

Chemie životního prostředí II

Chemie technosféry a atmosféry

(II_06)

Technosféra – Likvidace odpadů

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

holoubek@recetox.muni.cz; <http://recetox.muni.cz>



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

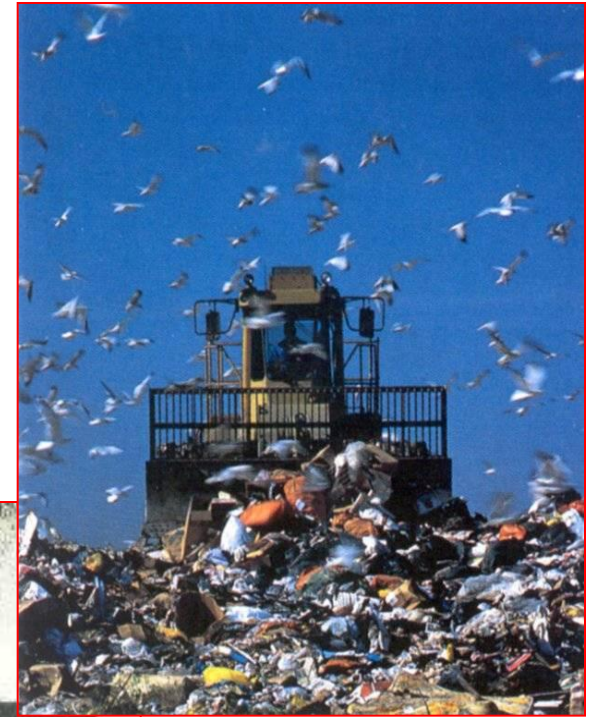


OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

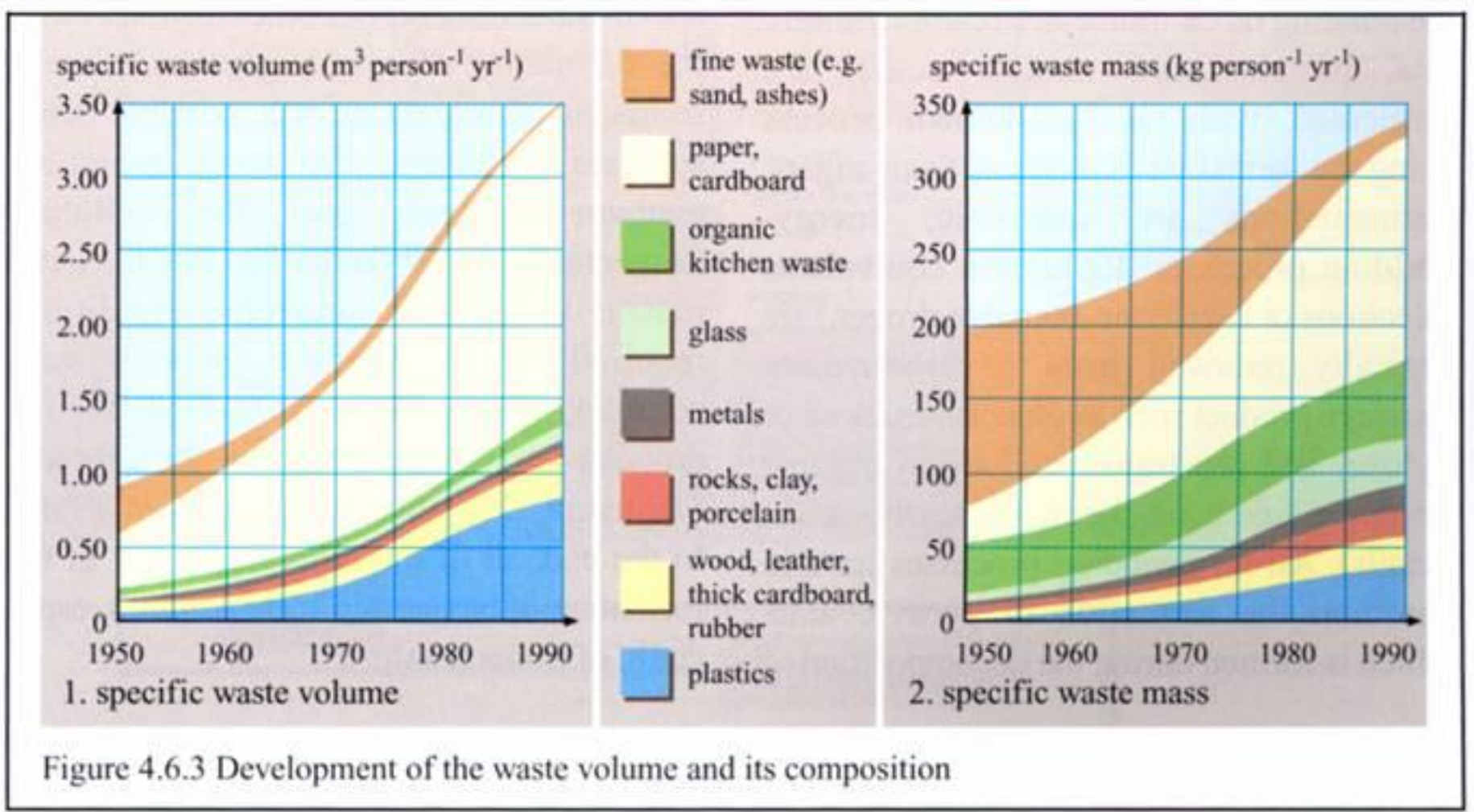


INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

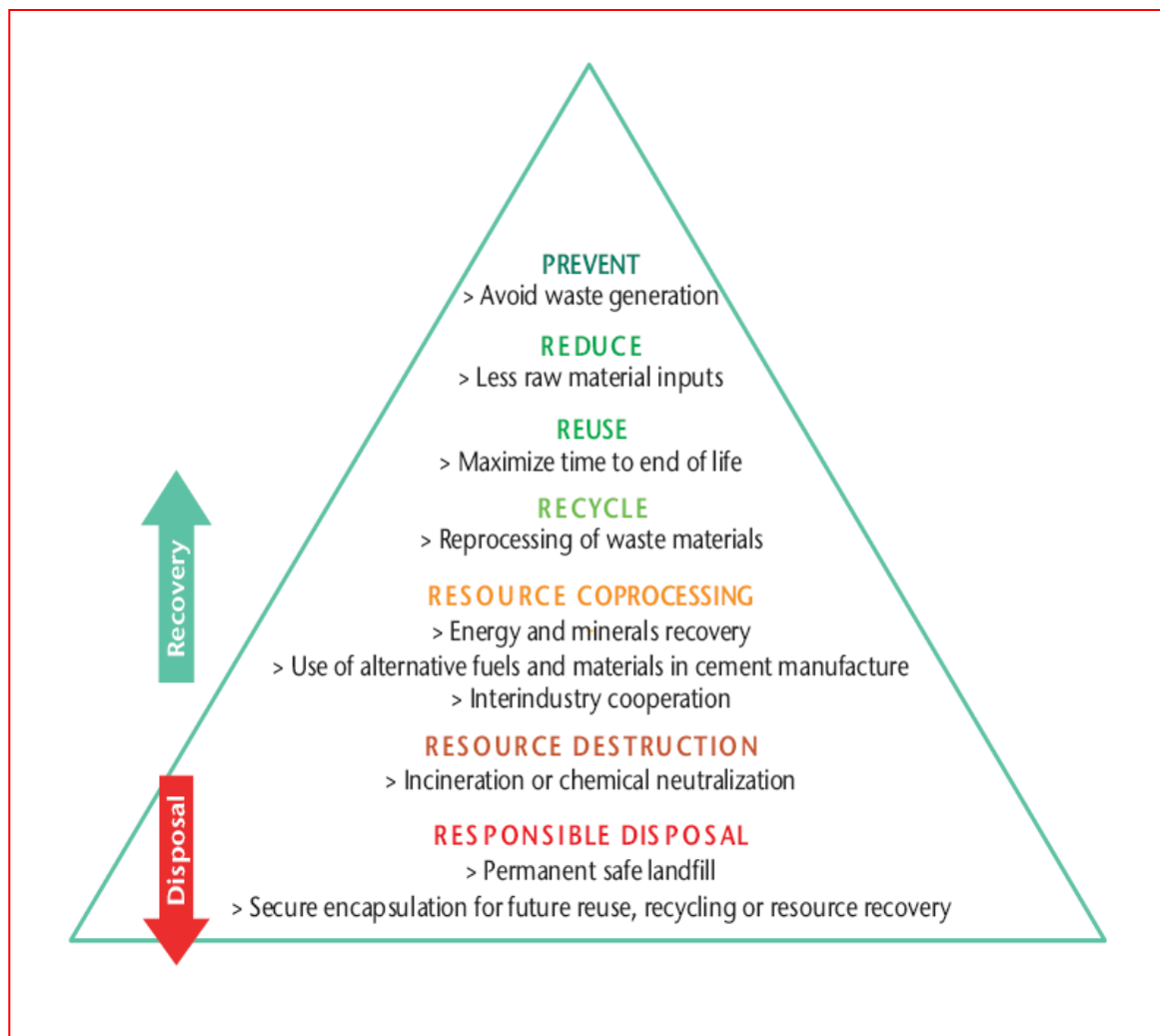
Odpady



Vývoj objemů odpadů a jejich složení



Hierarchie odpadů



Odpady - definice

ODPAD je movitá věc, která se pro vlastníka stala nepotřebnou a vlastník se jí zbavuje s úmyslem ji odložit nebo která byla vyřazena na základě zvláštního právního předpisu.

Okruh věcí, která se za dále stanovených podmínek považují za odpad, je uveden v příloze č. 1 zákona.

NEBEZPEČNÝ ODPAD je odpad, který má jednu nebo více nebezpečných vlastností uvedených v příloze č. 2 zákona.

Odpady - definice

KOMUNÁLNÍ ODPAD je veškerý odpad vznikající na území obce při činnosti fyzických osob, pro kterou nejsou právními předpisy stanovena zvláštní pravidla nebo omezení, s výjimkou odpadů vznikajících u právnických osob nebo fyzických osob oprávněných k podnikání.

Komunální odpad je také odpad vznikající při čištění veřejných komunikací a prostranství, při údržbě veřejné zeleně včetně hřbitovů.

Odpady - definice

NAKLÁDÁNÍ S ODPADY je jejich shromažďování, sběr, výkup, třídění, přeprava a doprava, skladování, úprava, využívání a zneškodňování.

VYUŽÍVÁNÍ ODPADŮ je činnost vedoucí k získávání druhotných surovin, k recyklaci odpadů, případně jiné využití fyzikálních, chemických nebo biologických vlastností odpadů.

