

POZADÍ ODPADOVÉHO HOSPODÁŘSTVÍ NEMRZNOUCÍCH SMĚSÍ - RECYKLOVAT NEBO VYPUSTIT DO VODNÍCH TOKŮ?

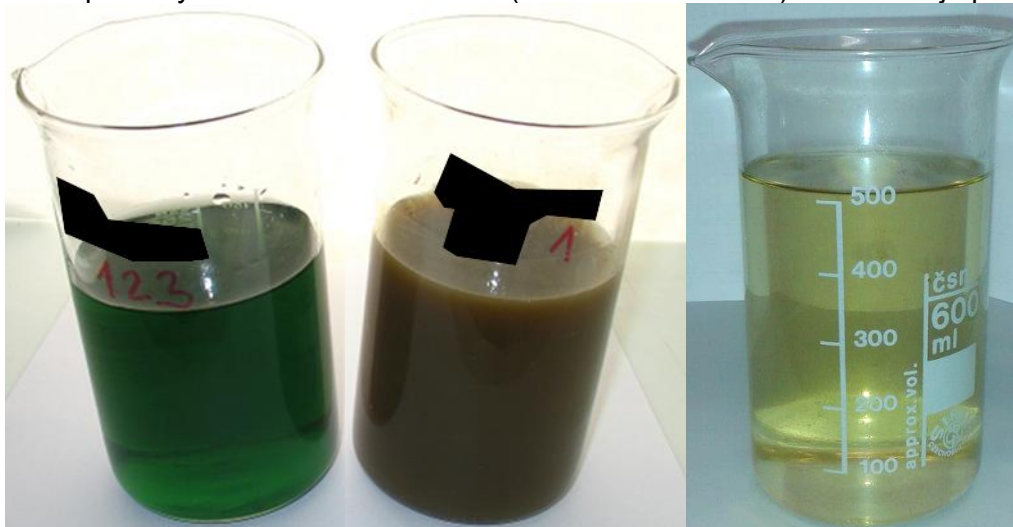
Ing. Jan Skolil, Ph.D., Ing. Marie Kačírková, Ph.D., CLASSIC Oil s.r.o., Buštěhrad,
jskolil@classic-oil.cz, mkacirkova@classic-oil.cz

Klíčová slova: glykoly, recyklace, nebezpečné odpady, membránové procesy

Zatímco motorové oleje byly donedávna povinnou položkou, která se musela při podnikání na automobilovém trhu sbírat a likvidovat, zůstávají nemrznoucí směsi do chlazení stranou zájmu odpadového hospodářství a běžně „se ztrácejí“ při provozu nebo jsou vědomě po velkém naředění vodou vypouštěny do kanalizace. Pouze méně jak 5 % glykolu každoročně uvedeného na český trh nachází svůj legální osud ve spalovnách nebo ve fyzikálně-chemické úpravě na ČOV. Zbytek odpadů oficiálně neexistuje. Článek představuje, jak v českých podmínkách bylo uvedeno do praxe evropsky jedinečné zařízení na recyklaci chladicích kapalin, a na jaká administrativní, obchodní i technologická úskalí naráží při svém provozu.

V Evropě se ročně prodá okolo 450 000 tun koncentrovaných chladicích kapalin, přičemž polovina z tohoto množství připadá na osobní automobily a přibližně desetina pak je použita pro první plnění nově vyrobených vozů. [1] Pro Českou republiku nejsou tak přesná čísla k dispozici, ale odhaduje se, že ročně se na českém trhu prodá okolo 10 mil. litrů koncentrovaných nemrznoucích směsí do chladičů [2], ačkoliv od doby výpočtu tohoto množství již uběhla dvě desetiletí. Protože pro efektivnější přenos tepla či chladu v případě nemrznoucích směsí je nutné využít možnosti naředění vodou (na 33 až 50% roztok), celkový objem tekutiny, jejíž likvidaci je nutné ročně řešit, tak dosahuje až k 30 mil. litrům. Uvedené množství platí za velmi zjednodušeného předpokladu, že stejné množství chladicí kapaliny, které se ročně prodá, se musí i zlikvidovat. Koloběh nemrznoucí tekutiny má však ve skutečnosti asi pětileté zdržení. Obvyklá výměnná lhůta ve vozidlech je 5 let (u starších vozů a nákladní techniky (autobusů) 2 – 3 roky), v otopných systémech pak činí obvykle 5 – 10 let. [3] Na druhou stranu je zřejmé, že s rostoucí životní úrovní v ČR přibývá jak automobilů, tak budov a průmyslových zařízení, která potřebují chlazení (topení) pomocí nemrznoucí směsi.

