

Chemie životního prostředí II

Chemie technosféry a atmosféry

(II_05)

Technosféra – Chemický, petrochemický a potravinářský průmysl

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

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

Chemická výroba

Produkce (g) , (l), (s) odpadů

Výroba, použití, likvidace

Ovzduší – kvantitativně 3. místo

kvalitativně 1. místo (toxicita, genotoxicita)

Voda – dle charakteru výroby – 20-50 % znečištění

toxické OV, D pH , snížení CO₂ persistentní

Půda – přímo – výroba, skladování, havárie

nepřímo – atmosférická depozice

Nejproblematictější výroby (anorganické):

Na₂CO₃, NaOH, H₂SO₄, H₃PO₄, Cl₂, NH₃, hnojiva

Chemická výroba

Zdroje znečištění:

- 1) **prací vody** – meziprodukty, produkty (H_2SO_4 – praní plynu získaného pražením pyritu nebo elementární S)
- 2) **vody chladičí** – AU – HNO_3 , H_2SO_4 , HCl (+ znečištění plynu)
- 3) **zasolené vody** – soli jako odpad chemických reakcí , neutralizace
- 4) **kaly z výrob** (NaOH , Cl_2 , H_2)
- 5) **plyny** (HNO_3 – NO , H_2SO_4 – SO_2)

Chemická výroba

Východiska:

odpad → surovina

OV – výroba NH_3 (H_2S) – provzdušnění v uzavřeném systému →
získané plyny – spalovat

Odpadní plyny – přidružená výroba

Recyklace odpadů

Zpětný tok látek:

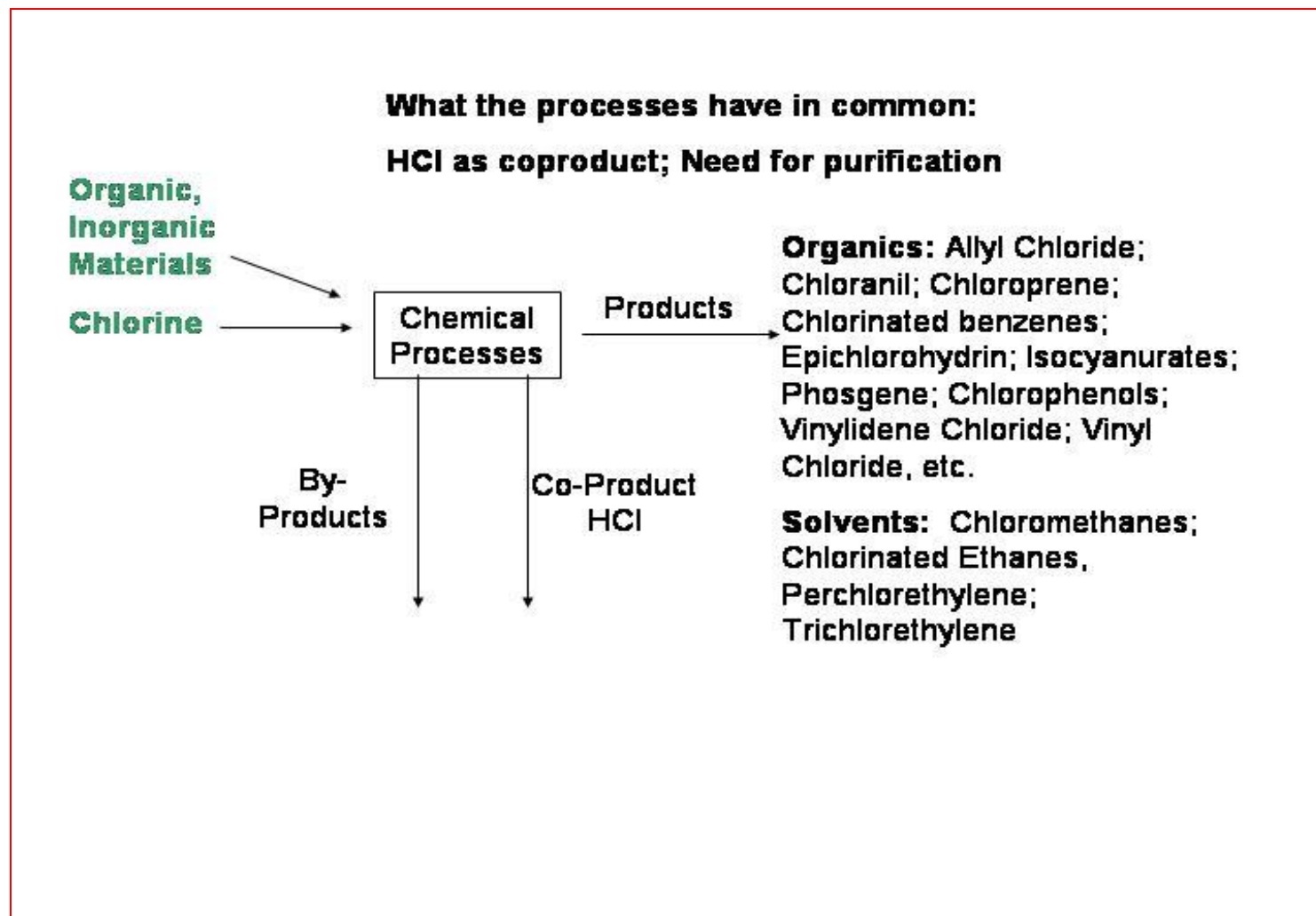
↺ rozpouštědla

↺ voda

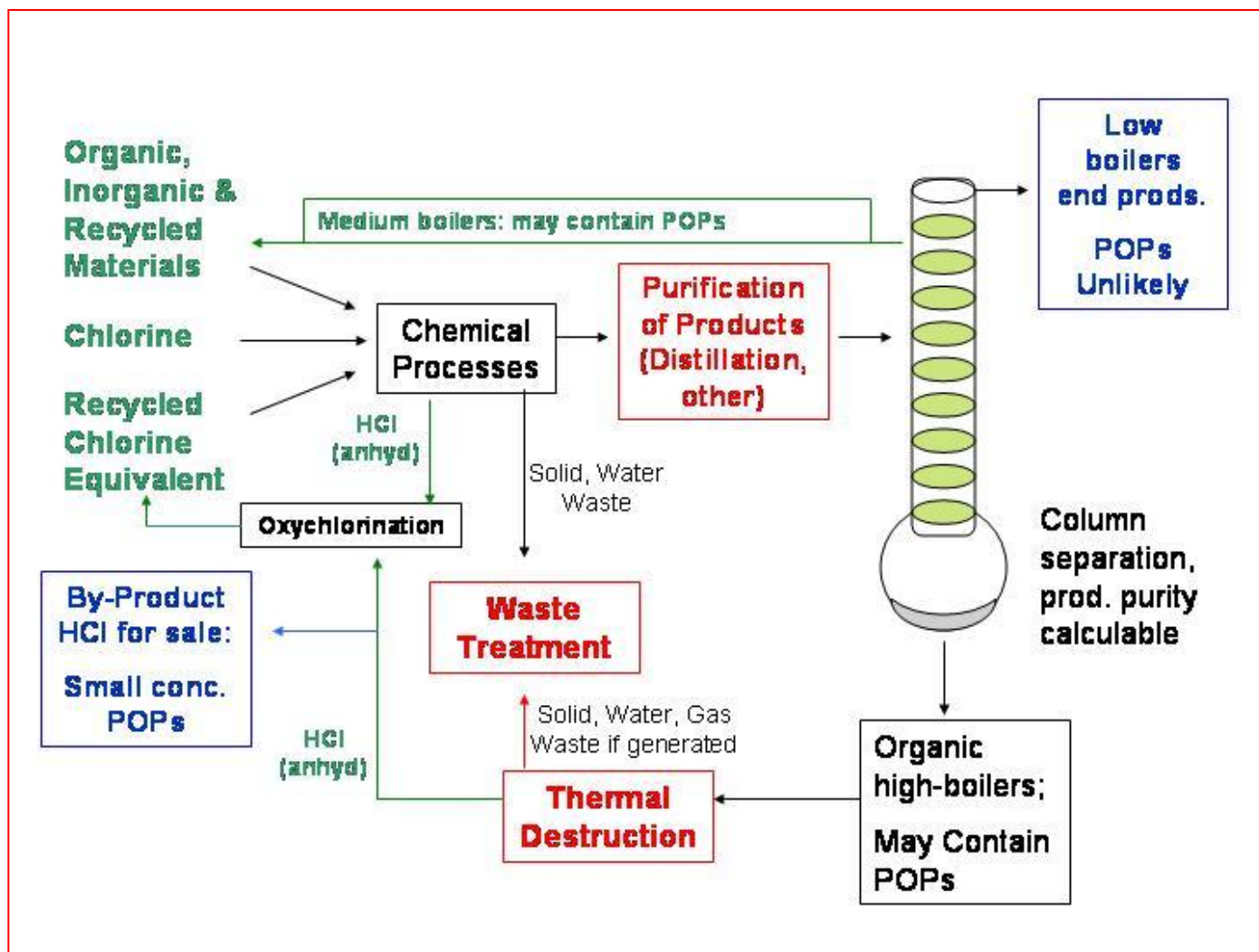
