	< 1	< 1

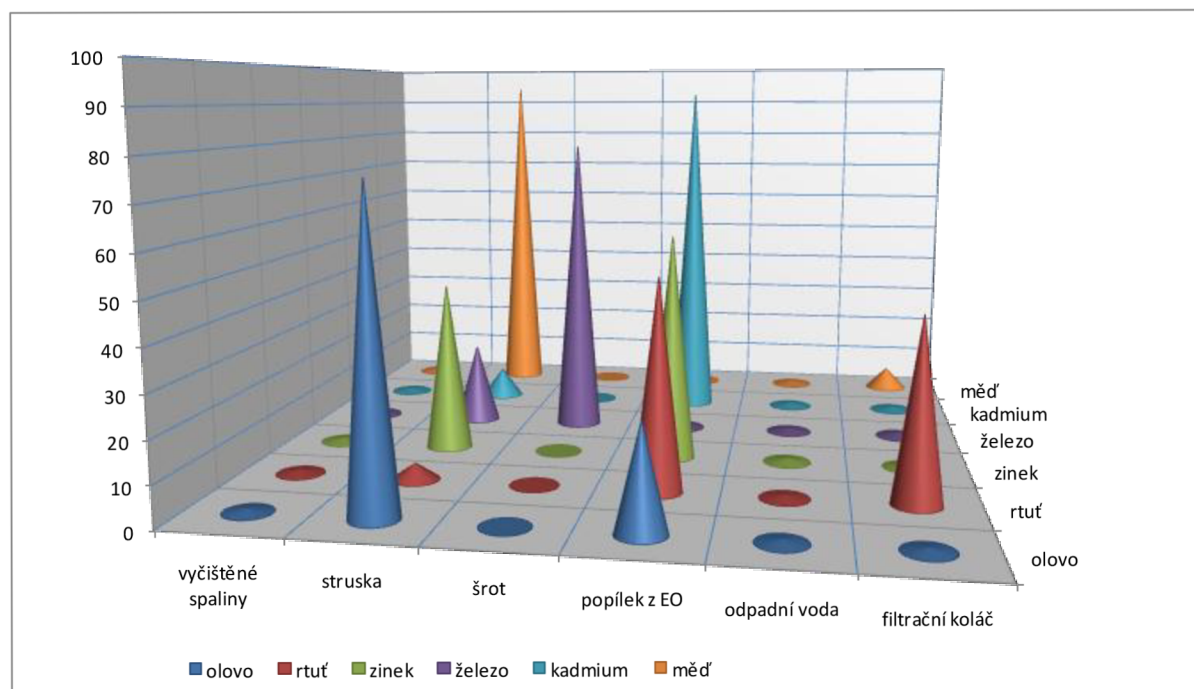
Grafické znázornění rozdělení vybraných těžkých kovů do produktů spalování je uvedeno na obr. č. 10 a obr. č. 11.

¹⁴ DO – domovní odpad

¹⁵ SO – systémový odpad



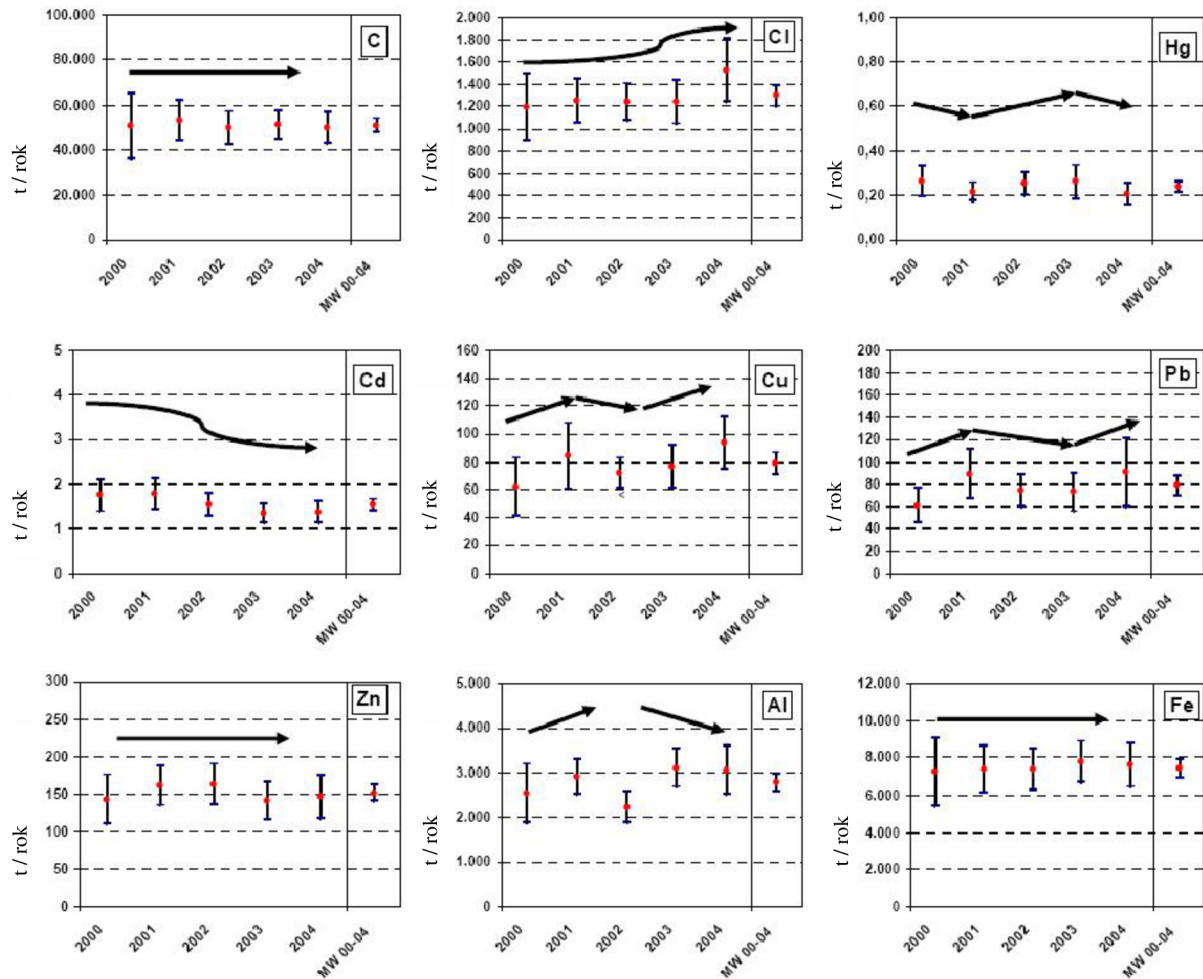
Obr. č. 10 Transfer vybraných těžkých kovů do produktů spalování u domovního odpadu



Obr. č. 11 Transfer vybraných těžkých kovů do produktů spalování u systémového odpadu

Z těchto grafů vyplývá, že každý kov se redistribuuje odlišným způsobem. Předchozí studie přesto dokazují, že jistá podobnost v transferu mezi prvky existuje. V [67] je uvedeno pět základních skupin toxických prvků. Např. rtuť, která zastupuje třetí skupinu, může být emitována v plynné formě. Podrobnější informace o podobnosti v chování TK jsou uvedeny v kap. 4.4.

Následující grafy ukazují průběh výskytu vybraných prvků, které byly monitorovány v letech 2000 až 2004 ve výše jmenované spalovně ve Vídni [42].



Obr. č. 12 Srovnání střední roční koncentrace prvků v odpadu ve Vídni

5.2.2 Možnosti vyhodnocení experimentálních dat

Redistribuci těžkých kovů lze popsat různými způsoby, kupříkladu použitím redistribučních faktorů, pomocí hmotnostních bilancí atd. [67]:

Redistribuční faktory:

Obohacující faktor:
$$EF = \frac{C_{TK,frakce}}{C_{SP,frakce}} \cdot \frac{C_{SP,palivo}}{C_{TK,palivo}} \quad [-] \quad (5-16)$$

kde: $C_{TK,frakce}$ koncentrace daného kovu v popelce, popílku nebo emisích [ppm],
 $C_{SP,frakce}$ koncentrace srovnávacího prvku v popelce, popílku nebo emisích spalování [ppm].

Relativní obohacující faktor:
$$RE = \frac{C_{TK,frakce}}{C_{TK,palivo}} \cdot A_{palivo} \quad [-] \quad (5-17)$$

kde: $C_{TK,frakce}$ koncentrace daného kovu v produktech spalování [ppm],
 $C_{TK,palivo}$ koncentrace daného kovu v palivu [ppm],

A_{palivo} obsah popela v palivu [-].

Hmotnostní bilance:

(Hmotnostní procento těžkých kovů zachycených v jednotlivých frakcích produktů spalování)

$$\% \text{ záchytu}_{i-\text{těho_kovu}} = \frac{C_{TK, \text{frakce}} \cdot q_{m, \text{frakce}}}{C_{TK, \text{popel}} \cdot q_{m, \text{popel}} + C_{TK, \text{popílek}} \cdot q_{m, \text{popílek}} + C_{TK, \text{emise}} \cdot q_{m, \text{emise}}} \quad (5-18)$$

$$q_{m, \text{frakce}} = k \cdot q_{m, \text{palivo}} \cdot \frac{A_{\text{palivo}}}{100} \quad (5-19)$$

kde: $C_{TK, \text{frakce}}$ koncentrace daného kovu v produktech spalování [%],
 $q_{m, \text{frakce}}$ hmotnostní tok popela, popílku nebo emisí [t.h⁻¹],
 k koeficient vyjadřující poměr popela ku popílku [-],
 A_{palivo} obsah popela v palivu [%],
 $q_{m, \text{palivo}}$ spotřeba paliva [t.h⁻¹].

5.2.3 Termodynamické výpočty

Termodynamické rovnovážné výpočty umožňují alespoň částečně identifikovat i kvantifikovat složení emisí [67]. Termodynamické modely mají řadu výhod a nevýhod. Hlavní nevýhodou je, že výsledek silně závisí na výběru vstupních a výstupních sloučenin zahrnutých do výpočtu [67].

Gibbsova volná energie G (termodynamický potenciál) je stavová veličina umožňující určit termodynamickou rovnováhu při izobaricko-izotermickém ději. Izobaricko-izotermický děj bude probíhat samovolně, pokud platí podmínka

$$\Delta G \leq 0 \quad (5-20)$$

Pro vratné děje platí:

$$\Delta G = 0 \quad (5-21)$$

Závislost mezi změnou Gibbsovy energie a rovnovážnou konstantou je dána vztahem:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p \quad (5-22)$$

kde ΔG^0 změna standardní Gibbsovy energie při reakci [J.mol⁻¹],
 R plynová konstanta ideálního plynu [J.mol⁻¹.K⁻¹],
 T absolutní teplota [K],
 K_p rovnovážná konstanta reakce [-].

Gibbsova energie se určí ze vztahu

$$G = H - T \cdot S, \text{ resp.:} \quad (5-23)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 = \sum_{\text{prod.}} v_{\text{prod.}} \cdot (\Delta H_{sl}^0 - T \cdot S^0) - \sum_{\text{reakt.}} v_{\text{reakt.}} \cdot (\Delta H_{sl}^0 - T \cdot S^0) \quad (5-24)$$

kde ΔH^0 změna entalpie při reakci [J.mol⁻¹],
 ΔS^0 změna entropie při reakci [J.K⁻¹.mol⁻¹],

S^0 absolutní entropie látky při tlaku 101 325 Pa a teplotě 298,15 K [J.K⁻¹.mol⁻¹],
 ΔH_{sl}^0 standardní slučovací entalpie [J.mol⁻¹].

Změna entalpie při reakci:

$$\Delta H^0(T) = \Delta H^0(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} C_{p,m}(\alpha, T) dT + \Delta H^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}(\beta, T) dT + \dots \quad (5-25)$$

kde $\Delta H^0(T_0)$ změna entalpie při teplotě T_0 [J.mol⁻¹],
 T_0 standardní teplota (298,15 K),
 $C_{p,m}(\alpha, T)$ tepelná kapacita při konst. tlaku pro modifikaci α , β , a další [J.K⁻¹.mol⁻¹],
 $\Delta H^0(T_1)$ entalpie fázové změny při teplotě T_1 , příp. T_2 [J.mol⁻¹],
 T_1, T_2 teploty fázových změn [K].

Závislost molární tepelné kapacity C_p na teplotě:

$$C_{p,m} = a + b.T + c.T^{-2} \quad (5-26)$$

kde $C_{p,m}$ molární tepelná kapacita látky za konst. tlaku [J.K⁻¹.mol⁻¹]
 a, b, c koeficienty empirického vztahu

Entropie:

$$S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} \frac{1}{T} C_{p,m}(\alpha, T) dT + \frac{\Delta H^0(T_1)}{T_1} + \dots \quad (5-27)$$

kde $S(T)$ absolutní entropie látky při teplotě T , příp. T_0 [J.K⁻¹.mol⁻¹]

Změna standardní Gibbsovy energie je také:

$$\Delta G^0 = \sum v_{prod.} \Delta G_{sl,i}^0 - \sum v_{reakt.} \Delta G_{sl,i}^0 \quad (5-28)$$

kde $\Delta G_{sl,i}^0$ standardní slučovací Gibbsova energie látky [J.mol⁻¹]

Rovnovážná konstanta reakce:

$$\ln K = \sum v_i \cdot \ln K_{sl,i} \quad (5-29)$$

kde K rovnovážná konstanta reakce [-]
 $K_{sl,i}$ rovnovážná slučovací konstanta reakce, při níž vznikají sloučeniny z prvků [-]

$$K_{sl,i} = e^{\frac{\Delta G_{sl,i}(T)}{R.T}} \quad (5-30)$$

Rovnovážné konstanty jsou tabelovány po 100 K. Je možno je také vypočítat pomocí G-funkcí, definovaných jako relativní Gibbsovy energie dělené teplotou. G-funkce sloučenin jsou tabelovány po 100 K a pro změnu Gibbsovy energie pak platí [67]:

$$G_{ef} = \frac{\Delta G^0}{T} = \sum_{prod.} v_{prod.} \left[\frac{G^0 - H^0(T_0)}{T} + \frac{\Delta H_{sl,i}^0(T_0)}{T} \right] - \sum_{reakt.} v_{reakt.} \left[\frac{G^0 - H^0(T_0)}{T} + \frac{\Delta H_{sl,i}^0(T_0)}{T} \right] \quad (5-31)$$

kde $H^0(T_0)$ entalpie při teplotě T_0 [$J \cdot mol^{-1}$]

$\Delta H_{sl,i}^0$ standardní slučovací entalpie [$J \cdot mol^{-1}$]

rovnovážná konstanta reakce se pak vypočítá:

$$-R \ln K = \sum v_i \cdot G_{ef_i} - \sum \frac{v_i \cdot H_i(T_0)}{T} \quad (5-32)$$

5.3 Podobnosti v chování TK během spalování

U TK lze pozorovat podobnosti v chování, jak ukazují studie zabývající se problematikou redistribuce TK během spalovacího procesu. Jedním z významných faktorů je bezesporu bod varu jednotlivých kovů. TK můžeme rozdělit do 3 hlavních skupin [1], [11], [14], [36], [56], [67], [73]:

Skupina 1:

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

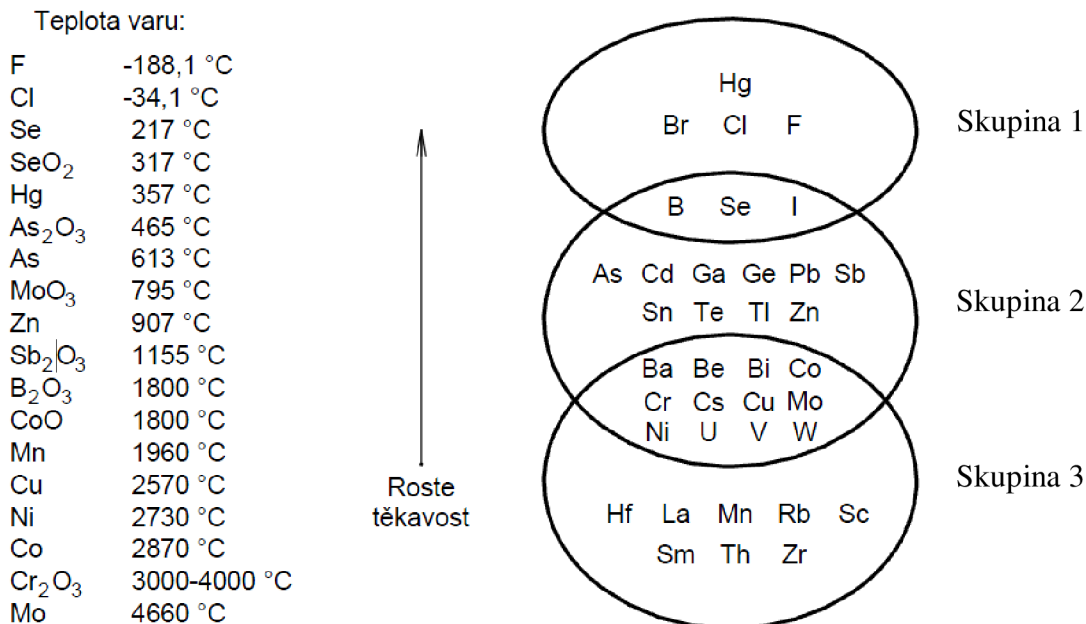
Skupina 2:

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

Skupina 3:

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

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



Obr. č. 13 Klasifikace prvků podle jejich chování během spalování [40]

Na obr. č. 13 je vidět klasifikace prvků tak, jak je uvedena v [40]. Skupina 1 obsahuje nejtěkavější prvky, které jsou ochuzeny ve všech pevných produktech (např. Hg). Prvky skupiny 2 (např. As, Cd, Pb, Sb, Tl, Zn) vykazují těkavé chování v SK, ale kondenzují při dalším průchodu spalinovým traktem (chalkofilní prvky). 3. skupina prvků (např. Mn, Th, Zr) má tendenci vázat se na hrubších částicích popela – bývají zachycovány na EO, tkaninových filtrech, atd. (litofilní prvky) [40].

5.4 Faktory ovlivňující redistribuci těžkých kovů

Důležitou část kap. 5 představují faktory, které mají vliv na rozdělení TK v průběhu spalování SKO. Kap. 5.3 a 5.4 spolu jistě velmi souvisí. Dle literatury mezi faktory patří zejména:

- ✓ druh ohniště [27],
- ✓ výkon kotle [27],
- ✓ průměrný obsah chloru v odpadu [1], [41], [67],
- ✓ průměrný obsah síry v odpadu [1], [67],
- ✓ vlhkost odpadu [1], [67],
- ✓ součinitel přebytku vzduchu [1], [58], [67],
- ✓ doba pobytu částic ve spalovací komoře [67],
- ✓ teplota v ohništi [27], [41], [58],
- ✓ rychlost proudění spalovacího vzduchu a spalin [58],
- ✓ způsob a teplota filtrace spalin [58], aj.

6. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

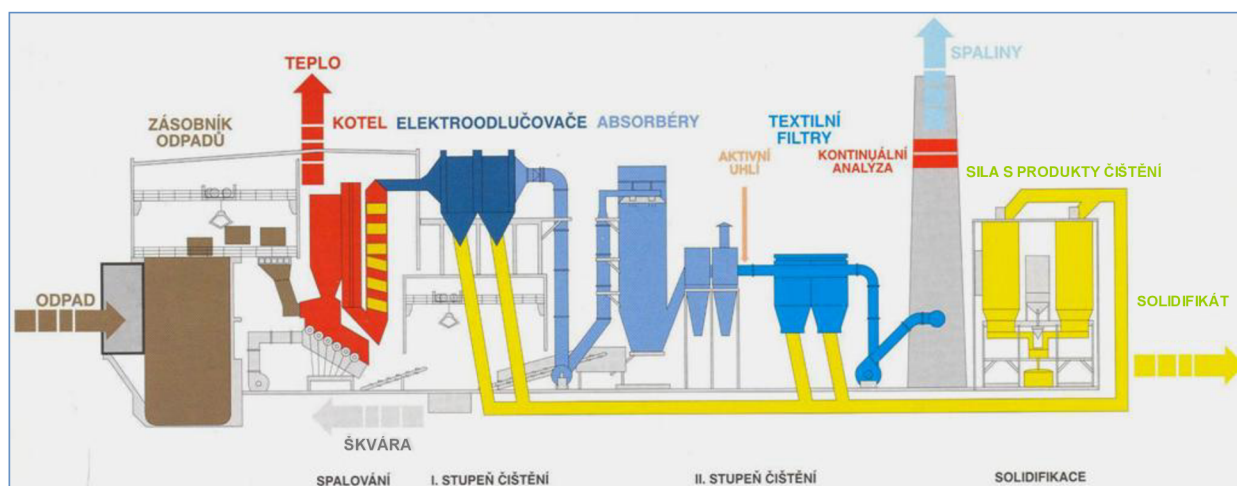
Pro experimentální část byla zvolena spalovna komunálních odpadů v Brně (SAKO, a.s.). Co se týče výběru sledovaných TK, původně byl záměr monitorovat pouze typické zastupitele jednotlivých skupin TK. Vzhledem k tomu, že spalovna monitoruje 16 kovů, bylo pro pozdější srovnávání na místě tento výběr rozšířit a pokud možno harmonizovat se spalovnou. Experimentální část sestává z měření v průběhu 4 dnů dle podrobnějšího popisu v kap. 6.2 s následným vyhodnocením dat. V úvodní části, tj. v kap. 6.1, je uveden popis zařízení, na kterém probíhalo samotné měření. Kap. 6.2 obsahuje informace o způsobu odběru, úpravy a zpracování vzorku a hlavně prezentuje data získaná z experimentálního měření. Další kapitola zveřejňuje data z dlouhodobého monitorování TK ve spalovně v Brně. Závěrečnou část tvoří srovnání dat poskytnutých spalovnou s daty, která byla získána při experimentálním měření v roce 2009 a tím vhodně doplňuje celou problematiku sledování těžkých kovů v SKO. Při vyhodnocování získaných dat bylo rovněž využito statistických metod.

6.1 Popis zařízení, procesu spalování a čištění spalin

Níže uvedený technologický proces se týká spalovny v Brně, obecné principy spalování odpadu, popř. čištění spalin jsou uvedeny v kap. 3.

Technologický proces

Schéma technologického procesu spalovny odpadu je na obr. 14 [51].



Obr. č. 14 Schéma technologického procesu spalování odpadů a čištění spalin¹⁶

Stručný popis spalovenského kotle

Kotelna je osazena třemi kotli s válcovými rošty (6 válců) se jmenovitým výkonem $15 \text{ t}_{\text{odpadu}} \cdot \text{hod}^{-1}$ a parním výkonem $40 \text{ t} \cdot \text{hod}^{-1}$ s parametry páry $1,47 \text{ MPa} / 230 \text{ }^\circ\text{C}$.

Kotel je horizontálního uspořádání, jednobubnový s přirozeným oběhem. Stěny ohniště jsou membránové, zčásti obezděné, otrněné a torkretované šamotem. Výška spalovacího prostoru zaručuje dobu pobytu spalin 2s v oblasti teplot nad $850 \text{ }^\circ\text{C}$ za posledním přívodem sekundárního vzduchu. Pro zvládnutí koroze výhřevných ploch jsou první spalinové tahy bez zavěšených výhřevných ploch. Výparník je tvořen těž membránovým kanálem druhého tahu. Vzduch je ohříván v parním ohříváku vzduchu v závislosti na výhřevnosti odpadu až na $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Pro najíždění a stabilizaci hoření jsou instalovány nad roštem hořáky na ZP.

¹⁶ Na základě zprísňených legislativních a technických požadavků na provoz zařízení pro energetické využívání odpadů se společnost SAKO Brno, a. s. rozhodla pro zásadní přestavbu a modernizaci spalovny v Brně [51]. Schéma tech. procesu představuje původní technologii, na které bylo provedeno experimentální měření.

Přehřívák páry je dvoudílný, konvekční, uspořádán ve třetím membránovém spalinovém tahu. Za plochami přehříváku páry je v osmi blocích uspořádán ohřívák vody.

K ofukování a ostřikování výhřevných ploch ohříváku vody, přehříváku páry a konvekčního výparníku slouží parní ofukovače a vodní ostřikovače.

Celý tlakový systém membránových stěn je zavěšen na nosné konstrukci kotle. Kotel je opatřen automatickou regulací spalování, podtlaku v ohništi, napájení a teploty přehřáté páry [28].

V říjnu 2004 byla do stávajícího zařízení nově instalována metoda selektivní nekatalytické redukce oxidů dusíku (SNCR), která spočívá v nástřiku redukčního roztoku do spalovací komory kotle v teplotním pásmu 850 °C-1050 °C. Tato technologie reaguje na množství a teplotu spalin i na vstupní koncentrace NO_x za kotlem tak, aby bylo zajištěno i za nejméně příznivých podmínek splnění emisního limitu pro znečišťující látku NO₂ – 200 mg.m⁻³ [51].

Technologie čištění spalin

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

I. stupeň čištění spalin

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

II. stupeň čištění spalin

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

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

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

Celý proces je řízen řídicím systémem automaticky tak, aby na výstupu byla konstantní teplota spalin a zbytkový obsah škodlivin byl minimálně 2x nižší, než jsou přípustné emisní limity. Reakční produkt z tkaninových filtrů je přefukován do sila End-produktu na sekci solidifikace. [51].

Solidifikace

Princip solidifikace spočívá ve smíchávání odpadního End-produktu z II. stupně čištění spalin a popílku z EO. Tyto látky obsahují množství solí a těžkých kovů, které by mohly být vyluhovány vlivem srážek. Jako pojivo se používá cement a voda. Takto vzniklá směs je shromažďována ve sběrné domíchávací nádrži a odtud je betonová směs přečerpávána do speciálních nákladních aut a odvážena na skládku.

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

Složky vstupující do technologického procesu:

1. směsný komunální odpad,

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

SKO zahrnuje odpady z domácností a podobné živnostenské, průmyslové odpady a odpady z úřadů, včetně složek z odděleného sběru (skupina odpadu č. 20) – viz tab. č. 8.

Tab. č. 8 Seznam druhů odpadů využívaných a odstraňovaných ve spalovně SAKO Brno, a.s. [51]

20 01 01	Papír a lepenka
20 01 10	Oděvy
20 01 11	Textilní materiály
20 01 37*	Dřevo obsahující nebezpečné látky
20 01 38	Dřevo neuvedené pod číslem 20 01 37
20 01 39	Plasty
20 02 01	Biologicky rozložitelný odpad
20 03 01	Směsný komunální odpad
20 03 02	Odpad z tržišť
20 03 03	Uliční smetky
20 03 07	Objemný odpad
20 03 99	Komunální odpady jinak blíže neurčené – pouze podobné živnostenské průmyslové odpady a odpady z úřadů

Složky vystupující z technologického procesu:

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

Škvára je pevný produkt ze spalovacího procesu odpadů, který tvoří 22-24 % původní hmotnosti spalovaných odpadů [47]. Škvára se ukládá na zabezpečené skládce odpadů určené pro tuto skupinu odpadů.

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

Odpadní produkt z II. stupně čištění spalin je někdy rovněž nazýván „End-produkt“ (odpadní produkt z kategorie nebezpečný). Jeho chemické složení závisí na složení spalin, tedy na skladbě SKO. Z makrosložek obsahuje cca 60 % CaCl_2 , cca 20 % $\text{Ca}(\text{SO}_3)_2$, cca 3 % $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$, CaF_2 , nezreagovaný vápenný hydrát $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a aktivní uhlí. Odděluje se na textilních filtrech jako výsledný reakční produkt neutralizační reakce kyselých složek spalin a alkalického sorbentu – vápenného mléka. Je to velmi jemný prach tmavošedé barvy (vlivem přítomnosti aktivního uhlí), bez zápachu, silně hygroskopický v důsledku nezreagovaného $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Je shromažďován v síle End-produktu a je buď dávkován do míchačky solidifikační linky, nebo odvážen přímo k následné úpravě stabilizací a využití při rekultivacích [51].

Další informace související se složkami technologického procesu jsou uvedeny v kap. 3 a 5.

6.2 Experimentální měření produktů spalování

6.2.1 Úvod

Cílem měření bylo stanovení koncentrací TK v SKO v odebraných vzorcích u kotle K1.

6.2.2 Příprava a podmínky měření

Příprava měření spočívala především v uvedení kotle do ustáleného provozu v dohodnuté termíny měření, ve vytvoření protokolu pro záznam dat a rovněž v seznámení personálu, který prováděl měření, s plánem měření a metodou odběru vzorků.

Podmínky měření jsou uvedeny v tab. č. 9.

Tab. č. 9 Průměrné hodnoty základních provozních parametrů kotle K1

Veličina	Jednotka	6.4.	7.4.	8.4.	9.4.
Parní výkon	[t/h]	28,6	28,8	29,1	28,3
Množství napájecí vody	[t/h]	31,4	31,8	30,3	30
Tlak výstupní páry	[MPa]	1,1	1,1	1,1	1,1
Teplota výstupní páry	[°C]	260	260	260	260
Tepelný výkon	[MW]	21	21,2	20,8	20,5

Další důležité údaje pro vyhodnocování získaných dat:

Spalovaný odpad: 9,108 t / hod
 Škvára obsahuje 23% vody
 Popílek suchý prášek
 End-produkt suchý prášek
 Spaliny suchý plyn při normálních podmínkách

Na jednu tunu spáleného odpadu vznikne [34]:

204,6 kg škváry
14,1 kg popílku
30,6 kg End-produktu
7835,25 kg spalin

Výše uvedené hodnoty jsou velmi důležité pro celkové bilance TK v SKO.

6.2.3 Časový harmonogram odběru vzorků

Časový plán měřicí skupiny byl rozvržen do čtyř dnů, od 6. až 9. 4. 2009. Označení termínů, které je používáno dále v textu, bylo následující:

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

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

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

Odběry vzorků¹⁷ byly pro další statistické zpracování později rozděleny do požadovaných „typů“ vzorku vlastním smíšením hodinových vzorků. Vzniknul tak 2 hodinový, půldenní a denní vzorek¹⁸.

6.2.4 Odběr vzorků a měřící místa

Reprezentativní vzorky byly odebírány při ustáleném provozu při spalování cca 9,1 t.h⁻¹ odpadu. Měření bylo prováděno na kotli K1. Pracovníci pověřeni odběrem vzorků vždy vyplnili údaje předtištěné na štítku na příslušném sáčku.

Odběr vzorku škváry

Dílčí vzorek byl odebrán z odběrového místa pod vynašečem škváry kotle, před separací železné frakce. Z kotle odchází cca 2 500 kg škváry/hod. Pracovník pověřený k odběru vzorku odebral pomocí odběrové lopatky nasazené na dlouhou tyč stanovené množství vzorku přímo z vynašeče škváry kotle. Koncový produkt vznikající po spálení odpadu byl odebírán ve čtvrt hodinovém intervalu po dobu měření hmotnostních koncentrací těžkých kovů v emisích. Odebírané množství vzorku bylo cca 3 kg.

Odběr vzorku popílku

Pracovník pověřený k odběru vzorku otevřel kontrolní otvor přímo pod EO a odebral stanovené množství vzorku a opět uzavřel přefukovač. Odebírané množství vzorku bylo cca 1 kg/1 odběr.

Odběr vzorků End-produktu

Dílčí vzorek byl odebrán ve vymezeném čase ze šnekového dopravníku End-produktu pod textilním filtrem, kudy prochází cca 200-300 kg produktu/hod. Pracovník pověřený k odběru vzorku zastavil před odběrem vzorku chod šnekového dopravníku End-produktu, odstranil kryt, odebral stanovené množství vzorku a opět dopravník uvedl v činnost. Odebírané množství vzorku bylo cca 1 kg/1 odběr.

Odběr spalin

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

Odběr spalin je prováděn izokineticky soupravou pro měření gravimetrickou metodou, do níž je zařazen za vzorkovací titanovou kombinovanou sondu vytápěný externí titanový odlučovač TZL s regulací teploty. Pro záchyt těžkých kovů v plynné fázi je zařazena sada 3 ks absorbérů umístěná v chladicím boxu [22]

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

6.2.5 Úpravy vzorku po odběru

Jednorázové vzorky (škvára, popílek, End-produkt) se sesypaly ze sáčku o hmotnosti uvedené v kap. 6.2.4 do kónické hromady na ochranné podložce tak, aby bylo možné vytvořit reprezentativní vzorek pro zvolená časová období (2 hodinový vzorek, půldenní, denní). Promíchání celého vzorku se provedlo přeházením a vytvořením nové hromady v sousedství původní. Tento postup se opakoval třikrát, přičemž překládání hromady se provedlo tak, že se vzorek sypal vždy na vrcholek nově vznikající hromady, aby padal po stěnách dolů a bylo zajištěno stejnoměrné promíchání částic. Vrcholek třetí hromady se zploštil, tak aby se získal pravidelný tvar a výška nebyla vyšší než výška vzorkovací lopatky. Plocha se rozdělila podélně na čtvrtiny, dvě protilehlé čtvrtiny se odstranily a zbylé dvě čtvrtiny se opět

¹⁷ Odběry vzorků tuhých zbytků byly prováděny pověřenými pracovníky spalovny SAKO, a.s., poté byly zpracovány a předány k rozborům laboratoři. Emisní měření prováděla zkušební laboratoř (INPEK, s.r.o.).