V silném kontrastu s informacemi uvedenými výše jsou pak data z databáze ISPOP Ministerstva životního prostředí, podle nichž se v období 2004 až 2013 množství použitých chladicích kapalin (kód odpadů 16 01 14 N a 16 01 15 [4]) předané producenty k likvidaci každoročně pohybovalo okolo pouhých 500 tis. litrů! [5] V posledních letech uvedené číslo začalo překvapivě stoupat až k 900 tunám, za rok 2016 je na hodnotě 1 000 tun. Je ovšem nutné zdůraznit, že uvedená čísla představují výhradně vodné roztoky glykolů. Podíl zlikvidovaných odpadních chladicích kapalin z celkově ročně prodaných nemrznoucích směsí (1 000 tun ku 30 000) tak dosahuje pouhých 3 %.



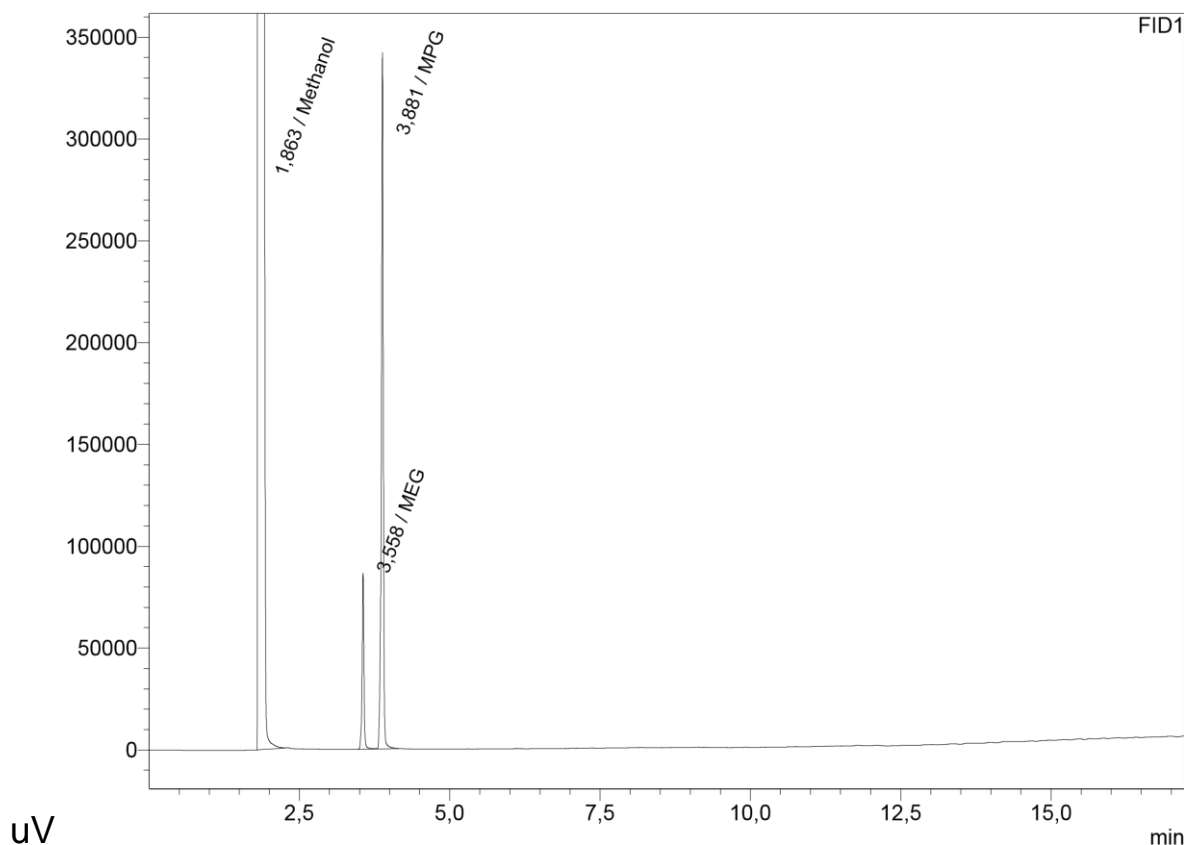
Obrázek 1: Vzhled použitých nemrznoucích směsí určených k likvidaci z osobního automobilu, autobusu a topného systému budovy. [7]