↺ plyny

↺ zpracovatelský odpad

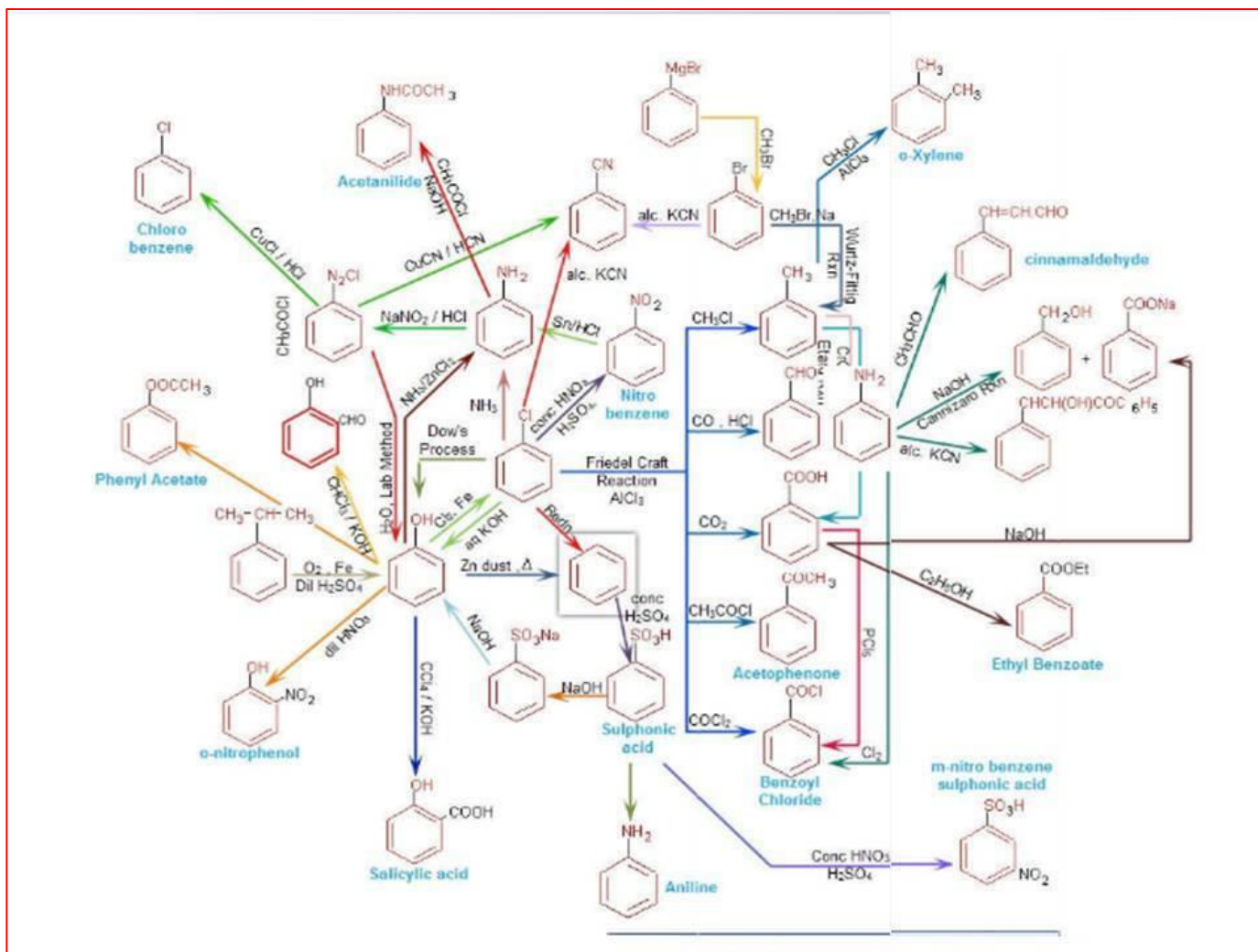
Obecné schéma procesu chemických výrob



