# PROFILOVÉ SLOŽENÍ DEPONOVANÝCH VEDLEJŠÍCH ENERGETICKÝCH PRODUKTŮ NA SKLÁDCE

Petr Buryan\*, Pavel Donát \*\*

\*VŠCHT Praha, Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, Technická 5, 166 28 Praha 6, buryanp@vscht.cz \*\* ČEZ Energetické produkty, s.r.o.

V článku jsou uvedeny velmi podrobné údaje týkající se složení vedlejších energetických produktů ze spalování hnědého uhlí ve fluidních kotlích, kde se k odsíření spalin používají vápence. Z provedené modelové studie je zřejmé, že tyto vedlejší energetické produkty během svého uložení na skládce chemisorbují z volného ovzduší významné množství oxidu uhličitého. Tato jejich reaktivita by měla býti zohledněna v bilancích oxidu uhličitého energetických zdrojů, což doposud není respektováno.

Klíčová slova: skládka, energetické produkty, složení, profil

Došlo 23. 1. 2020, přijato 25. 3. 2020

# 1. Úvod

V rámci studia procesu chemisorpce oxidu uhličitého vedlejšími energetickými produkty obsahujícími mj. i volný CaO během skládkování byl proveden zkušební vrt na skládce, kde jsou dlouhodobě ukládány vedlejší energetické produkty z fluidního kotle spalujícího hnědé uhlí, u kterého se k odsíření spalin používá vápenec. Obě suroviny jsou české provenience [1 - 5].

Současně platná a využívaná metodika monitorovacích bilancí CO<sub>2</sub> u stacionárních energetických zdrojů spalujících uhlí a využívajících vápence k odsíření spalin, je odvozena ze zákonných pravidel [6, 7]. Zahrnuje stanovení aktivitních údajů, různých faktorů a bilančních postupů. Je rozčleněna na postupy pro spalovací zařízení a pro procesy čištění odpadních plynů. Využívané postupy pro stanovení emisí CO<sub>2</sub> jsou sestaveny v intencích sumarizace jednotlivých hmotnostních proudů. Monitorovací plány jsou schvalovány MŽP ČR a podléhají postupu, který je stanoven v citovaném zákonu a vyhlášce.

Protože při dlouhodobém sledování problematiky emisí oxidu uhličitého v souvislostech s odsířením spalin různých typů energetických kotlů jsme zjistili některé nepřesnosti při praktickém vykazování, byl vypracován návrh pro upřesnění.

Dle platných metodik běžně využívaných v praxi pro odsíření spalin za pomocí vápenců se vychází pouze ze spotřeby (hmotnosti) vápence na rozdíl od údajů uvedených v literatuře [6, 7].

Vlastní emise se stanoví jako součin aktivitního údaje AU a emisního faktoru EF a konverzního faktoru KF. Základní hodnota konverzního faktoru KF = 1. Jako aktivitní údaj se zde uvažuje hmotnost suchého vápence  $G_{váp}$  stanovených provozovatelem nebo dodavatelem. Při použití "vápencové" metody se emise CO<sub>2</sub> - E<sub>CO2</sub> za sledované období běžně vykazují dle vztahů:

 $\begin{array}{l} AU = m_{v\acute{a}p} \; [t] \\ EF = 0,440 = [t \; CO_2 / t \; CaCO_3] \\ E_{CO2} = 0,440 \; . \; G_{v\acute{a}p} \; [t] \end{array}$ 

Protože vápence využívané v technologické praxi nejsou z hlediska chemického složení v žádném případě 100%, je žádoucí tento výpočet doplnit o faktor charakterizující jejich čistotu. Vápence totiž obsahují řadu balastních látek jako je oxid křemičitý, oxid hlinitý, jíly atd., které se odsiřovacího procesu nezúčastní a vlastním procesem prochází jako inert [3].

Další zpřesnění monitorovacích plánů spojených se snížením emisí oxidu uhličitého by bylo možné zohledněním obsahu uhličitanů ve vedlejších produktech jak suché, tak mokré metody odsíření spalin, ve kterých obsahy uhličitanů nejsou zanedbatelné [2, 8]. Navíc vedlejší energetické produkty deponované na skládkách obsahují volný CaO, který zde reaguje s CO<sub>2</sub> z ovzduší, a tím dochází ke snižování emisních toků ze spalovacích procesů. Jako jeden z podkladů pro návrh úpravy bilančních postupů byly sestaveny údaje uvedené v následujícím textu.