ÚPRAVA ODPADŮ je změna jejich fyzikálních, chemických nebo biologických vlastností za účelem umožnění jejich přepravy, dopravy, využití nebo zneškodnění nebo za účelem snížení jejich objemu, případně snížení nebo odstranění jejich nebezpečných vlastností.

Odpady - definice

ZNEŠKODŇOVÁNÍM ODPADŮ se rozumí takové nakládání s nimi, které vede k trvalému zabránění škodlivým vlivům na složky životního prostředí.

Jde zejména o termickou a chemickou úpravu, fyzikální a biologickou stabilizaci, jakož i ukládání na skládku a do podzemních prostor.

Nebezpečné odpady

Problémy působené odpady:

- ↪ působené v místě vzniku - hygienická rizika (těkavé toxické látky, pachové..),
- ↪ bioakumulace a průnik do potravních řetězců,
- ↪ závady při manipulaci a dopravě, havárie, nehody,
- ↪ závady působené při zneškodňování i využívání.

Způsoby nakládání s odpady

↪ **Skládkování**

↪ **Kompostování**

↪ **Třídění**

↪ **Spalování**

Skládkování - problémy

- ↪ Průsaky do podzemních vod
- ↪ Splachy do terénu, vodních toků a nádrží
- ↪ Úniky par, reakčních a fermentačních plynů, produktu hoření do ovzduší
- ↪ Průnik fermentačních plynů do podloží a riziko výbuchu
- ↪ Nestabilita a riziko sesuvu skládky či složiště
- ↪ Riziko úrazu nebo infekce či intoxikace osob na skládce

Kompostování - problémy

- ↪ Přenos toxických látek (kovů..) do půdy a potravních řetězců
- ↪ Závady pachové
- ↪ Zvýšený výskyt hlodavců a hmyzu

Třídění - problémy

- ↪ **Hluk**
- ↪ **Prašnost**
- ↪ **Estetické obtěžování skladovanými odpadními produkty**

Spalování - problémy

- ↪ Průnik škodlivin do plynných emisí (kyselé plyny, toxické kovy, organické látky..),
- ↪ Průnik škodlivin do popelovin a produktů čištění spalin
- ↪ Estetické znehodnocení lokality stavbou

Omezování vzniku (nebezpečných) odpadů

Skládkování

Nejrozšířenější metoda odstraňování a to i NO.

Velké rozdíly mezi zeměmi - UK - 80 % skládkování, Švýcarsko - 80 % spalování – zákaz skládkování.

Vlivy výrobců a provozovatelů.