1. Současný stav recyklace glykolu

Aktuálně se těchto cca 1 000 tun ročně u nás likviduje spalováním, k čemuž je nutný, vzhledem k nehořlavosti vodného roztoku glykolu (již od cca 10 % obsahu vody), přídavek drahého paliva. Nebo se alternativně ve velkém naředění vodou likviduje na ČOV, což se dle zákona o odpadech nazývá eufemisticky fyzikálně-chemická úprava. [5] Současné možnosti recyklace použitých chladicích kapalin (viz Obrázek 1) na bázi glykolů jsou velmi široké. Alespoň orientační přehled je uveden v odborných člancích [6, 8, 9]. Velmi zjednodušeně řečeno je možné je rozdělit na metody vyžadující tepelnou energii (destilace, rektifikace) a technologie prováděné „za studena“ (iontová výměna, membránové procesy atd.), případně jde o kombinace obou technik.

V první variantě můžeme získat glykoly v téměř bezvodém stavu, navíc vícesytné alkoholy budou rozděleny dle svého bodu varu na jednotlivé chemické složky. Naproti tomu v druhém případě dostaneme vždy směs glykolů, pokud je ve směsi více druhů (ethylenglykol = MEG, propylenglykol = MPG nebo glycerol), a to v přibližně shodném poměru, v jakém do recyklace vstupovaly.

První typy technik jsou díky obrovské spotřebě energie a tím pádem vysokým provozním, ale i investičním nákladům při současné ceně ropy bez vnější dotace nebo direktivního zásahu legislativy ekonomicky nenávratné. Naproti tomu druhé způsoby regenerace znemožňují díky přítomnosti vody další využití glykolu, např. pro výrobu PET obalů. Zároveň směsi alkoholů různých typů ve velkém naředění vodou omezují využití tohoto mixu glykolů pro výrobu nových jednodruhových chladicích kapalin v koncentrovaném stavu. Přesto se do tohoto typu bezohřevové recyklace pustil jeden z největších současných českých výrobců nemrznoucích směsí ve svém sídle v průmyslové zóně Kladno Dříň.

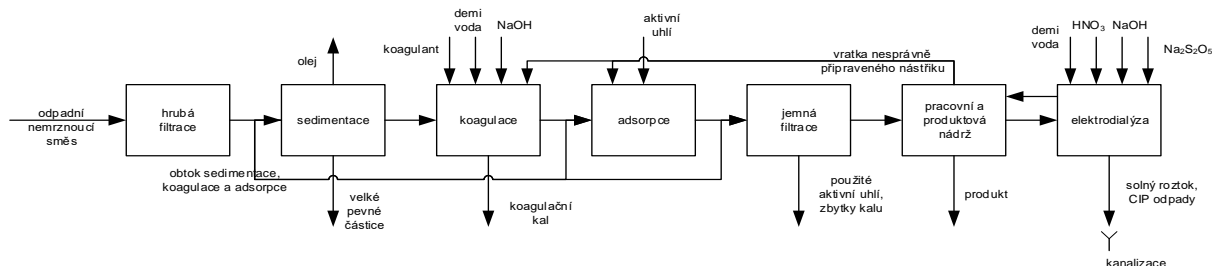


Obrázek 2: Chromatogram použité chladicí kapaliny po recyklaci.

2. Nový způsob recyklace nemrznoucí směsi

Firma MemBrain, s.r.o., Stráž pod Ralskem s odbornou podporou firmy CLASSIC Oil, s.r.o. vyvinula technologii, která kombinuje několik různých procesů a přitom zavádí pár nových kroků. [7] Recyklace MEG začíná hrubou sedimentací a filtrací sloužící k odstranění větších nečistot

a olejů. Následuje koagulace, která eliminuje železo a další koloidy. K odstranění zbylých barviv a olejů slouží adsorpce na aktivním uhlí následovaná jemnou filtrací zbytků aktivního uhlí. Posledním a nejdůležitějším krokem, je pak elektrodiálýza odstraňující anorganické a organické soli, viz Obrázek 3. [7] Použitá technologie umožňuje využití kapalin za zenitem životnosti z topných systémů budov, solárních okruhů nebo tepelných čerpadel a samozřejmě také z tekutin chladicích systémů osobních nebo nákladních vozidel a autobusů (Obrázek 1). Výsledkem je vždy přečištěný glykol, který vyhovuje normě ASTM D6471-10 pro kvalitu recyklovaného glykolu. [10] Kvalita recyklátu je také pravidelně ověřována na plynovém chromatografu (Obrázek 2, methanol je rozpouštědlo vzorku).