¹⁸ U statistického zpracování dat je toto rozdělení označeno jako „způsob odběru“ – viz kap. 6.2.6.

promíchaly. Promíchávání a kvartace se prováděly tolikrát, než vznikla odpovídající velikost požadovaného subvzorku pro chemické analýzy jednotlivých produktů spalování.

6.2.6 Stanovení těžkých kovů ze vzorku

Stanovení těžkých kovů v tuhých částicích [22]¹⁹

Tuhé částice zachycené při gravimetrickém stanovení tuhých emisí dle ČSN EN 13284-1 na filtru z křemenných vláken, jsou po gravimetrickém vyhodnocení podrobeny mikrovlnnému rozkladu ve směsi kyselin koncentrovaných HNO₃ a HCl. Po provedeném rozkladu jsou v roztoku stanoveny obsahy jednotlivých TK metodou ICP/MS. Rtuť se stanovuje bez předchozího rozkladu vzorku na jednoúčelovém analyzátoru rtuti AMA 254.

Stanovení těžkých kovů v plynném podílu spalin [22]

Absorpce odebíraného vzorku spalin do série absorpčních roztoků (roztok s hm. zlomkem kyseliny dusičné (HNO₃) 3,3 % a hm. zlomkem peroxidu vodíku (H₂O₂) 1,5 %). Analytické stanovení metodou ICP/MS.

Stanovení hmotnostní koncentrace rtuti v plynném podílu spalin:

Absorpce vzorku spalin do absorpčních roztoků 1,5% KMnO₄ v 10% H₂SO₄ a následné stanovení na jednoúčelovém analyzátoru rtuti AMA 254. Průtok vzorku spalin cca 1-2 l/min.

6.2.7 Výsledky měření a jejich vyhodnocení

Naměřená (vstupní) data vychází ze zkušebních protokolů laboratoří provádějících požadované rozborů. U každého prvku jsou níže uvedeny tyto informace:

- první tabulka uvádí zjištěné koncentrace prvku a jejich aritmetický průměr. Hodnoty jsou uvedeny v mg/kg sušiny, koncentrace TK ve spalinách vznikla přepočtem naměřených hodnot v mg/m³ spalin na mg/kg spalin. Průměrná hustota spalin se pohybovala kolem hodnoty $\rho=1,25 \text{ kg/m}^3$ při n.p. (přepočet byl proveden pro hustotu v danou dobu (den) měření). Ve všech tabulkách v kap. 6.2.7 je uveden 2 hodinový vzorek. Podrobnější údaje, tj. hodnoty pro všechny způsoby odběru jsou uvedeny v příloze č. 1 dokumentu. Čísla v prvním sloupci označují den odběru vzorku dle časového harmonogramu uvedeného v kap. 6.2.3.
- v tabulce „Analýza rozptylu a intervalový odhad střední hodnoty“ jsou uvedeny *P* hodnoty pro škváru, popílek a End-produkt a rovněž intervalový odhad. Podrobnější informace jsou uvedeny níže. Vzhledem k velkému rozsahu vypočtených dat analýzy rozptylu jsou kompletní výpočty uvedeny v příloze č. 2.
- následující sloupcový graf vychází z hodnot uvedených v první tabulce, tj. v tab. „Hmotnostní koncentrace prvku“,
- v tabulce „Průměrné koncentrace prvku v produktech spalování přepočtené na 1t SKO jsou uvedeny hodnoty, které vznikly vynásobením průměrných koncentrací a množství produkovaných zbytků spalování uvedených v kap. 6.2.2. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v mg.t⁻¹ spáleného odpadu a v hmotnostních procentech,
- tyto výsledné hodnoty jsou znázorněny v následném koláčovém grafu.

Statistické vyhodnocení

Každé měření a vyhodnocení koncentrací TK je časově a finančně velmi nákladné, proto je snahou uskutečnit jen tolik měření, kolik je bezprostředně nutných při zachování požadovaného intervalu spolehlivosti. Součástí vyhodnocení výsledků je tedy analýza

¹⁹ Zveřejněné metody vychází z protokolů o autorizovaném měření emisí [22]. Analytické metody používané ke stanovení TK jsou uvedeny také v kap 4.1.4.

rozptylu jednoduchého třídění (ANOVA 1). Pomocí tabulkového procesoru Microsoft Excel byla testována hypotéza, že střední koncentrace prvku je stejná bez ohledu na způsob odběru jednotlivých vzorků (tj. 2 hodinový, půldenní a denní vzorek), a to pro každý prvek.

Testuje se nulová hypotéza $H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 \dots = \mu_k$ μ ... střední obsah prvku v závislosti na způsobu odběru (třídícím znaku)

Hlavní předpoklady pro použití metody ANOVA:

- ✓ nezávislé výběry (skupiny),
- ✓ normální rozdělení dat,
- ✓ homogenní rozptyly uvnitř skupin.

Interpretace výsledků:

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

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

Intervalový odhad střední hodnoty μ při neznámém rozptylu σ^2 :

$$\left\langle \bar{x} - t_{1-\alpha} \frac{s}{\sqrt{n-1}}; \bar{x} + t_{1-\alpha} \frac{s}{\sqrt{n-1}} \right\rangle \quad (6-1)$$

Pozn.:

Při měření TK ve spalinách byly laboratoří stanoveny nejistoty měření 35%. Nejistota měření je uvedena jako odhad kombinované nejistoty, skládající se z nejistoty odběru a nejistoty analýzy. Nejistota měření byla počítána aktuálně na základě užitého výpočetního programu. Nejistota měření nepostihuje proměnlivost měřeného procesu a odchylky od požadavků na měřicí profil a nevztahuje se k hodnotám pod mezi stanovitelnosti. Rozšířená nejistota měření RNM je součinem kombinované nejistoty a koeficientu rozšíření $k=2$, což pro normální rozdělení odpovídá pravděpodobnosti pokrytí asi 95% [22].

6.2.7.1 Antimon

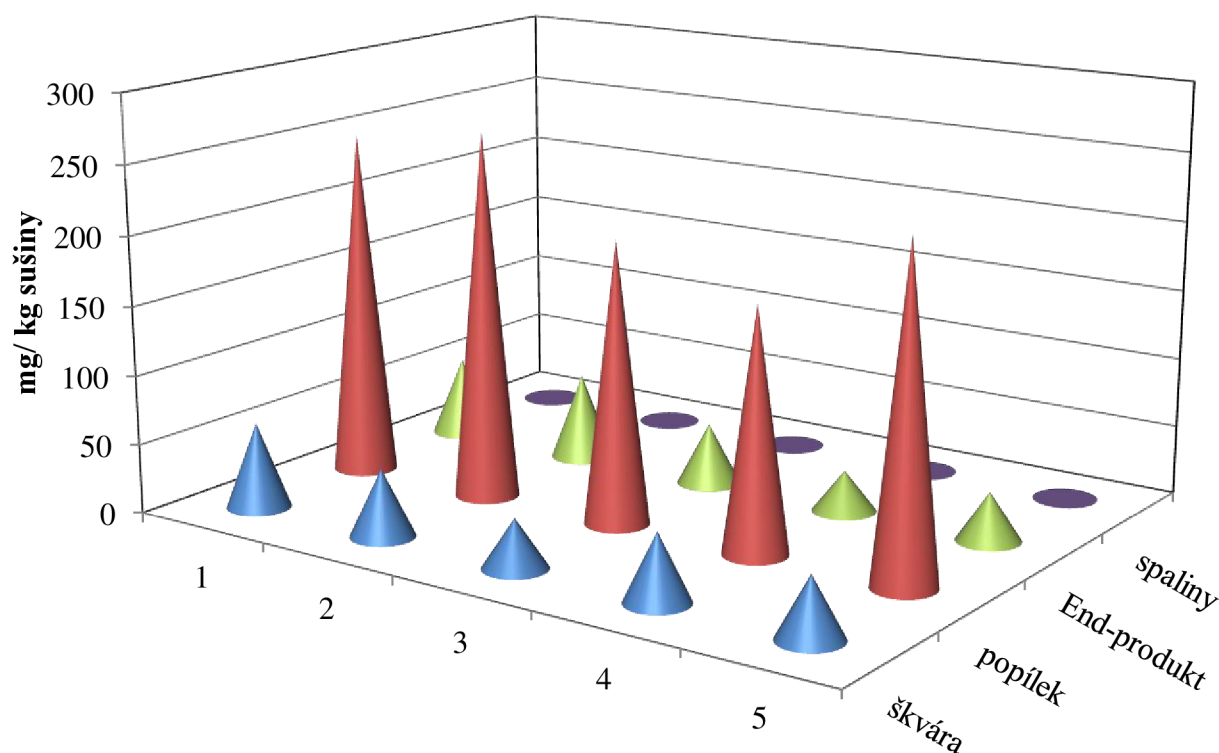
Tab. č. 10 Hmotnostní koncentrace Sb [mg.kg⁻¹ suš.]

	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
1	61,90	251,00	57,20	$0,8 \cdot 10^{-4}$
2	48,90	266,00	62,70	$0,8 \cdot 10^{-4}$
3	35,40	203,00	44,40	$0,8 \cdot 10^{-4}$
4	48,80	175,00	29,80	$2,4 \cdot 10^{-4}$
5	43,60	236,00	35,50	$1,6 \cdot 10^{-4}$
průměrná koncentrace	47,72	226,20	45,92	$1,3 \cdot 10^{-4}$

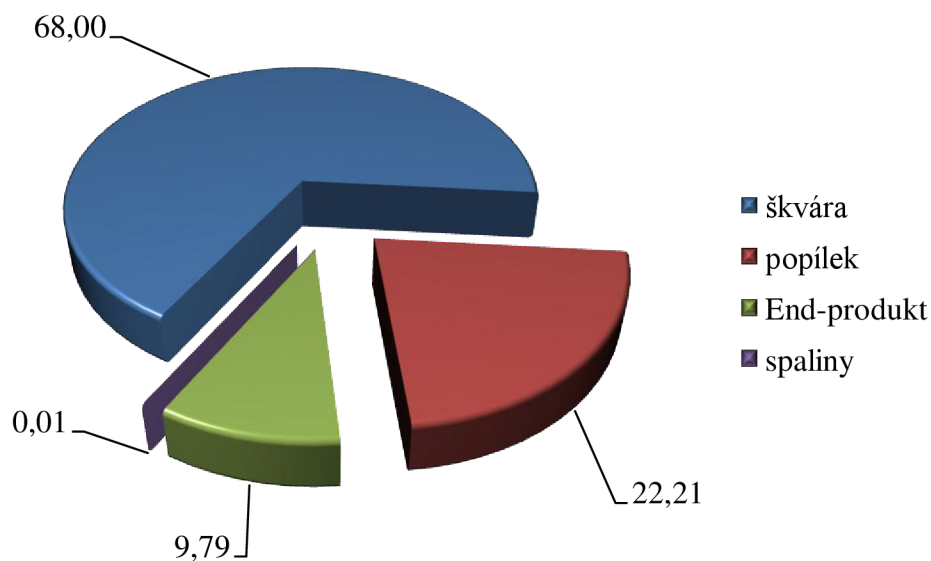
Tab. č. 11 Analýza rozptylu a intervalový odhad střední hodnoty Sb

	P hodnota	μ	intervalový odhad	
	[-]	[mg.m ⁻³]		%
škvára	0,90870	47,72	±11,98	±25,1
popílek	0,97622	226,2	±45,85	±20,3
End-produkt	0,45973	45,92	±17,33	±37,7

$P > 0,05$, takže hypotézu H_0 nezamítáme. Způsob odběru nemá statisticky významný vliv.


Obr. č. 15 Koncentrace Sb v jednotlivých produktech spalování v průběhu všech měření [mg/kg suš.]
Tab. č. 12 Průměrné koncentrace Sb v produktech spalování přepočtené na 1t SKO [mg.t⁻¹]

	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
mg/kg sušiny	47,72	226,60	45,92	$1,3 \cdot 10^{-4}$
% hm.	14,92	70,72	14,36	$0,4 \cdot 10^{-4}$
mg/t odpadu	9 763,51	3 189,42	1 405,15	1,00
% hm.	68,00	22,21	9,79	0,01



Obr. č. 16 Redistribuce Sb vztážená k produkovanému množství jednotlivých zbytků spalování [% hm.]

6.2.7.2 Arzen

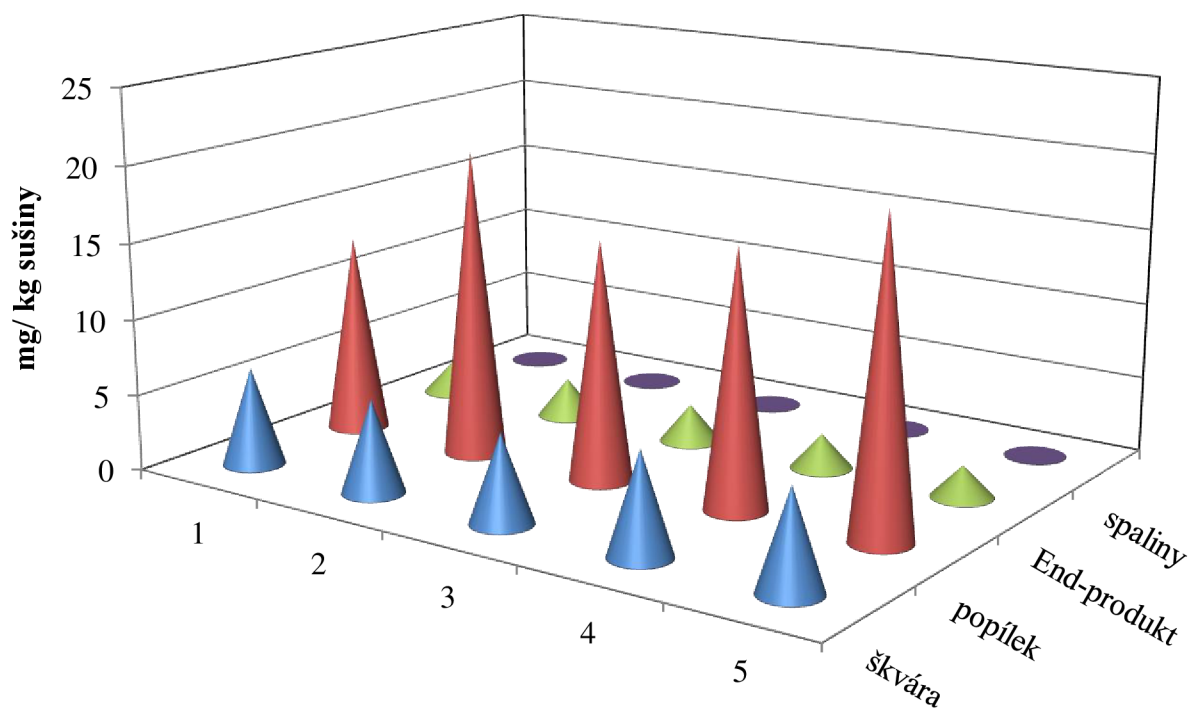
Tab. č. 13 Hmotnostní koncentrace As [mg.kg⁻¹ suš.]

	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
1	6,50	13,10	2,20	9,6.10 ⁻⁴
2	6,10	20,20	2,60	4,8.10 ⁻⁴
3	5,80	15,80	2,50	4,8.10 ⁻⁴
4	6,70	16,80	2,30	4,0.10 ⁻⁴
5	6,50	20,40	2,10	9,6.10 ⁻⁴
průměrná koncentrace	6,32	17,26	2,34	6,56.10⁻⁴

Tab. č. 14 Analýza rozptylu a intervalový odhad střední hodnoty As

	P hodnota	μ	intervalový odhad	
	[-]	[mg.m ⁻³]		%
škvára	0,19342	6,32	±0,45	±7,1
popílek	0,20603	17,26	±3,83	±22,2
End-produkt	0,41800	2,34	±0,26	±11,0

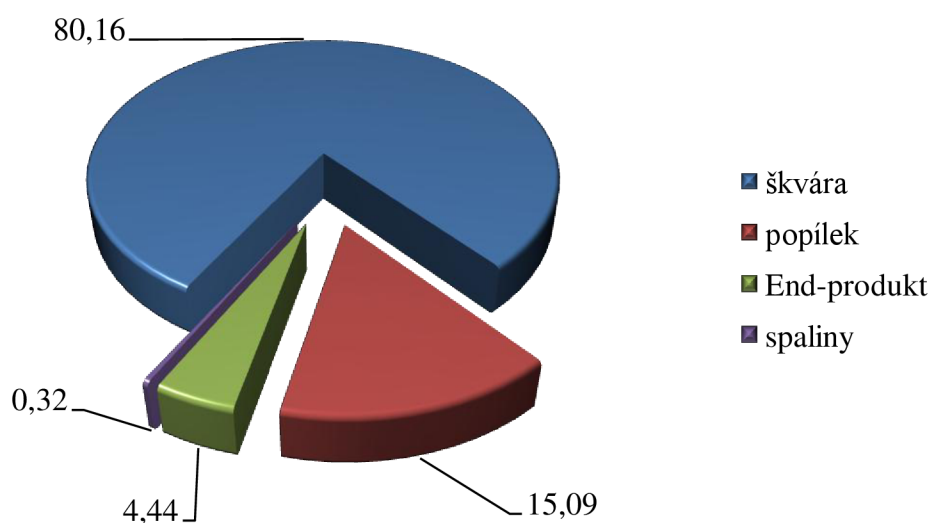
$P > 0,05$, takže hypotézu H_0 nezamítáme. Způsob odběru nemá statisticky významný vliv.



Obr. č. 17 Koncentrace As v jednotlivých produktech spalování v průběhu všech měření [mg/kg suš.]

Tab. č. 15 Průměrné koncentrace v produktech spalování přepočtené na 1t SKO [mg.t⁻¹]

	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
mg/kg sušiny	6,32	17,26	2,34	6,56.10 ⁻⁴
% hm.	24,38	66,59	9,03	25,3.10 ⁻⁴
mg/t odpadu	1 293,07	243,37	71,60	5,14
% hm.	80,16	15,09	4,44	0,32



Obr. č. 18 Redistribuce As vztážená k produkovanému množství jednotlivých zbytků spalování [% hm.]

6.2.7.3 Hliník

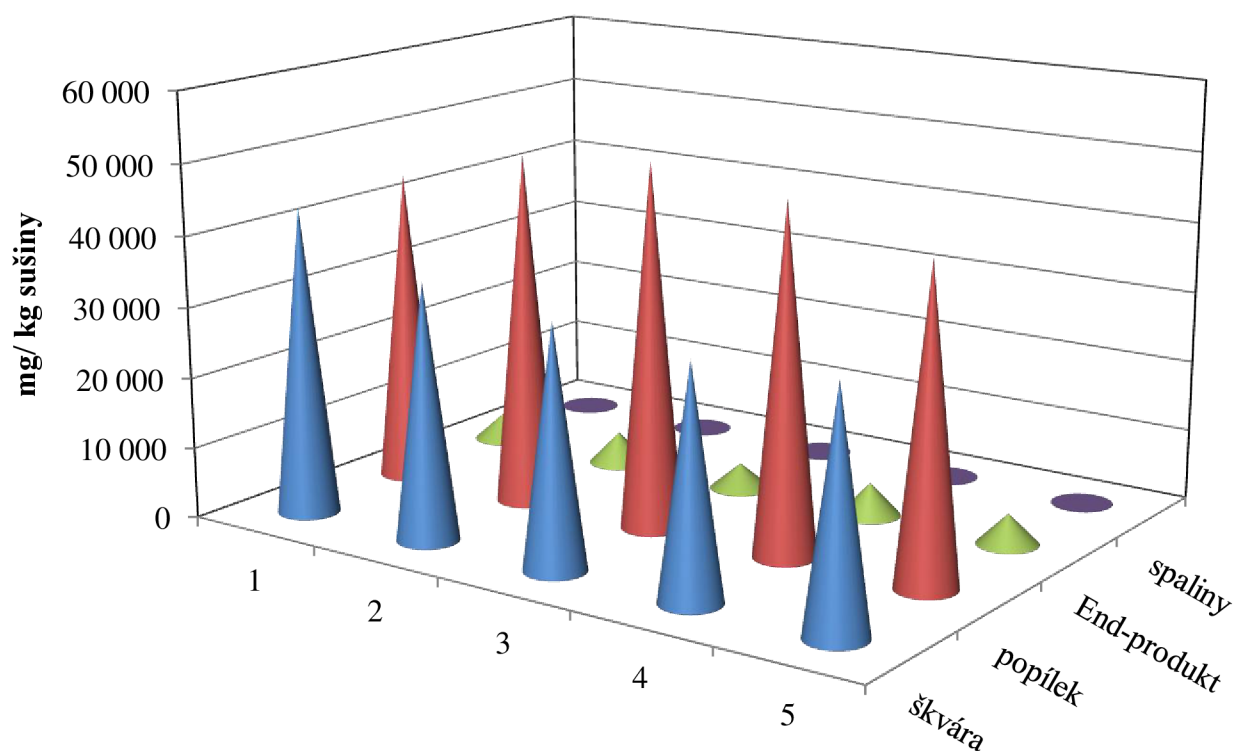
Tab. č. 16 Hmotnostní koncentrace Al [mg.kg⁻¹ suš.]

	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
1	43 530,00	44 270,00	3 930,00	373,0.10 ⁻⁴
2	36 050,00	49 820,00	4 590,00	466,0.10 ⁻⁴
3	33 970,00	51 460,00	3 680,00	340,0.10 ⁻⁴
4	32 190,00	48 860,00	4 730,00	738,0.10 ⁻⁴
5	33 100,00	43 900,00	4 360,00	505,0.10 ⁻⁴
průměrná koncentrace	35 768,00	47 662,00	4 258,00	484,0.10⁻⁴

Tab. č. 17 Analýza rozptylu a intervalový odhad střední hodnoty Al

	P hodnota	μ	intervalový odhad	
	[-]	[mg.m ⁻³]	%	
škvára	0,86911	35768	±5672,42	±20,1
popílek	0,33487	47662	±4218,70	±8,9
End-produkt	0,60046	4258	±550,09	±12,9

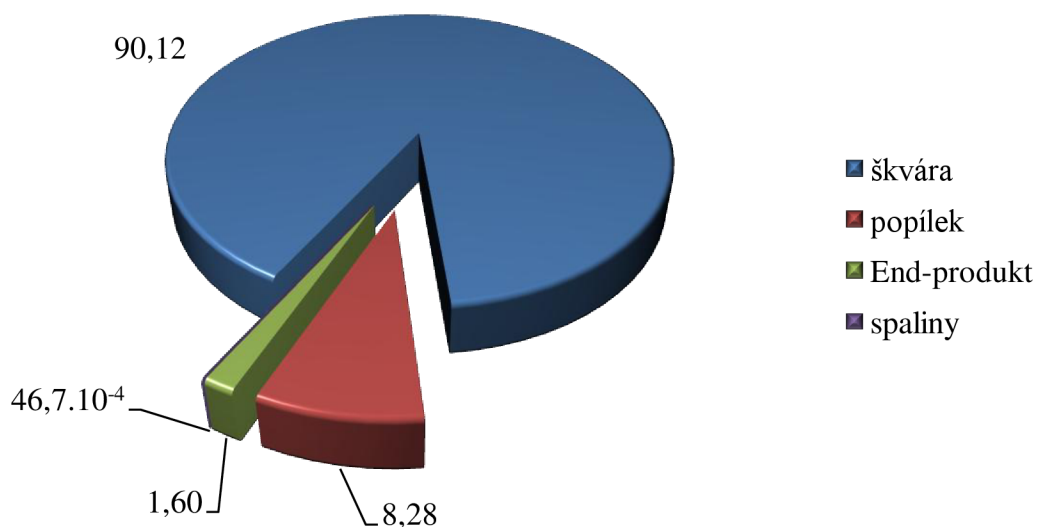
$P > 0,05$, takže hypotézu H_0 nezamítáme. Způsob odběru nemá statisticky významný vliv.



Obr. č. 19 Koncentrace Al v jednotlivých produktech spalování v průběhu všech měření [mg/kg suš.]

Tab. č. 18 Průměrné koncentrace v produktech spalování přepočtené na 1t SKO [mg.t⁻¹]

	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
mg/kg sušiny	35 768,00	47 662,00	4 258,00	484,0.10 ⁻⁴
% hm.	40,79	54,35	4,86	0,6.10 ⁻⁴
mg/t odpadu	7 318 132,80	672 034,20	130 294,80	379,35
% hm.	90,12	8,28	1,60	46,7.10⁻⁴



Obr. č. 20 Redistribuce Al vztážená k produkovanému množství jednotlivých zbytků spalování [% hm.]

6.2.7.4 Chrom

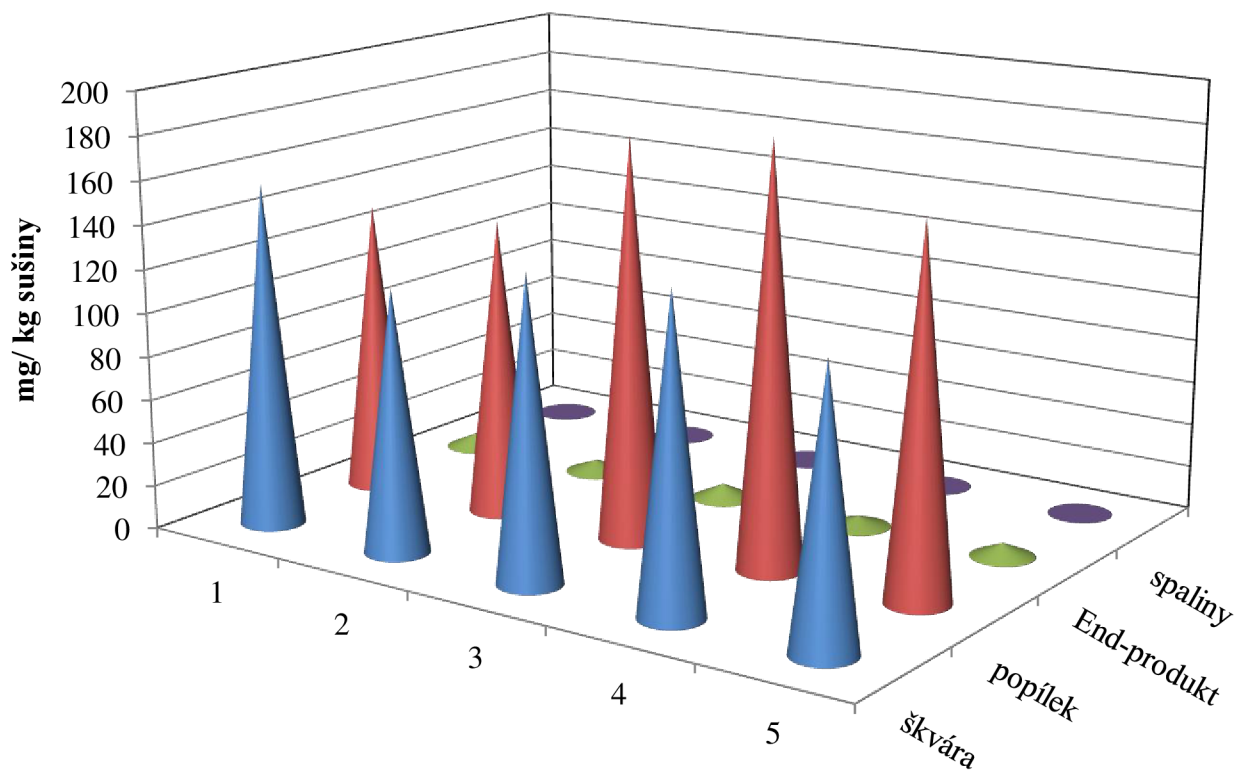
 Tab. č. 19 Hmotnostní koncentrace Cr [mg.kg⁻¹ suš.]

	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
1	157,00	134,00	6,60	4,8.10 ⁻⁴
2	120,00	136,00	5,50	28,0.10 ⁻⁴
3	137,00	183,00	6,80	9,6.10 ⁻⁴
4	141,00	191,00	4,90	11,2.10 ⁻⁴
5	123,00	166,00	6,30	4,8.10 ⁻⁴
průměrná koncentrace	135,60	162,00	6,02	11,8.10⁻⁴

Tab. č. 20 Analýza rozptylu a intervalový odhad střední hodnoty Cr

	P hodnota	μ	intervalový odhad	
	[-]	[mg.m ⁻³]	%	
škvára	0,59101	135,6	±18,53	±13,7
popílek	0,48476	162	±32,60	±20,1
End-produkt	0,46533	6,02	±0,99	±16,5

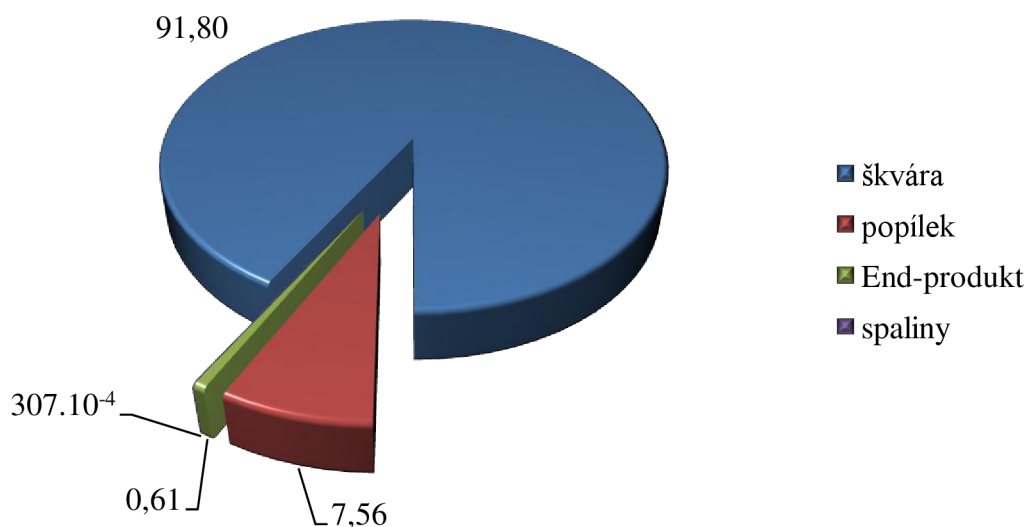
$P > 0,05$, takže hypotézu H_0 nezamítáme. Způsob odběru nemá statisticky významný vliv.



Obr. č. 21 Koncentrace Cr v jednotlivých produktech spalování v průběhu všech měření [mg/kg suš.]

Tab. č. 21 Průměrné koncentrace v produktech spalování přepočtené na 1t SKO [mg.t⁻¹]

	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
mg/kg sušiny	135,60	162,00	6,02	11,8.10 ⁻⁴
% hm.	44,66	53,36	1,98	3,9.10 ⁻⁴
mg/t odpadu	27743,76	2284,20	184,21	9,28
% hm.	91,80	7,56	0,61	307,0.10⁻⁴



Obr. č. 22 Redistribuce Cr vztažená k produkovanému množství jednotlivých zbytků spalování [% hm.]

6.2.7.5 Kadmium

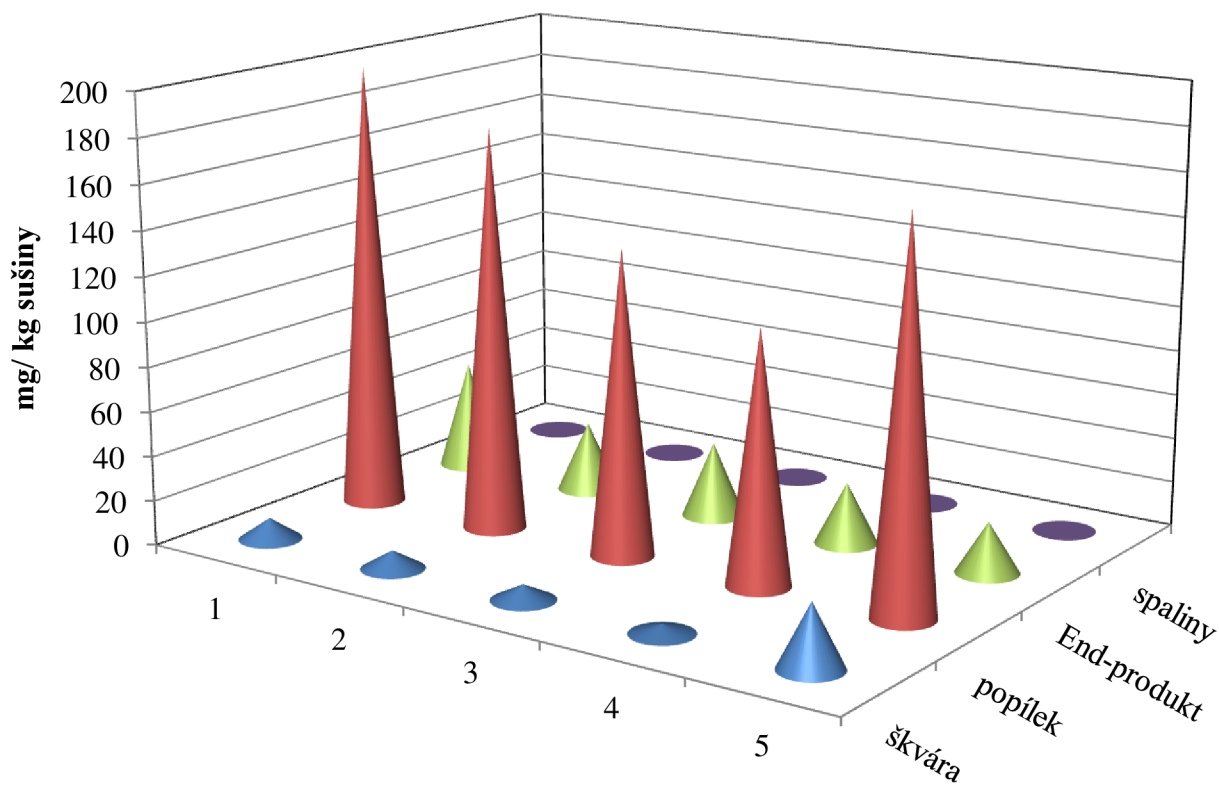
Tab. č. 22 Hmotnostní koncentrace Cd [mg.kg⁻¹ suš.]