Skládkování odpadů

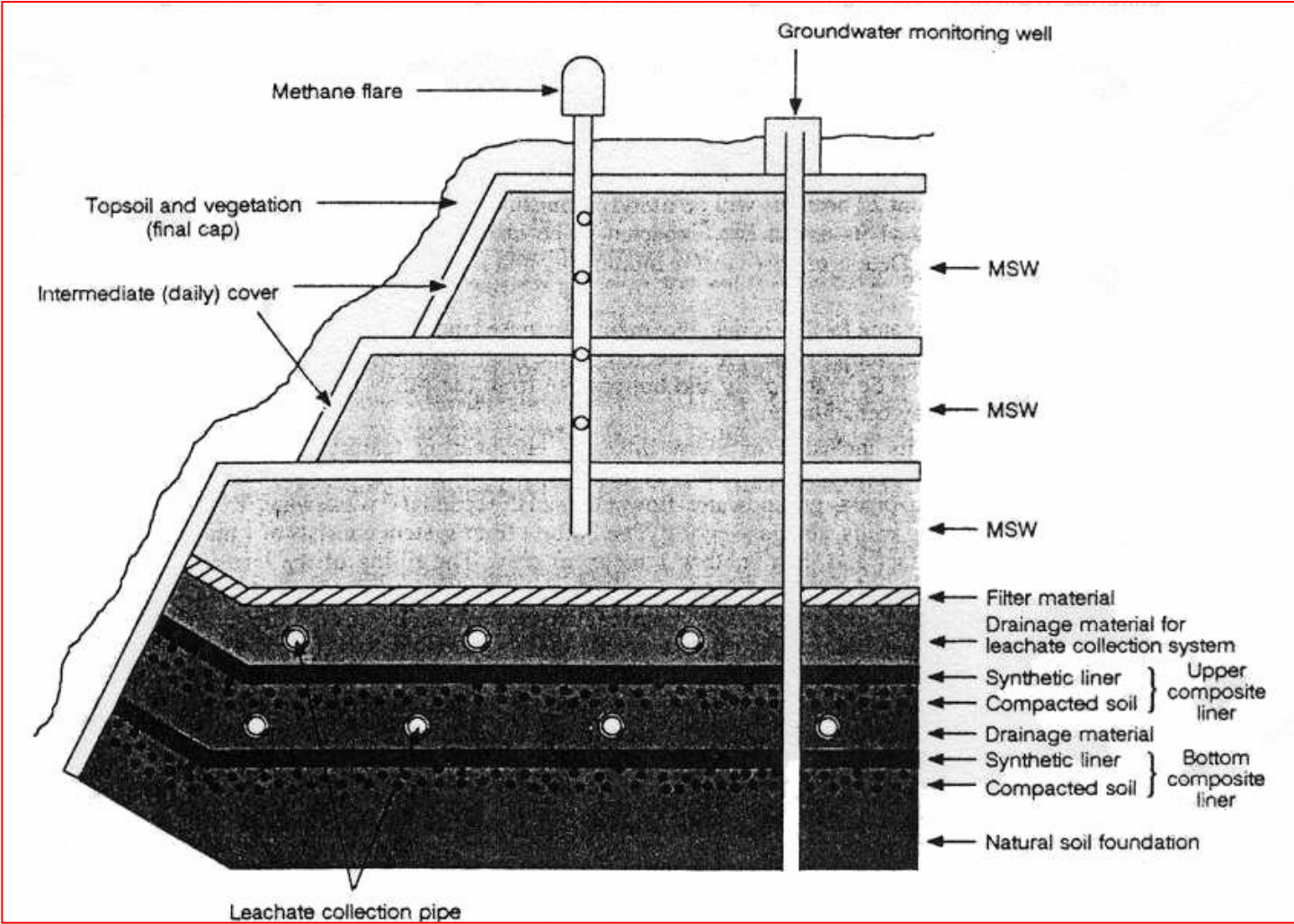
Na skládky nelze ukládat odpady nevyhovující výluhové zkoušce definované zákonem a vyhláškami.

Na skládky by neměly být ukládány odpady závadnější než komunální směsný odpad.

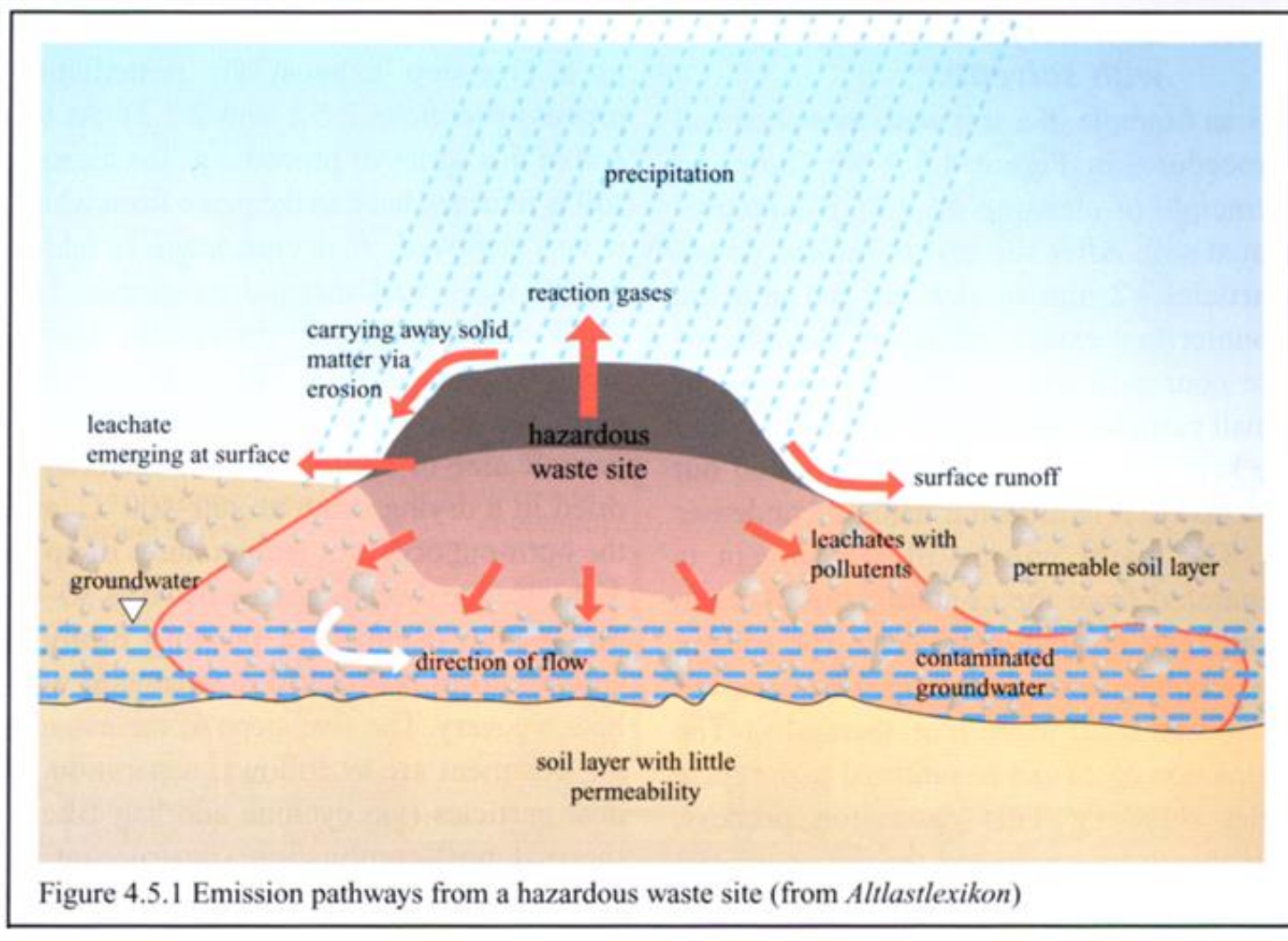
Všechny ostatní musí být solidifikovány a tím snížena závadnost výluhu.

Hnilobné a organické výluhy uvolňující odpady musí být spalovány a na skládku ukládány pouze popeloviny (bez přítomnosti toxických kovů).