Dalším důvodem pro realizaci daného výzkumu bylo zjištění změn sledovaných vedlejších energetických produktů během deponování s ohledem na jejich možnost zpětné těžby a následné využití při produkci stavebních hmot.

Reaktivita přírodních vápenců s SO<sub>2</sub> obsaženém ve spalinách energetických zařízení dle poznatků diskutovaných v odborné literatuře [8 - 10] závisí na řadě faktorů - na velikosti krystalitů, geologickém původu, chemickém složení, struktuře pórů po kalcinaci, reaktivitě balastních oxidů s oxidem vápenatým vznikajícím kalcinací uhličitanů a samotné koncentraci uhličitanů.

Mezi vápence s nejvyšším obsahem CaCO<sub>3</sub> patří devonské vápence z oblasti Barandienu. Jednotlivá ložiska jsou vázána na sedimenty především spodnodevonského, částečně i silurského stáří. Nejčistší jsou vápence svrchní koněpruské s průměrnými obsahy Ca-CO<sub>3</sub> cca 98%. Dalším ložiskem, ve kterém koncentrace CaCO<sub>3</sub> dosahuje až 98 %, je silesikum (skupina Branné, oblast Vitošov a zábřežská skupina), které tvoří pruhy v metamorfovaných horninách [11]. V České křídové pánvi (ohárecká a kolínská oblast) tvořené ložisky jílového vápence a slínovce se obsahy CaCO<sub>3</sub> pohybují mezi 60 - 80 %.

V paleozoiku Železných hor tvoří ložiska krystalické podolské vápence s obsahem 95% CaCO<sub>3</sub>, resp. méně čisté tmavší krystalické vápence s 90% CaCO<sub>3</sub>.

Je tedy zřejmé, že koncentrace uhličitanu vápenatého se v našich vápencích pohybuje v širokém rozmezí a jeho zohlednění v aplikovaném monitorovacím bilančním vzorci je oprávněné.

Zachycování emisí CO<sub>2</sub> z průmyslových zdrojů shrnuje literatura [12]. Žádný z aplikovaných postupů bohužel nezahrnuje reakce oxidů vedlejších energetic-kých produktů na skládkách s CO<sub>2</sub> z volného ovzduší.

## 2. Experimentální část

Vrtané jádro mělo průměr 100 mm. Celková hloubka vrtu byla 17 m. Vrtání bylo provedeno technikou vrtání bez foukání do 3 m a od 16 - 17 m, od 3 - 16 m s vyfoukáváním jádra.

Jednotlivé vzorky charakterizující složení dlouhodobě využívané deponie byly odebírány po 1 metru. Jejich genese je uvedena v tabulce 1. Vzorky vyvrtaného materiálu po důkladném promíchání byly podrobeny podrobným analýzám, přičemž byly uchovávány ve speciálních vzorkovnicích tak, aby k nim nemohl volně difundovat vzduch, který by navyšoval obsah vázaného oxidu uhličitého.

**Tab. 1** Genese vzorků (1 m: 0–100 cm hloubky vrtu) **Tab. 1** Origin of samples (1 m: 0–100 cm depth)

Č. vzorku	Hloubka vrtu [m]	Genese vrtání
1	1	bez foukání – jádro
2	2	bez foukání – jádro
3	3	bez foukání – jádro
4	4	s vyfoukáváním jádra
5	5	s vyfoukáváním jádra
6	6	s vyfoukáváním jádra
7	8	s vyfoukáváním jádra
8	9	s vyfoukáváním jádra
9	10	s vyfoukáváním jádra
10	11	s vyfoukáváním jádra
11	12	s vyfoukáváním jádra
12	13	s vyfoukáváním jádra
13	14	s vyfoukáváním jádra
14	15	s vyfoukáváním jádra
15	16	s vyfoukáváním jádra
16	17	bez foukání – jádro

Sledované vedlejší energetické produkty vznikaly při spalování hnědého uhlí z dolu Jiří ve fluidních kotlích a k odsíření byly používány vápence z lomů Čertovy schody a Štramberk [1, 3-5,8-12]. Průměrné parametry spalovaného hnědého uhlí jsou uvedeny v tabulce 2, složení deponované škváry a popílků z elektrofiltrů jsou uvedeny v tabulce 3.