	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
1	9,60	200,00	48,80	$0,8 \cdot 10^{-4}$
2	8,10	180,00	31,30	$0,8 \cdot 10^{-4}$
3	6,90	136,00	33,60	$0,8 \cdot 10^{-4}$
4	4,30	112,00	27,50	$0,8 \cdot 10^{-4}$
5	28,10	170,00	22,80	$0,8 \cdot 10^{-4}$
průměrná koncentrace	11,40	159,60	32,80	$0,8 \cdot 10^{-4}$

Tab. č. 23 Analýza rozptylu a intervalový odhad střední hodnoty Cd

	P hodnota	μ	intervalový odhad	
	[-]	[mg.m ⁻³]	%	
škvára	0,33625	11,38	$\pm 11,84$	$\pm 103,9$
popílek	0,21404	159,6	$\pm 43,81$	$\pm 27,4$
End-produkt	0,70655	32,8	$\pm 12,21$	$\pm 37,2$

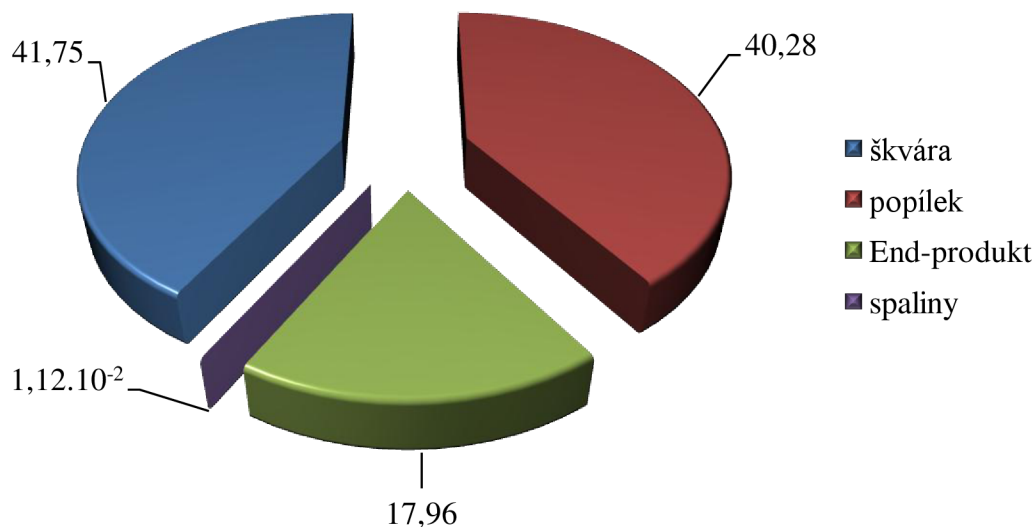
$P > 0,05$, takže hypotézu H_0 nezamítáme. Způsob odběru nemá statisticky významný vliv.



Obr. č. 23 Koncentrace Cd v jednotlivých produktech spalování v průběhu všech měření [mg/kg suš.]

Tab. č. 24 Průměrné koncentrace v produktech spalování přepočtené na 1t SKO [mg.t⁻¹]

	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
mg/kg sušiny	11,40	159,60	32,80	0,8.10 ⁻⁴
% hm.	5,58	78,32	16,09	0,4.10 ⁻⁴
mg/t odpadu	2 332,44	2 250,36	1 003,68	0,63
% hm.	41,75	40,28	17,98	112,0.10⁻⁴



Obr. č. 24 Redistribuce Cd vztažená k produkovanému množství jednotlivých zbytků spalování [% hm.]

6.2.7.6 Kobalt

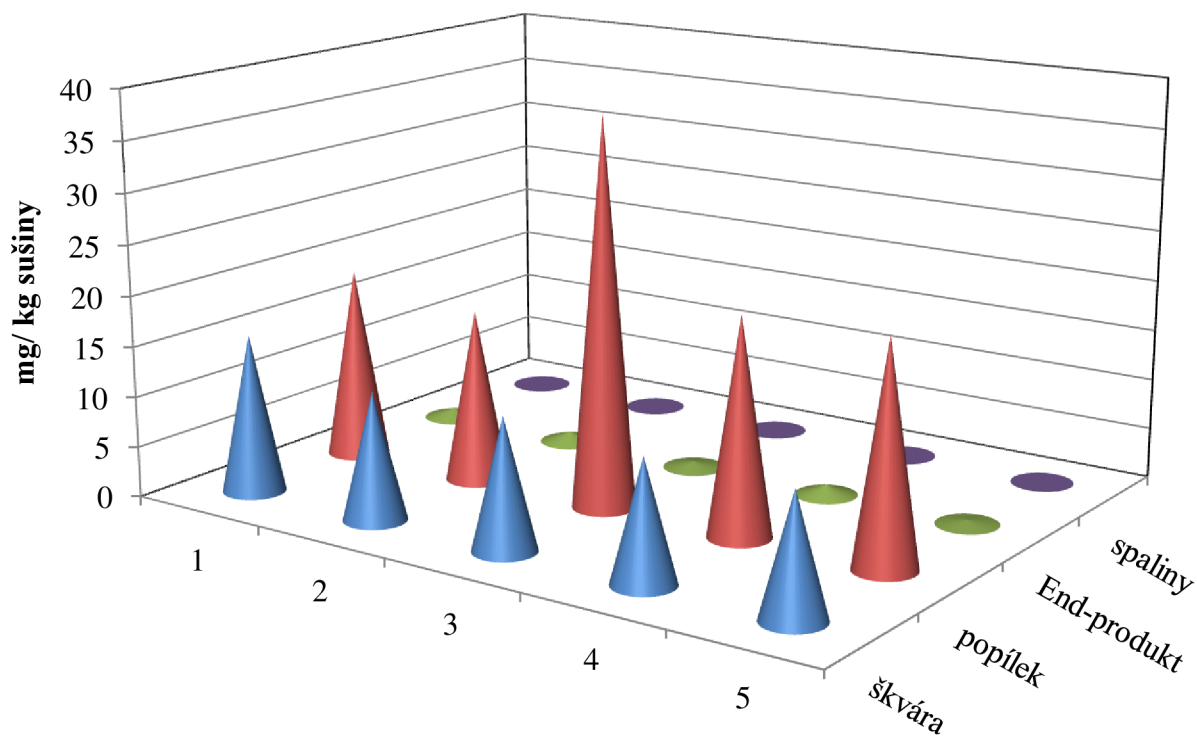
Tab. č. 25 Hmotnostní koncentrace Co [mg.kg⁻¹ suš.]

	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
1	15,70	19,00	0,93	$0,0 \cdot 10^{-4}$
2	12,60	17,10	1,00	$0,8 \cdot 10^{-4}$
3	12,90	38,20	0,58	$0,0 \cdot 10^{-4}$
4	11,90	21,40	1,00	$0,8 \cdot 10^{-4}$
5	11,90	21,80	0,44	$0,8 \cdot 10^{-4}$
průměrná koncentrace	13,00	23,50	0,79	$0,5 \cdot 10^{-4}$

Tab. č. 26 Analýza rozptylu a intervalový odhad střední hodnoty Co

	P hodnota	μ	intervalový odhad	
	[-]	[mg.m ⁻³]	%	
škvára	0,12235	13	$\pm 1,95$	± 15
popílek	0,42390	23,5	$\pm 10,47$	$\pm 44,6$
End-produkt	0,15082	0,79	$\pm 0,33$	$\pm 41,2$

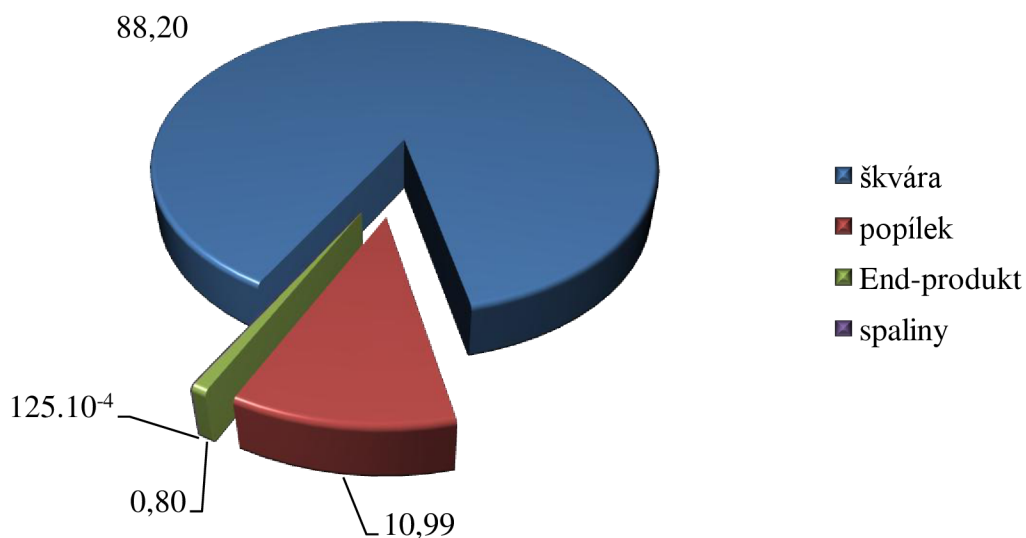
$P > 0,05$, takže hypotézu H_0 nezamítáme. Způsob odběru nemá statisticky významný vliv.



Obr. č. 25 Koncentrace Co v jednotlivých produktech spalování v průběhu všech měření [mg/kg suš.]

Tab. č. 27 Průměrné koncentrace v produktech spalování přepočtené na 1t SKO [mg.t⁻¹]

	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
mg/kg sušiny	13,00	23,50	0,79	0,5.10 ⁻⁴
% hm.	34,86	63,02	2,12	1,3.10 ⁻⁴
mg/t odpadu	2 659,80	331,35	24,17	0,38
% hm.	88,20	10,99	0,80	125.10⁻⁴



Obr. č. 26 Redistribuce Co vztažená k produkovanému množství jednotlivých zbytků spalování [% hm.]

6.2.7.7 Mangan

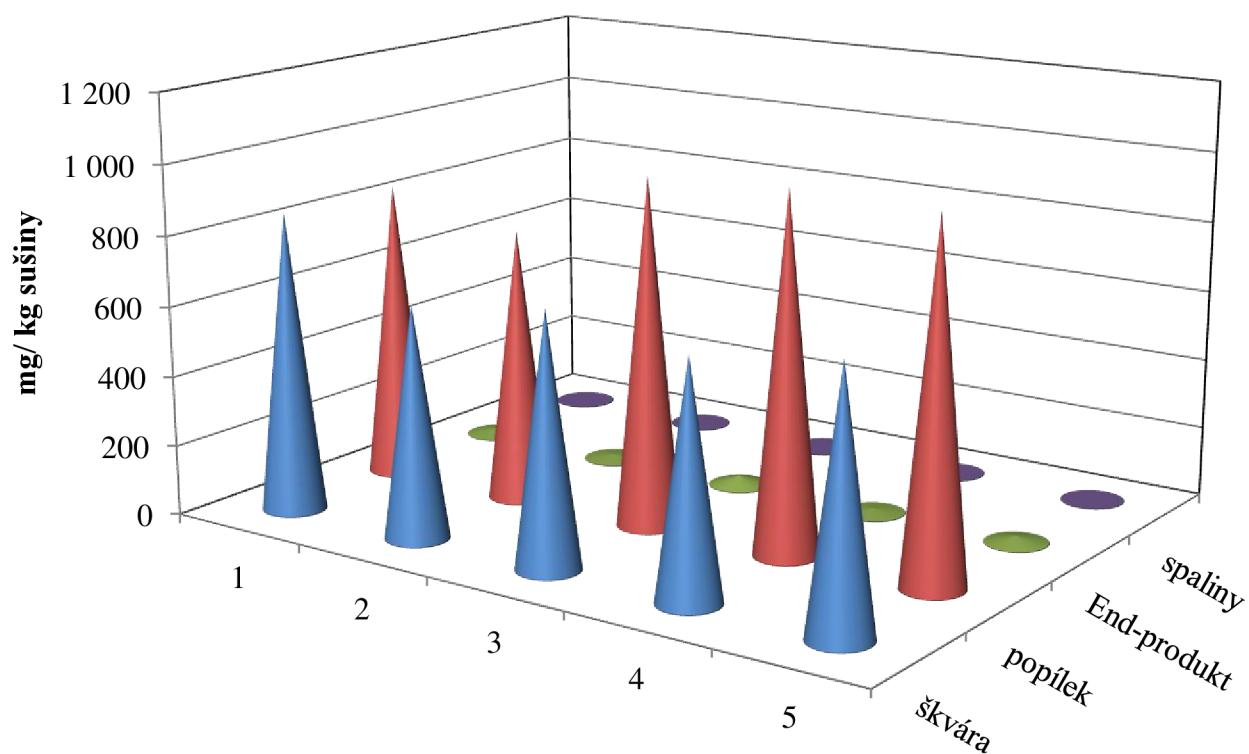
Tab. č. 28 Hmotnostní koncentrace Mn [mg.kg⁻¹ suš.]

	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
1	857,00	855,00	13,50	317,0.10 ⁻⁴
2	657,00	778,00	10,10	13,6.10 ⁻⁴
3	715,00	990,00	25,40	8,0.10 ⁻⁴
4	662,00	1 013,00	10,00	14,4.10 ⁻⁴
5	722,00	1 004,00	17,60	234,0.10 ⁻⁴
průměrná koncentrace	722,60	928,00	15,32	117,0.10⁻⁴

Tab. č. 29 Analýza rozptylu a intervalový odhad střední hodnoty Mn

	P hodnota	μ	intervalový odhad	
	[-]	[mg.m ⁻³]	%	
škvára	0,94927	722,6	±100,29	±13,9
popílek	0,61883	928	±131,22	±14,1
End-produkt	0,89991	15,32	±7,99	±52,2

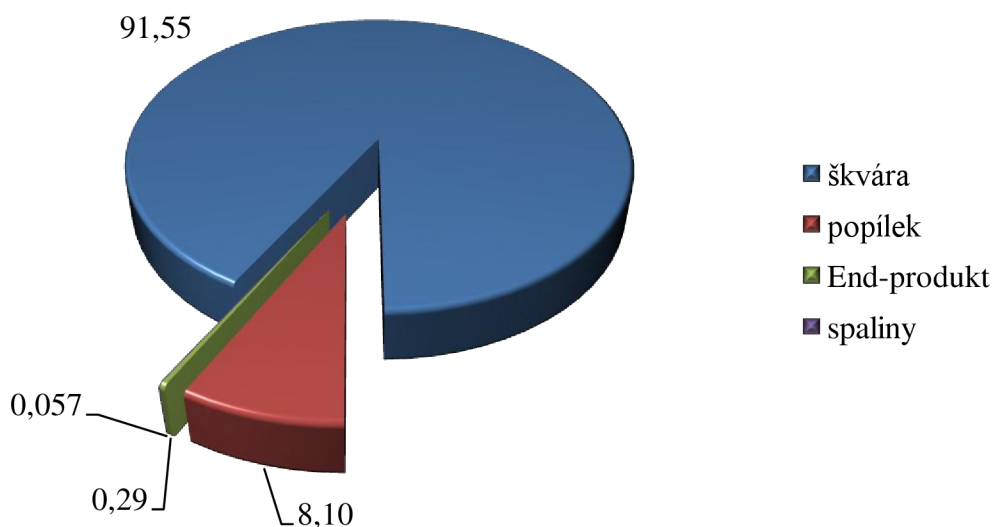
$P > 0,05$, takže hypotézu H_0 nezamítáme. Způsob odběru nemá statisticky významný vliv.



Obr. č. 27 Koncentrace Mn v jednotlivých produktech spalování v průběhu všech měření [mg/kg suš.]

Tab. č. 30 Průměrné koncentrace v produktech spalování přepočtené na 1t SKO [mg.t⁻¹]

	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
mg/kg sušiny	722,60	928,00	15,32	117,0.10 ⁻⁴
% hm.	43,38	55,70	0,92	7,05.10 ⁻⁴
mg/t odpadu	147 843,96	13 084,80	468,79	92,02
% hm.	91,55	8,10	0,29	570,0.10⁻⁴



Obr. č. 28 Redistribuce Mn vztažená k produkovanému množství jednotlivých zbytků spalování [% hm.]

6.2.7.8 Měď

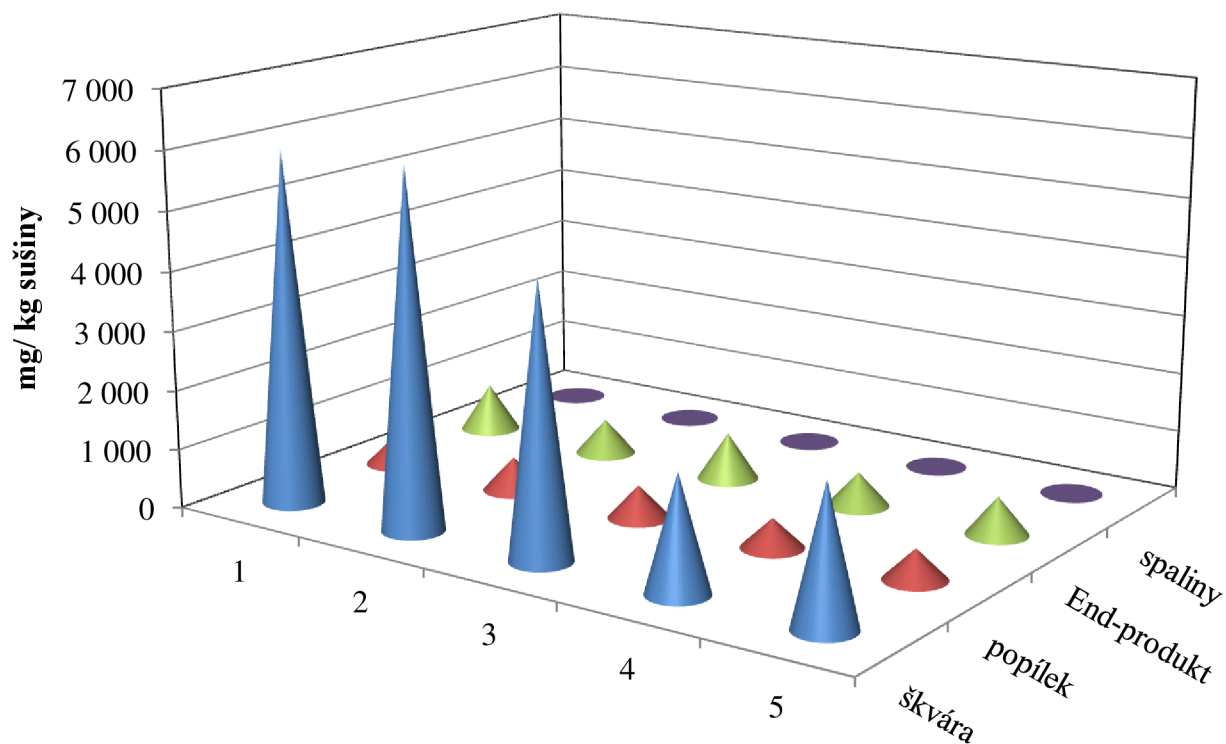
Tab. č. 31 Hmotnostní koncentrace Cu [mg.kg⁻¹ suš.]

	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
1	5 949	511	805	65,6.10 ⁻⁴
2	6 017	567	597	68,8.10 ⁻⁴
3	4 546	557	798	67,2.10 ⁻⁴
4	1 943	499	576	64,8.10 ⁻⁴
5	2 305	514	645	66,4.10 ⁻⁴
průměrná koncentrace	4 152	529,6	684,2	66,6.10⁻⁴

Tab. č. 32 Analýza rozptylu a intervalový odhad střední hodnoty Cu

	P hodnota	μ	intervalový odhad	
			[mg.m ⁻³]	%
škvára	0,62471	4152	±2416,76	±58,2
popílek	0,45372	529,6	±37,64	±7,1
End-produkt	0,90279	684,2	±136,57	±20,0

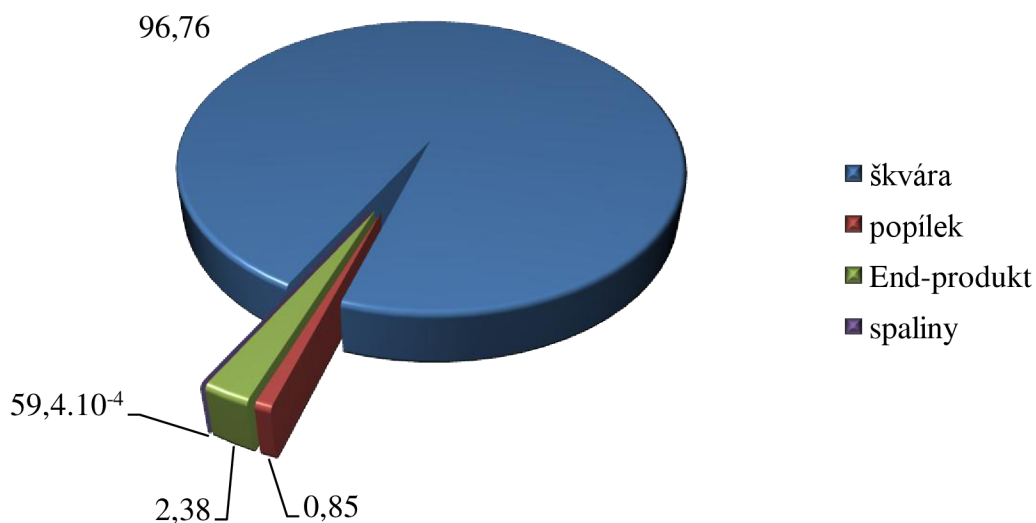
$P > 0,05$, takže hypotézu H_0 nezamítáme. Způsob odběru nemá statisticky významný vliv.



Obr. č. 29 Koncentrace Cu v jednotlivých produktech spalování v průběhu všech měření [mg/kg suš.]

Tab. č. 33 Průměrné koncentrace v produktech spalování přepočtené na 1t SKO [mg.t⁻¹]

	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
mg/kg sušiny	4 152	529,6	684,2	66,6.10 ⁻⁴
% hm.	77,38	9,87	12,75	1,2.10 ⁻⁴
mg/t odpadu	849 499,20	7 467,36	20 936,52	52,15
% hm.	96,76	0,85	2,38	59,4.10⁻⁴



Obr. č. 30 Redistribuce Cu vztažená k produkovanému množství jednotlivých zbytků spalování [% hm.]

6.2.7.9 Nikl

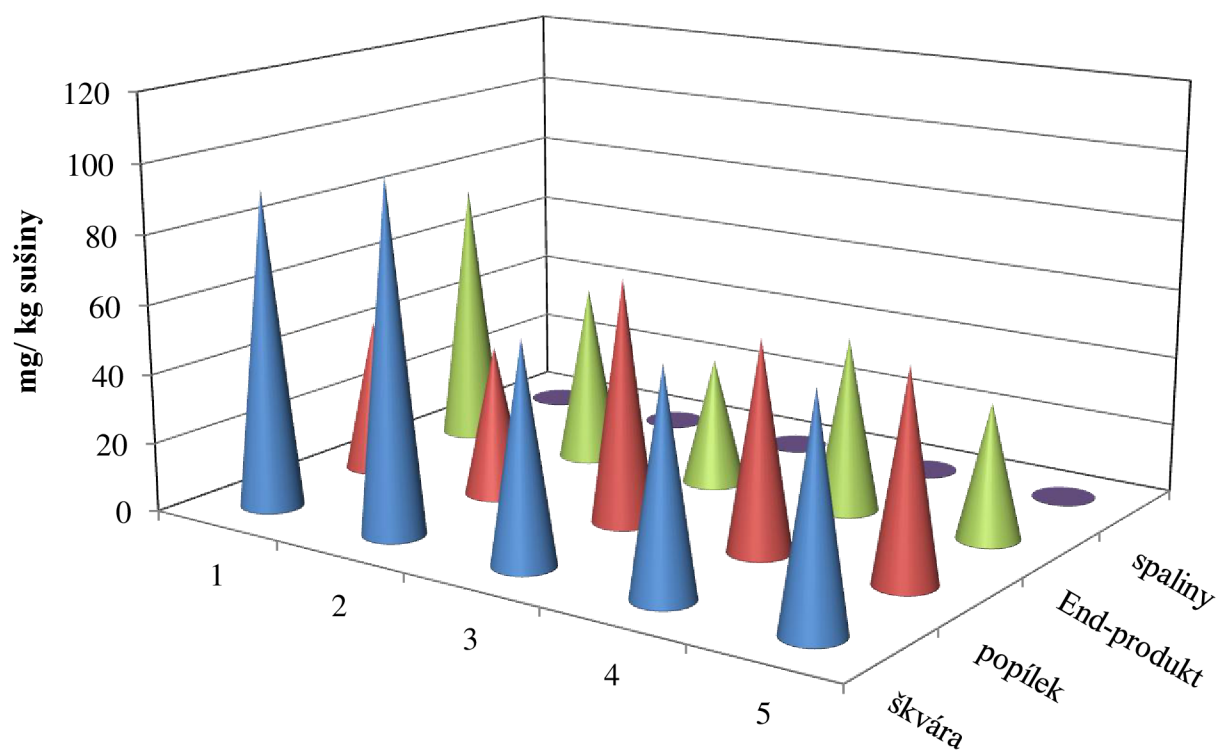
Tab. č. 34 Hmotnostní koncentrace Ni [mg.kg⁻¹ suš.]

	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
1	92	44,3	76	$6,4 \cdot 10^{-4}$
2	101	43,6	51,4	$6,4 \cdot 10^{-4}$
3	62,9	70	36,8	$6,4 \cdot 10^{-4}$
4	63,1	60	49,9	$8,0 \cdot 10^{-4}$
5	64,3	59,7	38,9	$6,4 \cdot 10^{-4}$
průměrná koncentrace	76,66	55,52	50,6	$6,7 \cdot 10^{-4}$

Tab. č. 35 Analýza rozptylu a intervalový odhad střední hodnoty Ni

	P hodnota	μ	intervalový odhad	
	[-]	[mg.m ⁻³]	%	
škvára	0,25854	76,66	$\pm 22,84$	$\pm 29,8$
popílek	0,99766	55,52	$\pm 14,09$	$\pm 25,4$
End-produkt	0,70297	50,6	$\pm 19,37$	$\pm 38,3$

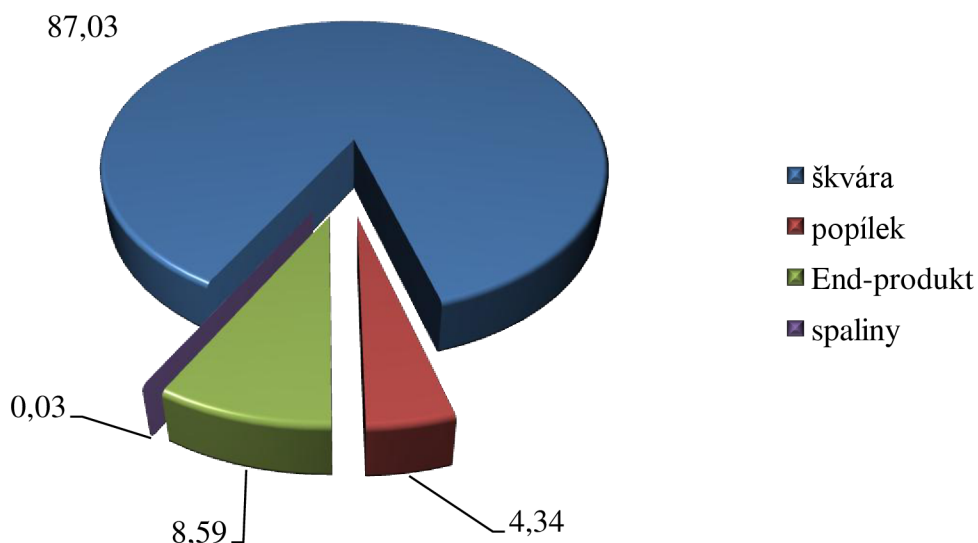
$P > 0,05$, takže hypotézu H_0 nezamítáme. Způsob odběru nemá statisticky významný vliv.



Obr. č. 31 Koncentrace Ni v jednotlivých produktech spalování v průběhu všech měření [mg/kg suš.]

Tab. č. 36 Průměrné koncentrace v produktech spalování přepočtené na 1t SKO [mg.t⁻¹]

	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
mg/kg sušiny	76,66	55,52	50,60	6,72.10 ⁻⁴
% hm.	41,94	30,38	27,68	3,68.10 ⁻⁴
mg/t odpadu	15 684,64	782,83	1 548,35	5,27
% hm.	87,03	4,34	8,59	0,03



Obr. č. 32 Redistribuce Ni vztážená k produkovanému množství jednotlivých zbytků spalování [% hm.]

6.2.7.10 Olovo

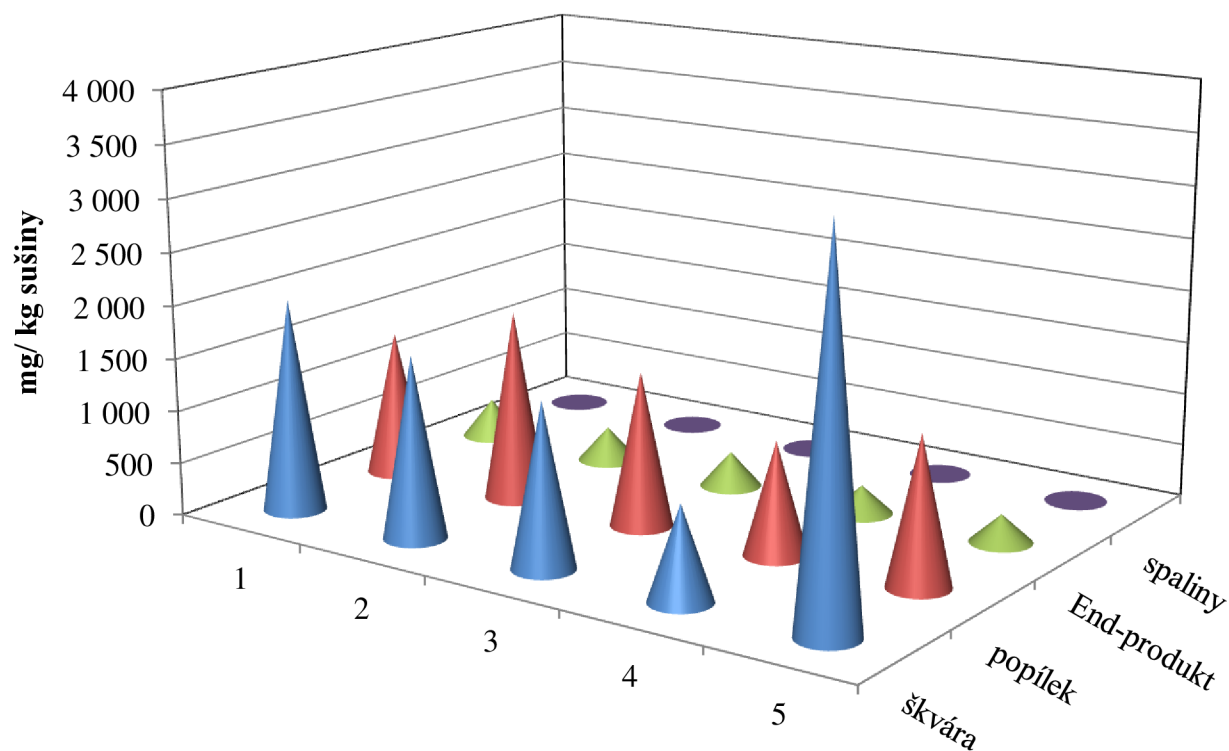
Tab. č. 37 Hmotnostní koncentrace Pb [mg.kg⁻¹ suš.]