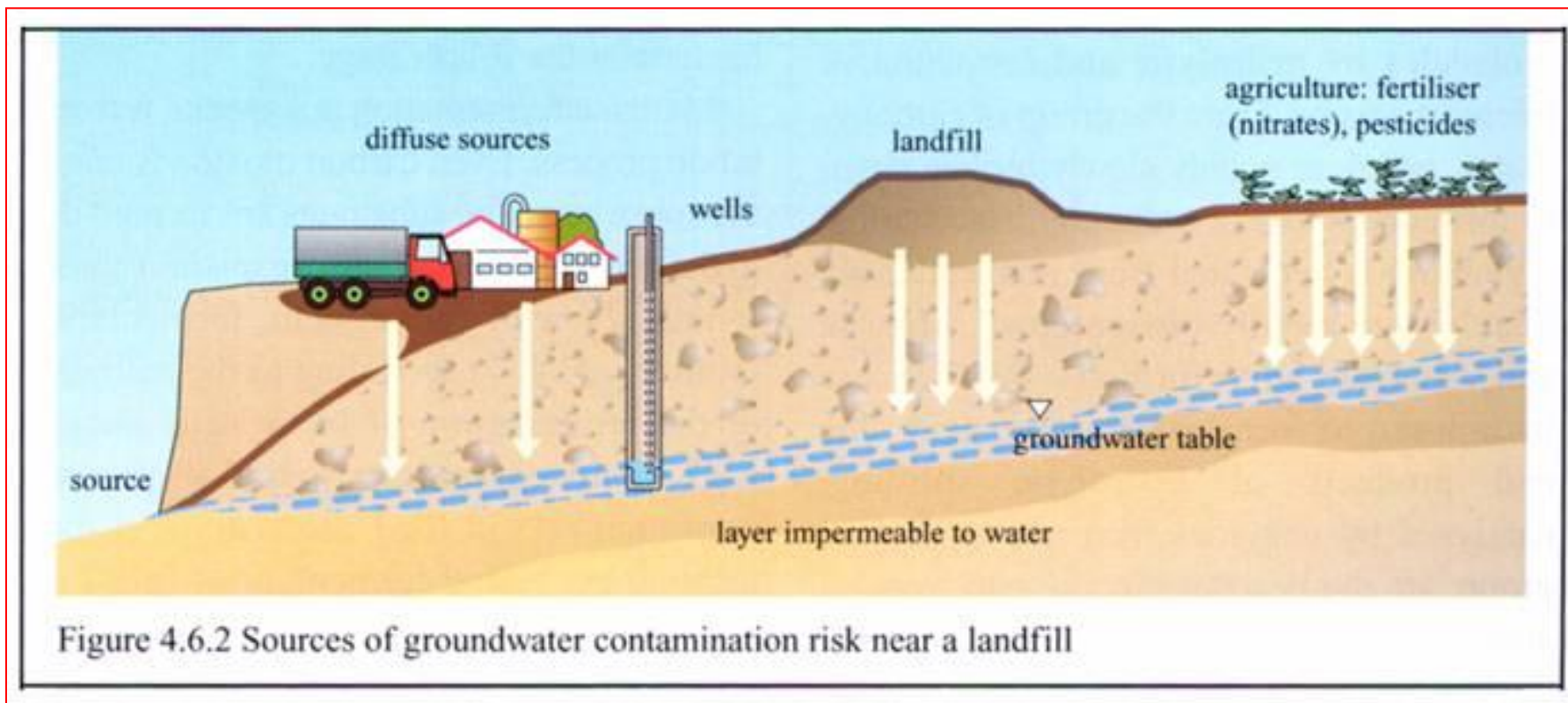
Konstrukce skládek



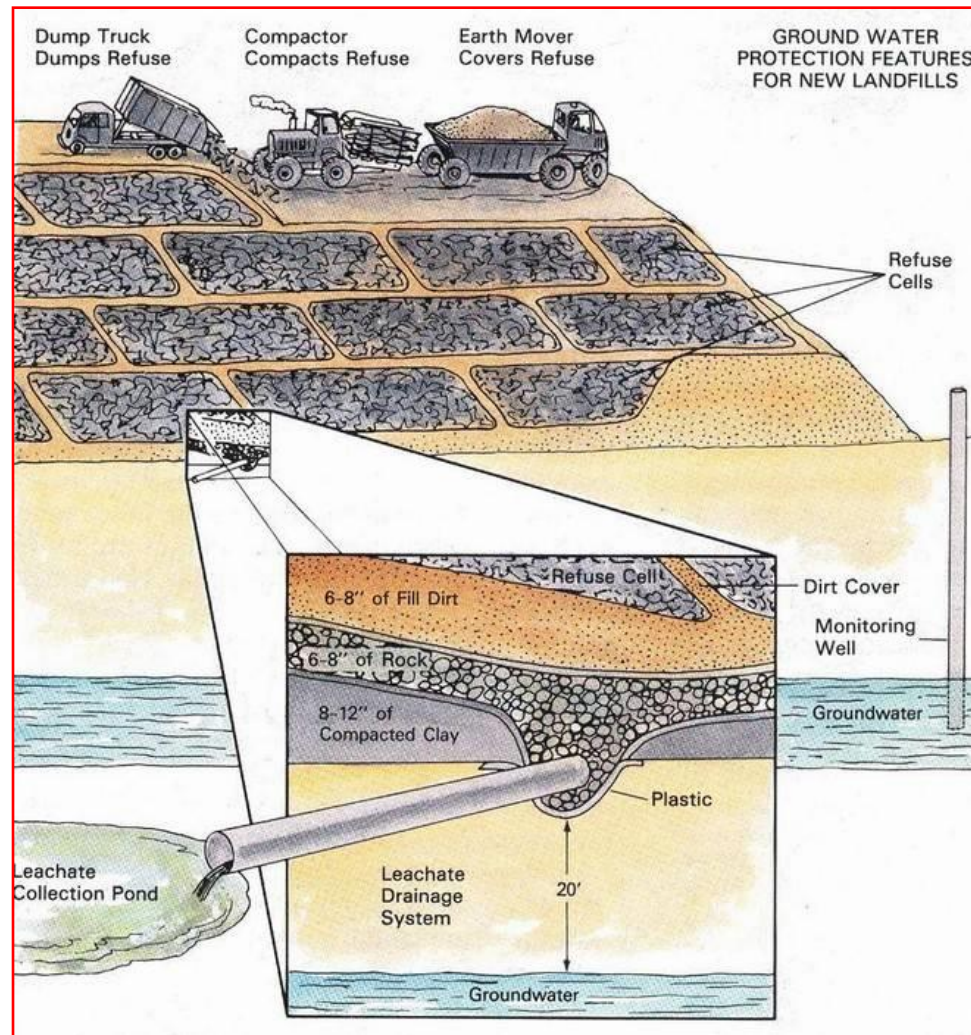
Cesty emisí ze skládek nebezpečných odpadů



