

T A
Č R

Tento projekt je spolufinancován se státní
podporou Technologické agentury ČR v rámci
Programu Národního Centra kompetence

www.tacr.cz
Výzkum užitečný pro společnost

BIOCIRKL

Národní centrum kompetence
„Biorafinace a cirkulární ekonomika pro
udržitelnost“

Tonerový prášek – kam s ním

***Olga Šolcová**, Milan Čárský, Karel Soukup, Milena
Rousková, Stanislav Šabata,*



- Tonerový prášek je tvořen malými částicemi **polymerních plastů, vosků, pigmentů, činidel kontroly elektrického náboje, oxidů kovů, zejména Fe, oxidu křemičitého a dalších chemických látek** o velikosti jednotek mikrometrů.
- Charakteristické pro **složení tonerů od jednotlivých výrobců je jejich velká variabilita v poměrném zastoupení jednotlivých složek. Vyčerpání prášku v kazetě není nikdy úplné**, takže relativně značná množství tonerů jsou nevyužita.
- Tonery **nejsou** zatím jednoznačně klasifikovány jako **nebezpečné odpady**, i když obsahují chemické složky, jako těžké kovy, polyaromáty, bromované zpomalovače hoření a další látky, které jsou zdravotně závadné.

Dva druhy tonerových kazet

- Originální tonerová kazeta s ochrannými známkami, což je vyrobená kazeta označená stejnou obchodní značkou, jako je obchodní značka samotného tiskového nebo kopírovacího zařízení. Výrobci by měli tyto kazety renovovat.
- Kompatibilní tonerové kazety mají nejasný původ, většinou z Asie, a to hlavně z Číny a jsou významně levnější, je jich až 80%.
- V ČR se ročně prodá kolem 3,5 milionu originálních tonerových kazet, nicméně těch kompatibilních 2 až 3 krát více a toto číslo za posledních 5 let se zdvojnásobilo.
- Ne všechny renovované kazety odpovídají složení původních kazet. V ČR i v dalších zemích se může kdokoli zapojit do renovací kazet a není vázán žádným zákonem, takže tyto originální kazety může doplnit jakýmkoliv tonerovým prachem, třeba i tím, který je v tzv. kompatibilních tonerových kazetách. Toto v Evropě nelze jen v Německu – je zde zákon.
- Nespotřebované tonerové prášky je třeba udržitelně využít, nebo zlikvidovat.

Co s tonerovým práškem? - Originální prášek

- V současnosti se již celkem běžně využívá jako **přídavek do betonů** s tím, že mechanicko-chemické vlastnosti betonů se minimálně nezmění. Vzhledem k tomu, že **barva je důležitou vlastností** mnoha **stavebních materiálů**, přičemž **pigmenty do malty či betonu zvyšují náklady**, tak **zpětně získaný tonerový prášek má potenciál být levným a udržitelným alternativním pigmentem**.



- Zbytkový tonerový prášek je **velmi dobrým aditivem pro vytvoření barevné škály malt i betonů**, byla potvrzena stálost barev ve venkovním prostředí, v interiéru, v ultrafialovém prostředí i za mokra/sucha. Navíc může být **smíchán** s doposud **užívanými barvami**.
- Přídavek tonerového prášku do betonu může zvýšit jeho pevnost i trvanlivost a zajistit vyšší pevnost v tlaku - **5% přídavek dvojnásobně zlepšil pevnost v tlaku**.

Co s tonerovým práškem? - Originální prášek

Tonerový prášek se ukázal také jako vynikající materiál pro **zabudování do pěnobetonu**. Jeho **5% přídavek** dvojnásobně zlepšil pevnost v tlaku.



Osvědčily se i **přídavky tonerového prášku do asfaltů**, jimž zlepšují elastické vlastnosti a odolnost proti opotřebování provozem.

V **Austrálii** se předpokládá, že **většina odpadních tonerových prášků půjde do asfaltu**. Na silnicích v Sydney se používá již jen tato nová asfaltová směs obsahující recyklovaný toner z tiskárny.