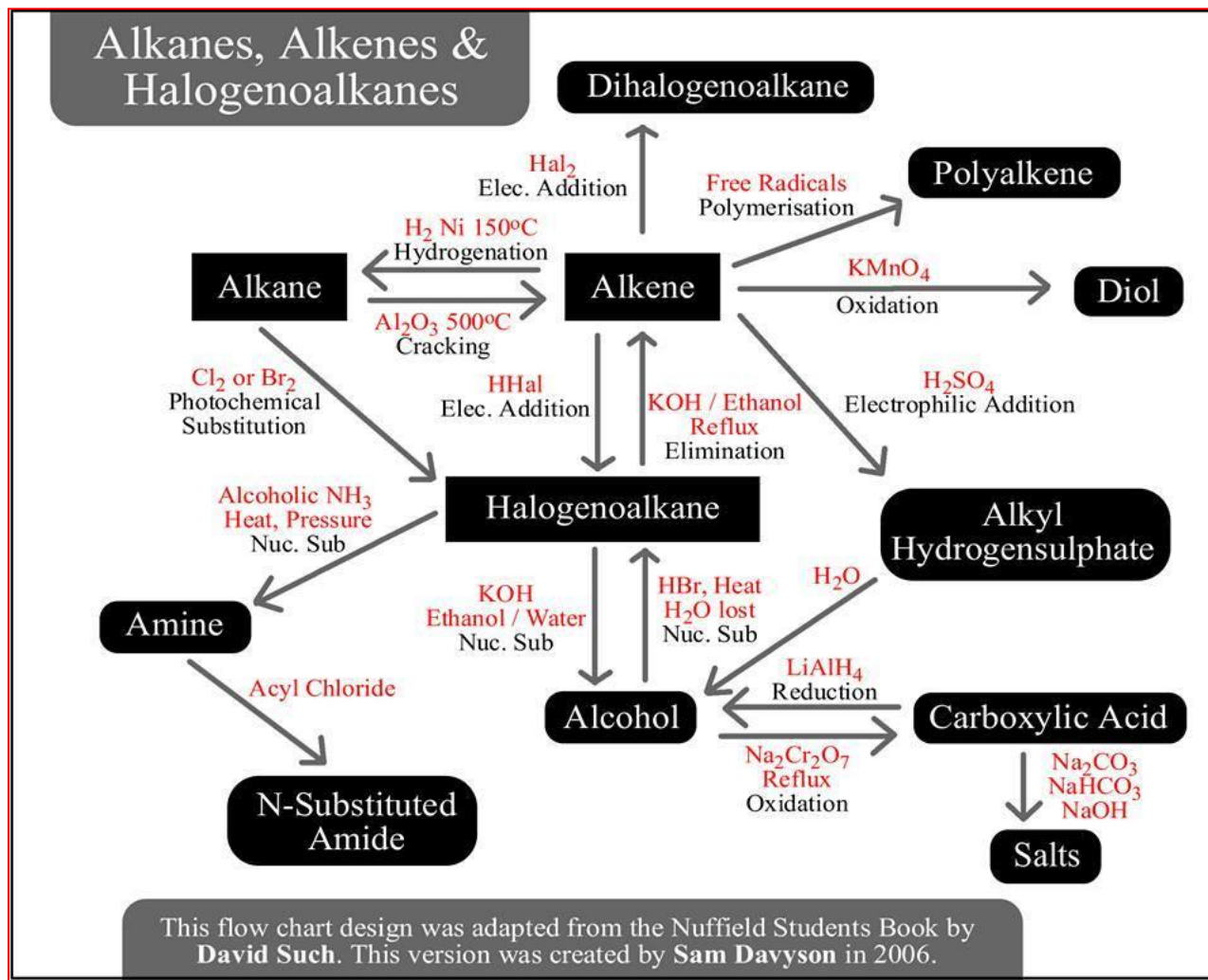
Blokový diagram obecného chemického procesu