Zdroje kontaminace podzemních vod v okolí skládek



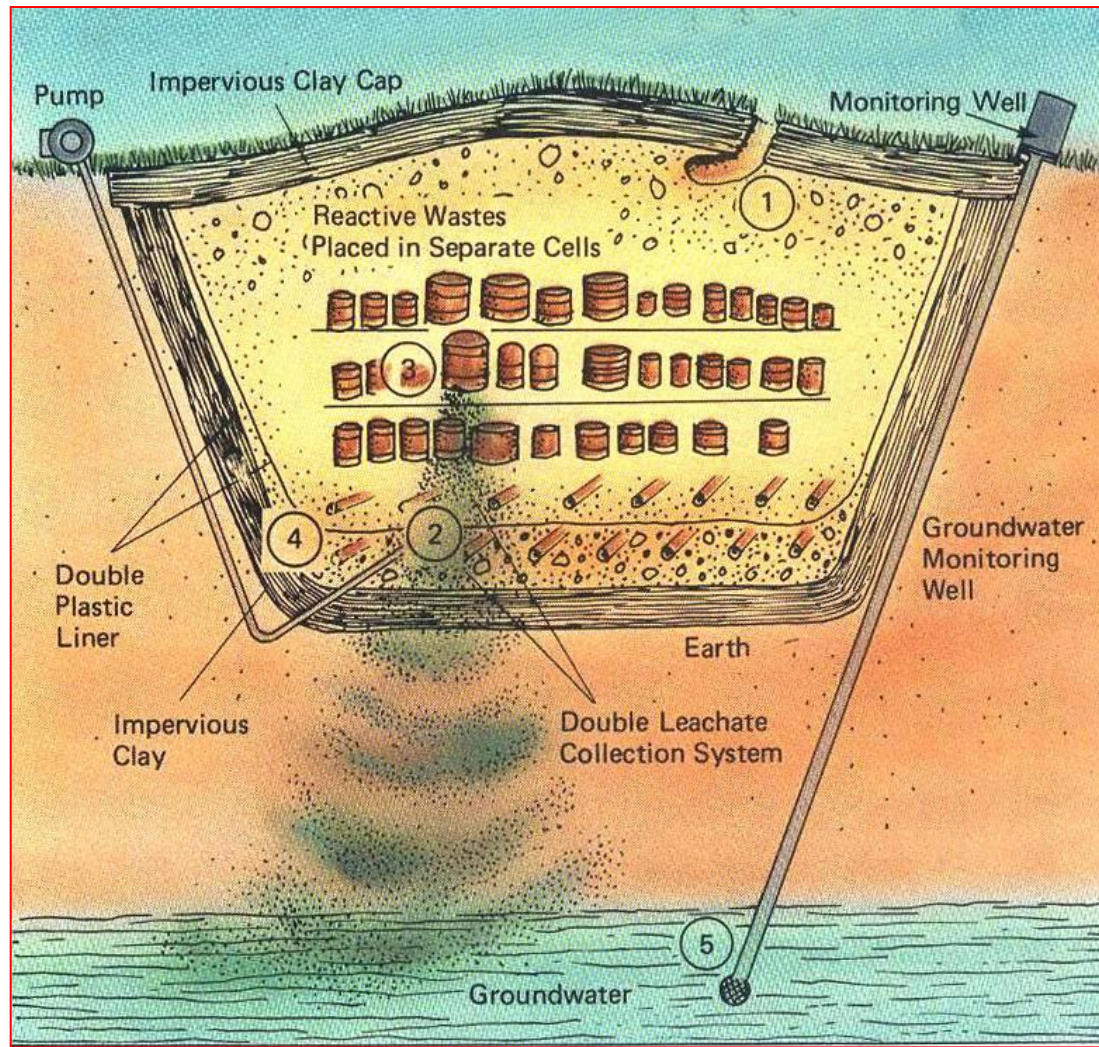
Ochrana podzemních vod u nových skládek



Skládky



Skládky



Omezování vzniku (nebezpečných) odpadů

Termické procesy

Spalování, pyrolýza – klasický postup - Brno 1905, 7 spalovacích komor, parní kotel 1 MPa, turbina a alternátor 510 kVA, výkon až 14 kT odpadů.

Spalování jakéhokoliv paliva je dáno především obsahem hořlavin, popela a vody – spalovací trojúhelník.

Odpad jako méně hodnotné palivo má velmi odlišné vlastnosti – zrnitost, výhřevnost, hořlavé vlastnosti dané složením, měrným povrchem.

Spalovny – dimenze v množstvích stovek kg až kt za den.

Definice spalovacího procesu

A chemical reaction in which a substance reacts rapidly with oxygen with the production of heat and light.

Such reactions are often free-radical chain reactions, which can usually be summarized as the oxidation of carbon to form its oxides and the oxidation of hydrogen to form water.

A Dictionary of Science (Oxford University Press, © Market House Books Ltd 1999)

Schéma základních složek rotační pece spalovny včetně zařízení na omezování emisí do ovzduší