	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
1	2 016	1 384	372	33,6.10 ⁻⁴
2	1 712	1 809	331	30,4.10 ⁻⁴
3	1 540	1 463	334	33,6.10 ⁻⁴
4	883	1 068	268	32,0.10 ⁻⁴
5	3 542	1 392	266	37,6.10 ⁻⁴
průměrná koncentrace	1 938,6	1 423,2	314,2	33,4.10⁻⁴

Tab. č. 38 Analýza rozptylu a intervalový odhad střední hodnoty Pb

	P hodnota	μ	intervalový odhad	
	[-]	[mg.m ⁻³]		%
škvára	0,86323	1939	±1226,27	±63,3
popílek	0,89426	1423,2	±327,99	±23,0
End-produkt	0,75670	314,2	±57,15	±18,2

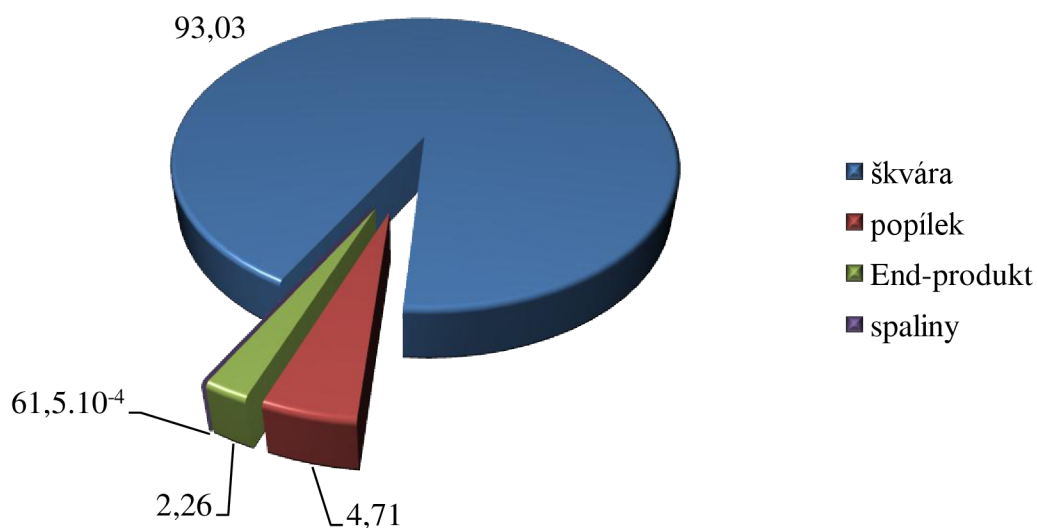
$P > 0,05$, takže hypotézu H_0 nezamítáme. Způsob odběru nemá statisticky významný vliv.



Obr. č. 33 Koncentrace Pb v jednotlivých produktech spalování v průběhu všech měření [mg/kg suš.]

Tab. č. 39 Průměrné koncentrace v produktech spalování přepočtené na 1t SKO [mg.t⁻¹]

	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
mg/kg sušiny	1 938,6	1 423,2	314,2	33,4.10 ⁻⁴
% hm.	52,74	38,72	8,55	0,9.10 ⁻⁴
mg/t odpadu	396 637,56	20 067,12	9 614,52	26,20
% hm.	93,03	4,71	2,26	61,5.10⁻⁴



Obr. č. 34 Redistribuce Pb vztážená k produkovanému množství jednotlivých zbytků spalování [% hm.]

6.2.7.11 Rtuť

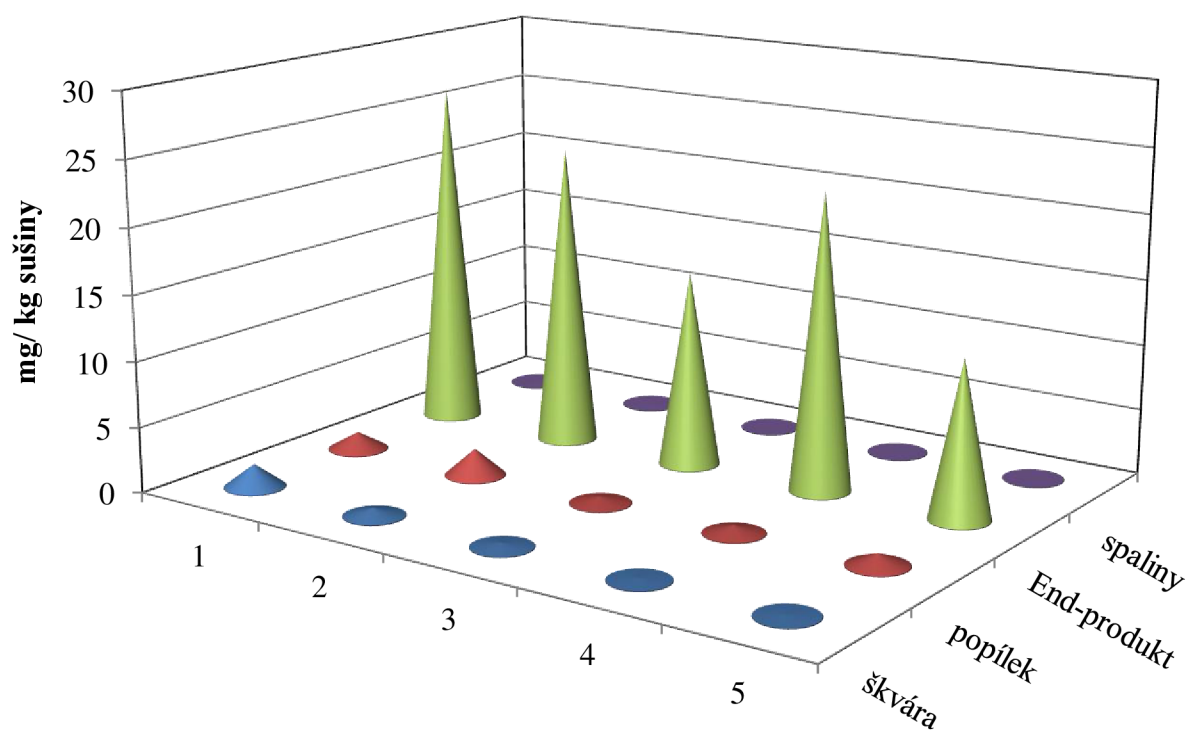
Tab. č. 40 Hmotnostní koncentrace Hg [mg.kg⁻¹ suš.]

	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
1	1,77	1,34	26,70	$205,6 \cdot 10^{-4}$
2	0,57	2,07	23,10	$284,8 \cdot 10^{-4}$
3	0,27	0,49	14,98	$150,4 \cdot 10^{-4}$
4	0,12	0,59	22,70	$107,2 \cdot 10^{-4}$
5	0,11	0,90	12,06	$165,6 \cdot 10^{-4}$
průměrná koncentrace	0,57	1,08	19,91	$182,7 \cdot 10^{-4}$

Tab. č. 41 Analýza rozptylu a intervalový odhad střední hodnoty Hg

	P hodnota	μ	intervalový odhad	
			[mg.m ⁻³]	%
škvára	0,95568	0,568	$\pm 0,87$	$\pm 152,4$
popílek	0,95896	1,078	$\pm 0,80$	$\pm 74,4$
End-produkt	0,57077	19,908	$\pm 7,6$	$\pm 38,2$

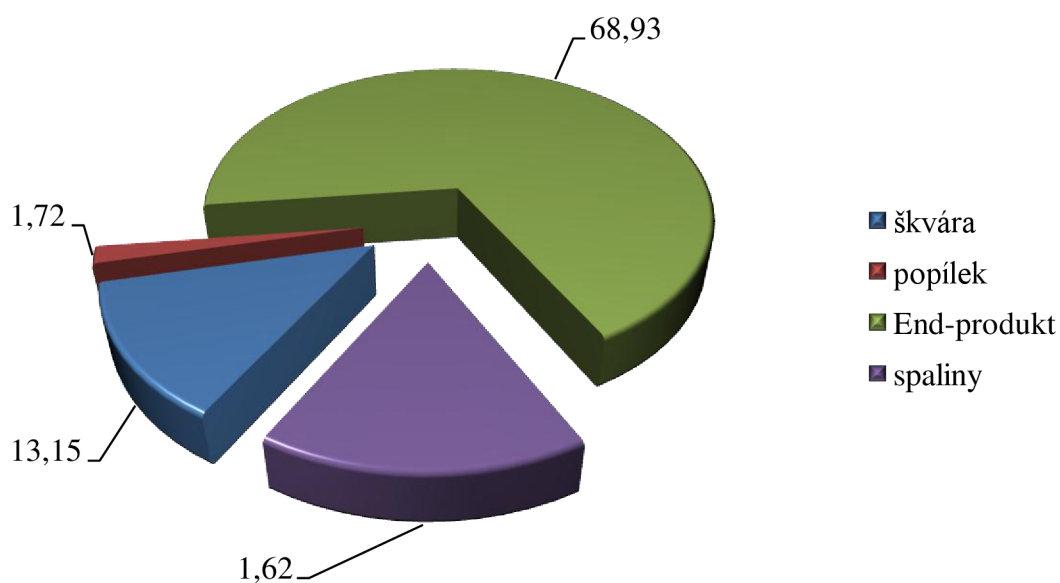
$P > 0,05$, takže hypotézu H_0 nezamítáme. Způsob odběru nemá statisticky významný vliv.



Obr. č. 35 Koncentrace Hg v jednotlivých produktech spalování v průběhu všech měření [mg/kg suš.]

Tab. č. 42 Průměrné koncentrace v produktech spalování přepočtené na 1t SKO [mg.t⁻¹]

	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
mg/kg sušiny	0,58	1,08	19,91	182,7.10 ⁻⁴
% hm.	2,63	5,00	92,29	847,0.10 ⁻⁴
mg/t odpadu	116,21	15,20	609,18	143,17
% hm.	13,15	1,72	68,93	16,2



Obr. č. 36 Redistribuce Hg vztažená k produkovanému množství jednotlivých zbytků spalování [% hm.]

6.2.7.12 Thalium

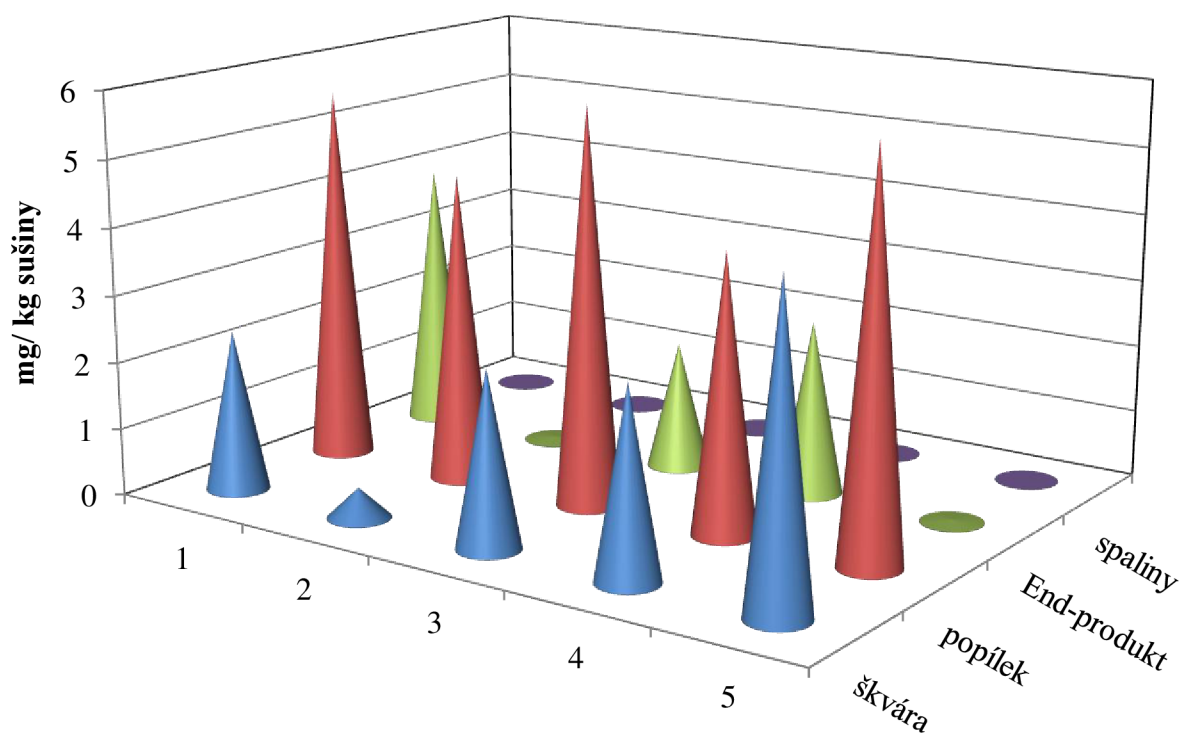
Tab. č. 43 Hmotnostní koncentrace Tl [mg.kg⁻¹ suš.]

	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
1	2,4	5,6	4	0,05.10 ⁻⁴
2	0,45	4,6	0,034	0,05.10 ⁻⁴
3	2,6	5,9	1,9	0,04.10 ⁻⁴
4	2,8	4,1	2,6	0,03.10 ⁻⁴
5	4,6	5,9	0,0034	0,08.10 ⁻⁴
průměrná koncentrace	2,57	5,22	1,71	0,05.10⁻⁴

Tab. č. 44 Analýza rozptylu a intervalový odhad střední hodnoty Tl

	P hodnota	μ	intervalový odhad	
	[-]	[mg.m ⁻³]		%
škvára	0,62920	2,57	±1,83	±71,2
popílek	0,99423	5,22	±1,02	±19,6
End-produkt	0,42788	1,71	±2,12	±123,9

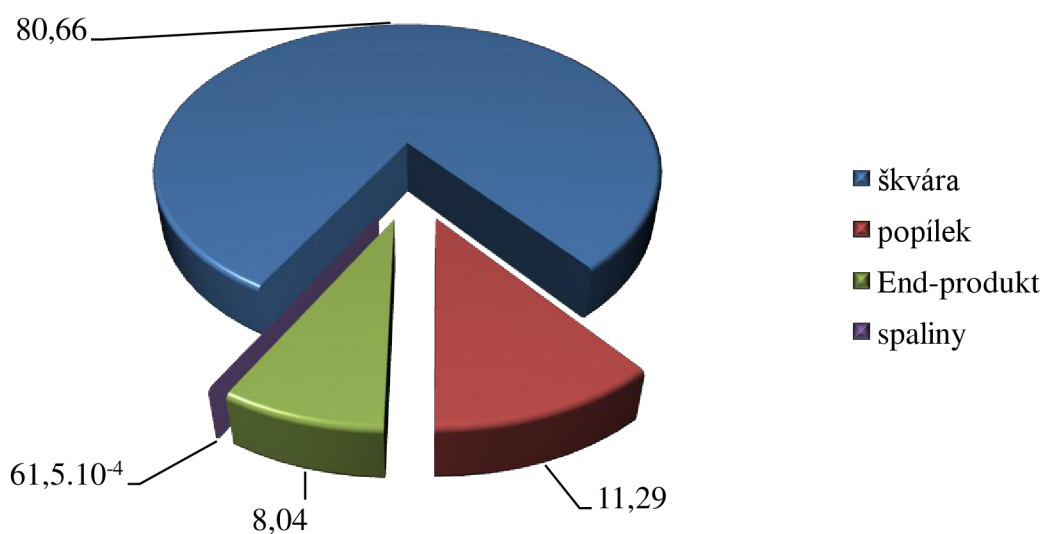
$P > 0,05$, takže hypotézu H_0 nezamítáme. Způsob odběru nemá statisticky významný vliv.



Obr. č. 37 Koncentrace Tl v jednotlivých produktech spalování v průběhu všech měření [mg/kg suš.]

Tab. č. 45 Průměrné koncentrace v produktech spalování přepočtené na 1t SKO [mg.t⁻¹]

	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
mg/kg sušiny	2,57	5,22	1,71	0,05.10 ⁻⁴
% hm.	27,04	54,93	18,03	0,5.10 ⁻⁴
mg/t odpadu	525,82	73,60	52,44	0,04
% hm.	80,66	11,29	8,04	61,5.10⁻⁴



Obr. č. 38 Redistribuce Tl vztážená k produkovanému množství jednotlivých zbytků spalování [% hm.]

6.2.7.13 Vanad

 Tab. č. 46 Hmotnostní koncentrace V [mg.kg⁻¹ suš.]

	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
1	45,1	26	138	8.10 ⁻⁴
2	35,7	25,6	106	6,4.10 ⁻⁴
3	35,4	30,8	69,6	4.10 ⁻⁴
4	39,3	38,3	91,1	4.10 ⁻⁴
5	39,3	36,1	70,5	13,6.10 ⁻⁴
průměrná koncentrace	38,96	31,37	95,04	7,2.10⁻⁴

Tab. č. 47 Analýza rozptylu a intervalový odhad střední hodnoty V

	P hodnota	μ	intervalový odhad	
	[-]	[mg.m ⁻³]	%	
škvára	0,00420	38,96	±4,86	±12,5
popílek	0,72376	31,36	±7,16	±22,8
End-produkt	0,91720	95,04	±35,29	±37,1

$P > 0,05$ u popílku a End-produktu, takže hypotézu H_0 nezamítáme. Způsob odběru nemá statisticky významný vliv.

U škváry je P hodnota 0,00420 ($P < 0,05$), tudíž hypotézu zamítáme. Způsob odběru má statisticky významný vliv.

Chceme li nyní zjistit statistický vliv mezi jednotlivými způsoby odběrů, na hladině významnosti $\alpha = 0,05$ testujeme hypotézu $H_0: \mu(X) - \mu(Y) = 0$ při různých rozptylech $\sigma^2(X) \neq \sigma^2(Y)$. Jedná se o tzv. t-test nebo Studentův test pro dva výběry při různých rozptylech. Data byla zpracována tabulkovým procesorem Microsoft Excel.

Tab. č. 48 Dvouvýběrový t-test s nerovností rozptylů

	<i>2 hodinový půldenní</i>		<i>2 hodinový denní</i>	
Stř. hodnota	38,96	32,3714	Stř. hodnota	38,96 35
Rozptyl	15,308	3,68571	Rozptyl	15,308 0,84
Pozorování	5	7	Pozorování	5 3
Hyp. rozdíl stř. hodnot	0		Hyp. rozdíl stř. hodnot	0
Rozdíl	5		Rozdíl	5
t_{Stat}	3,47822		t_{Stat}	2,1663
$P(T \leq t) (1)$	0,00885		$P(T \leq t) (1)$	0,04126
$t_{krit} (1)$	2,01505		$t_{krit} (1)$	2,01505
$P(T \leq t) (2)$	0,01769		$P(T \leq t) (2)$	0,08253
$t_{krit} (2)$	2,57058		$t_{krit} (2)$	2,57058

pokračování tab. č. 48

	<i>půldenní</i>	<i>denní</i>
Stř. hodnota	32,3714	35
Rozptyl	3,68571	0,84
Pozorování	7	3
Hyp. rozdíl stř. hodnot	0	
Rozdíl	8	
t_{Stat}	-2,9269	
$P(T \leq t) (1)$	0,00954	
$t_{krit} (1)$	1,85955	
$P(T \leq t) (2)$	0,01909	
$t_{krit} (2)$	2,306	

Legenda [30]:

 ... odhad střední hodnoty μ

 ... odhad rozptylu σ^2

 ... počet pozorování n

 ... počet stupňů volnosti k

... hodnota testovaného kritéria

... P hodnota pro jednostranný t-test

 ... kvantil $t_{0,95}$

... P hodnota pro oboustranný t-test

 ... kvantil $t_{0,975}$

Jak je vidět z tab. č. 48, při srovnání 2 hodinového vzorku s půldenním vzorkem a půldenního vzorku s denním vzorkem $t_{Stat} \notin \langle -t_{krit(2)}; t_{krit(2)} \rangle$, tudíž hypotézu H_0 zamítáme. Rozdílný způsob odběru má vliv na určení střední koncentrace vanadu ve škváře. Ve zbylém případě hypotézu H_0 nezamítáme.

Podíváme-li se nyní na krabicový graf výskytu vanadu ve škváře při různých způsobech odběru, zjistíme mimo jiné, že u 2 hodinového vzorku se vyskytuje jedna hodnota (45,1) podezřelá z odlehlosti²⁰. Toto podezření můžeme také testovat pomocí Grubbsova testu, popř.

²⁰ Extrémní hodnoty jsou definovány jako hodnoty, které se nacházejí daleko od všech ostatních hodnot daného souboru. Vzniká podezření, že jsou důsledkem např. chyby měření. Extrémní hodnoty někdy rozdělujeme na tzv. nepravidelně roztroušené (stragglers), tedy hodnoty, které jsou detekovány na hladině spolehlivosti 95% až 99%, a na tzv. odlehlé hodnoty (outliers), které jsou detekovány na hladině spolehlivosti větší než 99%. Extrémní hodnoty svádějí k tomu, aby byly odstraněny ze souboru dat. Existuje pravidlo, které říká, že ze sady dat se

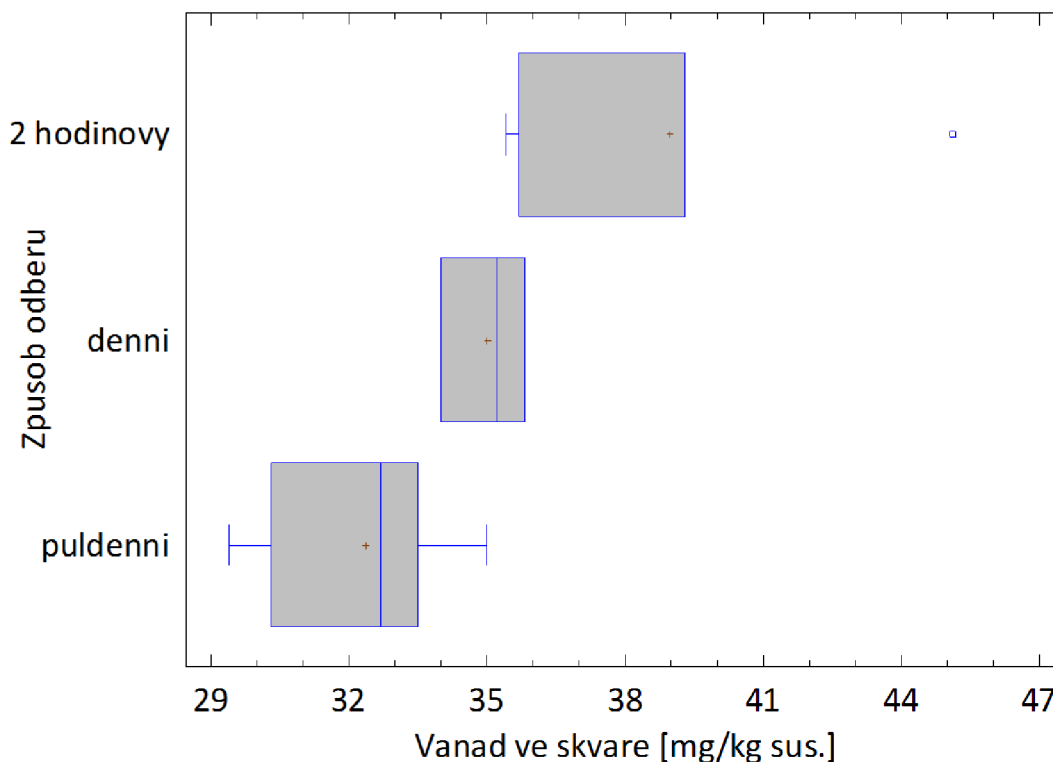
použít Deanův a Dixonův test (Q-test) [17]. Použijeme-li Grubbsův test (není dostupný v aplikaci M. Excel, ale je možno využít např. software Statgraphic Centurion nebo jednoduchý výpočet provést ručně):

H_0 : hodnota 45,1 není odlehlá; H_A : hodnota 45,1 je odlehlá

$$\text{Testové kritérium: } T = \frac{|x_{(i)} - \bar{x}|}{s} = \frac{45,4 - 38,96}{3,913} = 1,569 \quad (6-2)$$

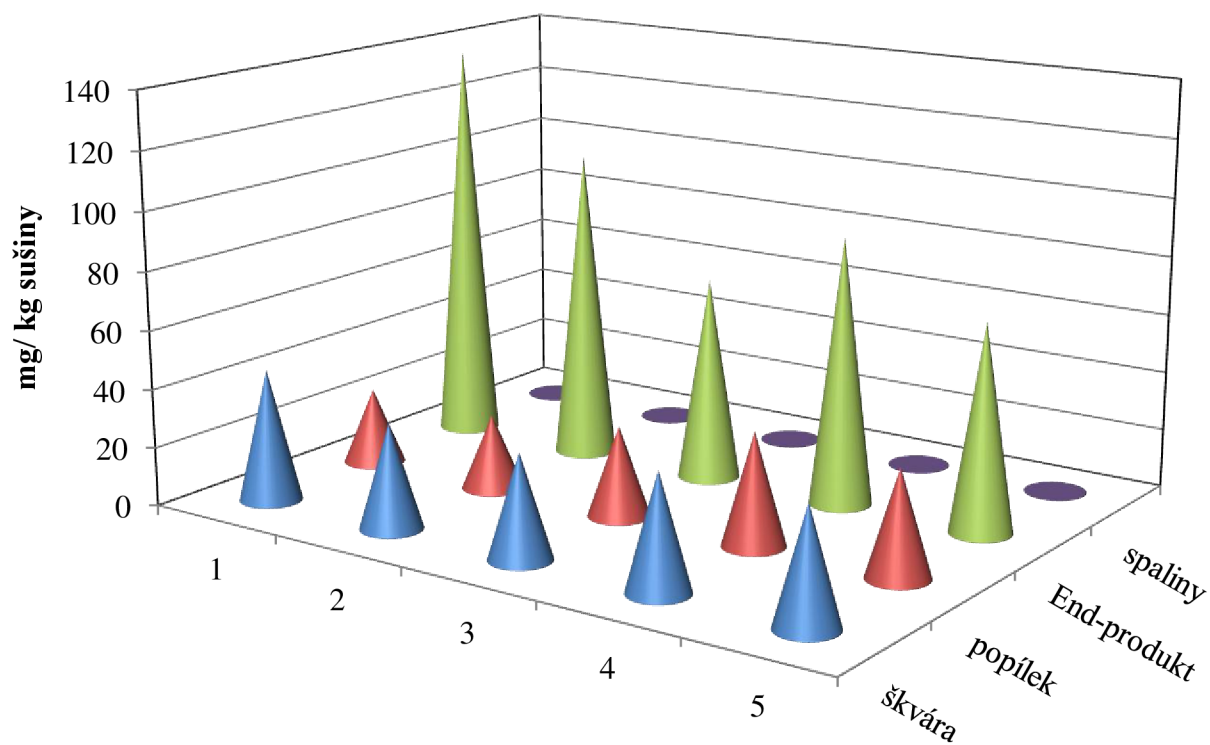
$$\begin{aligned} \text{Kritický obor: } W &= \{T; T \geq T(n; \alpha)\} \\ W &= \{1,569; T \geq 1,869\} \end{aligned} \quad (6-3)$$

Hodnota testového kritéria není vyšší než hranice kritického oboru. Nezamítáme tedy hypotézu H_0 . Hodnota 45,1 *není* odlehlým bodem.



Obr. č. 39 Krabicový graf (Box and whisker plot)

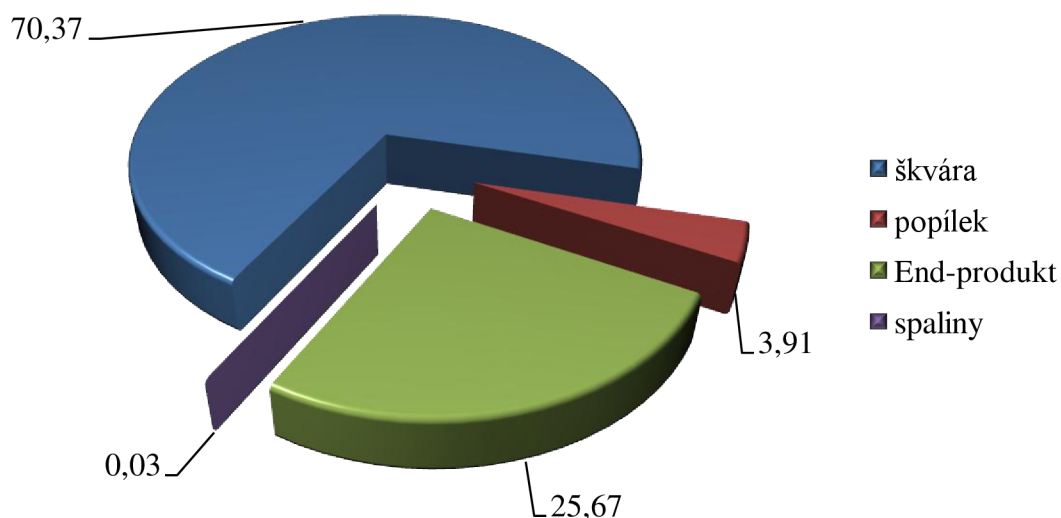
nikdy nemá vyloučit nějaká hodnota pouze ze statistických důvodů. Mezi tyto statistické důvody patří i testy na odlehlé hodnoty (např. Q-testy) [17].



Obr. č. 40 Koncentrace V v jednotlivých produktech spalování v průběhu všech měření [mg/kg suš.]

Tab. č. 49 Průměrné koncentrace v produktech spalování přepočtené na 1t SKO [mg.t⁻¹]

	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
mg/kg sušiny	38,96	31,37	95,04	$7,2 \cdot 10^{-4}$
% hm.	23,56	18,97	57,47	$4,4 \cdot 10^{-4}$
mg/t odpadu	7 971,22	442,35	2 908,22	5,64
% hm.	70,37	3,91	25,67	0,05



Obr. č. 41 Redistribuce V vztažená k produkovanému množství jednotlivých zbytků spalování [% hm.]

6.2.7.14 Zinek

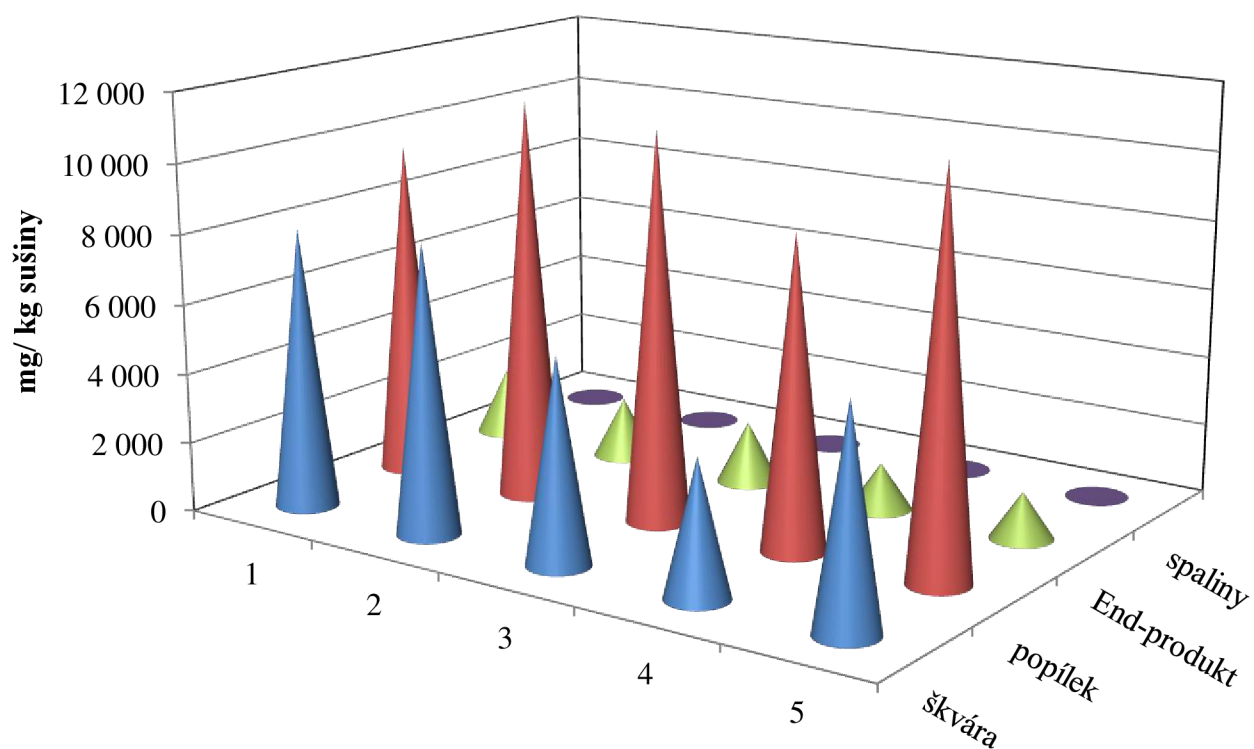
Tab. č. 50 Hmotnostní koncentrace Zn [mg.kg⁻¹ suš.]