**Tab. 2** Průměrné parametry uhlí [13] **Tab. 2** Average coal parameters

Parametr	Jednotka	Hodnota
Výhřevnost	MJ/kg	12,30
Voda veškerá	% hm.	38,30
Obsah popela	% hm	15,97
Síra veškerá	% hm	1,07

**Tab. 3** Základní chemické složení popele uhlí a vedlejších energetických produktů - % hm. [13]<sup>a)</sup>

**Tab. 3** Basic chemical composition of coal ash and coal by-productions % wt. [13]<sup>a)</sup>

Oxid	Uhlí	Popílek	Struska	Lož. popel
SiO <sub>2</sub>	11,95	45,55	35,35	29,35
$Al_2O_3$	7,65	28,56	19,15	17,05
CaO	0,53	2,27	1,43	32,05
MgO	< 0,14	1,09	1,67	0,47
$TiO_2$	1,63	6,46	4,53	3,67
$Fe_2O_3$	2,41	9,33	11,85	5,73
$SO_3$	3,61	0,50	0,81	6,70
Na <sub>2</sub> O	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
$K_2O$	0,14	0,63	0,16	0,49
$P_2O_5$	0,10	0,36	0,27	0,30
MnO	0,02	0,07	0,11	0,07

a) analytický stav

#### 2.1. Stanovení obsahu vlhkosti

U jednotlivých vzorků byl sušením při 105 °C stanoven obsah vlhkosti. Při sušení v atmosféře dusíku bylo dbáno na to, aby nenastala ztráta vody z dihydrátu síranu vápenatého, čímž by mohlo dojít ke zkreslení navazujících dat. Grafický záznam charakterizující srovnání obsahu vlhkosti vzhledem k hloubce uložení včetně spojnice trendu je uveden na obr. 1.

# 2.2. Chemické složení sledovaných vzorků

#### 2.2.1 Koncentrace oxidů

Výsledky získané prostřednictvím rentgenové fluorescenční analýzy (XRF) u zkoumaných vzorků vrtu vyjádřené ve formě oxidů jsou shrnuty v tabulce 4. Grafické porovnání získaných vybraných dat je uvedeno na obr. 2.

# 2.2.2 Pevnost

Pro stanovení pevnosti deponovaných materiálů byly ze vzorků z hloubky 2 a 17 m vybrány celistvé kusy jader, které byly podrobeny měření jejich pevnosti v laboratorním lisu.



**Obr. 1** Závislost obsahu vlhkosti na hloubce uložení **Fig. 1** Dependence of moisture content on the bearing depth

Ze vzorků po jejich vysušení při 105 °C byly připraveny hranoly s "rovnoběžně" upravenými rovnými povrchy. Po stanovení jejich povrchu byly vzorky umístěny do laboratorního lisu schopného kontinuálně sledovat působící tlak, ve kterém byla měřena potřebná síla

Tab. 4 Obsah oxidů (% hm.) Tab. 4 Content of oxides (% wt.)

k narušení jejich kompaktnosti. Vyhodnocením získaných dat prostřednictvím vztahu (1) byla stanovena jejich pevnost.

$$P = F/S \text{ (sila/plocha) [N/cm2]}$$
(1)

Získané poznatky a data lze shrnout do následujících dílčích závěrů:

Vzorek z hloubky 2 m. Při měření pevnosti se vzorek od působící síly 5 000 N projevoval jako křehký materiál, ve kterém od uvedené hodnoty začaly vznikat trhlinky, resp. od tohoto tlaku vykazoval schopnost slisování, tedy i významnou poréznost. Vlastní stanovená pevnost byla 27,6 N.cm<sup>-2</sup>.

Vzorek z hloubky 17 m. Při měření pevnosti se vzorek od působící síly 2 000 N projevoval jako křehký materiál, který od uvedené síly ztratil plasticitu. Vlastní stanovená pevnost u tohoto vzorku byla 28,6 N.cm<sup>-2</sup>.

Obecně lze konstatovat, že pevnost obou sledovaných vzorků byla přibližně stejná a s hloubkou uložení nevykazovala rozdíl.