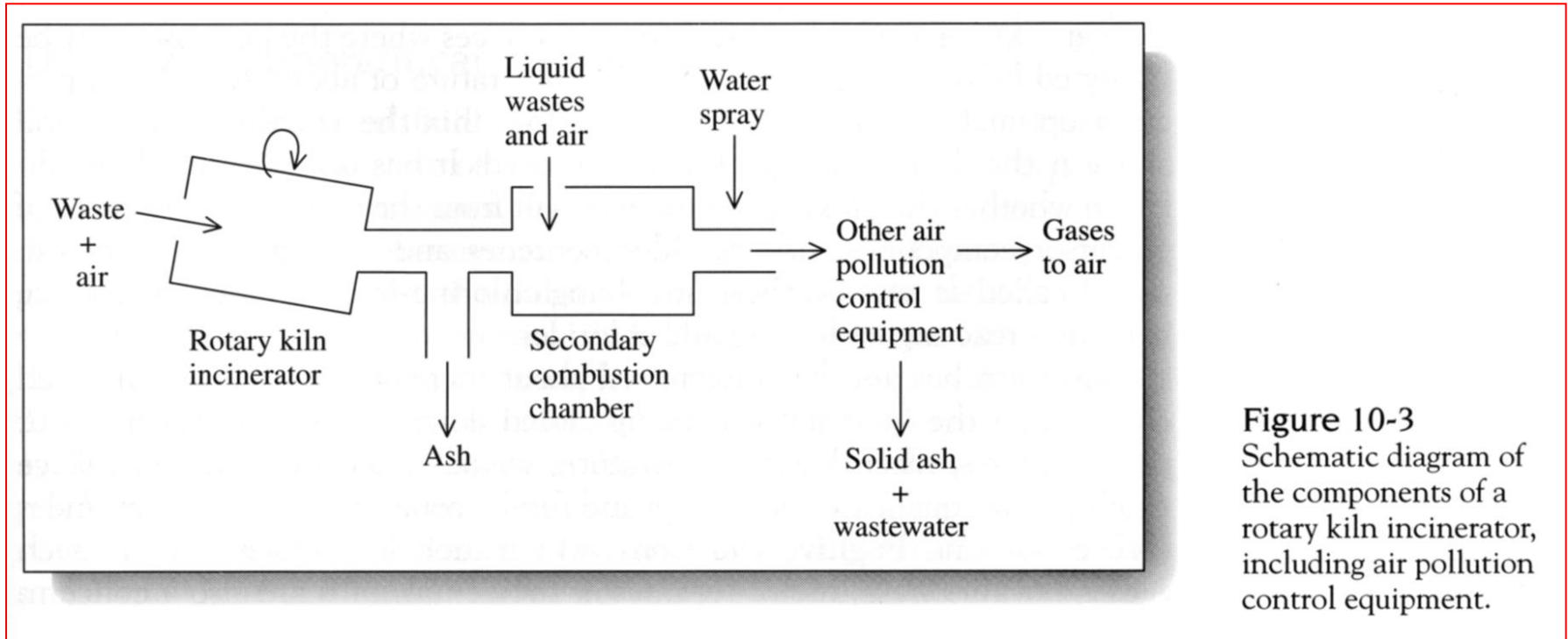
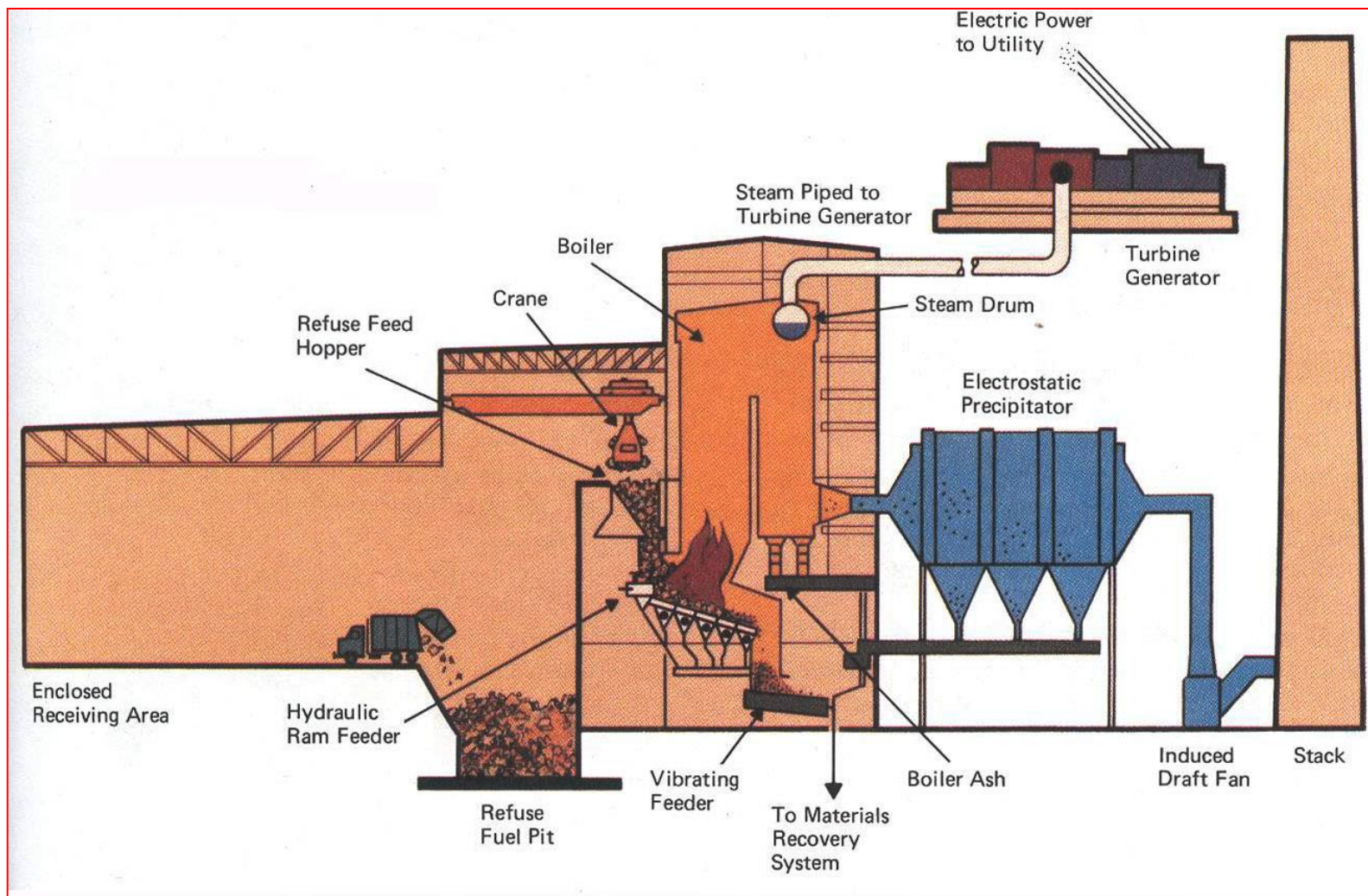


Figure 10-3
Schematic diagram of the components of a rotary kiln incinerator, including air pollution control equipment.

Spalování komunálních odpadů



Spalování odpadů

Přítomnost kyslíku

Pro spalování je rozhodující přítomností kyslíku, resp. obsah kyslíku v reakčním prostoru z hlediska stechiometrické potřeby.

Procesy oxidativní (spalovací) – při potřebném nebo nadbytečném množství kyslíku.

Procesy reduktivní (pyrolytické) – za nepřítomnosti kyslíku nebo při substechiometrickém poměru.

Spalování odpadů

Základní fáze spalování:

- ↪ Sušení, T se nezvýší nad $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- ↪ Zplyňování, kdy vysušený odpad vlivem stoupající teploty (vyvolané přenosem tepla z protiproudě postupujících spalin a sáláním z vyzdívky topeniště) uvolňuje těkavé složky a vzplane,
- ↪ Teplota vzplanutí závisí na podílu prchavé hořlaviny (kolem $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ – odpad s nízkým obsahem prchavé hořlaviny vzplane až kolem $750\text{ }^{\circ}\text{C}$),

Spalování odpadů

Základní fáze spalování/2:

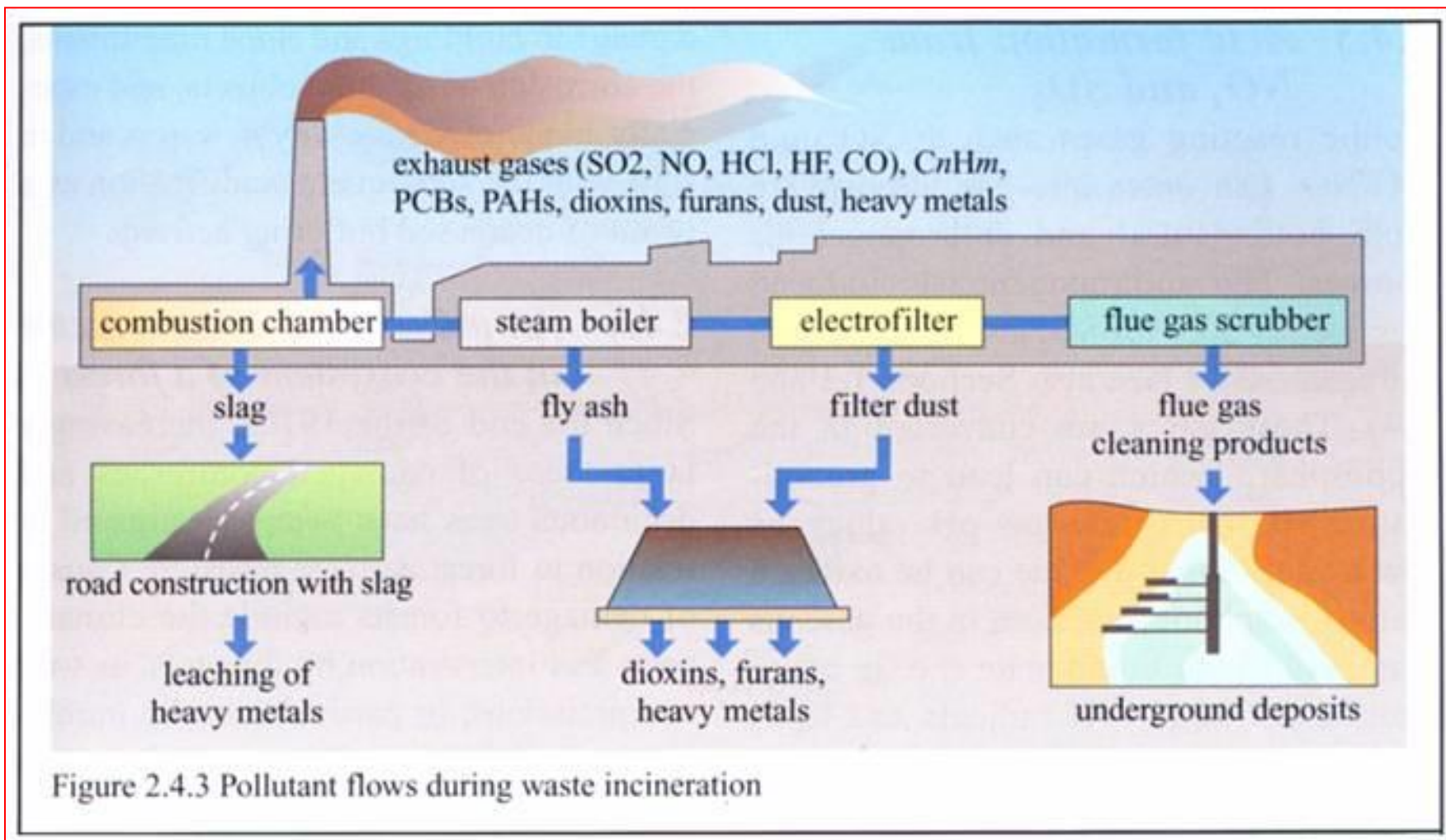
- ↪ Zapálené odpady prohořívají v závislosti na hořlavých vlastnostech, přebytku vzduchu, přenosu tepla, konstrukci roštu..
- ↪ Doba zdržení řádově v hodinách, obdobná doba je nutná na dohořívání odpadů v dohořívací fázi roštových topenišť’.