	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
1	8 065	9 651	1 916	0,0283
2	8 283	11 470	1 748	0,0298
3	5 832	11 150	1 786	0,0277
4	3 857	8 897	1 354	0,0278
5	6 175	11 345	1 343	0,0309
průměrná koncentrace	6 442,4	10 502,6	1 629,4	0,0289

Tab. č. 51 Analýza rozptylu a intervalový odhad střední hodnoty Zn

	P hodnota [-]	μ [mg.m ⁻³]	intervalový odhad	
			[mg.m ⁻³]	%
škvára	0,66012	6442,4	±2251,24	±34,9
popílek	0,16213	10502,6	±1438,38	±13,7
End-produkt	0,69768	1629,4	±327,69	±20,1

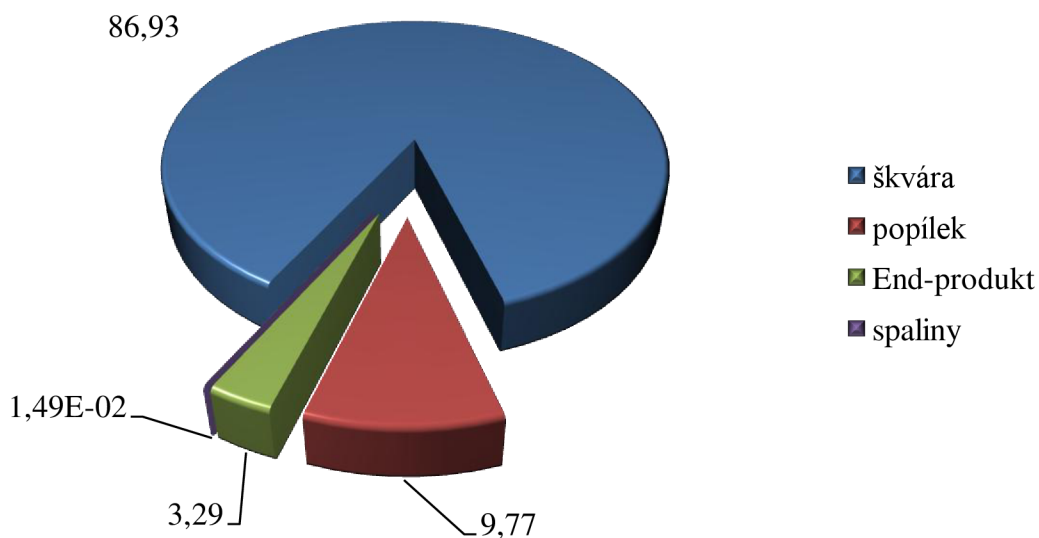
$P > 0,05$, takže hypotézu nezamítáme. Způsob odběru nemá statisticky významný vliv.



Obr. č. 42 Koncentrace Zn v jednotlivých produktech spalování v průběhu všech měření [mg/kg suš.]

Tab. č. 52 Průměrné koncentrace v produktech spalování přepočtené na 1t SKO [mg.t⁻¹]

	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
mg/kg sušiny	6 442,4	10 502,6	1 629,4	0,03
% hm.	34,68	56,54	8,77	1,56.10 ⁻⁴
mg/t odpadu	1 318 115,04	148 086,66	49 859,64	226,41
% hm.	86,93	9,77	3,29	0,015



Obr. č. 43 Redistribuce Zn vztažená k produkovanému množství jednotlivých zbytků spalování [% hm.]

6.2.7.15 Železo

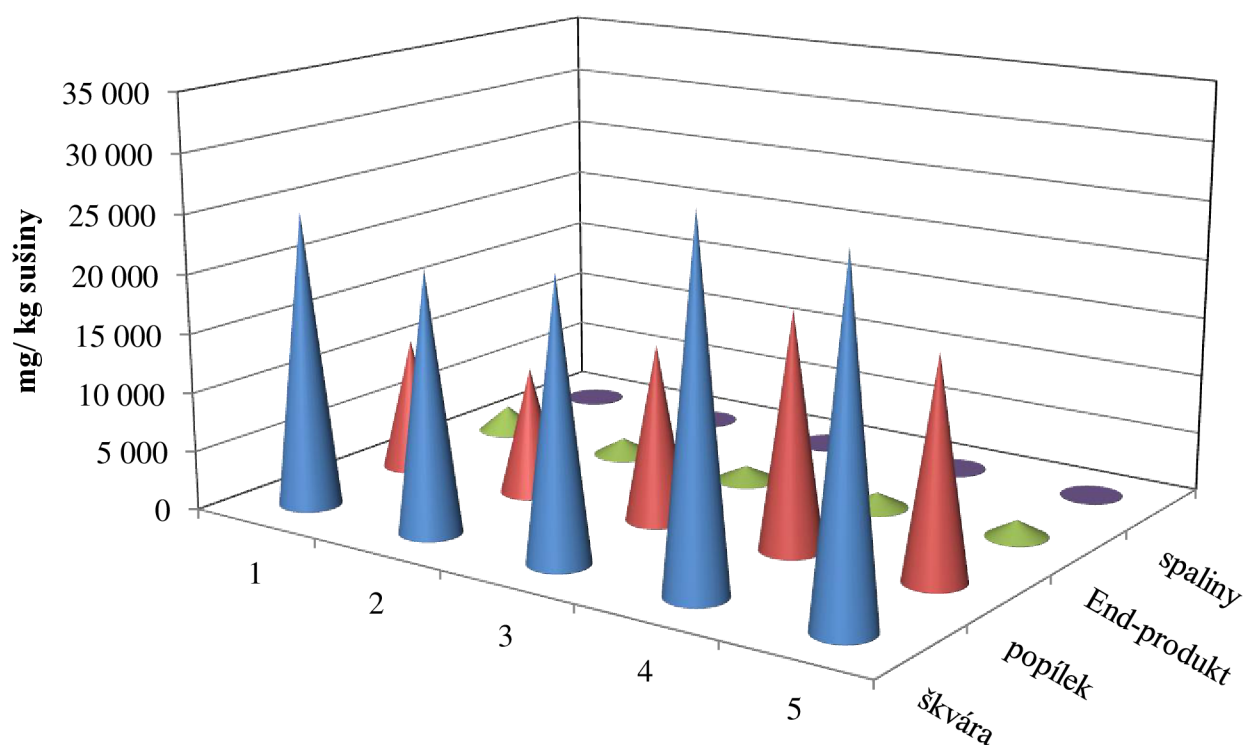
 Tab. č. 53 Hmotnostní koncentrace Fe [mg.kg⁻¹ suš.]

	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
1	24 880	11 190	2 200	0,0553
2	21 880	10 770	1 420	0,0672
3	23 400	14 850	1 240	0,0653
4	30 040	19 680	1 290	0,0646
5	28 820	18 300	1 410	0,0613
průměrná koncentrace	25 804	14 958	1 512	0,0627

Tab. č. 54 Analýza rozptylu a intervalový odhad střední hodnoty Fe

	P hodnota	μ	intervalový odhad	
	[-]	[mg.m ⁻³]		%
škvára	0,22788	25804	±4348,96	±16,9
popílek	0,81496	14958	±5013,58	±33,5
End-produkt	0,22413	1512	±487,06	±32,2

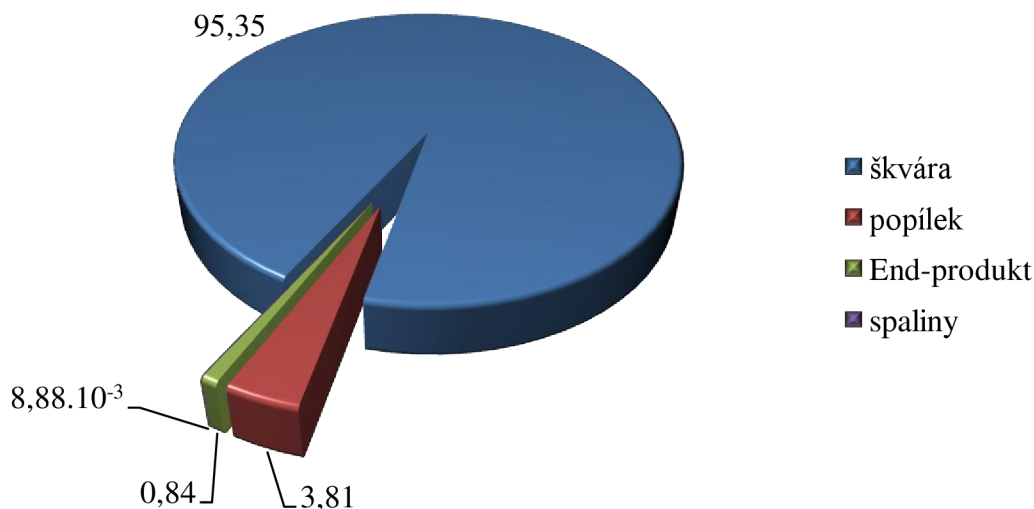
$P > 0,05$, takže hypotézu nezamítáme. Způsob odběru nemá statisticky významný vliv.



Obr. č. 44 Koncentrace Fe v jednotlivých produktech spalování v průběhu všech měření [mg/kg suš.]

Tab. č. 55 Průměrné koncentrace v produktech spalování přepočtené na 1t SKO [mg.t⁻¹]

	škvára	popílek	End-produkt	spaliny
mg/kg sušiny	25 804	14 958	1 512	0,0627
% hm.	61,04	35,38	3,58	1,48.10 ⁻⁴
mg/t odpadu	5 279 498,40	210 907,80	46 267,20	491,43
% hm.	95,35	3,81	0,84	8,88.10⁻³



Obr. č. 45 Redistribuce Fe vztážená k produkovanému množství jednotlivých zbytků spalování [% hm.]

6.3 Výsledky dlouhodobých analýz ze spalovny v Brně

Veškeré informace uvedené v kap. 6.3 vychází z „Průběžné zprávy za rok 2009“ [34], kterou vypracovala společnost SAKO, a.s. Byly použity rozbory produktů spalování z let 1998-2008. Tato kapitola je zde uvedena pro doplnění celkové situace v řešené problematice.

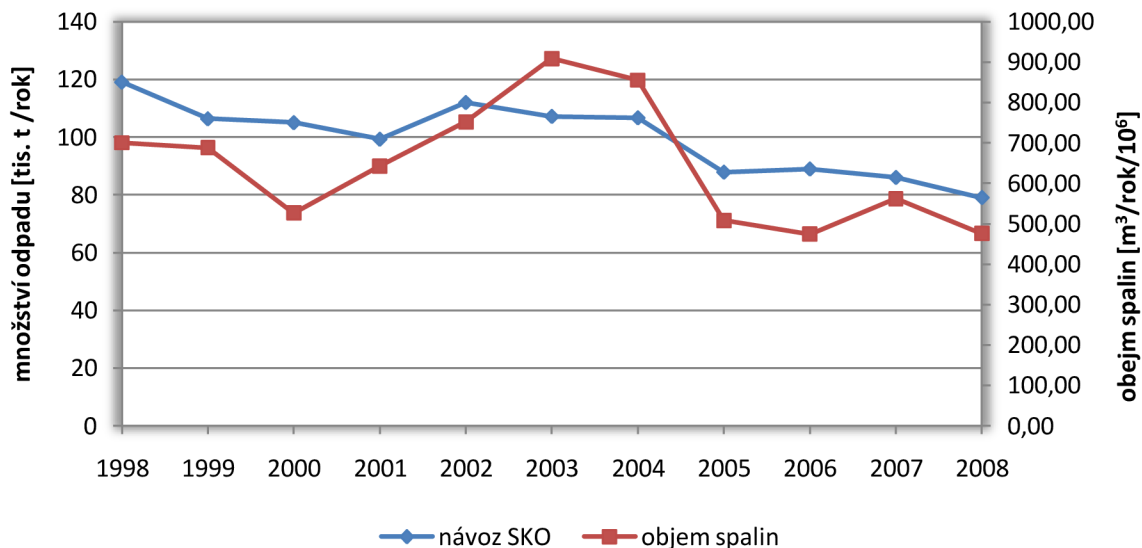
Spalovna monitoruje celkem 16 prvků, kompletní údaje o distribuci do všech složek spalování jsou ale dostupné až od roku 2006.

Na analýzách se v průběhu sledovaného období podílelo více laboratoří s rozdílnou mírou přesnosti i správnosti analýz i citlivosti použitých analytických metod. Četnost analyzovaných vzorků rovněž v průběhu let kolísá od nuly do řádu jednotek podle aktuálních požadavků na jejich sledovanost. Mimo jednorázových odběrů vzorků se analyzovaly i směsné vzorky z několika měsíčních odběrů.

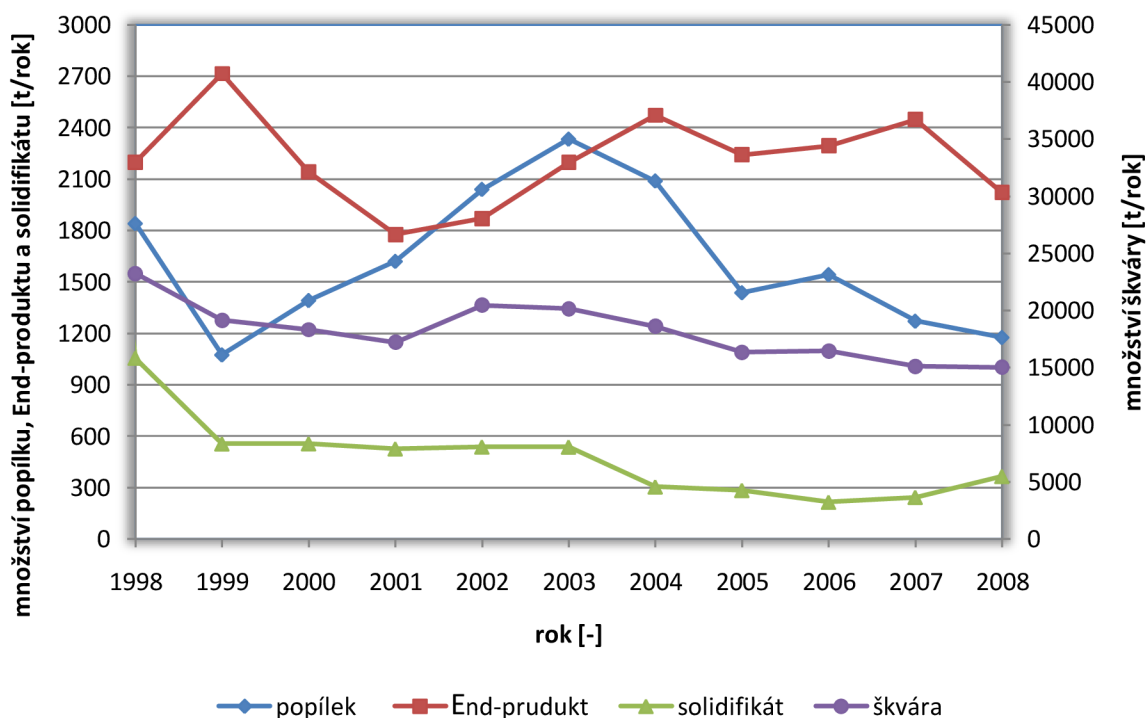
Veškeré výsledky analýz i data o produkci jednotlivých složek spalovacího procesu jsou přepočteny na vysušený stav, pokud to není výslovně uvedeno jinak. Emise jsou rovněž přepočteny na suché spaliny, normální fyzikální podmínky a referenční obsah kyslíku.

Množství spalovaného SKO a produkce složek spalování

Grafické znázornění množství odpadu navezeného do spalovny a produkce spalin v letech 1998-2008 je vidět na obr. č. 46, na dalším obr. č. 47 je uvedeno množství pevných produktů spalovacího procesu, které vznikly spálením přijatého SKO v daném časovém období.



Obr. č. 46 Množství odpadu naveného do spalovny a produkce spalin v letech 1998-2008 [34]



Obr. č. 47 Roční produkce pevných produktů spalování v letech 1998-2008 [34]

Z dlouhodobého monitoringu produktů spalování je možno učinit tyto závěry:

- Škvára se podílí na návozu SKO v průměru 19,2 % (vztaženo na suchý produkt),
- End-produkt je druhým nejvýznamnějším produktem spalovacího procesu a podílí se v průměru na hmotnosti návozu SKO 2,13 % při značně kolísavých ročních produkcích. Od roku 2002 lze pozorovat trvale rostoucí trend s mírným poklesem v roce 2008 na hodnotu 2,56 % z hmotnosti návozu SKO,
- třetím hmotnostně nejvýznamnějším produktem spalovacího procesu je elektromagnetická separace kovového železa ze škváry, která v průměru dosahuje 1,6 %,
- popílek vykazuje produkci v průměru 1,54 %,

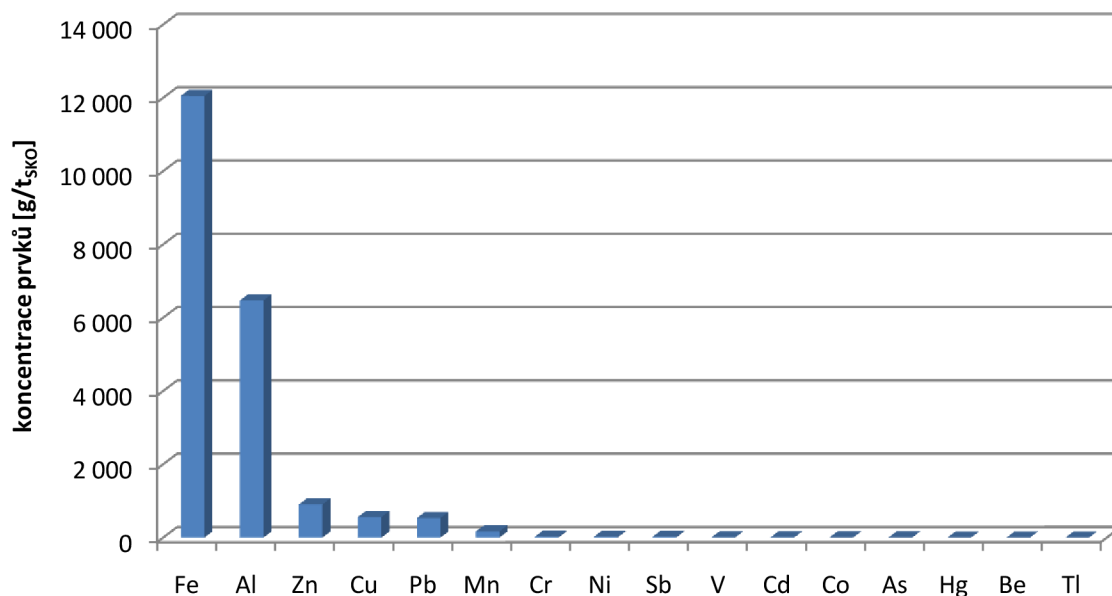
- množství solidifikátu zde není uvedeno, neboť určení jeho množství je značně problematické a tvoří nevýznamnou část,
- objem spalin se v průměru pohybuje kolem 6,4 m³/ 1 kg SKO.

Pořadí sledovaných těžkých kovů v SKO v závislosti na jejich hmotnostním zastoupení

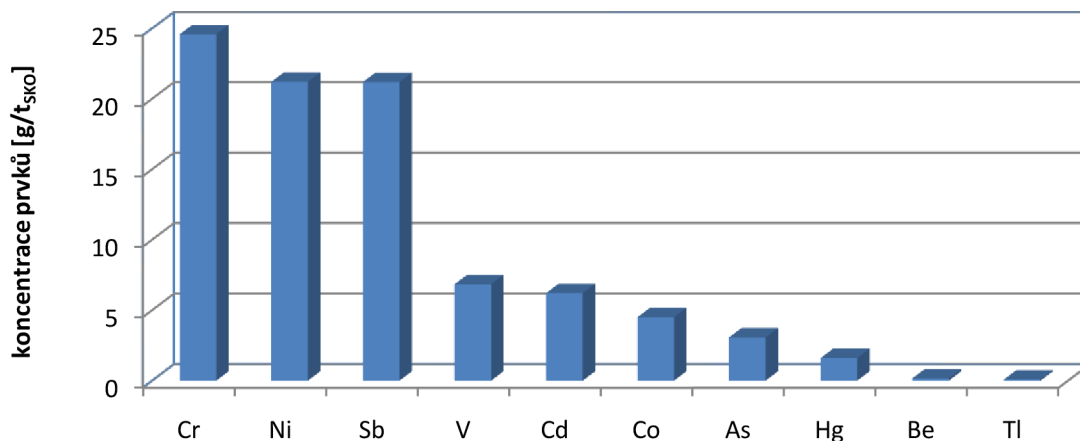
Ze znalosti hmotnostních toků složek spalování a z průměrných koncentrací těžkých kovů se dají vyjádřit koncentrace vztažené na tunu SKO. Pořadí průměrné koncentrace TK v období 1998-2008 ukazuje tab. č 56. a grafické znázornění je na obr. č 48. Pokud vyloučíme z grafu převažující prvky, tj. Fe, Al, Zn, Cu, Pb a Mn, můžeme koncentrace ostatních TK vyjádřit tak, jak je uvedeno na obr. č. 49.

Tab. č. 56 Průměrná koncentrace TK v SKO

Fe	Al	Zn	Cu	Pb	Mn	Cr	Ni
12 054,05	6 470,57	903,22	588,81	532,81	166,65	24,57	21,19
Sb	V	Cd	Co	As	Hg	Be	Tl
21,18	6,84	6,21	4,49	3,07	1,60	0,16	0,08



Obr. č. 48 Průměrná koncentrace TK v SKO [34]



Obr. č. 49 Průměrná koncentrace TK v SKO s vyloučením Fe, Al, Zn, Cu, Pb a Mn [34]

6.4 Srovnání výsledků měření s dlouhodobými údaji spalovny

Cílem této kapitoly je srovnání výsledků měření TK v roce 2009 s dlouhodobými údaji, tj. s ročními průměrnými koncentracemi jednotlivých prvků, které jsou dostupné v [34].

Legenda k následujícím grafům:

Jednotlivé body červené barvy v grafech představují průměrné roční koncentrace kovů v SKO [g/t_{odpadu}]. Černá přímka představuje aproximaci ročních koncentrací polynomem prvního řádu, tedy přímkou, metodou nejmenších čtverců. V grafu je také uvedena rovnice regresní přímky a rovněž koeficient determinace. Zelený bod je teoretický bod vycházející z rovnice lineární regrese pro rok 2009, který slouží pro pomyslné vizuální srovnání s bodem fialovým. Fialový bod představuje součet dílčích koncentrací jednotlivých frakcí, tak, jak je uveden v tab. č. 58. Jedná se o výsledek z měření v roce 2009. U jednoho z prvků, konkrétně arzenu, je po grafickém vyjádření průměrné koncentrace uveden v tab. č. 57 pro doplnění výpočet regresní analýzy tak, jak to umožňuje tabulkový procesor M. Excel. Zvýrazněné hodnoty ve sloupci *koeficienty* popisují regresní přímku, kterou můžeme vyjádřit regresní rovnicí

$$\hat{y} = B_y \cdot x + A, \quad (6-4)$$

kde B_y ...regresní koeficient - udává směrnici přímky a její sklon (-0,0073)

A ...regresní konstanta – průsečík přímky s osou Y (16,528)

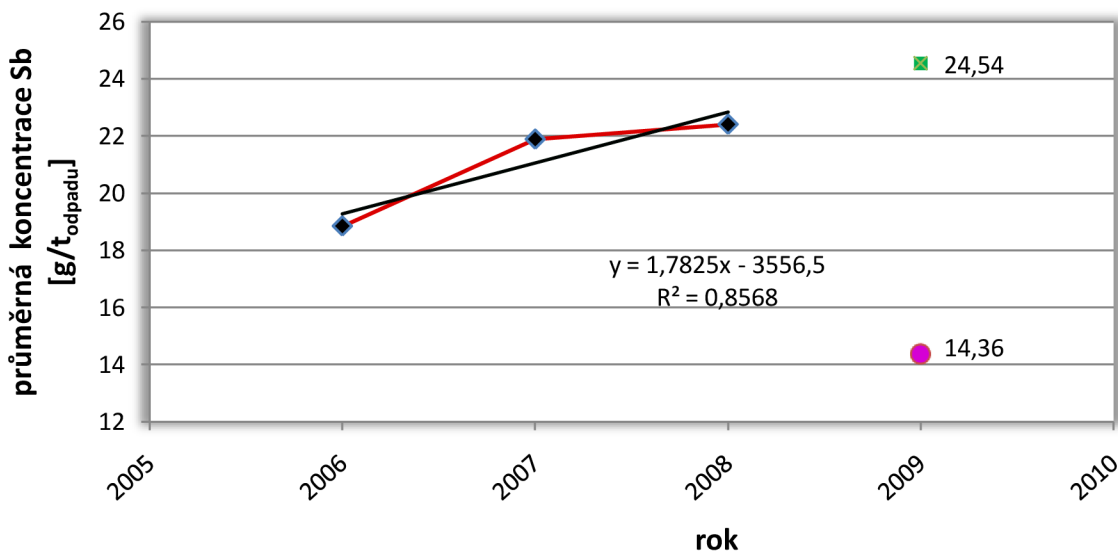
V další části tabulky je uveden (zvýrazněn) 95% interval spolehlivosti. Cílem této analýzy je nalezení trendu každého prvku, tzn.:

- jsou-li obě čísla záporná, přímka má klesající trend,
- jsou-li obě čísla kladná, přímka má rostoucí trend,
- leží-li v tomto intervalu nula, lze konstatovat, že trend není statisticky významný.

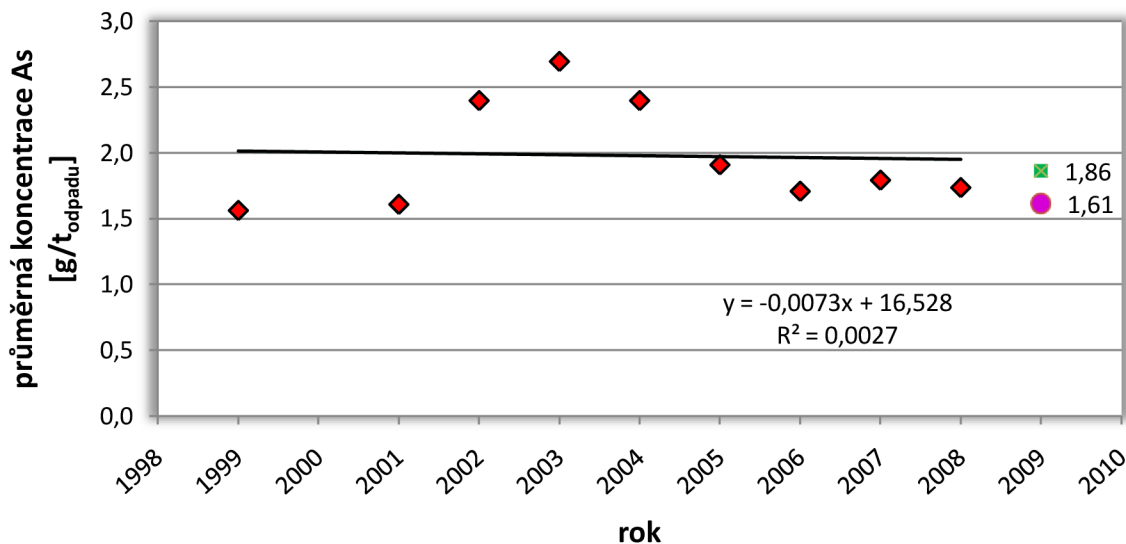
U ostatních prvků již nejsou výsledky regresní analýzy pro obsáhlost uvedeny, analýza ale byla provedena a je zde uveden pouze závěr z regresní diagnostiky.

Antimon

Jak je vidět z obr. č. 50, měřením byla zjištěna hodnota, která je o 41,49 % menší než je teoretická hodnota vypočtená z rovnice regresní přímky. Průměrná koncentrace Sb za rok 2006-2008 se pohybovala v rozmezí od 18,84÷22,41 g/t_{odpadu}. Trend není statisticky významný.



Obr. č. 50 Srovnání průměrné roční koncentrace Sb v odpadu a naměřené hodnoty [g/t_{odpadu}]

Arzen

Obr. č. 51 Srovnání průměrné roční koncentrace As v odpadu a naměřené hodnoty v roce 2009 [g/t_{odpadu}]

Jak je vidět z obr. č. 51, měřením byla zjištěna hodnota, která je o 13,41 % menší než je teoretická hodnota vypočtená z rovnice regresní přímky. Průměrná koncentrace As za rok 1999-2008 se pohybovala v rozmezí od 1,56÷2,7 g/t_{odpadu}. Trend není statisticky významný.

Tab. č. 57 Regresní analýza pro As

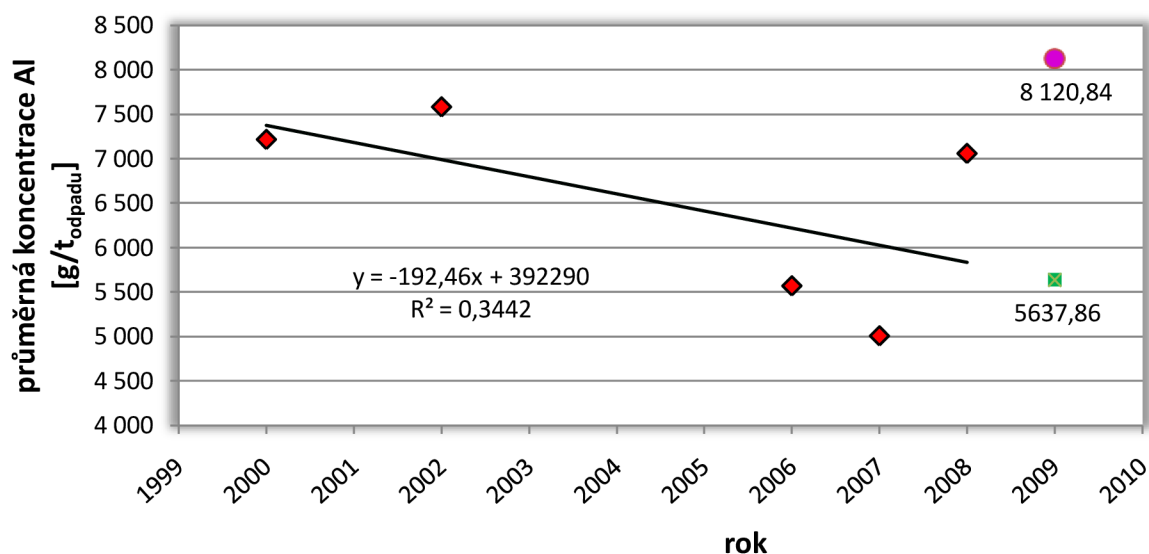
VÝSLEDEK	
<i>Regresní statistika</i>	
Násobné R	0,051990659
Hodnota spolehlivosti R	0,002703029
Nastavená hodnota spolehlivosti R	-0,13976797
Chyba stř. hodnoty	0,437478936
Pozorování	9

ANOVA					
	<i>Rozdíl</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Významnost F</i>
Regrese	1	0,003631	0,003631	0,018972483	0,89432378
Rezidua	7	1,339715	0,191388		
Celkem	8	1,343346			

	<i>Koeficienty</i>	<i>Chyba stř. hodnoty</i>	<i>t Stat</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>Dolní 95%</i>	<i>Horní 95%</i>	<i>Dolní 95,0%</i>	<i>Horní 95,0%</i>
Hranice rok	16,52767228 -0,00726013	105,6225 0,052709	0,156479 -0,13774	0,880073119 0,894323785	-233,22995 -0,1318965	266,2852925 0,117376208	-233,23 -0,1319	266,2852925 0,117376208

Hliník

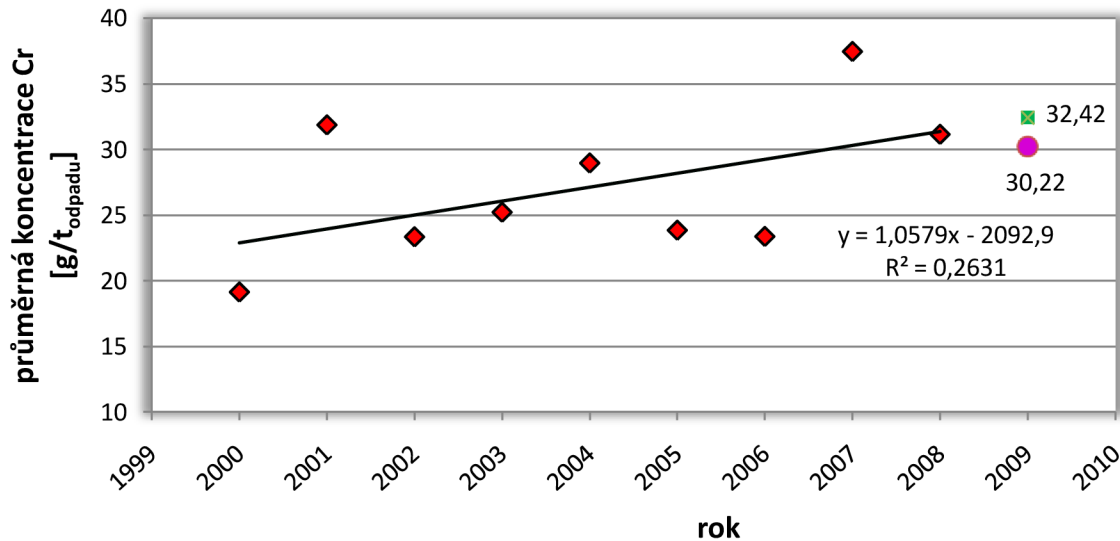
Jak je vidět z obr. č. 52, měřením byla zjištěna hodnota, která je o 44,04 % větší než je teoretická hodnota vypočtená z rovnice regresní přímky. Průměrná koncentrace Al za rok 2000-2008 se pohybovala v rozmezí od 5 007,99 ÷ 7 580,62 g/t_{odpadu}. Trend není statisticky významný.