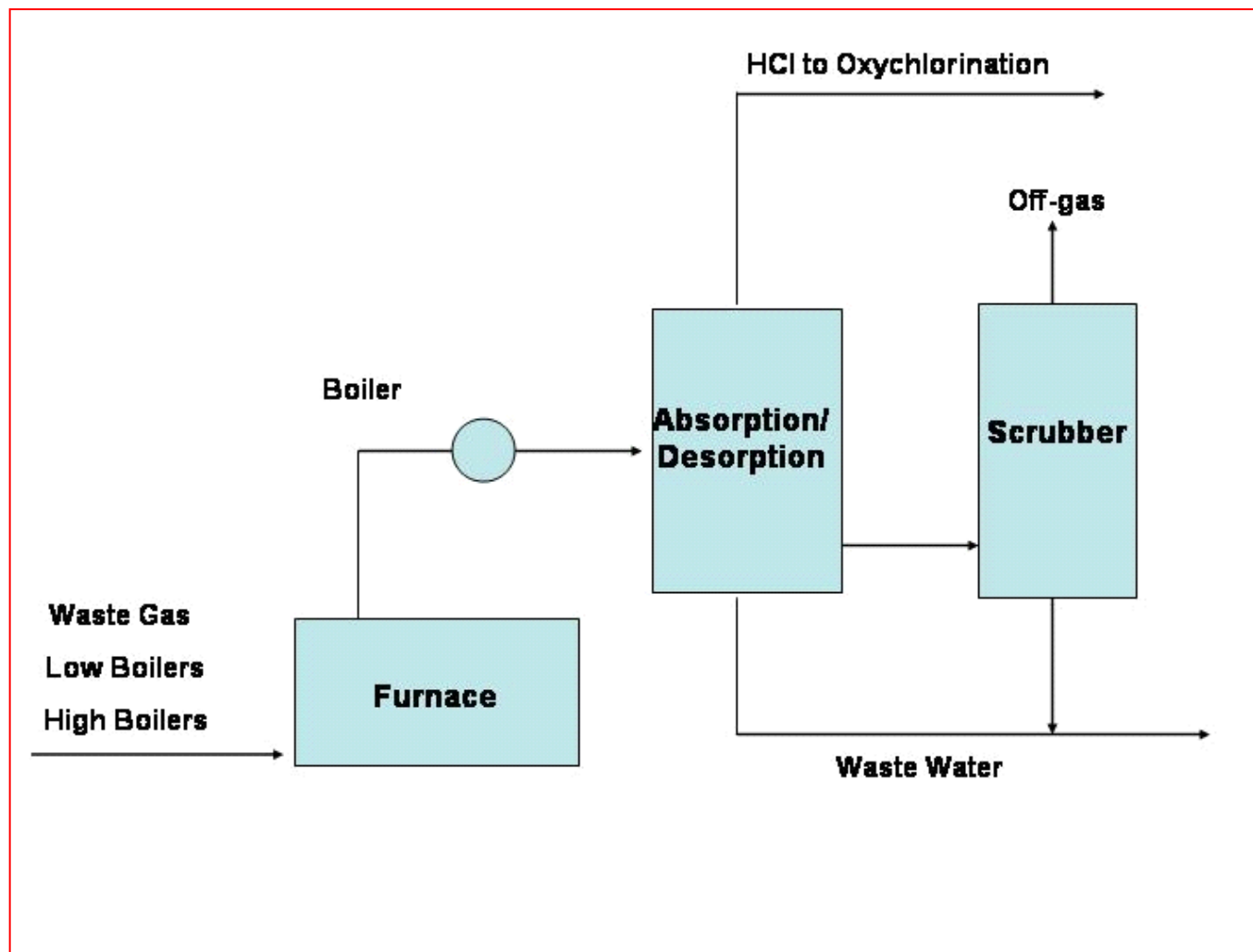
Průmyslová chemie aromátů



Základní přeměny alkánů, alkenů a halogenderivátů



Rozklad by-produktů



Petrochemický průmysl

Vážný zdroj

1) Místo těžby

Odsolování ropy – OV obsahující anorg. kaly, soli, HCs

Možno čistit – příprava emulzí odpadních olejů a OV a spalování

2) Doprava

Lodní – 700 000 000 t.r⁻¹

Havárie, čištění, přečerpávání - 5 – 8 000 000 t.r⁻¹

3) Zpracování ropy v rafineriích

Kalové nečistoty (sedimentace mechanických nečistot)

Vodné roztoky solí (odsolování)