0.11				ŀ	Iloubka [m	]			
Oxid	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Na <sub>2</sub> O	0,16	0,37	0,50	0,48	0,38	0,35	0,43	0,52	0,52
MgO	0,80	0,76	0,82	0,80	0,71	0,70	0,71	0,72	0,69
$Al_2O_3$	14,17	16,90	18,91	19,07	23,81	22,89	24,84	24,94	24,13
$SiO_2$	17,95	21,54	23,46	23,80	21,24	26,43	27,71	28,70	28,71
$P_2O_5$	0,19	0,20	0,24	0,22	0,16	0,27	0,28	0,29	0,28
SO <sub>3</sub>	15,36	13,11	10,55	11,05	12,52	11,15	9,19	9,09	8,62
Cl	0,01	0,02	0,04	0,03	0,07	0,02	0,02	0,02	0,01
$K_2O$	0,27	0,31	0,45	0,40	0,32	0,29	0,31	0,35	0,31
CaO	42,30	37,00	34,49	33,93	32,29	27,45	25,51	24,51	25,39
TiO <sub>2</sub>	3,54	4,19	4,34	4,52	3,86	6,02	6,27	6,47	6,62
$V_2O_5$	0,07	0,08	0,08	0,08	0,07	0,11	0,12	0,12	0,12
CuO	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,04	0,04	0,04	0,04
ZnO	0,01	0,01		0,01	0,01		0,01	0,01	0,01
$As_2O_3$	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01		
SrO	0,07	0,07	0,07	0,07	0,06	0,07	0,08	0,08	0,08
$ZrO_2$	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,10	0,10	0,10	0,11
$Nb_2O_5$	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04
BaO	0,08	0,08	0,09	0,11	0,05	0,01	0,05	0,11	0,14
PbO	0,004	0,005							
$Cr_2O_3$									0,02
MnO	0,04	0,05	0,07	0,07	0,06	0,04	0,05	0,05	0,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,80	5,12	5,74	5,22	4,39	3,86	3,75	3,70	4,02
$Co_3O_4$	0,01					0,01	0,01	0,01	0,01
NiO	0,003	0,004		0,003		0,003	0,003	0,005	

0.11				Hloubka [m]			
Oxid	11	12	13	14	15	16	17
Na <sub>2</sub> O	0,53	0,50	0,48	0,40	0,66	0,68	0,53
MgO	0,67	0,73	0,68	0,68	0,71	0,74	0,70
$Al_2O_3$	22,36	19,15	22,03	22,07	19,13	18,59	19,96
SiO <sub>2</sub>	22,17	23,45	26,04	25,57	24,50	23,58	23,79
$P_2O_5$	0,26	0,23	0,27	0,28	0,27	0,24	0,26
$SO_3$	10,08	12,50	11,24	11,35	13,11	13,72	13,79
Cl	0,01	0,01	0,01	0,01		0,01	0,01
K <sub>2</sub> O	0,25	0,25	0,28	0,26	0,41	0,36	0,28
CaO	28,06	33,02	28,68	28,03	30,58	32,35	30,26
TiO <sub>2</sub>	5,97	4,81	5,61	5,62	3,76	4,00	4,50
$V_2O_5$	0,13	0,10	0,12	0,11	0,07	0,09	0,09
CuO	0,05	0,04	0,05	0,04	0,03	0,03	0,03
ZnO		0,006		0,01			
$As_2O_3$		0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
SrO	0,07	0,07	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07
$ZrO_2$	0,10	0,08	0,09	0,09	0,07	0,07	0,08
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,04	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03
BaO	0,11	0,10	0,09	0,11	0,11	0,08	0,12
PbO		0,004				0,003	
$Cr_2O_3$							
MnO	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07	0,05	0,07
$Fe_2O_3$	3,99	4,84	4,11	5,15	6,38	5,24	5,38
$Co_3O_4$		0,01		0,01			
NiO	0,005		0,005			0,005	0,004

Pokračování Tab. 4 Obsah oxidů (% hm.)	
Continuatin of Tab. 4 Content of oxides (%	wt.)