Obrázek 3: Jednotlivé kroky navrhované technologie pro recyklaci odpadního glykolu. [7]



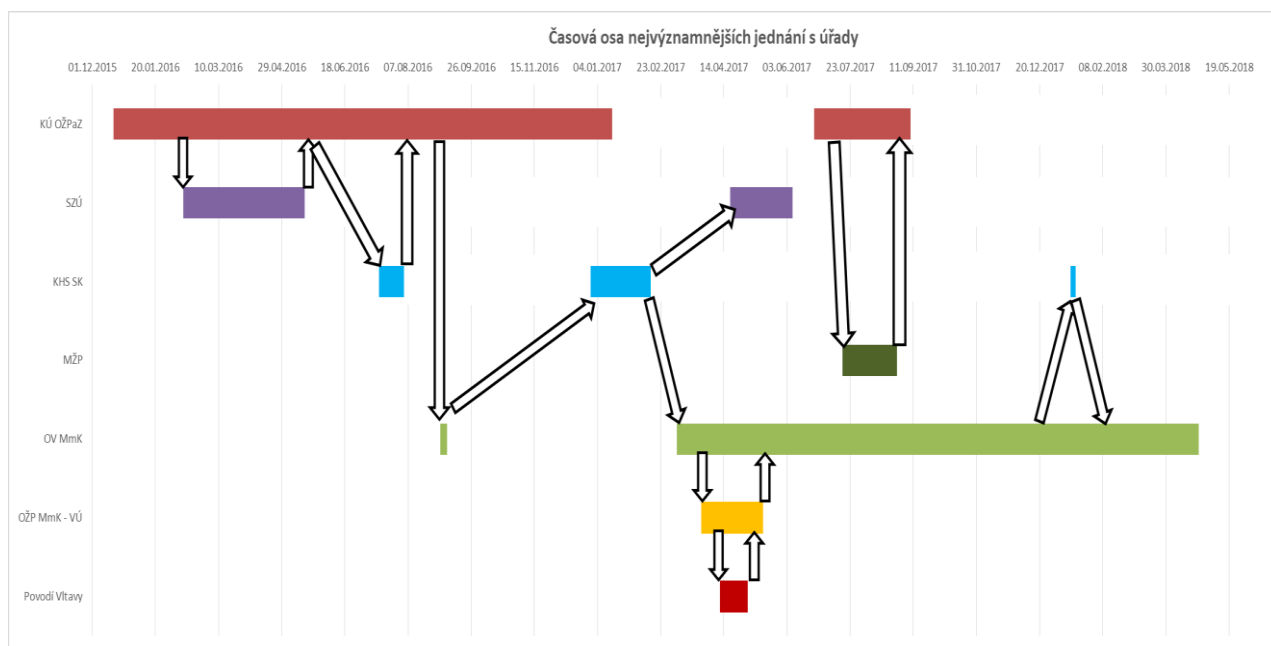
Obrázek 4: Zařízení na recyklaci chladicích kapalin firmy CLASSIC Oil s.r.o..

3. Aktuální recyklace glykolů na Kladně a získání povolení

Recyklační linka (Obrázek 4) byla instalována začátkem roku 2017, povolení získala po téměř dvouletém martýriu na podzim téhož roku. Vaši žádost si totiž přehazují kraj a město jako horký brambor. Nejprve si Krajský úřad plete kompetence SZÚ a KHS, a proto vás nejprve nechá získat placené stanovisko toho prvního, aby po 3 měsících zjistil, že kompetentní orgán pro posouzení zdraví je ten druhý. Potom Magistrát města Kladna trvá na stavebním řízení, ačkoliv jej ujišťujete, že při instalaci technologie nebudou prováděny žádné stavební úpravy, pouze napojení na vodu,