Petrochemický průmysl

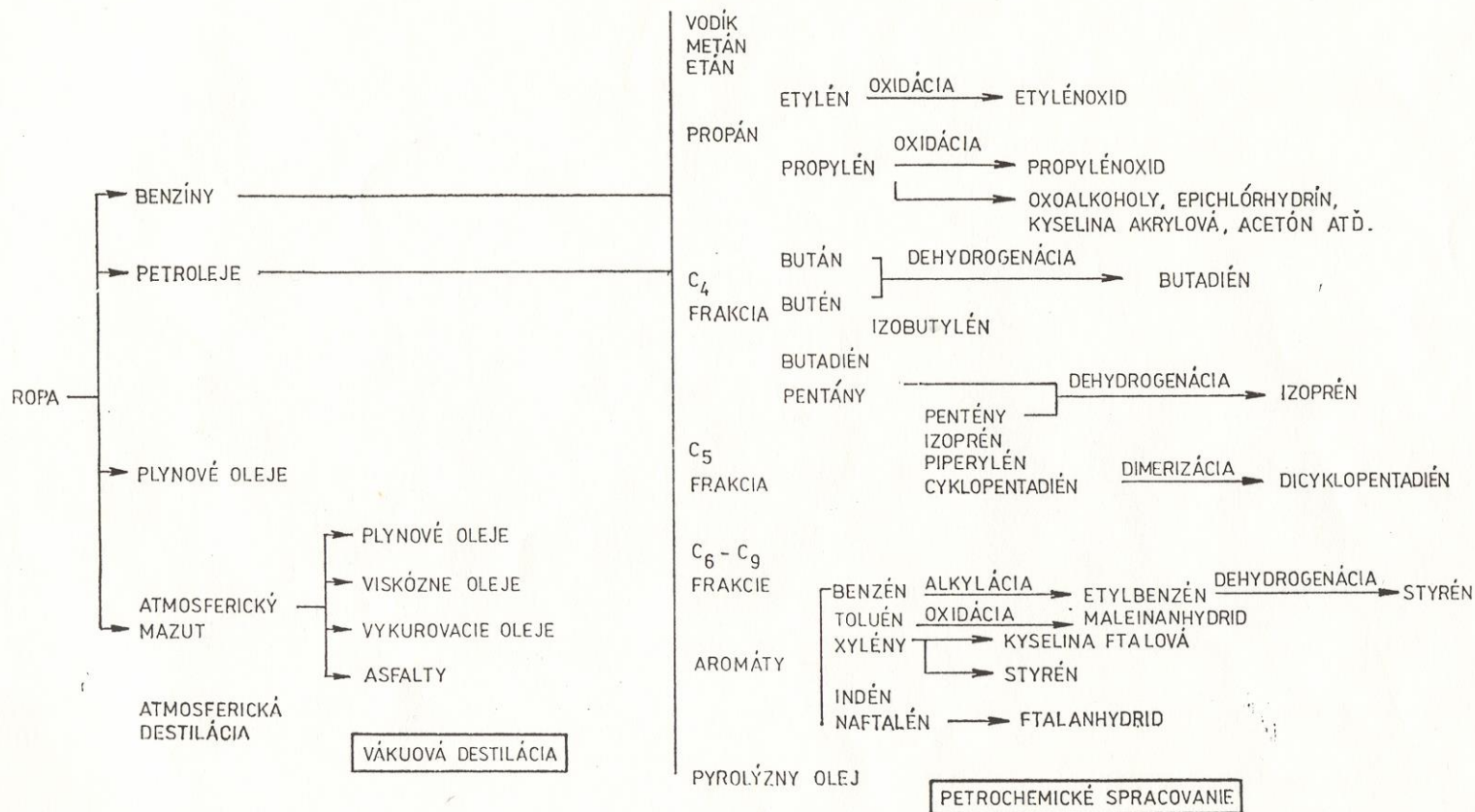
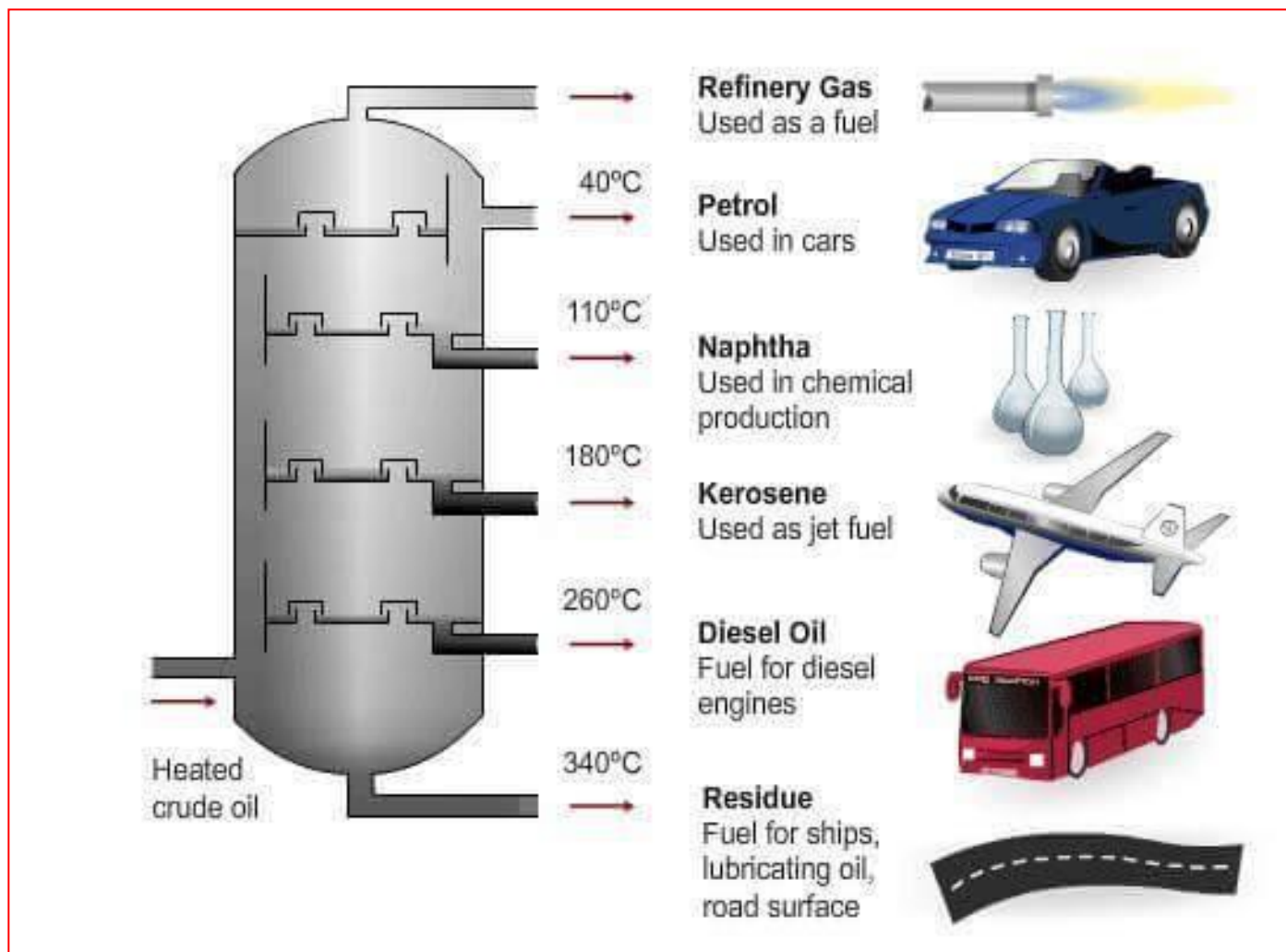