Obr. 2 Porovnání obsahů vybraných oxidů na hloubce uložení Fig. 2 Comparison of contents of selected oxides at deposition depth

## 2.2.3 Obsah uhličitanů

V souladu s objektivizací poznání procesu chemisorpce CO<sub>2</sub> vedlejšími chemickými produkty obsahujícími i volný CaO během skládkování byla část výzkumných prací zaměřena na stanovení koncentrace uhličitanů, resp. vázaného  $CO_2$  v celém sledovaném profilu. Výsledky byly využity při monitorování bilance  $CO_2$  při spalování hnědého uhlí ve fluidních kotlích.

Stanovení obsahu  $CO_2$  vázaného ve sledovaných vedlejších produktech ve formě uhličitanů bylo provedeno podle literatury [13]. Na zhomogenizovaný vzorek jsme působili 17% kyselinou chlorovodíkovou a uvolněný  $CO_2$  jímali do nádobek naplněných chloristanem hořečnatým (zachycuje vodu) a natronovým vápnem (zachycuje oxid uhličitý), které se po stanovení zvážily. Ke kyselině jsme přidávali chlorid měďnatý, který zachycoval uvolňující se sulfan. Získané výsledky pro bezvodé vzorky jsou shrnuty do tabulky 5.

#### 2.2.4 Odpadní voda ze skládky

Z laboratorně získaných údajů shrnutých v předcházejících kapitolách vyplynulo, že vápník, resp. soli vápníku se ze skládky vymývají (extrahují) srážkovou vodou, resp. tajícím sněhem do odváděné odpadní vody. V rámci prováděných analýz byl totiž zaznamenán významný úbytek vápníku v materiálech uložených v nižších vrstvách skládky oproti horním vrstvám. Totéž se týká i obsahu oxidu uhličitého chemisorbovaného volným CaO.

**Tab. 5** Obsah uhličitanů % hm.**Tab. 5** Carbonate content % wt.

Carbonate content 70	··· c.
Hloubka [m]	Obsah
1	2,23
2	2,53
3	2,82
4	1,82
5	2,09
6	1,48
7	1,57
8	1,65
9	1,11
10	1,06
11	1,12
12	1,50
13	1,21
14	1,84
15	1,11
16	1,65
17	1,20

Pro potvrzení byl odebrán z obvodového sběrného kolektoru odpadní vody vytékající ze skládky vzorek vody charakterizující současný reálný stav. Jeho analýza byla zaměřena na stanovení koncentrace Ca,  $SO_4^{2-}$  a  $CO_2$  (resp. uhličitanů). Získaná data jsou shrnuta do tabulky 6.

Tab. 6 Rozbor vody ze sběrného kolektoru

Tab. 6	Water	analysis	from	collector
--------	-------	----------	------	-----------

Parametr	Jednotka	Hodnota
Ca	mg/l	301
<b>SO</b> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	1 300
HCO <sub>3</sub> -	mg/l	313,5
Přepočtem	mg/l	164,5
získaný CO <sub>2</sub>		
pН	-	7,2

Vyhodnotíme-li data uvedená v tabulce 6 z pohledu průměrného průtoku vody ve sběrači – 10 l vody/s, potom lze odhadnout, že při hodinovém "výtoku" 36000 litrů je ze skládky vytékající vodou "vyplaveno":

10 840 g Ca, 46 800 g  $SO_4^{2-}$  a 5 960 g  $CO_2$  ve formě hydrogenuhličitanů.

Pro jeden den potom získáme následující data: 260,2 kg Ca, 1123,2 kg  $SO_4^{2-}$  a 143,0 kg  $CO_2$  ve formě hydrogenuhličitanů.

Pro jeden rok to odpovídá:

94 973 kg Ca, 409 968 kg  $SO_4^{2-}$  a 52 195 kg CO<sub>2</sub> ve formě hydrogenuhličitanů.

Celkem odhadem za předpokladu průtoku 10 l/s je do sběrače strženo ročně ca 557 t sledovaných komponent z deponovaného materiálu. Při polovičním průtoku by to bylo ca 279 t. Obecně lze ale předpokládat, že vápník bude vyplavován nejenom jako síran, ale i v dalších formách jako je např. chlorid, fluorid aj.

#### 2.2.5 Modelové promývání deponovaného materiálu

Zjištění týkající se změn koncentrace vápníku, síranů a uhličitanů bylo modelově sledováno i prostřednictvím pomalého promývání sloupce vzorku 1 destilovanou vodou.