Obr. č. 52 Srovnání průměrné roční koncentrace Al v odpadu a naměřené hodnoty [g/t_{odpadu}]

Chrom

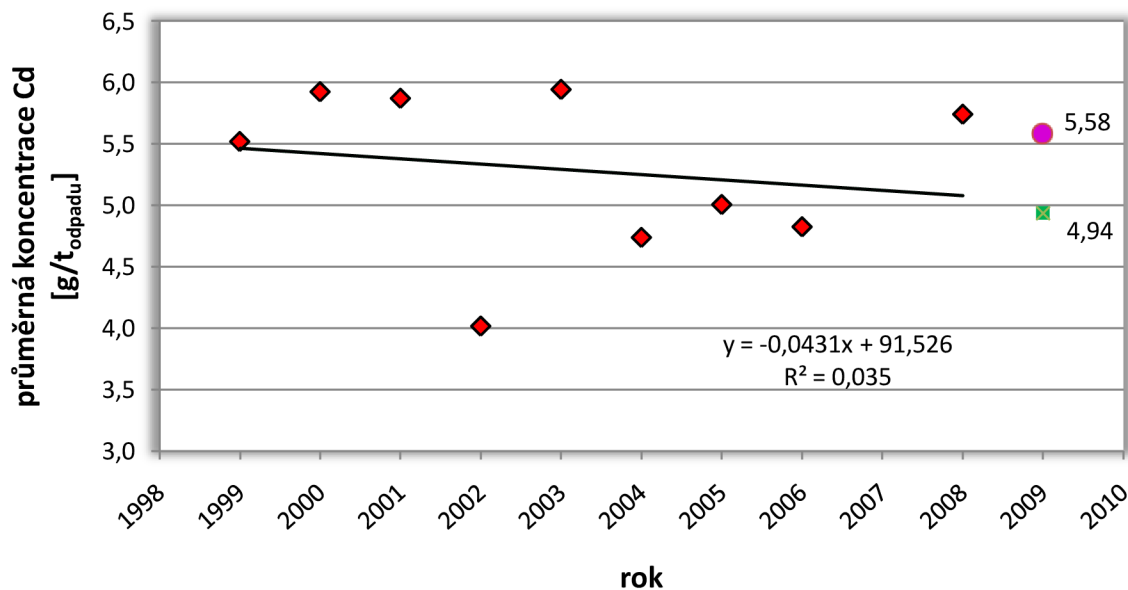
Jak je vidět z obr. č. 53, měřením byla zjištěna hodnota, která je o 6,78 % menší než je teoretická hodnota vypočtená z rovnice regresní přímky. Průměrná koncentrace Cr za rok 2000-2008 se pohybovala v rozmezí od 19,12÷37,43 g/t_{odpadu}. Trend není statisticky významný.



Obr. č. 53 Srovnání průměrné roční koncentrace Cr v odpadu a naměřené hodnoty [g/t_{odpadu}]

Kadmium

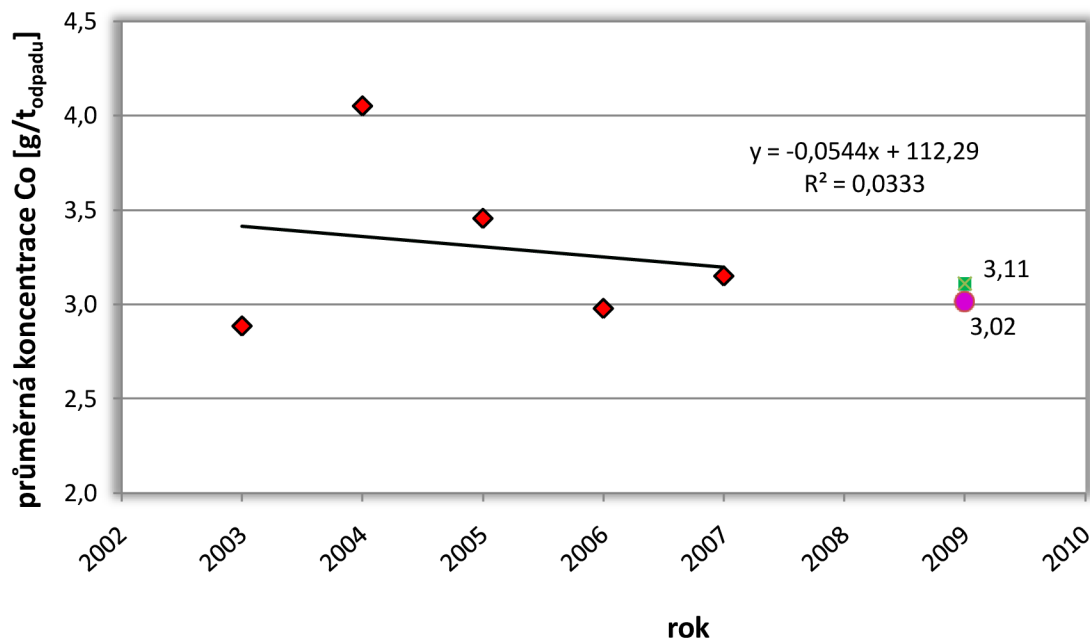
Jak je vidět z obr. č. 54, měřením byla zjištěna hodnota, která je o 13,07% větší než je teoretická hodnota vypočtená z rovnice regresní přímky. Průměrná koncentrace Cd za rok 1999-2008 se pohybovala v rozmezí od 4,02÷5,96 g/t_{odpadu}. Trend není statisticky významný.



Obr. č. 54 Srovnání průměrné roční koncentrace Cd v odpadu a naměřené hodnoty [g/t_{odpadu}]

Kobalt

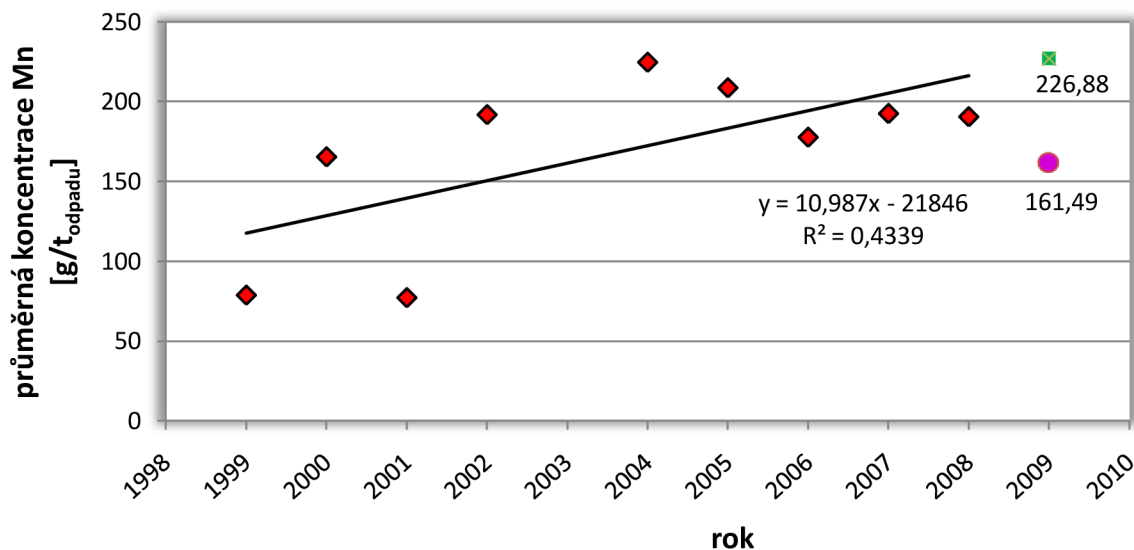
Jak je vidět z obr. č. 55, měřením byla zjištěna hodnota, která je jen o 3,01 % menší než je teoretická hodnota vypočtená z rovnice regresní přímky. Průměrná koncentrace Co za rok 2003-2007 se pohybovala v rozmezí od 2,88 ÷ 4,05 g/t_{odpadu}. Trend není statisticky významný.



Obr. č. 55 Srovnání průměrné roční koncentrace Co v odpadu a naměřené hodnoty [g/t_{odpadu}]

Mangan

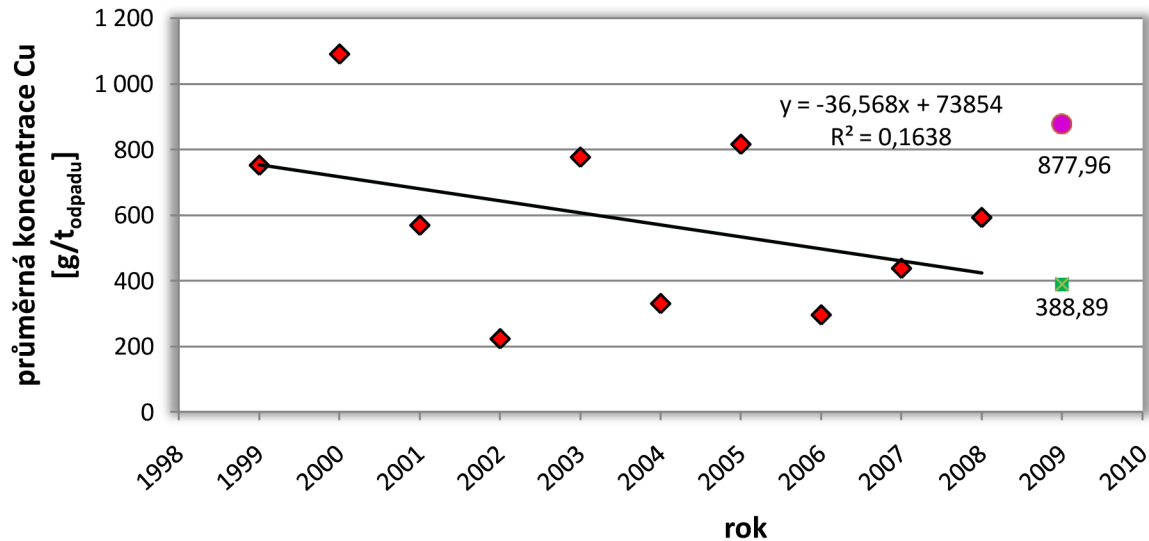
Jak je vidět z obr. č. 56, měřením byla zjištěna hodnota, která je o 28,82 % menší než teoretická hodnota vypočtená z rovnice regresní přímky. Průměrná koncentrace Mn za rok 1999-2008 se pohybovala v rozmezí od 77,13 ÷ 224,69 g/t_{odpadu}. Trend není statisticky významný.



Obr. č. 56 Srovnání průměrné roční koncentrace Mn v odpadu a naměřené hodnoty [g/t_{odpadu}]

Měď

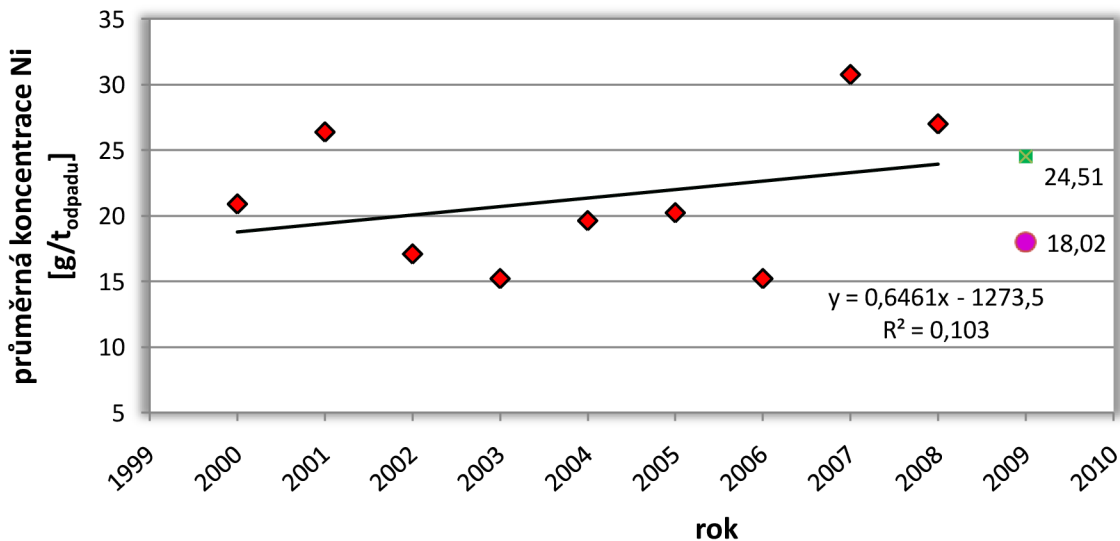
Jak je vidět z obr. č. 57, měřením byla zjištěna hodnota, která je o 125,76 % větší než je teoretická hodnota vypočtená z rovnice regresní přímky. Průměrná koncentrace Cu za rok 1999-2008 se pohybovala v rozmezí od 223,78 ÷ 1090,47 g/t_{odpadu}. Trend není statisticky významný.



Obr. č. 57 Srovnání průměrné roční koncentrace Cu v odpadu a naměřené hodnoty [g/t_{odpadu}]

Nikl

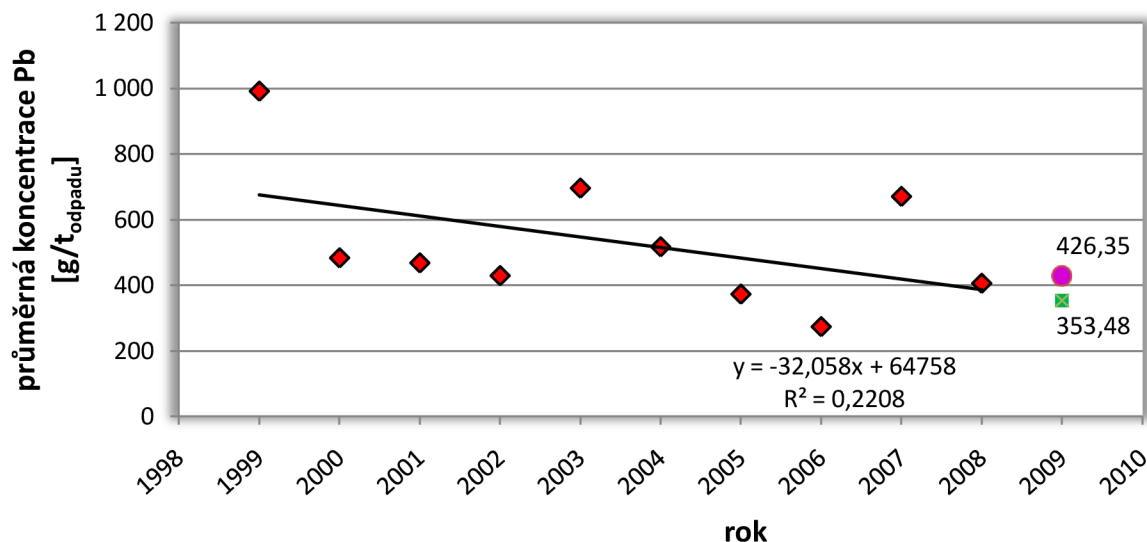
Jak je vidět z obr. č. 58, měřením byla zjištěna hodnota, která je o 26,49 % menší než je teoretická hodnota vypočtená z rovnice regresní přímky. Průměrná koncentrace Ni za rok 2000-2008 se pohybovala v rozmezí od 15,21 ÷ 30,74 g/t_{odpadu}. Trend není statisticky významný.



Obr. č. 58 Srovnání průměrné roční koncentrace Ni v odpadu a naměřené hodnoty [g/t_{odpadu}]

Olovo

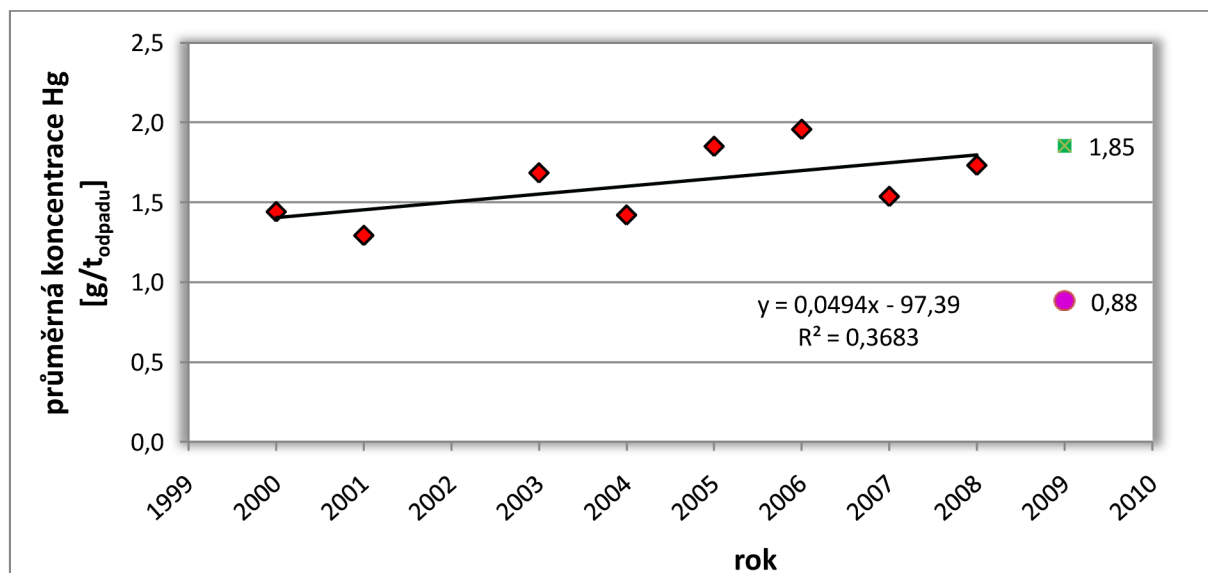
Jak je vidět z obr. č. 59, měřením byla zjištěna hodnota, která je o 20,61 % větší než je teoretická hodnota vypočtená z rovnice regresní přímky. Průměrná koncentrace Pb za rok 2000-2008 se pohybovala v rozmezí od 272,67 ÷ 992,02 g/t_{odpadu}. Trend není statisticky významný.



Obr. č. 59 Srovnání průměrné roční koncentrace Pb v odpadu a naměřené hodnoty [g/t_{odpadu}]

Rtuť

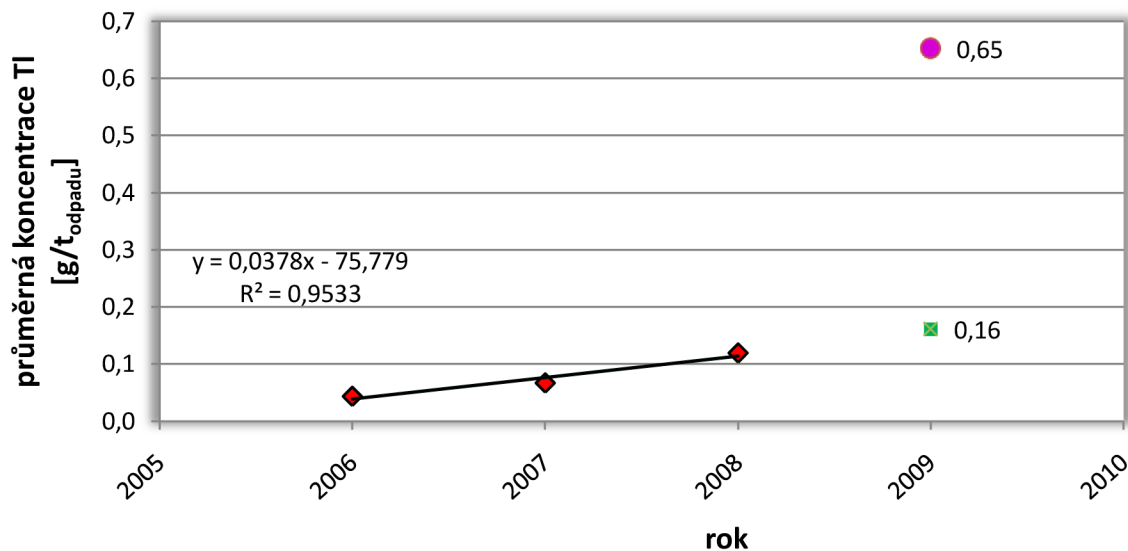
Jak je vidět z obr. č. 60, měřením byla zjištěna hodnota, která je asi o 52,35 % menší než je teoretická hodnota vypočtená z rovnice regresní přímky. Průměrná koncentrace Hg za rok 2000-2008 se pohybovala v rozmezí od 1,29 ÷ 1,96 g/t_{odpadu}. Trend není statisticky významný.



Obr. č. 60 Srovnání průměrné roční koncentrace Hg v odpadu a naměřené hodnoty [g/t_{odpadu}]

Thalium

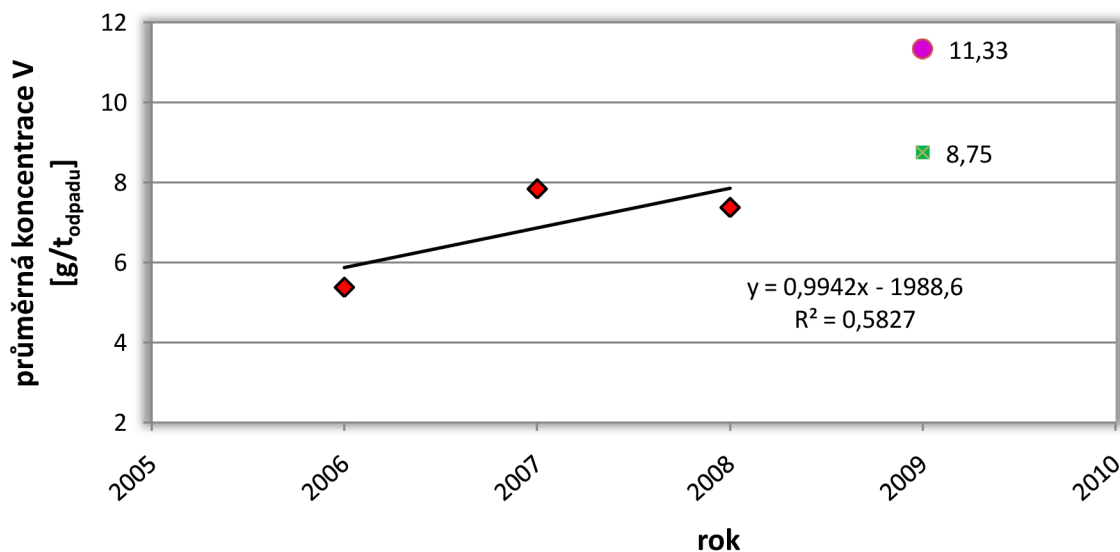
Jak je vidět z obr. č. 61, měřením byla zjištěna hodnota, která je o 304,4 % větší než je teoretická hodnota vypočtená z rovnice regresní přímky. Průměrná koncentrace Tl za rok 2006-2008 se pohybovala v rozmezí od 0,04 ÷ 0,12 g/t_{odpadu}. Trend není statisticky významný.



Obr. č. 61 Srovnání průměrné roční koncentrace Tl v odpadu a naměřené hodnoty [g/t_{odpadu}]

Vanad

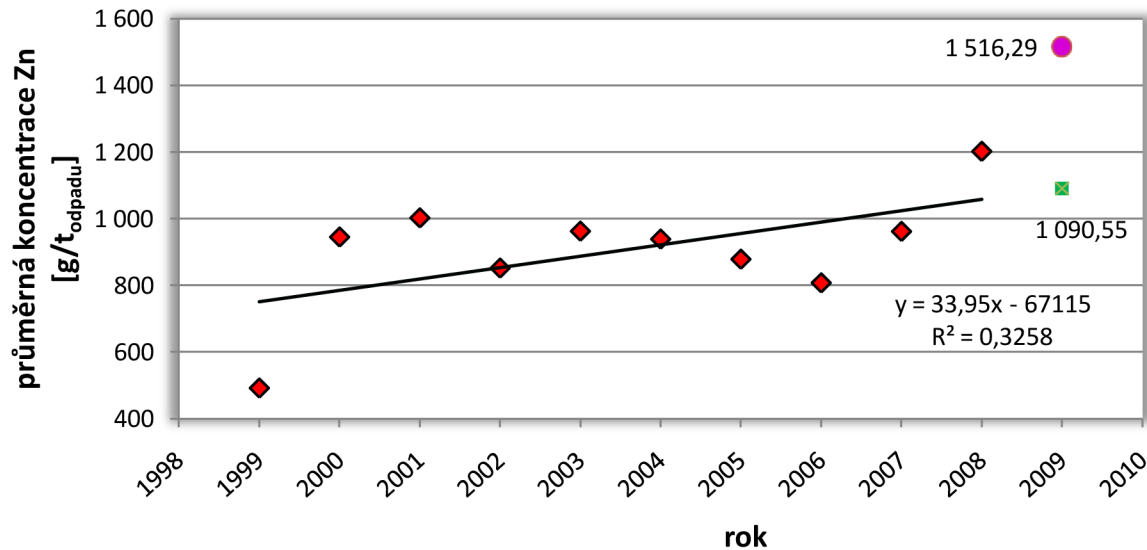
Jak je vidět z obr. č. 62, měřením byla zjištěna hodnota, která je o 29,49 % větší než je teoretická hodnota vypočtená z rovnice regresní přímky. Průměrná koncentrace V za rok 2006-2008 se pohybovala v rozmezí od 5,38 ÷ 7,83 g/t_{odpadu}. Trend není statisticky významný.



Obr. č. 62 Srovnání průměrné roční koncentrace V v odpadu a naměřené hodnoty [g/t_{odpadu}]

Zinek

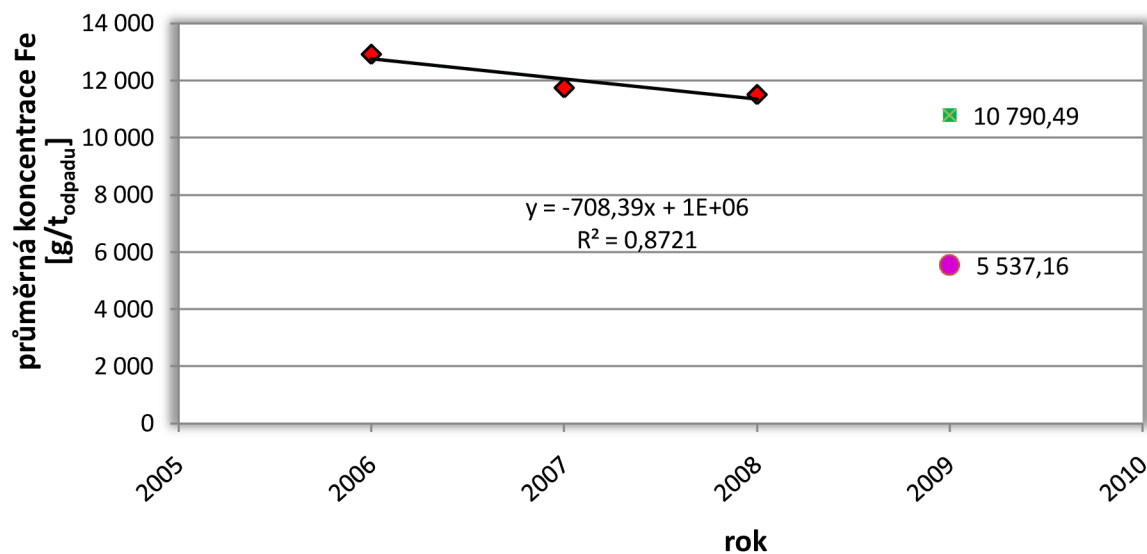
Jak je vidět z obr. č. 63, měřením byla zjištěna hodnota, která je o 39,04 % větší než je teoretická hodnota vypočtená z rovnice regresní přímky. Průměrná koncentrace Zn za rok 1999-2008 se pohybovala v rozmezí od 491,23 ÷ 1202,74 g/t_{odpadu}. Trend není statisticky významný.



Obr. č. 63 Srovnání průměrné roční koncentrace Zn v odpadu a naměřené hodnoty [g/t_{odpadu}]

Železo

Jak je vidět z obr. č. 64, měřením byla zjištěna hodnota, která je o 48,68 % menší než je teoretická hodnota vypočtená z rovnice regresní přímky. Průměrná koncentrace Fe za rok 2006-2008 se pohybovala v rozmezí od 11 499,35 ÷ 12 916,13 g/t_{odpadu}. Trend není statisticky významný.



Obr. č. 64 Srovnání průměrné roční koncentrace Fe v odpadu a naměřené hodnoty [g/t_{odpadu}]

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

7. SHRNUTÍ A DISKUZE VÝSLEDKŮ

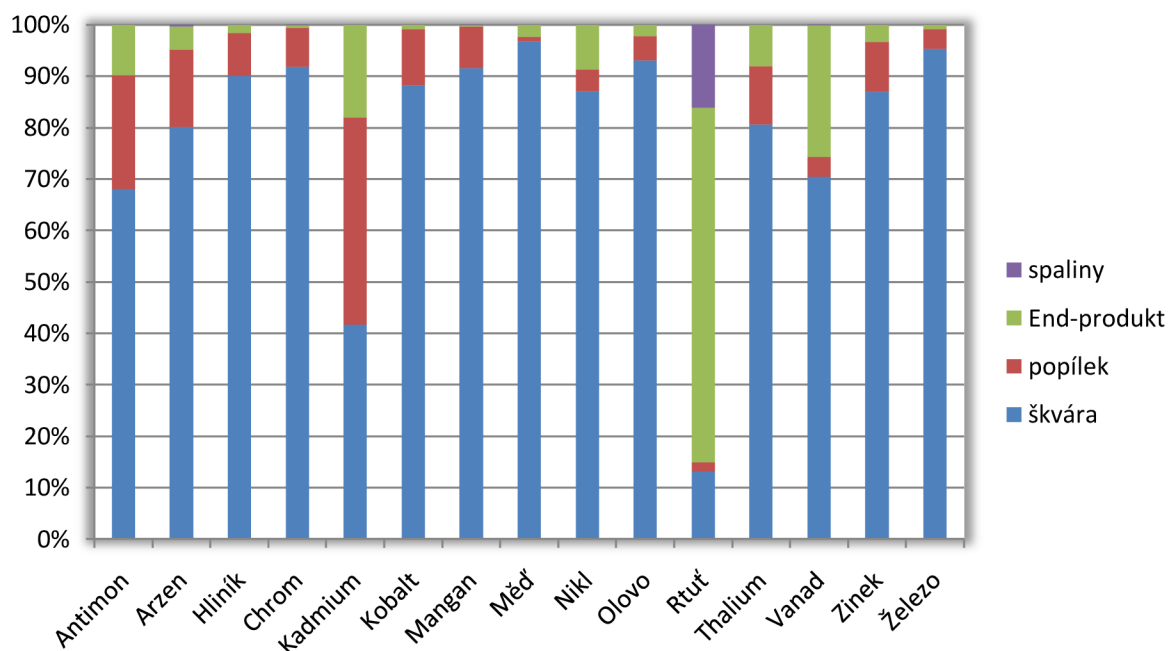
Pro experimentální část byla zvolena spalovna komunálních odpadů SAKO, a.s. v Brně. Měření probíhalo po dobu 4 dnů za ustáleného provozu ve dnech 6. až 9. dubna 2009. V průběhu měření byly odebrány vzorky produktů spalování dle časového harmonogramu. Po vytvoření 2 hodinových, půldenních a denních vzorků byly tyto odevzdány do laboratoře. Výsledky a vyhodnocení vzorků vybraných těžkých kovů jsou prezentovány v kap. 6.2.7. U každého TK jsou v této kapitole přehledně uvedeny jak hmotnostní koncentrace pro každý den měření, tak průměrné koncentrace. Koncentrace TK je doplněna analýzou rozptylu a intervalovým odhadem střední hodnoty. Lze konstatovat, že kromě hodnoty koncentrace vanadu ve škváře nemá způsob odběru (2 hodinový, půldenní a denní vzorek) statisticky významný vliv na střední hodnotu na hladině významnosti $\alpha = 0,05$.