Schéma spracovania ropy

Petrochemický průmysl



Dřevozpracující průmysl

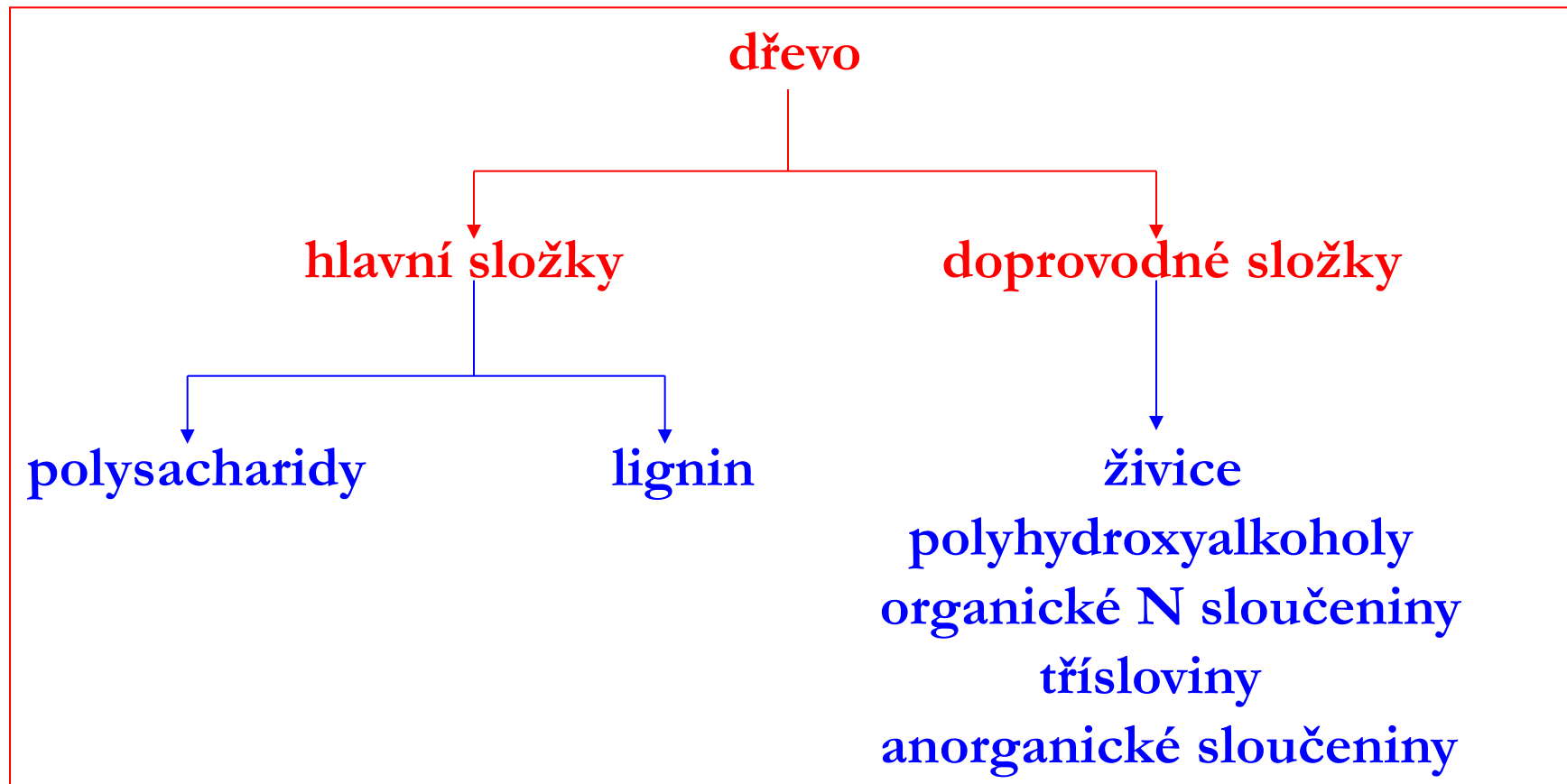
Nejdůležitější průmyslová surovina obnovitelná