elektřinu a kanalizaci. Jeho aktivity vrcholí požadavkem na vyjádření Povodí Vltavy k neexistujícímu stavebnímu záměru (nikoliv k samotnému provozu recyklační linky). Pak se musí podruhé vyjádřit Krajská hygienická stanice k samotnému provozu, a mezitím se změní zákon EIA, takže Krajský úřad nově trvá na vašem zařazení pod tento zákon, akorát neví, jestli patříte do malé nebo velké. To naštěstí rozsekne nejrozhodnější orgán v celém povolovacím procesu – Ministerstvo životního prostředí – který potvrzuje, že recyklační technologie do 250 tun nebezpečného odpadu ročně pod tento zákon nespadá. Při kolaudaci pak získáte vedle několika městských i v pořadí již třetí vyjádření z hygienické stanice a jako finále se pak musíte podruhé obrátit na SZÚ, aby dalším placeným posudkem vyvrátilo část předchozí stanoviska téhož orgánu na měření případného překročení expozičních limitů netěkavých látek (glykoly a glycerol), které neumí ale nikdo v ČR změřit. Je vlastně malý zázrak, že celé povolení se protáhlo na pouhé dva roky (Obrázek 5). [11]

V současnosti má díky vazbám výrobce na koncové zákazníky celá technologie dostatek suroviny pro svoje přežití. Přesto by v případě dostatku odpadu mohla svou kapacitu velmi snadno znásobit. Bojuje však s některými překvapivými praktikami v odpadovém hospodářství na českém trhu. Když má původce zaplatit pouze náklady za dopravu odpadu, tak při zjištění, že by ho měla recyklace něco stát, najednou vodou ředitelný odpad vlastně už nemá. Ačkoliv zákon o odpadech jednoznačně upřednostňuje recyklaci před jakýmkoliv jiným nakládáním s odpadem. Děsivější je tento přístup v případě velkých firem specializovaných na nakládání s odpady, které na podobný požadavek raději naprosto neskrýtě volí spalování nebo vypouštění na ČOV.

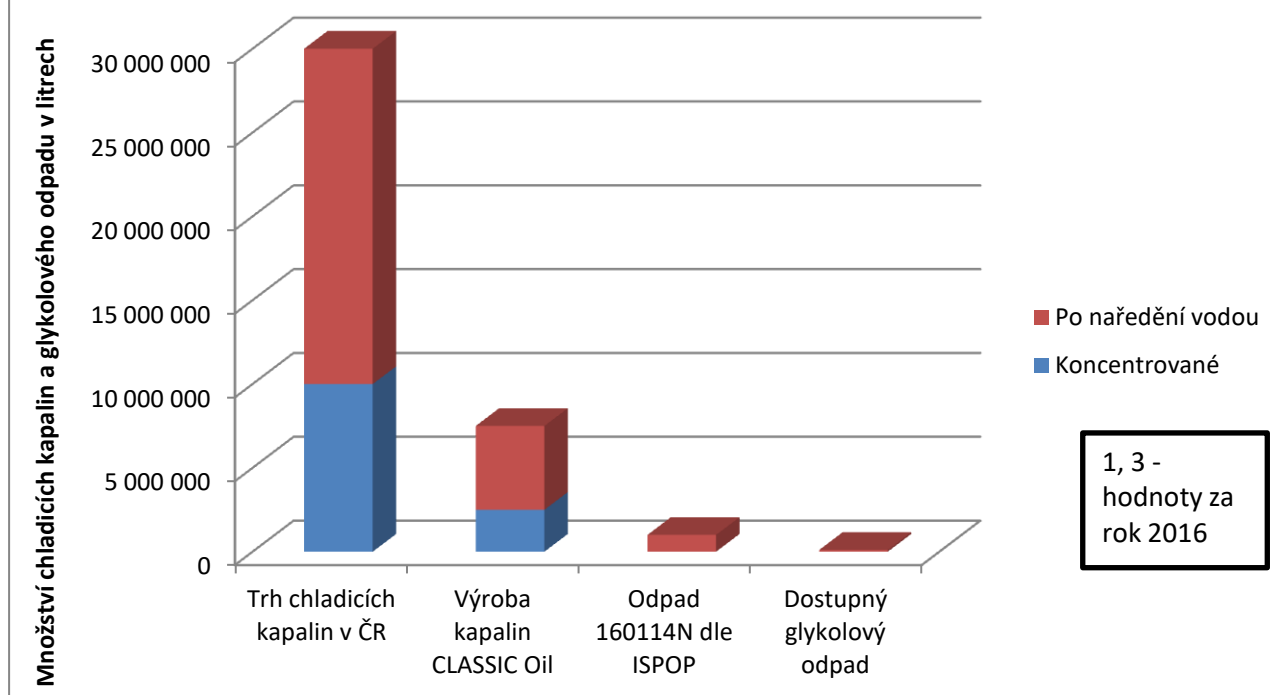


Obrázek 5: Dvouleté martýrium s povolením provozu zařízení na recyklaci.
 (KÚ – Krajský úřad Středočeského kraje, SZÚ – Státní zdravotní ústav, KHS SK – Krajská hygienická stanice Středočeského kraje, MŽP – Ministerstvo životního prostředí, MmK – příslušný odbor Magistrátu města Kladna)