V další části jsou vypočteny průměrné koncentrace TK v produktech spalování vztahované na 1t SKO. Všechny výpočty jsou rovněž znázorněny graficky pro větší přehlednost. Shrnutí hlavních výsledků této kapitoly je uvedeno níže, v tab. č. 58. Tato tabulka nám poskytuje kompaktní shrnutí o koncentraci TK v SKO a rovněž o transferu vybraných TK do produktů spalování.

Procentuální vyjádření TK v produktech spalování názorně prezentuje obr. č. 65. Jak je vidět, vezmeme-li v úvahu hmotnostní produkci jednotlivých odpadních frakcí (množství produkované škváry, popílku, End-produktu a emisí), má většina TK tendenci se koncentrovat ve škváře. Tvrzení neplatí jen pro prvky Hg a Cd. Toto chování zcela jistě souvisí s faktory, které jsou uvedeny v kap. 5.3 a 5.4. Vezmeme-li v úvahu pouze koncentrace TK v produktech spalování bez ohledu na produkci odpadních frakcí, je situace pochopitelně zcela odlišná, jak podrobně uvádí rozsáhlá kap. 6.2.7.

Tab. č. 58 Redistribuce těžkých kovů v produktech spalování [mg/t odpadu], ([g/t odpadu], [kg/t odpadu])

Prvek	škvára	popílek	End-produkt	spaliny	celkem	celkem [g/t odpadu]
Antimon	9763,51	3189,42	1405,15	1,00	14 359,09	14,36
Arzen	1 293,07	243,37	71,60	5,14	1 613,13	1,61
Hliník	7 318 132,80	672 034,20	130 294,80	379,35	8 120 841,15	8 120,84
Chrom	27 743,76	2 284,20	184,21	9,28	30 221,45	30,22
Kadmium	2 332,44	2 250,36	1 003,68	0,63	5 587,11	5,59
Kobalt	2 659,80	331,35	24,17	0,38	3 015,70	3,02
Mangan	147 843,96	13 084,80	468,79	92,02	161 489,57	161,49
Měď	849 499,20	7 467,36	20 936,52	52,15	877 955,23	877,96
Nikl	15 684,64	782,83	1 548,35	5,27	18 021,09	18,02
Olovo	396 637,56	20 067,12	9 614,52	26,20	426 345,40	426,35
Rtuť	116,21	15,20	609,18	143,17	883,76	0,88
Thalium	525,82	73,60	52,44	0,04	651,90	0,65
Vanad	7 971,22	442,35	2 908,22	5,64	11 327,43	11,33
Zinek	1 318 115,04	148 086,66	49 859,64	226,41	1 516 287,75	1 516,29
Železo	5 279498,40	210 907,80	46 267,20	491,43	5 537 164,83	5 537,16
Σ TK [kg/t odpadu]	15,38	1,08	0,27	$1,44 \cdot 10^{-3}$	16,73	



Obr. č. 65 Redistribuce těžkých kovů v produktech spalování – procentuální vyjádření [% hm.]

Celková koncentrace TK v odpadu, vyjádřená v g.t^{-1} , je uvedena v posledním sloupci. Srovnání výsledků měření v roce 2009 s dlouhodobými výsledky analýz uvádí kap. 6.4. Roční průměrné koncentrace TK byly zaneseny do grafu a aproximovány polynomem prvního řádu, tedy regresní přímkou. Z rovnice regresní přímky byl dopočítán teoretický bod pro rok 2009 a ten byl porovnán s hodnotou, která vznikla součtem dílčích koncentrací TK v jednotlivých produktech spalování (srovnání s posledním sloupcem tab. č. 58). Jak je vidět v grafech, koncentrace některých TK je při zjištění měřením téměř shodná s vývojovým trendem za poslední desetiletí, resp. jiný časový interval. Oproti tomu výsledky pro prvky jako je thallium a měď jsou diametrálně odlišné. U thalia činí procentuální změna dokonce 304,4%. Cílem regresní analýzy zde bylo také nalezení trendu každého těžkého kovu. Lze konstatovat, že u všech TK není trend statisticky významný.

8. DOPORUČENÍ PRO DALŠÍ POSTUP VÝZKUMU

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

- ✓ další měření bude možné realizovat již na novém zařízení pro materiálovou úpravu a energetické využívání odpadů ve spalovně společnosti SAKO, a.s. Je potřeba stanovit odběrová místa tak, aby bylo možné odebrat reprezentativní vzorky jednotlivých frakcí,
- ✓ uskutečnit předběžné měření a podle výsledků prvního měření vytvořit **návrh hlavního měření** s upřesněnými podmínkami (počet odběrů, interval odběrů, aj.),
- ✓ na základě vyhodnocení hlavního měření určit potřebu pozdějších měření tak, aby výsledky budoucích měření měli požadovanou věrohodnost,
- ✓ jelikož je každé měření značně finančně a časově náročné, pokusit se využít **termodynamických výpočtů** pro určení vlivu spalovacích podmínek, popř. obsahu některých prvků v SKO na redistribuci do jednotlivých frakcí.

9. ZÁVĚR

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

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

10. VLASTNÍ PUBLIKAČNÍ ČINNOST

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

11. POUŽITÁ LITERATURA

- [1] ABANADES, S. et al. *Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration*. Waste Management & Research, Vol. 20, 2000.
- [2] *Alstom, s.r.o.: Electrostatic precipitators. Alstom Sweden AB, 2006*
- [3] ARES, E. - BOLTON, P. Waste Incineration. *Research Papers*. 2002. 02/34. ISSN 1368-8456.
- [4] BEL/NOVAMANN International s.r.o. Protokoly o zkouškách č. 36xxx-56xxx z měření 6. 4. 2009-9. 4. 2009.
- [5] BENCKO, V. - CIKRT, M. - LENER, J. *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*, 2. vydání. Praha: Grada Publishing, s.r.o. 1995, 288 s., ISBN 80-7169-150-X
- [6] BRAUN, P. aj. *Nové poznatky o emisích rtuti ze spalovacích procesů. Ochrana ovzduší*, 2000, č. 4-5, s. 5-8. ISSN 1211-0337.
- [7] CIBULKA, J. *Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře*. 1. vydání. Academia, 1991, 427 s. ISBN: 80-200-0401-7.
- [8] CIBULKA, J. *Těžké kovy: sborník referátů: Současné problémy s kontaminací našeho životního prostředí tzv. těžkými kovy*. ČÍZEK, Z. Dop. dotisk, Praha : BIJO, 1993, 107 s.
- [9] CIESLAR, S. *Čistá energie z pražských Malešic*. All for Power 03, 2009, s.82-83.
- [10] CIMBÁLNÍKOVÁ, B. - JÍLEK, P. - FARA, M. Proces přezkoumání protokolu o těžkých kovech v roce 2007. *Ochrana ovzduší*, 2008, č. 2, s. 7-8. ISSN 1211-0337.
- [11] CLARKE, L. B. The fate of trace elements during coal combustion and gasification: an overview. *Fuel*. 1993, vol. 72, No. 6, p. 731-736.
- [12] ČERNÝ, V. - JANEBA, B. - TEYSSLER, J.: *Parní kotle: Technický průvodce 32*, 1. vydání. Praha: SNTL, 1983, 864 s., 04-224-83.
- [13] Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste, Official Journal of the European Communities, 28. 12. 2000.
- [14] ESENLİK, S., et al. Element behaviour during combustion in coal-fired Orhaneli, power plant, Bursa-Turkey. *Geologica Acta*, Vol.4, N° 4, 2006, 439-449.
- [15] Evans Analytical Group. [online]. 2010 [cit. 19. 4. 2010]. URL: http://www.cea.com/techniques/analytical_techniques/icp_oes_ms.php
- [16] FISIA-BABCOCK ENVIRONMENT GmbH. [online]. [cit. 10. 4. 2008]. URL: <http://www.fisia-babcock.com/index.php?id=40>.
- [17] GAŠKO, R. a kol. : *Štatistické metódy pre klinickú epidemiológiu a laboratórnu prax*. Aprilla, Košice 2008, 91 strán. ISBN 978-80-89346-00-4
- [18] Heck, H., H., et al. *Sources and Fate of Lead, Cadmium, and Mercury in the Resource Recovery Process: Final report*. 1994 [online]. [cit. 19. 6. 2006]. URL: http://www.hinkleycenter.com/publications/lead_cad_merc_94-2.pdf
- [19] HYŽÍK, J. Úvod do omezování emisí z procesu energetického využívání odpadu. Brno: Asociace výzkumných organizací 2008, 13 s. ISSN 1801-1306.
- [20] HYŽÍK, J.: *Význam energetického využívání odpadu roste*. All for Power [online]. 22. 11. 2007 [cit. 21. 3. 2008]. URL: <http://www.allforpower.cz/clanek/39-vyznam-energetickeho-vyuzivani-odpadu-roste/>.
- [21] IBLER, Z a kol. Technický průvodce energetika. 1díl. 1. vydání, Praha: BEN, 2002, 616 s. ISBN: 978-80-7300-0.

- [22] INPEK spol. s r. o. Protokol o autorizovaném měření emisí č. 102/09. Datum vydání 15. 5. 2009.
- [23] Integrovaná prevence a omezování znečištění (IPPC) : *Referenční dokument o dostupných technologiích spalování odpadů*. [online] c.2005 [cit. 12.11. 2006]. URL: <[http://www.cenia.cz/_C12571B20041E945.nsf/\\$pid/CENMSFLZ7EX4](http://www.cenia.cz/_C12571B20041E945.nsf/$pid/CENMSFLZ7EX4)>.
- [24] Integrovaná prevence a omezování znečištění (IPPC) : *Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách pro velká spalovací zařízení*. [online] c.2004 [cit. 1.12. 2006]. URL: <<http://www.ippc.cz/soubory/spalzar2/index.html>>.
- [25] Integrovaná prevence a omezování znečištění (IPPC) : *Referenční dokument o obecných principech monitorování*. [online] c.2003 [cit. 2. 4. 2007]. URL: <<http://www.ippc.cz/soubory/monitoring/index.html>>.
- [26] JANOUŠEK, I. - ČÍŽEK, Z. *Těžké kovy : sborník referátů : K problematice stanovení těžkých kovů ve složkách životního prostředí*. ČÍŽEK, Z. Dopl. dotisk, Praha : BIJO, 1993, 107 s.
- [27] JUNG, C. H., et al.: *Metal distribution in incineration residues of municipal solid waste (MSW) in Japan*. Waste Management 24, Elsevier, 2003.
- [28] KARÁSEK, R. *Kotel na spalování směsného komunálního odpadu : diplomová práce*. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2003. 74 l. Vedoucí diplomové práce Zdeněk Skála.
- [29] KARÁSEK, R. *Energie z biomasy V: Sborník příspěvků ze semináře: Transfer těžkých kovů při spalování odpadů*. 1. vydání, Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2006, 134 s. ISBN 80-214-3310-8.
- [30] KARPÍŠEK, Z. - POPELA, P. - BEDNÁŘ, J.: *Statistika a pravděpodobnost – Přehled vzorců a poznatků*, Brno 2006.
- [31] KARPÍŠEK, Z.: *MATEMATIKA IV - Statistika a pravděpodobnost*, 3. doplněné vydání. AKADEMICKÉ NAKLADATELSTVÍ CERM, s.r.o. Brno, 2007, 170 s. ISBN: 978-80-214-3380
- [32] KARPÍŠEK, Z.: *Statistická analýza - Přehledový učební text pro doktorské studium*, Brno 2008.
- [33] KOŇAŘÍK, M. Průběžná zpráva za rok 2009. Výzkum a vývoj transferu těžkých kovů z komunálních odpadů. Projekt FT – TA 5/011.
- [34] KOŇAŘÍK, M., SUZOVÁ, J. *Je energetické využívání odpadů smysluplné?* All for Power 03, 2009, s.84-87.
- [35] KŘENEK, V. *Spalovny komunálních odpadů: Významný obnovitelný zdroj tepelné energie*. 3T - teplo, technika, teplotnictví, 2010, č.3, s. 15-18.
- [36] LI, Z., at al. *Partitioning behavior of trace elements in a stoker-fired combustion unit: An example using bituminous coals from the Greymouth coalfield (Cretaceous), New Zealand*. International Journal of Coal Geology, Vol. 63, Issues 1-2, 2005, p. 98-116.
- [37] LITSCHMANNOVÁ, M. *Statistika I. - řešené příklady, studijní opora pro výuku Statistiky I*. [online]. 2007 [cit. 3. 6. 2010]. URL: <<http://www.am.vsb.cz/litschmannova/STA1/Cviceni/PDF/13cANOVA.PDF>>.
- [38] Liu, David H. F., Béla G. Lipták: *Air Pollution*, CRC Press, 2000, 256 s. (http://books.google.cz/books?id=Fe9Z24X3zw0C&printsec=frontcover&dq=fabric+filters+heavy+metal&source=gbs_similarbooks_s&cad=1#v=onepage&q&f=false)
- [39] MARTIN GmbH für Umwelt- und Energietechnik. [online]. 2. 4. 2008 [cit. 15. 4. 2008]. URL: <http://www.martingmbh.de/download_pdf.php?pfad=pdf%2Fbroschueren%2FR%2FCckschub_03_07.pdf>.

- [40] MILČÁK, P. - KOLAT, P. - PILAŘ, L.: *Vliv přídavného spalování čistírenského kalu s černým uhlím na redistribuci těžkých kovů v produktech spalování*. Energie z biomasy V. Brno: 2006, s. 77-82. ISBN-80-214-3310-8.
- [41] MING-YEN, W., et al. *Pollutants in incineration flue gas*. Journal of Hazardous Materials B82, 2001, p.247-262.
- [42] MORF L. S. - RITTER E. - BRUNNER P. H. *Online-Messung der Stoffbilanz auf der MVA Spittelau : Endbericht*. [online]. [cit. 19. 9. 2007]. URL: <<https://www.wien.gv.at/umweltschutz/pool/pdf/spittelau05.pdf>>.
- [43] MORF, L. S. - BRUNNER, P. H. *Methoden zur indirekten Bestimmung der Zusammensetzung von Siedlungsabfällen*. Erich Schmidt Verlag GmbH & Co. KG. Lfg. 7/99, A 1755.
- [44] Nařízení vlády č. 354/2002 Sb., kterým se stanoví emisní limity a další podmínky pro spalování odpadu, ve znění nařízení vlády č. 206/2006 Sb., 3. 7. 2002.
- [45] Odpadové hospodářství Brno. [online]. 26. 10. 2007 [cit. 13. 6. 2007]. URL: <<http://www.ohb.cz>>.
- [46] PEKÁREK, V.; aj. Aplikace katalytického filtru ve spalovně komunálního odpadu Termizo a.s. v Liberci pro snížení emisí persistentních organických látek. *Ochrana ovzduší*, 2006, č. 4, s. 16-22. ISSN 1211-0337.
- [47] PEROUTKA, K., SUZOVÁ, J. Energetické využívání odpadů – podmíněné předsudky a skutečnosti z pohledu provozovatele. *Ochrana ovzduší*, 2009, č. 3, s. 31-34. ISSN 1211-0337.
- [48] Pražské služby, a.s. [online]. 17. 6. 2007 [cit. 1. 7. 2007]. URL: <<http://www.psas.cz>>.
- [49] RECHBERGER, H. *Entwicklung einer Methode zur Bewertung von Stoffbilanzen in der Abfallwirtschaft : Dissertation*. Wien : Technische Universität Wien – Fakultät für Bauingenieurwesen, 1999. 120 S. Leiter der Dissertation Univ.-Prof. Dr. Paul H. Brunner.
- [50] Research Centre for Environmental Chemistry and Ecotoxicology [online]. c2006 [cit. 17. 5. 2007]. URL: <<http://www.recetox.muni.cz/index.php?s=studium&f=download>>.
- [51] SAKO, a.s. [online]. [cit. 10. 7. 2007]. URL: <<http://www.sako.cz>>.
- [52] SAKO, a.s. Protokoly o odběru vzorků. E/P/Šk-TK-I/II-6-9.4.2009
- [53] SARKAR, B. *Heavy metals in the environment*. vydání 10, New York : MARCEL DEKKER, Inc., 2002, 712 p., ISBN 0-8247-0630-7.
- [54] SCHACHERMAYER, E., et al. *Messung der Güter- und Stoffbilanz einer Müllverbrennungsanlage*. Wien : Umweltbundesamt, 1995. 105 S. ISBN 3-85457-230-1.
- [55] SKÁLA, Z.: *Ekologie v energetice*, 1. vydání. PC-DIR, 1994, 141 s. ISBN: 80-214-0477-9
- [56] SKODRAS, G., et al. *Emissions monitoring during coal waste wood co-combustion in an industrial steam boiler*. Fuel 81, 2002, p. 547-554.
- [57] SKOŘEPOVÁ, I.; aj. Hodnocení potenciálu pro použití účinkového přístupu k zjišťování dálkového přenosu těžkých kovů založeného na výpočtech kritických zátěží. *Ochrana ovzduší*, 2006, č. 5, s. 18-25. ISSN 1211-0337.
- [58] SVOBODA, K. - ČERMÁK, J. – HARTMAN, M. Emisní zdroje těžkých kovů v ČR a možnosti snižování emisí – emise TK ze spalování uhlí a odpadů (1.část). *Ochrana ovzduší*. 1998, č. 4, s. 6-13. ISSN 1211-0337.

- [59] SVOBODA, K. - ČERMÁK, J. – HARTMAN, M. Emisní zdroje těžkých kovů v ČR a možnosti snižování emisí – emise TK z dopravy, metalurgie, sklářství, cementáren aj. zdrojů (2.část). *Ochrana ovzduší*. 1998, č. 5, s. 10-17. ISSN 1211-0337.
- [60] TERMIZO a.s. [online]. c2007 [cit. 21. 7. 2007]. URL: <<http://www.termizo.cz>>.
- [61] The Babcock & Wilcox Company. [online]. 2010 [20. 4. 2010] <http://www.babcock.com/products/environmental_equipment/so2_control.html>.
- [62] TURNER, J. H., at al. *Fabric filters*. [online]. 5. 6. 2007 [cit. 20. 07. 2007]. URL: <<http://www.p2pays.org/ref/10/09848.pdf>>.
- [63] TVRDÍK, J. *Analýza dat*, opravená verze 2006, Ostravská univerzita, 70 s.
- [64] United Nations Economic Commission for Europe. [online]. 3. 3. 2010 [cit. 10. 3. 2010] URL: <[ccttp://www.unece.org/env/lrtap/](http://www.unece.org/env/lrtap/)>.
- [65] VAKINFO. [online]. 5. 3. 2009 [cit. 3. 6. 2010]. URL: <<http://www.vakinfo.cz/cistirny-odpadnich-vod/navrh-zakona-o-odpadech-a-o-zmene-nekterych-zakonu-zakon-o-odpadech>>.
- [66] VEJVODA, J. - BURYAN P. - SVRČEK P. Odsiřování spalin v České republice. *Acta Montanistica Slovaca*.. Ročník 3 (1998), 3, str. 262-266.
- [67] VOLNÁ, Z. *Chování těžkých kovů během spalování tuhých a kapalných paliv : dizertační práce*. Ostrava : Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, 2005. 186 l. Vedoucí disertační práce Pavel Danihelka.
- [68] Von Roll Umwelttechnik AG. [online]. 26. 2. 2008 [cit. 5. 3. 2008]. URL: <http://www.vonrollinova.ch/var/aeeweb_site/storage/original/application/55d47ce21d51ef94e572a803b9da16c3.pdf>.
- [69] Vyhláška č. 244/1999 Ministerstva dopravy a spojů ze dne 27. října 1999, kterou se mění vyhláška Ministerstva dopravy č. 102/1995 Sb., o schvalování technické způsobilosti a technických podmínkách provozu silničních vozidel na pozemních komunikacích, ve znění pozdějších předpisů.
- [70] Wikipedia-The Free Encyclopedia. [online]. 8. 10. 2007 [cit. 10. 10. 2007]. URL: <http://en.wikipedia.org/wiki/Heavy_metals>.
- [71] Wikipedie-Otevřená encyklopedie. [online]. 12. 10. 2009 [cit. 10. 3. 2010]. URL: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Toxicita>>.
- [72] Wikipedie-Otevřená encyklopedie. [online]. 9. 3. 2010 [cit. 10. 3. 2010]. URL: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/CLRTAP>>.
- [73] WILLIAMS, P. T. Pollutants from Incineration: An overview. HESTER, R. E. - HARRISON, R. M. *Waste Incineration and the Environment*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1994, p. 27-52. ISBN 978-0-85404-205-0.
- [74] Zákon č. 185/2001 Sb. o odpadech a o změně některých dalších zákonů (úplné znění) ze dne 15. 5. 2001.
- [75] Zákon č. 86/2002 Sb. o ochraně ovzduší a o změně některých dalších zákonů (zákon o ochraně ovzduší) ze dne 14. 2. 2002.

Seznam obrázků

Obr. č. 1 Morfologické složení odpadu [% _{hm.}]	11
Obr. č. 2 Různé druhy roštů [23]	13
Obr. č. 3 Válcový rošt firmy FISIA-BABCOCK ENVIRONMENT GmbH [16]	14
Obr. č. 4 Detail posuvného roštu firmy Von Roll Inova [68]	14
Obr. č. 5 Vratisuvný rošt firmy Martin GmbH für Umwelt- und Energietechnik a detail roštnice [39]	15
Obr. č. 6 Příklad elektrostatického odlučovače [2]	17
Obr. č. 7 Odsířování spalin - systém WFGD [61]	17
Obr. č. 8 Znázornění procesu spalování, čištění spalin a měřících míst (MVA Spittelau)	30
Obr. č. 9 Rozdělení domovního odpadu do jednotlivých složek spalování [% hm.]	33
Obr. č. 10 Transfer vybraných těžkých kovů do produktů spalování u domovního odpadu	35
Obr. č. 11 Transfer vybraných těžkých kovů do produktů spalování u systémového odpadu	35
Obr. č. 12 Srovnání střední roční koncentrace prvků v odpadu ve Vídni	36
Obr. č. 13 Klasifikace prvků podle jejich chování během spalování [40]	39
Obr. č. 14 Schéma technologického procesu spalování odpadů a čištění spalin	41
Obr. č. 15 Koncentrace Sb v jednotlivých produktech spalování v průběhu všech měření [mg/kg suš.]	48
Obr. č. 16 Redistribuce Sb vztažená k produkovanému množství jednotlivých zbytků spalování [% hm.]	49
Obr. č. 17 Koncentrace As v jednotlivých produktech spalování v průběhu všech měření [mg/kg suš.]	50
Obr. č. 18 Redistribuce As vztažená k produkovanému množství jednotlivých zbytků spalování [% hm.]	51
Obr. č. 19 Koncentrace Al v jednotlivých produktech spalování v průběhu všech měření [mg/kg suš.]	52
Obr. č. 20 Redistribuce Al vztažená k produkovanému množství jednotlivých zbytků spalování [% hm.]	53
Obr. č. 21 Koncentrace Cr v jednotlivých produktech spalování v průběhu všech měření [mg/kg suš.]	54
Obr. č. 22 Redistribuce Cr vztažená k produkovanému množství jednotlivých zbytků spalování [% hm.]	55
Obr. č. 23 Koncentrace Cd v jednotlivých produktech spalování v průběhu všech měření [mg/kg suš.]	56
Obr. č. 24 Redistribuce Cd vztažená k produkovanému množství jednotlivých zbytků spalování [% hm.]	57
Obr. č. 25 Koncentrace Co v jednotlivých produktech spalování v průběhu všech měření [mg/kg suš.]	58
Obr. č. 26 Redistribuce Co vztažená k produkovanému množství jednotlivých zbytků spalování [% hm.]	59
Obr. č. 27 Koncentrace Mn v jednotlivých produktech spalování v průběhu všech měření [mg/kg suš.]	60
Obr. č. 28 Redistribuce Mn vztažená k produkovanému množství jednotlivých zbytků spalování [% hm.]	61
Obr. č. 29 Koncentrace Cu v jednotlivých produktech spalování v průběhu všech měření [mg/kg suš.]	62
Obr. č. 30 Redistribuce Cu vztažená k produkovanému množství jednotlivých zbytků spalování [% hm.]	63
Obr. č. 31 Koncentrace Ni v jednotlivých produktech spalování v průběhu všech měření [mg/kg suš.]	64

Obr. č. 32 Redistribuce Ni vztažená k produkovanému množství jednotlivých zbytků spalování [% hm.].....	65
Obr. č. 33 Koncentrace Pb v jednotlivých produktech spalování v průběhu všech měření [mg/kg suš.].....	66
Obr. č. 34 Redistribuce Pb vztažená k produkovanému množství jednotlivých zbytků spalování [% hm.].....	67
Obr. č. 35 Koncentrace Hg v jednotlivých produktech spalování v průběhu všech měření [mg/kg suš.].....	68
Obr. č. 36 Redistribuce Hg vztažená k produkovanému množství jednotlivých zbytků spalování [% hm.].....	69
Obr. č. 37 Koncentrace Tl v jednotlivých produktech spalování v průběhu všech měření [mg/kg suš.].....	70
Obr. č. 38 Redistribuce Tl vztažená k produkovanému množství jednotlivých zbytků spalování [% hm.].....	71
Obr. č. 39 Krabicový graf (Box and whisker plot).....	73
Obr. č. 40 Koncentrace V v jednotlivých produktech spalování v průběhu všech měření [mg/kg suš.].....	74
Obr. č. 41 Redistribuce V vztažená k produkovanému množství jednotlivých zbytků spalování [% hm.].....	75
Obr. č. 42 Koncentrace Zn v jednotlivých produktech spalování v průběhu všech měření [mg/kg suš.].....	76
Obr. č. 43 Redistribuce Zn vztažená k produkovanému množství jednotlivých zbytků spalování [% hm.].....	77
Obr. č. 44 Koncentrace Fe v jednotlivých produktech spalování v průběhu všech měření [mg/kg suš.].....	78
Obr. č. 45 Redistribuce Fe vztažená k produkovanému množství jednotlivých zbytků spalování [% hm.].....	79
Obr. č. 46 Množství odpadu navezeného do spalovny a produkce spalin v letech 1998-2008 [34]	80
Obr. č. 47 Roční produkce pevných produktů spalování v letech 1998-2008 [34].....	80
Obr. č. 48 Průměrná koncentrace TK v SKO [34]	81
Obr. č. 49 Průměrná koncentrace TK v SKO s vyloučením Fe, Al, Zn, Cu, Pb a Mn [34]	82
Obr. č. 50 Srovnání průměrné roční koncentrace Sb v odpadu a naměřené hodnoty [g/t _{odpadu}]	83
Obr. č. 51 Srovnání průměrné roční koncentrace As v odpadu a naměřené hodnoty v roce 2009 [g/t _{odpadu}]	83
Obr. č. 52 Srovnání průměrné roční koncentrace Al v odpadu a naměřené hodnoty [g/t _{odpadu}]	84
Obr. č. 53 Srovnání průměrné roční koncentrace Cr v odpadu a naměřené hodnoty [g/t _{odpadu}]	85
Obr. č. 54 Srovnání průměrné roční koncentrace Cd v odpadu a naměřené hodnoty [g/t _{odpadu}]	85
Obr. č. 55 Srovnání průměrné roční koncentrace Co v odpadu a naměřené hodnoty [g/t _{odpadu}]	86
Obr. č. 56 Srovnání průměrné roční koncentrace Mn v odpadu a naměřené hodnoty [g/t _{odpadu}]	86
Obr. č. 57 Srovnání průměrné roční koncentrace Cu v odpadu a naměřené hodnoty [g/t _{odpadu}]	87
Obr. č. 58 Srovnání průměrné roční koncentrace Ni v odpadu a naměřené hodnoty [g/t _{odpadu}]	87

Obr. č. 59 Srovnání průměrné roční koncentrace Pb v odpadu a naměřené hodnoty [g/t _{odpadu}]	88
Obr. č. 60 Srovnání průměrné roční koncentrace Hg v odpadu a naměřené hodnoty [g/t _{odpadu}]	88
Obr. č. 61 Srovnání průměrné roční koncentrace Tl v odpadu a naměřené hodnoty [g/t _{odpadu}]	89
Obr. č. 62 Srovnání průměrné roční koncentrace V v odpadu a naměřené hodnoty [g/t _{odpadu}]	89
Obr. č. 63 Srovnání průměrné roční koncentrace Zn v odpadu a naměřené hodnoty [g/t _{odpadu}]	90
Obr. č. 64 Srovnání průměrné roční koncentrace Fe v odpadu a naměřené hodnoty [g/t _{odpadu}]	90
Obr. č. 65 Redistribuce těžkých kovů v produktech spalování – procentuální vyjádření [% hm.]	93

Seznam tabulek

Tab. č. 1 Elementární rozbor SKO	12
Tab. č. 2 Přehled základních procesů pro účely omezení emisí z energetického využití SKO [19]	16
Tab. č. 3 Přehled spaloven v ČR [9], [45], [46], [48], [51], [60]	18
Tab. č. 4 Specifické emisní limity kovů pro spalovny odpadu	20
Tab. č. 5 Výběr relevantních prvků pro OH [49]	24
Tab. č. 6 Tabulka rozptylu pro hierarchický model s náhodnými efekty [54]	32
Tab. č. 7 Transfer vybraných těžkých kovů do produktů spalování [% hm.]	34
Tab. č. 8 Seznam druhů odpadů využívaných a odstraňovaných ve spalovně SAKO Brno, a.s. [51]	43
Tab. č. 9 Průměrné hodnoty základních provozních parametrů kotle K1	44
Tab. č. 10 Hmotnostní koncentrace Sb [mg.kg ⁻¹ suš.]	47
Tab. č. 11 Analýza rozptylu a intervalový odhad	48
Tab. č. 12 Průměrné koncentrace Sb v produktech spalování	48
Tab. č. 13 Hmotnostní koncentrace As [mg.kg ⁻¹ suš.]	49
Tab. č. 14 Analýza rozptylu a intervalový odhad	49
Tab. č. 15 Průměrné koncentrace v produktech spalování	50
Tab. č. 16 Hmotnostní koncentrace Al [mg.kg ⁻¹ suš.]	51
Tab. č. 17 Analýza rozptylu a intervalový odhad	51
Tab. č. 18 Průměrné koncentrace v produktech spalování	52
Tab. č. 19 Hmotnostní koncentrace Cr [mg.kg ⁻¹ suš.]	53
Tab. č. 20 Analýza rozptylu a intervalový odhad	53
Tab. č. 21 Průměrné koncentrace v produktech spalování	54
Tab. č. 22 Hmotnostní koncentrace Cd [mg.kg ⁻¹ suš.]	55
Tab. č. 23 Analýza rozptylu a intervalový odhad	55
Tab. č. 24 Průměrné koncentrace v produktech spalování	56
Tab. č. 25 Hmotnostní koncentrace Co [mg.kg ⁻¹ suš.]	57
Tab. č. 26 Analýza rozptylu a intervalový odhad	57
Tab. č. 27 Průměrné koncentrace v produktech spalování	58
Tab. č. 28 Hmotnostní koncentrace Mn [mg.kg ⁻¹ suš.]	59
Tab. č. 29 Analýza rozptylu a intervalový odhad	59
Tab. č. 30 Průměrné koncentrace v produktech spalování	60
Tab. č. 31 Hmotnostní koncentrace Cu [mg.kg ⁻¹ suš.]	61
Tab. č. 32 Analýza rozptylu a intervalový odhad	61
Tab. č. 33 Průměrné koncentrace v produktech spalování	62
Tab. č. 34 Hmotnostní koncentrace Ni [mg.kg ⁻¹ suš.]	63
Tab. č. 35 Analýza rozptylu a intervalový odhad	63
Tab. č. 36 Průměrné koncentrace v produktech spalování	64
Tab. č. 37 Hmotnostní koncentrace Pb [mg.kg ⁻¹ suš.]	65
Tab. č. 38 Analýza rozptylu a intervalový odhad	65
Tab. č. 39 Průměrné koncentrace v produktech spalování	66
Tab. č. 40 Hmotnostní koncentrace Hg [mg.kg ⁻¹ suš.]	67
Tab. č. 41 Analýza rozptylu a intervalový odhad	67
Tab. č. 42 Průměrné koncentrace v produktech spalování	68
Tab. č. 43 Hmotnostní koncentrace Tl [mg.kg ⁻¹ suš.]	69
Tab. č. 44 Analýza rozptylu a intervalový odhad	69
Tab. č. 45 Průměrné koncentrace v produktech spalování	70
Tab. č. 46 Hmotnostní koncentrace V [mg.kg ⁻¹ suš.]	71
Tab. č. 47 Analýza rozptylu a intervalový odhad	71