Do skleněné trubice o průměru 3 cm s fritou bylo nasypáno 100 g vysušeného vzorku č. 1, přes který postupně "prosakovalo" 3 × 100 ml destilované vody. Rychlost průsaku byla modelována tak, že vždy 100 ml vody bylo nalito do uzavřené trubice se vzorkem na dobu 16 hodin a poté 8 hodin tento objem pomalu odkapával. Celkem jeden cyklus tedy trval 24 hodin. Po výtoku odpovídajícího objemu se pokus opakoval. Postupně odebírané vzorky byly podrobeny odpovídajícím analýzám. Získaná data jsou shrnuta do tabulky 7.

V této souvislosti je vhodné upozornit, že z prvých 100 ml vody, s ohledem na charakter sledovaného materiálu, odkapalo pouze cca 50 ml. Tato zádrž se samozřejmě postupně promítla i do dalších objemových podílů, což však plně respektuje reálný stav na skládce.

**Tab. 7** Koncentrace iontů v modelovém vodním eluátu vzorku 1 (mg/l)

Tab. 7 Concentration	of ions in	model	water	eluate
sample 1 (mg/l)				

Parametr	100 ml	200 ml	300 ml	Celkem
pН	12,1	12,08	11,76	
$Ca^{2+}$	18,4	70,1	69,6	158,1
SO4 <sup>2-</sup>	285	294	105	684,0
$CO_3^{2-}$	319,8	274,2	234,6	828,6
přep.CO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	234,5	201,1	172,0	607,6

Z dat tabulky 7 vyplývá, že průsakem 0,3 l vody přes 0,1 kg deponovaného vedlejšího energetického produktu se v ní rozpustí minimálně cca 0,16 % hm. vápníku, 0,68 % hm. síranů, 0,83 % hm. uhličitanů, resp. 0,61 % hm. vázaného oxidu uhličitého. Tato data budou samozřejmě za reálné situace jiná (budou vyšší)vzhledem k tomu, že koncentrace v modelovaném případě ve třetím eluátu byly ještě vysoké.

Při hodnocení modelových dat je potřebné mít na zřeteli dlouhodobost průsaků a existenci deponie v řádu mnoha let. Tímto modelovým pokusem lze však vysvětlit koncentrační změny ve sledovaném profilu vrtu.

# 3. Závěr

Ze získaných dat lze odvodit řadu nových poznatků. Obsah vody po počátečním poklesu se ustálil od hloubky uložení 12 m cca na hodnotě 30 % hm. Toto zjištění bude pravděpodobně korespondovat s hladinou spodní vody. Za nečekané lze označit počáteční snížení jejího obsahu okolo 3 až 5 m hloubky na hodnoty cca poloviční vzhledem k hloubkám od 12 m. Za nejzávažnější zjištění lze považovat koncentrační profil oxidu vápenatého a síranového iontu. Koncentrace CaO z hodnoty cca 42 % hm. klesá v prvních sedmi metrech na cca 25 % hm. V 10 metrech poté stoupá k hodnotám okolo 30 % hm. Pomineme-li možnost, že by tato změ-na mohla souviset s koncentrací CaO v ukládaném materiálu, lze toto zjištění přisoudit transportu sloučenin vápníků s prosakující vodou. Obdobná křivka změny koncentrace s hloubkou uložení byla prokázána pro sírany.

Tento neočekávaný údaj týkající se vápníku však bude souviset s rozpouštěním nejen síranu vápenatého, ale i s rozpouštěním dalších vápenatých solí. Související sloučeniny Mg se na tomto ději nebudou významně podílet, protože koncentrace MgO se s hloubkou uložení prakticky nemění. Totéž se týká i BaO.

V této souvislosti lze očekávat i dlouhodobé "vymývání" uhličitanů ze skládky do spodních vod, což dosud nebylo sledováno, protože se jedná o netoxickou, a tedy nesledovanou látku. S tím souvisí i záchyt CO<sub>2</sub> vedlejšími produkty spalování uhlí spojený s následným transportem CO<sub>2</sub> vodou vytékající ze skládky.

Z provedené modelové studie je zřejmé, že vedlejší energetické produkty z provozu fluidních kotlů spalujících hnědé uhlí a používající vápence jako odsiřovací medium během uložení na skládce chemisorbují z volného ovzduší významné množství oxidu uhličitého. Tato jejich reaktivita by měla býti zohledněna v bilancích oxidu uhličitého energetických zdrojů, což doposud není respektováno.