Tato technologie byla **prvním komerčním využitím odpadních tonerů** na světě, Melbourne v **roce 2013**. Toner se mísí s recyklovaným olejem a je o **40 % energeticky účinnější** než výroba standardního asfaltu, přičemž relativní **úspora emisí CO2 činí 270 kg na tunu**.

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

TZV. kompatibilní kazety - testy

Zkušební ústav LGA – Německo

Žádná z originálních kazet limit nepřekročila, ale všechny testované kompatibilní kazety překročily povolené hodnoty limitů nebezpečných látek, a to dokonce až o 8 500 %, což bylo 86 mg/kg BIS(2-methoxyethyl) etheru. Podle klasifikace ECHA může tato látka např. způsobit poškození plodu.

Kompatibilní tonerové kazety měly hladiny kobaltu v rozmezí od 37 do 44 mg / kg, což je překročení o 48 až 76 %, kobalt může způsobit alergické reakce, dýchací potíže až astmatické záchvaty.

Benzen byl u kompatibilních tonerových kazet detekován až na hladině 2,2 mg / kg, což je 529 % nad povolenou hranicí. V podobné hladině byl detekován i styren. Klasifikace agentury ECHA uvádí, že benzen i styren může mít při vniknutí do dýchacích cest až fatální následky. Může způsobit genetické vady, rakovinu, poškození orgánů.

TZV. kompatibilní kazety - testy

Zkušební ústav LGA – Německo

Naftalen byl nalezen v sedmi z osmi kusů kompatibilních tonerových kazet, a to 3,8 až 7,5 mg / kg, **280 % až 650 % nad povolenou hladinou**. Naftalen je velmi toxický pro vodní organismy, má dlouhodobé účinky a existuje podezření, že způsobuje rakovinu.

90 % kompatibilních kazet obsahovalo **zpomalovače hoření**, které mají negativní vliv na ženské pohlavní orgány i ledviny.

Dalším problémem kompatibilních kazet je samotný **tonerový prach**, který je v náplních použit. **Při tisku není správně zapečen** na papír, takže se **může dostat do vzduchu**. Je **karcinogenní** a může způsobit **poškození jater, vývoj plodu nebo rakovinu**.



Co s tonerovým práškem z kompatibilních kazet ?

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

Asfalt vydrží do **10 let** , **beton** v závislosti na přípravě **20 až 80 let** rozpadají se – **uvolní se tonerový prášek**.

Hluboko do země – jsou zde spodní vody, zemětřesení apod.,
Časem se **tonerový prášek** dostane **do spodních vod** – což je na věky.

V některých **zemích se spalují, ale „náhodou“**.

Vysloužilé tonery se různě **kladují** před dalším zpracováním, kde jsou špatné rozvody apod. – **dojde k požáru**.

Možností může být spalování s dalšími odpady.

Testovali jsme řízené spalování tonerového prášku z kompatibilních kazet s čistírenskými a papírenskými kaly - ve formě pelet v reaktoru – vše monitorováno.



Čistírenský kal

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

Výhřevnost: 9,62 MJ/kg, Vlhkost 12,3%, hustota 1440 kg/m³

Příprava:

- Sušení na slunci
- Sušení v rotační sušárně při 140°C (původní vlhkost 80%, konečná vlhkost 15-20%, sterilizace, přidání tonerového prachu v poměru 1:10)