4. Závěr

Recyklací použitých nemrznoucích směsí na bázi glykolů se zabírají chemické obory minimálně posledních 40 let. Přesto většina recyklačních zařízení měla alespoň v Evropě jepičí provozní život. Hlavními důvody byly zejména přehnané požadavky na čistotu a další využití takto získaného glykolu. Uvedené nedostatky se snaží eliminovat nově používaná technologie na bázi elektrodialýzy. Nejtěžším oříškem pro její přežití ovšem není správná funkčnost jednotlivých prvků, ale zejména neadekvátní legislativní požadavky a pravděpodobně i neexistující společenská poptávka po regeneraci odpadu, neboť z ročně prodaného množství nemrznoucích směsí nejsou jako oficiální odpad k dispozici ani 3 % jejich vodných roztoků (Obrázek 6).

Surovinová základna recyklace glykolových odpadů



Obrázek 6: Množstevní poměry v produkci chladicích kapalin a odpadů na českém trhu

5. Literatura

- [1] Upshi G.: New Engine Coolants Equal Opportunity. *Lubes'n'Greases Europeanmiddle East-Africa*, 2013, no. 49, pp. 12 – 13.
- [2] Durdilová, P.: *Využití glykolu z použitých chladírenských směsí*. Praha, 1995, 95 s., Diplomová práce na fakultě chemické technologie VŠCHT v Praze. Vedoucí diplomové práce Prof. Ing. Jiří Hanika, DrCSc.
- [3] Skolil J.: Nemrznoucí chladicí kapaliny. *Tribotechnika*, 2013, roč. 9, č. 5, s. 60 – 63. ISSN 1338-0524.
- [4] Příloha č. 1 k Vyhlášce Ministerstva životního prostředí č. 381/2001 Sb., ze dne 17. října 2001, kterou se stanoví Katalog odpadů, seznam nebezpečných odpadů a států pro účely odpadů a seznamy odpadů a států pro účely vývozu, dovozu a tranzitu odpadů a postup při udělování souhlasu k vývozu, dovozu a tranzitu odpadů. In: *Sbírka zákonů*. 9. 11. 2002.
- [5] *Veřejný informační systém odpadového hospodářství* [databáze online]. Praha: Ministerstvo životního prostředí ČR. Dostupné z URL: <http://isoh.cenia.cz/groupisoh/fin.php>.
- [6] Kizlink J., Frančovič K.: Možnosti využitia použitých chladiacich nízkotuhných zmesí ako odpadov. *CHEMagazín*, 2005, roč. 15, č. 6. s. 8 – 9.
- [7] Kinčl J., Kotala T., Kryžanovský M.: Technologie recyklace odpadních nemrznoucích směsí. *WasteForum*, 2015, č. 2, s. 71-74.
- [8] Hanika, J.; Durdilová, P.; Čapek, J.: Recyklace monoetylglykolu z použitých chladicích směsí. *Chemický průmysl*, 1996, č. 5, s. 21 – 23.
- [9] Schmidt E.: *Recycling used engine coolant, What every recycler needs to know*. NORA 2002 Annual recycling conference and trade show. [online]. [cit 01. 04. 2016]. Dostupné na [www: http://www.eetcorp.com/corporate/RecyclingEngineCoolant.pdf](http://www.eetcorp.com/corporate/RecyclingEngineCoolant.pdf).
- [10] ASTM D6471 – 10, Standard Specification for Recycled Prediluted Aqueous Glycol Base Engine Coolant (50 Volume % Minimum) for Automobile and Light-Duty Service, <http://www.astm.org/Standards/D6471.htm>, 2010.

[11] Skolil J., Kačárková M.: Martýrium s povolením provozu recykálce, *Odpadové fórum*, 2018, roč. 19, č. 11, s. 18-19. ISSN: 1212-7779.