Získaná data umožnila predikovat těžbu deponovaných vedlejších produktů zohledňujících změny v jejich složení pro potřeby jejich zpracování ve stavebnictví.

### Literatura

- Buryan P., Donát P., Sokol P., Buryan Š.: Změna metodiky monitorovacích plánů, All for Power 6, (1) 4–6, 2012.
- Buryan P. Donát P., Zárubová R.: CO<sub>2</sub> Capture and Storage (CCS) by means of Coal Combustion Products of Fluidised-Bed Boilers, Inzynieria Mine- ralna/Ecology & Safety Journal 7, (3) 167–271, 2014.
- Buryan P., Donát P., Buryan Š.: Emise oxidu uhličitého a množství vedlejších energetických produktů při exploataci obnovitelných zdrojů elektrické energie, Popílky ve stavebnictví II, 13. - 15. 5. 2015, Brno, VUT Brno a ASVEP, ISBN 978-80-214-5192-6.
- Buryan Š.: Složení deponovaných vedlejších energetických produktů na složištích, Popílky ve stavebnictví II, 13. - 15. 5. 2015, Brno, VUT Brno a ASVEP, ISBN 978-80-214-5192-6.
- 5. Zákon č. 695/2004 Sb. o podmínkách obchodování s povolenkami na emise skleníkových plynů.
- Vyhláška č. 12/2009 Sb. o stanovení postupu zjišťování, vykazování a ověřování množství emisí skleníkových plynů.
- 7. Buryan P., Vejvoda J., Krátký j., Veverka L.: The Causation High Consumption of Limestone in Coal

Fluidized Bed Boiler Desulfurization, Ceramisc – Silikaty 54, (1) 85-88<sup>°</sup>, 2010.

- Buryan P., Vejvoda J., Chalupa P., Maryška M., Krátký J., Veverka L.: Nová metoda charakterizace vápenců používaných v kotlích s fluidní vrstvou pro odsíření spalin, Chemické listy. 102, (3) 188 (2008).
- Buryan P., Skoblia S.: Vliv přídavku biomasy na odsiřovací schopnost vápenci při fluidním spalování biomasy, Paliva 4, (1) 1-5 2012.
- 10. Starý J. a kol.: Surovinové zdroje České Republiky, Nerostné suroviny, Geofond ČR, 5. 6. 2005.
- Wichterlová J., Roubíček V., Pánel P.: Zachycování emisí CO<sub>2</sub> z průmyslových zdrojů, Chem. Listy 102, (7) 500-505 (2008).
- 12. Jasinski V., Novotný I.: Evidenční listy produktů ČEZ, a.s., č. 40017510, 2011.
- ČSN ISO 925 Solid mineral fuels Determination of carbonate content.

#### Summary

## Profile composition of defined energy by products at landfill

### Petr Buryan, Pavel Donát

A number of new findings can be derived from the data obtained. After the initial drop, the water content stabilized at about 30% wt. This finding is likely to correspond to the groundwater level. An unexpected decrease in its content of about 3 to 5 m to about half of the depths from 12 m can be considered unexpected. The CaO concentration decreases from about 42 wt. % to about 25 wt. % in the first seven meters. At 10 meters, it then rises to around 30% by weight. Leaving aside the possibility that this change could be related to the CaO concentration already in the deposited material, this finding can be attributed to the transport of calcium compounds with leaking water. Similar changes in concentration with deposition depth have been demonstrated for sulphates.

However, this unexpected calcium data will be related not only to the dissolution of calcium sulfate but also to the dissolution of other calcium salts. The related Mg compounds will not significantly contribute to this process, since the MgO concentration practically does not change with deposition depth. The same applies to BaO.

In this context, long-term "washing" of carbonates from landfill into groundwater can also be expected. This has not been monitored yet, because it is a nontoxic, not monitored substance.

It is clear from the model study that by-products from the operation of brown coal-fired fluidized bed boilers and using limestone as a desulfurization medium during storage in a landfill chemisorb a significant amount of carbon dioxide from the ambient air. This reactivity should be taken into account in the carbon dioxide balance of energy sources, which is not yet respected.