Spalování odpadů

Hlavní škodliviny:

- ↪ Odprášení – nutnost zachycení i jemných aerosolů
- ↪ Kyselé plyny zejména HCl
- ↪ Toxické kovy (Hg – ukazatel účinnosti čištění spalin)
- ↪ PCDDs/Fs – omezení vzniku – konstrukce topeniště, T, doba zdržení při T nad 1 000 °C, rychlé zchlazení
- ↪ Alifatické halogenované HCs zachycené aktivním uhlím nebo koksem (společně se stopami PCDDs/Fs)
- ↪ Oxidy dusíku

Polutanty emitované ze spalování odpadů



Omezování vzniku (nebezpečných) odpadů

Mobilní a modulární spalovny a zařízení na vypalování kontaminovaných zemin – sanace lagun rafinérských zbytků, malá zařízení ve střediscích sezónních sportů.

„Mokrý“ spalování kyslíkem nebo vzduchem za vysokého tlaku a teploty – technologie používané k oxidaci kalů z ČOV (USA), možné je i použití pro jiné průmyslové a nebezpečné odpady.

Vysoká náročnost na materiály reaktoru, čerpadel, armatur.

Omezování vzniku (nebezpečných) odpadů

Spalování s aditivy – relativně jednoduchý způsob umožňující provozování spalovny účinností zachytu spalin, které již neodpovídá současným předpisům.

Spalování v plazmových zařízeních – může mít význam pro některé speciální případy (likvidace bojových plynů, PCBs, odpadních HCX..).

Vysoké náklady, omezené použití.

Omezování vzniku (nebezpečných) odpadů

Spalování odpadů v cementárenských pecích

Mimořádně efektivní technologicky i ekonomicky:

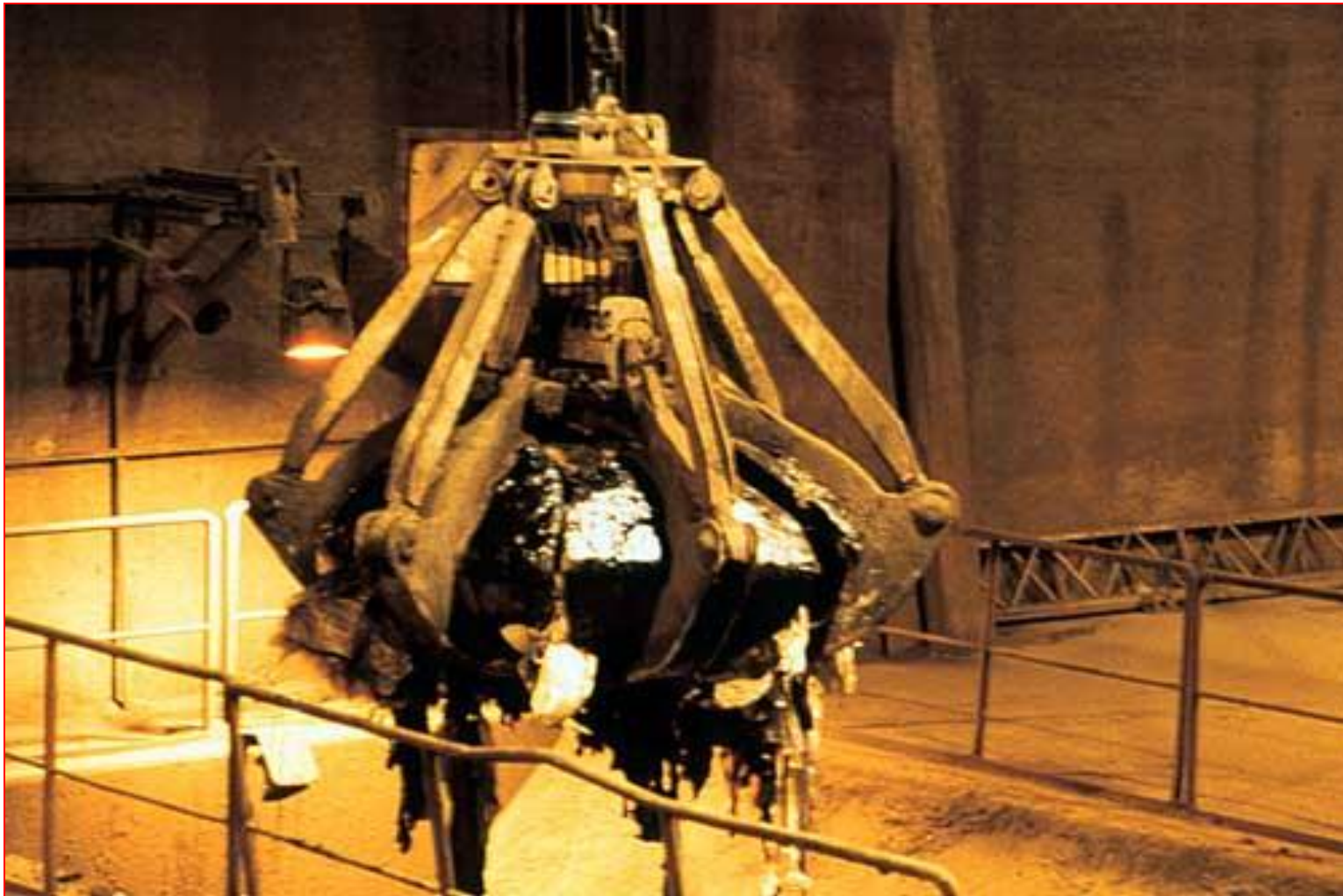
- ↙ **Není nutná investice do nového zařízení (spalovna TKO - ca 5 mld Kč)**
- ↙ **Vysoká účinnost spalování za vysoké teploty a dlouhé doby zdržení**
- ↙ **Zachycení popelovin ve slinku a jejich následné vázání v betonu**
- ↙ **Protiproudý pohyb suroviny a spalin – malá možnost vzniku PCDDs/Fs rekombinací z radikálů a z volného chlóru v pásmu s teplotou asi 900 °C**
- ↙ **Vhodné pro zneškodňování odpadních rozpouštědel, zbytků barev a pigmentů, pneumatik..**