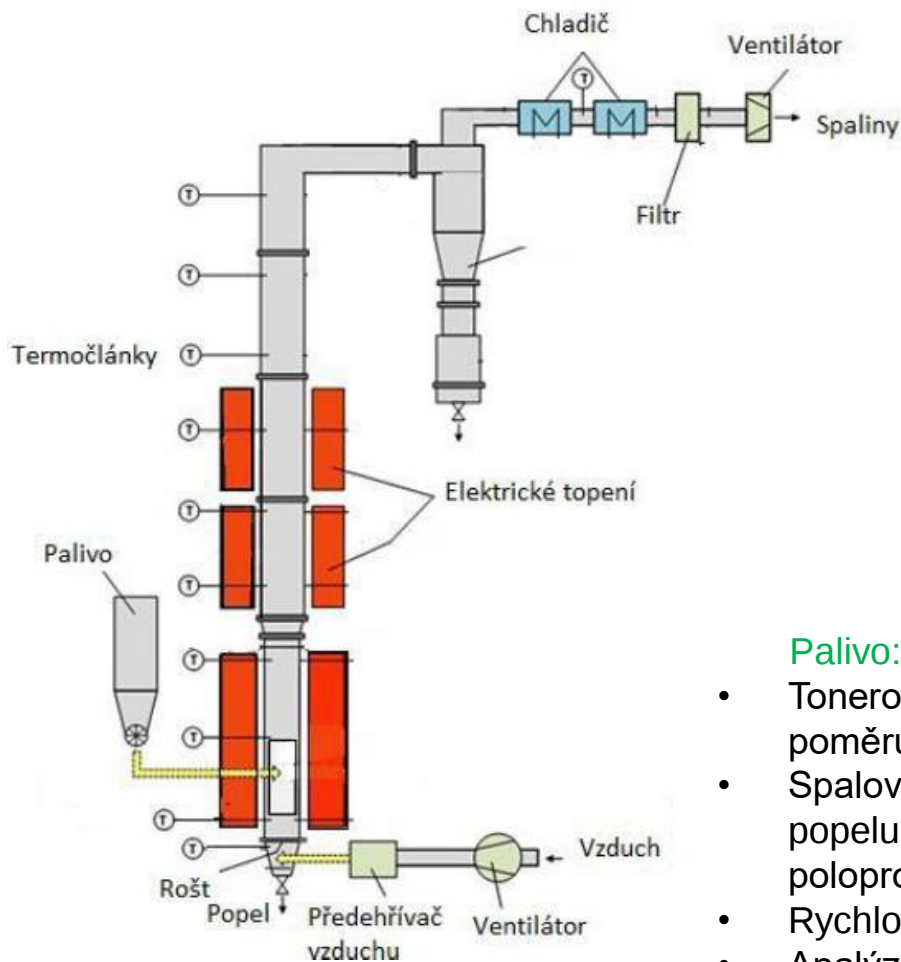
Peletizace:

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







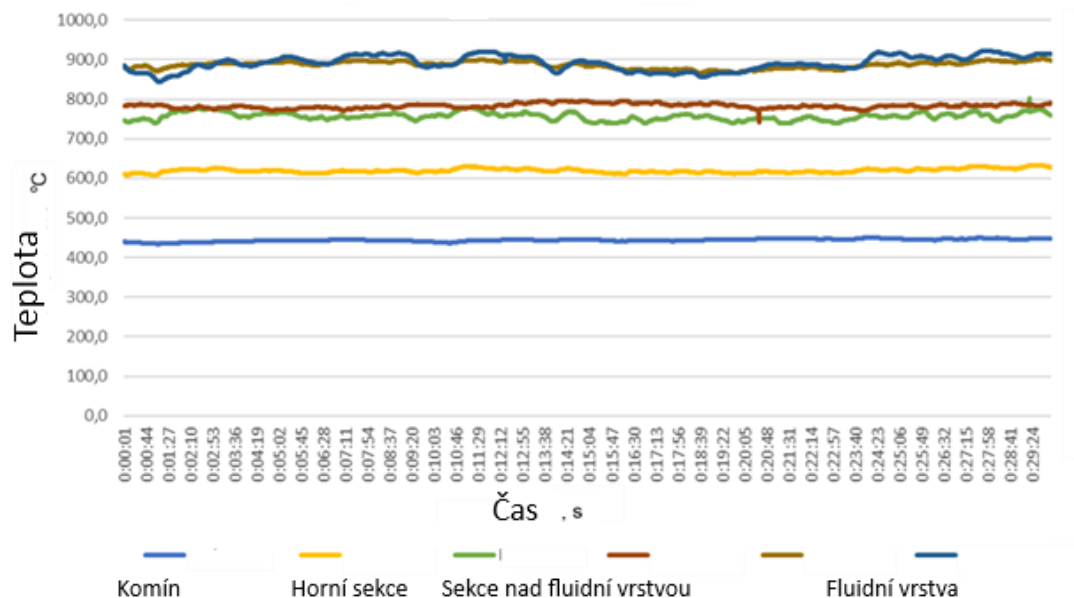


Palivo:

- Tonerový prach smíchaný s čistírenskými kaly v poměru 1:10.
- Spalování ve fluidní vrstvě v inertní vrstvě písku, a popelu z předchozích experimentů na poloprovozním zařízení o průměru 140 mm.
- Rychlost dávkování paliva 2-6 kg/h
- Analýza spalin na výstupu ze zařízení.
- Teplota ve fluidní vrstvě 850-900°C
- Po dosažení ustáleného stavu se po dobu 60 minut jsou zaznamenávány teploty v různých vertikálních pozicích v reaktoru.
- Zvláštní pozornost je věnována analýze spalin na výstupu ze zařízení ve vztahu k emisním limitům.

Výsledky

- Trvání testů: 60 minut po dosažení ustáleného stavu.
- Průtok vzduchu 31,7 Nm³/h (1,7 přebytek stechiometrického průtoku, rychlost vzduchu 2,58-2,8 U_{mf}, Teplota spalování 850- 900°C.
- Koncentrace plynů vyjádřené jako suché spaliny při P=101325 Pa, T= 273,15 K, a koncentrace kyslíku = 11 %.



Emise z fluidního spalování směsných pelet čistírenského kalu a tonerového prachu

	Koncentrace ve spalinách	Jednotka
PCDD/PCDF	0,159±0,001	ng/Nm ³
PCB	4,47±0,064	µg/Nm ³
PAH	0,914±0,0008	µg/Nm ³
CO ₂	4,45±0,2	%
CO	28,5±10	mg/Nm ³
NO+ NO ₂	806,9±73,8	mg/Nm ³
N ₂ O	69.5±23.6	mg/Nm ³
NH ₃	2,1±1,2	mg/Nm ³
HCl	44,8±5,3	mg/Nm ³
SO ₂	1328,9±118,3	mg/Nm ³
CH ₄	0	mg/Nm ³
HF	10,5±1,1	mg/Nm ³
Hg	78,2±11,6	µg/Nm ³
As	307,0±66,0	µg/Nm ³
Cd	27,0±5,4	µg/Nm ³
Tl	<47,5	µg/Nm ³
Sb	63,6±14,0	µg/Nm ³
Pb	470,0±103,0	µg/Nm ³
Cr	14,0±8,0	µg/Nm ³
Co	<9,5	µg/Nm ³
Cu	252,0±53,0	µg/Nm ³
Mn	<19,1	µg/Nm ³
Ni	14,2±3,4	µg/Nm ³
V	<14,3	µg/Nm ³
Se	63,8±16,6	µg/Nm ³
Zn	3513,0±395,0	µg/Nm ³

Závěr

Emise Hg, As, Cu, Pb, a Sb je nutné snížit (před i po spalování, např. elektrostatické odlučovače, filtry, injektovaný uhlík a bikarbonát sodný nebo hydratovaný oxid vápenatý zachytí kovy, zvláště rtuť).

I v případě Cr, Ni, a V je stále možné snížit jejich emise před vlastním spalováním (loužením nebo selektivním srážením).

Koncentraci oxidu siřičitého je možné snížit konvenčními metodami (např. mokrým odsiřováním suspenzí CaCO_3 , nebo Ca(OH)_2). Účinnost této metody je 90–99%.

CO a NO_x emise mohou být sníženy dodržením optimální kontroly poměru dávkovaného paliva a vzduchu. V případě emisí NO_x se rovněž doporučuje použití Selektivní katalytické redukce s účinností až 95%.

Snížení emisí PCCD/PCDF, PCB, a PAH ve spalinách vyžaduje kombinaci optimalizace spalovacího procesu a pokročilých technologií. Teplota spalování musí být nad 850–1100°C s dobou prodlení nejméně 2 vteřin. Je rovněž důležité zamezit ochlazení spalin na 250–450°C s následnou tvorbou dioxinů a furanů. Injekce aktivního uhlí má za následek adsorpci PCDD/PCDF, PCB, a PAH.

Emise HCl a HF mohou být sníženy suchou, polosuchou a mokrou vypírkou pro neutralizaci kyselých složek spalin.