Tab. č. 48 Dvouvýběrový t-test s nerovností rozptylů	72
Tab. č. 49 Průměrné koncentrace v produktech spalování	74
Tab. č. 50 Hmotnostní koncentrace Zn [mg.kg ⁻¹ suš.]	75
Tab. č. 51 Analýza rozptylu a intervalový odhad	75
Tab. č. 52 Průměrné koncentrace v produktech spalování	76
Tab. č. 53 Hmotnostní koncentrace Fe [mg.kg ⁻¹ suš.].....	77
Tab. č. 54 Analýza rozptylu a intervalový odhad	77
Tab. č. 55 Průměrné koncentrace v produktech spalování	78
Tab. č. 56 Průměrná koncentrace TK v SKO	81
Tab. č. 57 Regresní analýza pro As.....	84
Tab. č. 58 Redistribuce těžkých kovů v produktech spalování.....	92

Seznam použitých zkratk

AAS	atomová absorpční spektrometrie
AMA 254	spalovací analyzátor vyvinutý pro stanovení nízkých obsahů rtuti v pevných, kapalných a plynných materiálech
ANOVA 1	Analýza rozptylu - jednofaktorová
BAT	nejlepší dostupné techniky
CLRTAP	Úmluva o dálkovém znečišťování ovzduší
DO	domovní odpad
EMEP	Program spolupráce při monitorování a vyhodnocování dálkového přenosu látek znečišťujících ovzduší v Evropě
EO	elektrostatický odlučovač
HU	hnědé uhlí
ICP	spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP MS	kvadrupólový hmotnostní spektrometr s indukčně vázanou plazmou
LD	smrtelná dávka
LD ₅₀ (LD50)	je v toxikologii označení pro množství substance, které je po podání určité látky smrtelnou dávkou pro daného živočicha v 50 %
LRV-K	legislativní vyhláška v Rakousku
MPO	Ministerstvo průmyslu a obchodu
MVA	spalovna odpadu
n. p.	normální fyzikální podmínky ($p = 0,101325 \text{ MPa}$, $T = 273,15 \text{ K}$)
OECD	Organizace pro hospodářskou spolupráci a rozvoj
OH	odpadové hospodářství
PAU	polycyklické aromatické uhlovodíky
PCB	polychlorované bifenylly
PCDD/F	polychlorované dibenzodioxiny / polychlorované dibenzofurany
PIXE	analytická metoda (Particle Induced X-ray Emission)
RNM	rozšířená nejistota měření
SCR	selektivní katalytická redukce
SKO	směsný komunální odpad
SNCR	selektivní nekatalytická redukce
SO	systemový odpad
TK	těžký kov(y)
TOL / VOC	těkavé organické látky
TZL	tuhé znečišťující látky
WFGD	pračka pro odsíření spalin (mokrý metoda)
XRF	rentgenfluorescenční spektrometrie
ZP	zemní plyn
ŽP	životní prostředí

Seznam použitých fyzikálních veličin a symbolů

A	regresní konstanta
A_{palivo}	obsah popela v palivu [-, %]
B_y	regresní koeficient
c	koncentrace [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, ppm]
$C_{p,m}$	molární tepelná kapacita látky za konst. tlaku [$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$]
$E(X)$	střední hodnota
F	$F=MS$ mezi skupinami / MS uvnitř skupin
F_{krit}	kritická hodnota F (pro dané stupně volnosti lze najít v tabulce)
H	entalpie [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
H_0	nulová hypotéza
k	koeficient poměru popela / popílku
MS	průměrný čtverec
P Hodnota	(P value) – pravděpodobnost, že za předpokladu platnosti nulové hypotézy nabude absolutní hodnota náhodné veličiny hodnoty pozorované, nebo větší
q	spotřeba paliva [$\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$], hmotnostní tok [$\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$, $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$],
R	plynová konstanta ideálního plynu [$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$]
R^2	výběrový koeficient mnohonásobné determinace
S	absolutní entropie [$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$]
s	směrodatná odchylka
SS	součet čtverců (SS_B mezi třídami, SS_W uvnitř tříd, SS_{TOTAL} celkový součet tříd)
T	absolutní teplota [K]
$\text{var}(X)$	rozptyl střední hodnoty X
W	kritický obor
Y	tvar střední hodnoty
α	hladina významnosti
Δ	změna Gibbsovy energie [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
μ	celkový průměr, střední hodnota
ρ	hustota (spalin) [$\text{m}^3/\text{kg}^{-1}$]
$\sigma^2(X)$	rozptyl střední hodnoty X

Seznam příloh

- Příloha 1 Obsahy TK v produktech spalování – měření 6-9. 4. 2009
Příloha 2 Analýza rozptylu středních hodnot koncentrací kovů

Příloha 1: Obsahy TK v produktech spalování – měření 6-9. 4. 2009

Obsah TK ve škváře [mg/kg]																		
TK	2 hodinový vzorek					průměr	půldenní vzorek							průměr	denní vzorek			průměr
	6.4.	7.4.	8.4. I	8.4. II	9.4.		6.4.	7.4. I	7.4. II	8.4. I	8.4. II	9.4.I	9.4.II		7.4.	8.4.	9.4.	
As	6,5	6,1	5,8	6,7	6,5	6,3	6,1	6,8	6,5	5,3	5,8	6,3	5,9	6,1	6,8	7,6	6,0	6,8
Cd	9,6	8,1	6,9	4,3	28,1	11,4	9,8	9,7	6,0	14,2	10,1	9,8	9,5	9,9	20,1	6,5	25,2	17,3
Co	15,7	12,6	12,9	11,9	11,9	13,0	16,9	14,1	23,0	25,8	12,2	15,3	15,2	17,5	18,5	15,1	20,5	18,0
Cr	157,0	120,0	137,0	141,0	123,0	135,6	121,0	125,0	179,0	142,0	123,0	128,0	124,0	134,6	120,0	132,0	118,0	123,3
Cu	5949,0	6017,0	4546,0	1943,0	2305,0	4152,0	5424,0	1942,0	3268,0	2705,0	3557,0	1799,0	4277,0	3281,7	6385,0	4027,0	2038,0	4150,0
Fe	24880,0	21880,0	23400,0	30040,0	28820,0	25804,0	24800,0	23630,0	27040,0	26670,0	27400,0	16540,0	17820,0	23414,3	18510,0	21360,0	22270,0	20713,3
Hg	1,8	0,6	0,3	0,1	0,1	0,6	1,8	0,9	0,4	0,3	0,1	0,2	0,1	0,5	1,7	0,3	0,1	0,7
Mn	857,0	657,0	715,0	662,0	722,0	722,6	873,0	814,0	756,0	664,0	635,0	644,0	559,0	706,4	704,0	732,0	682,0	706,0
Ni	92,0	101,0	62,9	63,1	64,3	76,7	85,0	73,0	109,0	99,0	62,0	65,7	118,0	87,4	57,4	72,0	66,0	65,1
Pb	2016,0	1712,0	1540,0	883,0	3542,0	1938,6	2029,0	1869,0	1901,0	1972,0	884,0	1635,0	1703,0	1713,3	2222,0	2312,0	941,0	1825,0
Sb	61,9	48,9	35,4	48,8	43,6	47,7	59,9	65,7	41,6	46,9	31,1	37,9	48,2	47,3	47,9	51,4	34,0	44,4
Tl	2,4	0,5	2,6	2,8	4,6	2,6	3,3	2,7	0,8	0,4	1,2	3,7	0,0	1,7	1,8	0,0	3,6	1,8
V	45,1	35,7	35,4	39,3	39,3	39,0	29,4	32,7	33,5	33,2	32,5	35,0	30,3	32,4	35,2	35,8	34,0	35,0
Zn	8065,0	8283,0	5832,0	3857,0	6175,0	6442,4	8656,0	6072,0	7532,0	7202,0	6634,0	4538,0	7166,0	6828,6	6550,0	6791,0	4297,0	5879,3
Al	43530,0	36050,0	33970,0	32190,0	33100,0	35768,0	40860,0	37650,0	38220,0	34130,0	30950,0	30050,0	29220,0	34440,0	37990,0	33180,0	33050,0	34740,0

Transfer těžkých odpadů do produktů spalování

Obsah TK v popílku [mg/kg]																		
TK	2 hodinový vzorek					průměr	půldenní vzorek						průměr	denní vzorek			průměr	
	6.4.	7.4.	8.4. I	8.4. II	9.4.		6.4.	7.4. I	7.4. II	8.4. I	8.4. II	9.4.I		9.4.II	7.4.	8.4.		9.4.
As	13,1	20,2	15,8	16,8	20,4	17,3	11,6	17,3	13,6	12,9	16,8	15,1	15,6	14,7	15,1	15,4	15,7	15,4
Cd	200,0	180,0	136,0	112,0	170,0	159,6	137,0	167,0	124,0	101,0	143,0	121,0	136,0	132,7	151,0	132,0	118,0	133,7
Co	19,0	17,1	38,2	21,4	21,8	23,5	17,4	16,3	16,4	23,2	20,8	22,4	19,0	19,4	17,0	20,9	21,9	19,9
Cr	134,0	136,0	183,0	191,0	166,0	162,0	117,0	139,0	134,0	163,0	161,0	152,0	168,0	147,7	147,0	159,0	169,0	158,3
Cu	511,0	567,0	557,0	499,0	514,0	529,6	453,0	608,0	506,0	467,0	502,0	461,0	463,0	494,3	564,0	510,0	466,0	513,3
Fe	11190,0	10770,0	14850,0	19680,0	18300,0	14958,0	13550,0	16260,0	12300,0	14300,0	21680,0	13620,0	23320,0	16432,9	14060,0	15030,0	17780,0	15623,3
Hg	1,3	2,1	0,5	0,6	0,9	1,1	1,2	0,7	2,0	0,5	0,9	1,1	0,5	1,0	1,5	0,7	0,9	1,0
Mn	855,0	778,0	990,0	1013,0	1004,0	928,0	745,0	745,0	791,0	850,0	1064,0	821,0	1007,0	860,4	786,0	988,0	871,0	881,7
Ni	44,3	43,6	70,0	60,0	59,7	55,5	49,0	51,9	46,1	62,7	56,2	51,9	69,0	55,3	49,4	57,8	58,1	55,1
Pb	1384,0	1809,0	1463,0	1068,0	1392,0	1423,2	1207,0	2122,0	1427,0	1115,0	1174,0	1310,0	1170,0	1360,7	1841,0	1260,0	1271,0	1457,3
Sb	251,0	266,0	203,0	175,0	236,0	226,2	210,0	332,0	259,0	179,0	194,0	186,0	180,0	220,0	289,0	187,0	184,0	220,0
Tl	5,6	4,6	5,9	4,1	5,9	5,2	5,9	8,2	6,6	4,8	1,9	5,5	4,2	5,3	6,4	3,6	5,6	5,2
V	26,0	25,6	30,8	38,3	36,1	31,4	22,7	22,5	24,4	28,9	39,2	27,4	35,1	28,6	26,2	34,3	30,2	30,2
Zn	9651,0	11470,0	11150,0	8897,0	11345,0	10502,6	8304,0	11840,0	8843,0	8247,0	9061,0	9554,0	8919,0	9252,6	12140,0	10220,0	9563,0	10641,0
Al	44270,0	49820,0	51460,0	48860,0	43900,0	47662,0	56270,0	43260,0	55100,0	53460,0	49620,0	47750,0	52000,0	51065,7	51400,0	41220,0	49600,0	47406,7

Transfer těžkých odpadů do produktů spalování

Obsah TK v End-produktu [mg/kg]																		
TK	2 hodinový vzorek					průměr	půldenní vzorek							průměr	denní vzorek			průměr
	6.4.	7.4.	8.4. I	8.4. II	9.4.		6.4.	7.4. I	7.4. II	8.4. I	8.4. II	9.4.I	9.4.II		7.4.	8.4.	9.4.	
As	2,2	2,6	2,5	2,3	2,1	2,3	2,1	2,3	2,0	2,6	2,3	2,7	3,2	2,5	2,3	2,5	3,4	2,7
Cd	48,8	31,3	33,6	27,5	22,8	32,8	42,6	26,6	25,2	26,4	26,0	31,2	31,8	30,0	25,3	23,4	36,3	28,3
Co	0,9	1,0	0,6	1,0	0,4	0,8	0,6	0,2	0,9	0,4	0,8	0,8	0,8	0,6	0,1	0,6	0,5	0,4
Cr	6,6	5,5	6,8	4,9	6,3	6,0	5,3	4,6	5,4	6,1	5,5	5,6	6,4	5,6	5,2	6,0	6,9	6,0
Cu	805,0	597,0	798,0	576,0	645,0	684,2	735,0	591,0	574,0	650,0	584,0	631,0	825,0	655,7	582,0	595,0	826,0	667,7
Fe	2200,0	1420,0	1240,0	1290,0	1410,0	1512,0	1320,0	1320,0	1320,0	1180,0	1440,0	1300,0	1180,0	1294,3	1210,0	1240,0	1270,0	1240,0
Hg	26,7	23,1	15,0	22,7	12,1	19,9	47,0	28,6	17,2	14,3	16,2	19,1	41,4	26,2	22,8	16,9	27,0	22,2
Mn	13,5	10,1	25,4	10,0	17,6	15,3	10,2	8,6	8,9	18,7	15,2	13,0	22,4	13,9	9,0	16,9	19,0	15,0
Ni	76,0	51,4	36,8	49,9	38,9	50,6	65,0	47,5	56,1	49,5	36,2	54,6	48,4	51,0	50,0	37,6	46,4	44,7
Pb	372,0	331,0	334,0	268,0	266,0	314,2	350,0	249,0	279,0	288,0	213,0	270,0	386,0	290,7	264,0	238,0	369,0	290,3
Sb	57,2	62,7	44,4	29,8	35,5	45,9	47,6	36,2	37,0	35,0	30,9	35,3	49,1	38,7	38,5	34,0	47,1	39,9
Tl	4,0	0,0	1,9	2,6	0,0	1,7	1,3	0,0	3,0	0,0	0,0	1,6	2,2	1,2	0,2	0,8	0,3	0,4
V	138,0	106,0	69,6	91,1	70,5	95,0	126,0	91,1	104,0	93,9	69,9	114,0	102,0	100,1	104,0	83,4	111,0	99,5
Zn	1916,0	1748,0	1786,0	1354,0	1343,0	1629,4	1729,0	1254,0	1489,0	1589,0	1228,0	1381,0	1891,0	1508,7	1469,0	1457,0	1875,0	1600,3
Al	3930,0	4590,0	3680,0	4730,0	4360,0	4258,0	4220,0	4180,0	4010,0	3650,0	4530,0	4400,0	3880,0	4124,3	4220,0	4350,0	4480,0	4350,0

Příloha 2: Analýza rozptylu středních hodnot koncentrací

Příloha č. 2 obsahuje analýzy rozptylu pro jednotlivé produkty spalování (2-I-pro škváru, 2-II-pro popílek, 2-III pro popílek). Závěry z výsledků analýz jsou uvedeny v kap. 6.2.7.

Legenda k tabulkám [30]:

Výběr	způsob odběru (2 hodinový vzorek, půldenní, denní)
Počet	počet měření – vzorků (5 pro 2 hodinový, 7 pro půldenní a 3 pro denní vzorek)
Součet	součet zjištěných koncentrací pro jednotlivé způsoby odběru
Průměr	aritmetický průměr pro jednotlivé způsoby odběru
Rozptyl	rozptyl pro jednotlivé způsoby odběru
SS	součet čtverců (SS_B mezi třídami, SS_W uvnitř tříd, SS_{TOTAL} celkový součet tříd)
Rozdíl	počet stupňů volnosti
MS	průměrný čtverec
F	$F=MS$ mezi skupinami / MS uvnitř skupin
P Hodnota	(P value) je pravděpodobnost, že za předpokladu platnosti nulové hypotézy nabude absolutní hodnota náhodné veličiny hodnoty pozorované, nebo větší. Jinak řečeno je to nejmenší hladina významnosti, na které by nulová hypotéza měla být zamítnuta.
F krit	kritická hodnota F (pro dané stupně volnosti lze najít v tabulce)

Zdroj proměnlivosti	Součet čtverců	Stupně volnosti	Průměrný čtverec	Testová stat. F-poměr	P-value
Mezitřídní (způsob medikace)	$SS_B = \sum_{i=1}^k n_i \cdot (\bar{X}_i - \bar{X})^2$	$k - 1$	$MS_B = \frac{SS_B}{k - 1}$		
Vnitřní (reziduální)	$SS_W = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (X_{ij} - \bar{X}_i)^2$	$N - k$	$MS_W = \frac{SS_W}{N - k}$	$F - ratio = \frac{MS_B}{MS_W}$	$1 - F(F - ratio)$
Celkový	$SS_{TOTAL} = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (X_{ij} - \bar{X})^2$	$N - 1$			

2-I: TK ve škváře

Arzen:

Faktor	Výběr	Počet	Součet	Průměr	Rozptyl
2 hodinový		5	31,6	6,32	0,132
půldenní		7	42,7	6,1	0,243333
denní		3	20,4	6,8	0,64

ANOVA

Zdroj variability	SS	Rozdíl	MS	F	Hodnota P	F krit
Mezi výběry	1,0293	2	0,5147	1,889841	0,193419	3,88529
Všechny výběry	3,268	12	0,2723			
Celkem	4,2973	14				

Transfer těžkých odpadů do produktů spalování

Kadmium:

Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
2 hodinový	5	57	11,4	90,92		
půldenní	7	69,1	9,8714	5,659048		
denní	3	51,8	17,267	93,44333		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	116,44	2	58,218	1,195184	0,336245	3,88529
Všechny výběry	584,52	12	48,71			
Celkem	700,96	14				

Kobalt:

Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
2 hodinový	5	65	13	2,47		
půldenní	7	122,5	17,5	24,88		
denní	3	54,1	18,033	7,453333		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	72,983	2	36,491	2,51568	0,122347	3,88529
Všechny výběry	174,07	12	14,506			
Celkem	247,05	14				

Chrom:

Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
2 hodinový	5	678	135,6	222,8		
půldenní	7	942	134,57	432,2857		
denní	3	370	123,33	57,33333		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	329,75	2	164,88	0,549651	0,591015	3,88529
Všechny výběry	3599,6	12	299,97			
Celkem	3929,3	14				

Měď:

Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
2 hodinový	5	20760	4152	3788440		
půldenní	7	22972	3281,7	1663638		
denní	3	12450	4150	4735449		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	3E+06	2	1E+06	0,489403	0,624711	3,88529
Všechny výběry	3E+07	12	3E+06			
Celkem	4E+07	14				

Transfer těžkých odpadů do produktů spalování

Železo:

Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
2 hodinový	5	129020	25804	12267680		
půldenní	7	163900	23414	20024995		
denní	3	62140	20713	3848033		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	5E+07	2	2E+07	1,677166	0,227878	3,88529
Všechny výběry	2E+08	12	1E+07			
Celkem	2E+08	14				

Rtuť

Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
2 hodinový	5	2,84	0,568	0,48602		
půldenní	7	3,82	0,5457	0,382395		
denní	3	2,062	0,6873	0,746961		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	0,0435	2	0,0217	0,045507	0,955677	3,88529
Všechny výběry	5,7324	12	0,4777			
Celkem	5,7759	14				

Mangan:

Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
2 hodinový	5	3613	722,6	6524,3		
půldenní	7	4945	706,43	12384,95		
denní	3	2118	706	628		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	886,02	2	443,01	0,052292	0,949267	3,88529
Všechny výběry	101663	12	8471,9			
Celkem	102549	14				

Nikl:

Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
2 hodinový	5	383,3	76,66	338,433		
půldenní	7	611,7	87,386	477,7748		
denní	3	195,4	65,133	53,85333		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	1094,5	2	547,26	1,517338	0,258537	3,88529
Všechny výběry	4328,1	12	360,67			
Celkem	5422,6	14				

Transfer těžkých odpadů do produktů spalování

Olovo:

Faktor				
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>
2 hodinový	5	9693	1938,6	975350,8
půldenní	7	11993	1713,3	153340,2
denní	3	5475	1825	588117

ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	148832	2	74416	0,14889	0,863231	3,88529
Všechny výběry	6E+06	12	499807			
Celkem	6E+06	14				

Antimon

Faktor				
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>
2 hodinový	5	238,6	47,72	93,097
půldenní	7	331,3	47,329	146,929
denní	3	133,3	44,433	84,70333

ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	22,895	2	11,448	0,096511	0,908698	3,88529
Všechny výběry	1423,4	12	118,61			
Celkem	1446,3	14				

Thalium

Faktor				
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>
2 hodinový	5	12,85	2,57	2,1745
půldenní	7	12,033	1,719	2,21856
denní	3	5,434	1,8113	3,179185

ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	2,2773	2	1,1387	0,48167	0,629196	3,88529
Všechny výběry	28,368	12	2,364			
Celkem	30,645	14				

Vanad:

Faktor				
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>
2 hodinový	5	194,8	38,96	15,308
půldenní	7	226,6	32,371	3,685714
denní	3	105	35	0,84

ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	126,64	2	63,322	8,936746	0,004201	3,88529
Všechny výběry	85,026	12	7,0855			
Celkem	211,67	14				

Transfer těžkých odpadů do produktů spalování

Zinek:

Faktor						
Výběr	Počet	Součet	Průměr	Rozptyl		
2 hodinový	5	32212	6442,4	3287256		
půldenní	7	47800	6828,6	1657432		
denní	3	17638	5879,3	1892354		
ANOVA						
Zdroj variability	SS	Rozdíl	MS	F	Hodnota P	F krit
Mezi výběry	2E+06	2	963242	0,430046	0,66012	3,88529
Všechny výběry	3E+07	12	2E+06			
Celkem	3E+07	14				

Hliník:

Faktor						
Výběr	Počet	Součet	Průměr	Rozptyl		
2 hodinový	5	178840	35768	20870320		
půldenní	7	241080	34440	20767600		
denní	3	104220	34740	7926100		
ANOVA						
Zdroj variability	SS	Rozdíl	MS	F	Hodnota P	F krit
Mezi výběry	5E+06	2	3E+06	0,141944	0,869105	3,88529
Všechny výběry	2E+08	12	2E+07			
Celkem	2E+08	14				

2-II: TK v popílku

Arzen:

Faktor						
Výběr	Počet	Součet	Průměr	Rozptyl		
2 hodinový	5	86,3	17,26	9,538		
půldenní	7	102,9	14,7	4,3666667		
denní	3	46,2	15,4	0,09		
ANOVA						
Zdroj variability	SS	Rozdíl	MS	F	Hodnota P	F krit
Mezi výběry	19,437333	2	9,7186667	1,8072274	0,2060281	3,8852938
Všechny výběry	64,532	12	5,3776667			
Celkem	83,969333	14				

Kadmium:

Faktor						
Výběr	Počet	Součet	Průměr	Rozptyl		
2 hodinový	5	798	159,6	1244,8		
půldenní	7	929	132,71429	421,57143		
denní	3	401	133,66667	274,33333		
ANOVA						
Zdroj variability	SS	Rozdíl	MS	F	Hodnota P	F krit
Mezi výběry	2360,4381	2	1180,219	1,7577398	0,2140406	3,8852938
Všechny výběry	8057,2952	12	671,44127			
Celkem	10417,733	14				

Transfer těžkých odpadů do produktů spalování

Kobalt:

Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
2 hodinový	5	117,5	23,5	71,15		
půldenní	7	135,5	19,357143	8,0261905		
denní	3	59,8	19,933333	6,7033333		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	53,233524	2	26,616762	0,9226879	0,4238957	3,8852938
Všechny výběry	346,16381	12	28,846984			
Celkem	399,39733	14				

Chrom:

Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
2 hodinový	5	810	162	689,5		
půldenní	7	1034	147,71429	341,2381		
denní	3	475	158,33333	121,33333		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	647,50476	2	323,75238	0,7696029	0,4847618	3,8852938
Všechny výběry	5048,0952	12	420,6746			
Celkem	5695,6	14				

Měď:

Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
2 hodinový	5	2648	529,6	918,8		
půldenní	7	3460	494,28571	2943,9048		
denní	3	1540	513,33333	2409,3333		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	3682,4381	2	1841,219	0,8446832	0,4537194	3,8852938
Všechny výběry	26157,295	12	2179,7746			
Celkem	29839,733	14				

Železo:

Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
2 hodinový	5	74790	14958	16303770		
půldenní	7	115030	16432,857	18807957		
denní	3	46870	15623,333	3723633,3		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	6435603,8	2	3217801,9	0,2081484	0,8149575	3,8852938
Všechny výběry	185510090	12	15459174			
Celkem	191945693	14				

Transfer těžkých odpadů do produktů spalování

Rtuť:

Faktor				
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>
2 hodinový	5	5,39	1,078	0,41707
půldenní	7	6,91	0,9871429	0,2692238
denní	3	3	1	0,1828

ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	0,0255771	2	0,0127886	0,0420536	0,9589591	3,8852938
Všechny výběry	3,6492229	12	0,3041019			
Celkem	3,6748	14				

Mangan:

Faktor				
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>
2 hodinový	5	4640	928	11168,5
půldenní	7	6023	860,42857	16009,286
denní	3	2645	881,66667	10286,333

ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	13432,019	2	6716,0095	0,4996338	0,618834	3,8852938
Všechny výběry	161302,38	12	13441,865			
Celkem	174734,4	14				

Nikl:

Faktor				
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>
2 hodinový	5	277,6	55,52	128,797
půldenní	7	386,8	55,257143	65,11619
denní	3	165,3	55,1	24,39

ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	0,3721905	2	0,1860952	0,0023392	0,997664	3,8852938
Všechny výběry	954,66514	12	79,555429			
Celkem	955,03733	14				

Olovo:

Faktor				
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>
2 hodinový	5	7116	1423,2	69775,7
půldenní	7	9525	1360,7143	123626,57
denní	3	4372	1457,3333	110430,33

ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	23344,838	2	11672,419	0,1128022	0,8942634	3,8852938
Všechny výběry	1241722,9	12	103476,91			
Celkem	1265067,7	14				

Transfer těžkých odpadů do produktů spalování

Antimon:

Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
2 hodinový	5	1131	226,2	1363,7		
půldenní	7	1540	220	3213		
denní	3	660	220	3573		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	128,13333	2	64,066667	0,0241163	0,9762193	3,8852938
Všechny výběry	31878,8	12	2656,5667			
Celkem	32006,933	14				

Thalium:

Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
2 hodinový	5	26,1	5,22	0,677		
půldenní	7	37,1	5,3	3,92		
denní	3	15,6	5,2	2,08		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	0,0293333	2	0,0146667	0,0057918	0,9942278	3,8852938
Všechny výběry	30,388	12	2,5323333			
Celkem	30,417333	14				

Vanad:

Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
2 hodinový	5	156,8	31,36	33,213		
půldenní	7	200,2	28,6	40,966667		
denní	3	90,7	30,233333	16,403333		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	22,778667	2	11,389333	0,3321646	0,7237596	3,8852938
Všechny výběry	411,45867	12	34,288222			
Celkem	434,23733	14				

Zinek:

Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
2 hodinový	5	52513	10502,6	1341950,3		
půldenní	7	64768	9252,5714	1502054,3		
denní	3	31923	10641	1793163		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	6363982	2	3181991	2,1252883	0,1621343	3,8852938
Všechny výběry	17966453	12	1497204,4			
Celkem	24330435	14				

Transfer těžkých odpadů do produktů spalování

Hliník:

Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
2 hodinový	5	238310	47662	11543820		
půldenní	7	357460	51065,714	20663129		
denní	3	142220	47406,667	29516133		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	45841575	2	22920788	1,2001129	0,3348665	3,8852938
Všechny výběry	229186318	12	19098860			
Celkem	275027893	14				

2-III: TK v End-produktu:

Arzen:

Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
2 hodinový	5	11,7	2,34	0,043		
půldenní	7	17,2	2,4571429	0,1695238		
denní	3	8,2	2,7333333	0,3433333		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	0,2935238	2	0,1467619	0,9388708	0,4179985	3,8852938
Všechny výběry	1,8758095	12	0,1563175			
Celkem	2,1693333	14				

Kadmium:

Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
2 hodinový	5	164	32,8	96,745		
půldenní	7	209,8	29,971429	37,832381		
denní	3	85	28,333333	48,503333		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	42,376381	2	21,18819	0,3576162	0,706548	3,8852938
Všechny výběry	710,98095	12	59,248413			
Celkem	753,35733	14				

Kobalt:

Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
2 hodinový	5	3,95	0,79	0,0686		
půldenní	7	4,43	0,6328571	0,0631238		
denní	3	1,172	0,3906667	0,0770613		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	0,2992049	2	0,1496024	2,2238399	0,1508202	3,8852938
Všechny výběry	0,8072655	12	0,0672721			
Celkem	1,1064704	14				

Transfer těžkých odpadů do produktů spalování

Chrom:

Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
2 hodinový	5	30,1	6,02	0,637		
půldenní	7	38,9	5,5571429	0,3361905		
denní	3	18,1	6,0333333	0,7233333		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	0,8175238	2	0,4087619	0,8159179	0,4653304	3,8852938
Všechny výběry	6,0118095	12	0,5009841			
Celkem	6,8293333	14				

Měď:

Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
2 hodinový	5	3421	684,2	12097,7		
půldenní	7	4590	655,71429	8599,2381		
denní	3	2003	667,66667	18844,333		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	2366,7048	2	1183,3524	0,1031432	0,9027888	3,8852938
Všechny výběry	137674,9	12	11472,908			
Celkem	140041,6	14				

Železo:

Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
2 hodinový	5	7560	1512	153870		
půldenní	7	9060	1294,2857	8228,5714		
denní	3	3720	1240	900		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	188708,57	2	94354,286	1,698416	0,2241296	3,8852938
Všechny výběry	666651,43	12	55554,286			
Celkem	855360	14				

Rtuť:

Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
2 hodinový	5	99,54	19,908	37,49792		
půldenní	7	183,72	26,245714	173,67396		
denní	3	66,63	22,21	25,7212		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	121,82311	2	60,911554	0,587818	0,5707658	3,8852938
Všechny výběry	1243,4779	12	103,62315			
Celkem	1365,301	14				

Transfer těžkých odpadů do produktů spalování

Mangan:

Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
2 hodinový	5	76,6	15,32	41,417		
půldenní	7	97	13,857143	27,42619		
denní	3	44,9	14,966667	27,803333		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	6,8415238	2	3,4207619	0,1063913	0,8999113	3,8852938
Všechny výběry	385,83181	12	32,152651			
Celkem	392,67333	14				

Nikl:

Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
2 hodinový	5	253	50,6	243,405		
půldenní	7	357,3	51,042857	79,209524		
denní	3	134	44,666667	40,693333		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	92,58019	2	46,290095	0,362997	0,7029707	3,8852938
Všechny výběry	1530,2638	12	127,52198			
Celkem	1622,844	14				

Olovo:

Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
2 hodinový	5	1571	314,2	2118,2		
půldenní	7	2035	290,71429	3491,2381		
denní	3	871	290,33333	4810,3333		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	1856,8381	2	928,41905	0,2853682	0,756699	3,8852938
Všechny výběry	39040,895	12	3253,4079			
Celkem	40897,733	14				

Antimon:

Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
2 hodinový	5	229,6	45,92	194,887		
půldenní	7	271,1	38,728571	47,099048		
denní	3	119,6	39,866667	44,303333		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	159,12838	2	79,56419	0,8296947	0,4597267	3,8852938
Všechny výběry	1150,749	12	95,895746			
Celkem	1309,8773	14				

Transfer těžkých odpadů do produktů spalování

Thalium:

Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
2 hodinový	5	8,568	1,7136	2,9225468		
půldenní	7	8,202	1,1717143	1,4138446		
denní	3	1,29	0,43	0,1216		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	3,1029854	2	1,5514927	0,9119072	0,4278781	3,8852938
Všechny výběry	20,416455	12	1,7013712			
Celkem	23,51944	14				

Vanad:

Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
2 hodinový	5	475,2	95,04	807,653		
půldenní	7	700,9	100,12857	319,05238		
denní	3	298,4	99,466667	205,85333		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	80,627048	2	40,313524	0,0870603	0,9171954	3,8852938
Všechny výběry	5556,633	12	463,05275			
Celkem	5637,26	14				

Zinek:

Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
2 hodinový	5	8147	1629,4	69649,8		
půldenní	7	10561	1508,7143	60248,905		
denní	3	4801	1600,3333	56617,333		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	46581,638	2	23290,819	0,3710072	0,6976843	3,8852938
Všechny výběry	753327,3	12	62777,275			
Celkem	799908,93	14				

Hliník:

Faktor						
<i>Výběr</i>	<i>Počet</i>	<i>Součet</i>	<i>Průměr</i>	<i>Rozptyl</i>		
2 hodinový	5	21290	4258	196270		
půldenní	7	28870	4124,2857	91761,905		
denní	3	13050	4350	16900		
ANOVA						
<i>Zdroj variability</i>	<i>SS</i>	<i>Rozdíl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Hodnota P</i>	<i>F krit</i>
Mezi výběry	121508,57	2	60754,286	0,5323675	0,6004597	3,8852938
Všechny výběry	1369451,4	12	114120,95			
Celkem	1490960	14				