Omezování vzniku (nebezpečných) odpadů

Nevýhody:

- ↪ Vnášení destilace schopných odpadů „horkým koncem“ pece
- ↪ Žádná reální možnost zachycení Hg
- ↪ Únik toxických látek a částečně i Cd (při nedostatečné účinnosti zachycení cementového prachu)
- ↪ Problémy „de novo“ syntézy PCDDs/Fs za přítomnosti sloučenin Cl

Bunkr s odpady



Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

BAT – všeobecně pro spalovací technologie

- ↪ Design pece závisí na charakteru spalovaného odpadu.
- ↪ Teplota je udržovaná v plynné fázi spalovací zóny v optimálním rozmezí pro kompletní oxidaci odpadů.
- ↪ Poskytnout dostatečnou dobu zdržení (např. 2 s) a turbulentní mísení ve spalovací komoře pro úplné spalování.
- ↪ Předehřátý primární a sekundární vzduch napomáhá spalování.

BAT – všeobecně pro spalovací technologie

- ↪ Použití **kontinuálních systémů** spíše než **vsádkový systém** ve kterých se snáze minimalizuje vliv najížděcích a odstavovacích dob.
- ↪ Využit systému pro **monitoring kritických parametrů spalování** včetně rychlosti roštu a teploty, tlaku kapek a množství CO , CO_2 , O_2 .
- ↪ Provádění **kontrol adjustace přívodu odpadů**, rychlosti roštu, teploty, objemu a distribuce primárního a sekundárního vzduchu.
- ↪ Instalace **automatických pomocných hořáků** pro udržení optimálních teplot ve spalovací komoře(ách).

BAT – pro spalovny NO

- ↪ Rotační pece jsou velmi dobře odzkoušeny pro spalování nebezpečných odpadů mohou být využity pro zpracování tuhých, pastovitých i kapalných odpadů.
- ↪ Vodou chlazené pece mohou být provozovány za vysokých teplot a využity pro odpady s vysokým energetickým obsahem.
- ↪ Konsistence odpadů (a spalování) může být zlepšena rozřezáním barelů a další zabaleného odpadního materiálu.
- ↪ Systém pro pravidelný přísun odpadů, např. šroubový (šnekový) dopravník drtí odpad a zajišťuje přísun konstantního množství tuhého NO do pece.

Nejhorší případ POPs odpadového hospodářství – ukládání na skládkách



Best environmental practise – best storage practise



Best environmental practise – best storage practise





- ↪ **Dočasné řešení problémů s POPs odpady do doby než bude dostupná vhodná destrukční metoda nebo dostupná kapacita pro zneškodnění**
- ↪ **Ekonomicky v současné době přijatelnější a reálnější než výstavba nových zařízení pro likvidaci (spalovacích či nespalovacích)**

Požadavky na akceptovatelné způsoby likvidace POPs

Destrukce a/nebo nevratná transformace POPs odpadů musí dosahovat destrukční účinnosti (DE)/ destrukční a odstraňovací účinnosti (DRE) 99.9999%

UNITED NATIONS **EP**

 **United Nations Environment Programme**



Distr. GENERAL

UNEP/CHW/OEWG/1/INF/6
25 March 2003

ENGLISH ONLY

OPEN-ENDED WORKING GROUP OF THE BASEL CONVENTION ON THE CONTROL OF TRANSBOUNDARY MOVEMENTS OF HAZARDOUS WASTES AND THEIR DISPOSAL

First session
Geneva, 28 April to 2 May 2003

Item 5 (d) of the provisional agenda*

DRAFT TECHNICAL GUIDELINES ON THE ENVIRONMENTALLY SOUND MANAGEMENT OF PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS AS WASTES

$$DRE = \frac{W_{in} - W_{out}}{W_{in}} 100$$

W_{in} je hmotnostní rychlost POHC (POHC Principle Organic Hazardous Constituent) ve vstupujícím odpadu, W_{out} hmotnostní rychlost emisí POHC v proudu spalin jdoucích ze zařízení.

Destrukční a odstraňovací účinnost (DRE)

Destrukční a odstraňovací účinnost (DRE)

$DRE = 100 \times [1 - (\text{celkové množství polutantů v komínových emisích}) \div (\text{celkové množství polutantů vstupující do reaktoru})]$

↪ DRE ignoruje polutanty vystupující jako tuhé nebo kapalné zbytky (e.g. škvára, odpadní vody)

Destrukční účinnost (DE)

$DE = 100 \times [1 - (\text{celkové množství polutantu ve všech typech výstupů}) \div (\text{celkové množství polutantů vstupujících do reaktoru})]$

Procesy akceptovatelné Basilejskou úmluvou pro destrukci a nevratnou transformaci odpadů s obsahem POPs (Annex IVA and IVB of the Basel Convention)

Proces	DE/DRE (%)	Cena
Alkalická redukce	Ne	
Bazicky katalyzovaný rozklad	99.99-99.9999	↑
Spolu-spalování v cementárenských pecích	99.99-99.9999	←
Chemická redukce v plynné fázi	99.99-99.9999	↑
Spalování nebezpečných odpadů	99.99-99.9999	↑
Elektrochemická oxidace	99.995	
Oxidace stříbrem	Ne	
Plasma arcs	99.99-99.9999	↑
Oxidace superkritickou vodou	Ne	

Destrukční technologie pro POPs

Oxidativní procesy:

- ↪ Vysoko-teplotní spalování
- ↪ Cementárenské pece
- ↪ Super-kritická vodní oxidace
- ↪ Oxidace roztavenými solemi
- ↪ Elektrochemická oxidace
- ↪ Pokročilé oxidační procesy

Destrukční technologie pro POPs

Redukční procesy:

- ↪ Katalytická hydrogenace
- ↪ Technologie solvatovaných elektronů
- ↪ Redukce sodíkem
- ↪ Dehalogenační procesy
 - Bazicky katalyzovaná dechlorace
 - Alkalický polyethylen glykolátový (APEG) proces
- ↪ Chemická redukce v plynné fázi
- ↪ Pyrolýza roztavenými kovy

Destrukční technologie pro POPs

Další procesy:

↪ Plasma arc

↪ Fotochemická degradace

Co to je „ne-spalovací technologie“?

- ↪ Rozklad látek v nepřítomnosti kyslíku
- ↪ Rozklad neprobíhá v plameni
- ↪ Rozklad probíhá za teplot nižších než jsou při spalování nebo plazmové technologie

Co to je „ne-spalovací technologie“?

The definition of non-thermal technologies proposed by US DOE is as follows:

„Non-thermal treatment means the destruction of hazardous organic waste in a device which uses chemical or electrochemical oxidants other than oxygen or air as the primary means to change the chemical, physical, or biological character or composition of the hazardous waste. Moderate increases in temperature may be used to accelerate the rates of the organic destruction reactions but gas phase oxidation or pyrolytic degradation with or without combustion flames or plasma arcs is not included in these systems.”