Hlavní složky:

Biopolymery - polysacharidy
- benzenoidní polymery

- ↪ celuloza (40-50 % hmotnosti dřeva)
- ↪ hemiceluloza - směs pentosanů, hexozanů a jejich derivátů (20-25 %)
- ↪ lignin - polymerní aromatické aromatické fenolové sloučeniny (20-25 %)
- ↪ mono- , di- , oligosacharidy, bílkoviny, alkaloidy, živice, tuky, kyseliny ... (3-20%)

Dřevozpracující průmysl



Výroba buničiny

Delignifikace rostlinných surovin

Uvolnění vláken buničiny ze základního pletiva působením chemikálií při vyšších teplotách a tlacích

Necelulozové složky dřeva (lignin, hemicelulóza) přecházejí do roztoku

Nejdůležitější moment: rozrušení chemické vazby ligninu a polysacharidu na vodorozpustné sloučeniny, např. sulfonací.

Výroba buničiny

Používají se kyselé, alkalické a neutrální roztoky → štěpení ligninu na různé fragmenty původní makromolekuly.

Sulfitová buničina – účinkem HSO_3^- solí (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+) a SO_2 ve vodním roztoku.

Sulfátová buničina – účinkem vodních roztoků NaHS a NaOH .

U obou postupů přechází lignin do roztoku ve formě ligninsulfonových kyselin.

Sulfitová buničina

SO_2 (spalování pyritu, S)

Fe_xO_y , Se, As (pyrit),

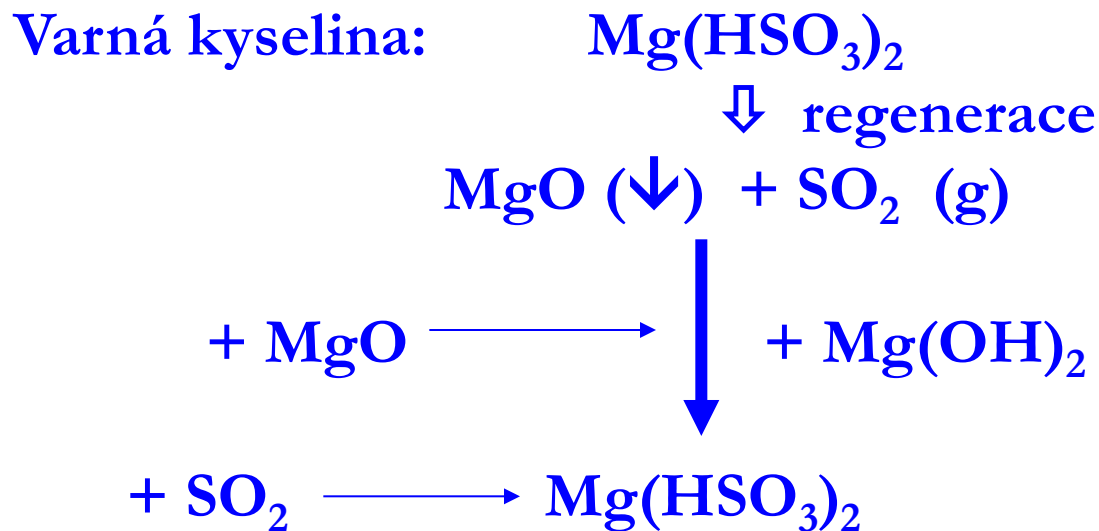
$\text{SO}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \Rightarrow \text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$

odpad CaSO_3 (↓) (vyšší T)
náhrada Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , - rozpustnější

diskontinuální způsob

Sulfitová buničina

Výhoda – magnezium bisulfitové vodní výluhy je možné regenerovat spalováním



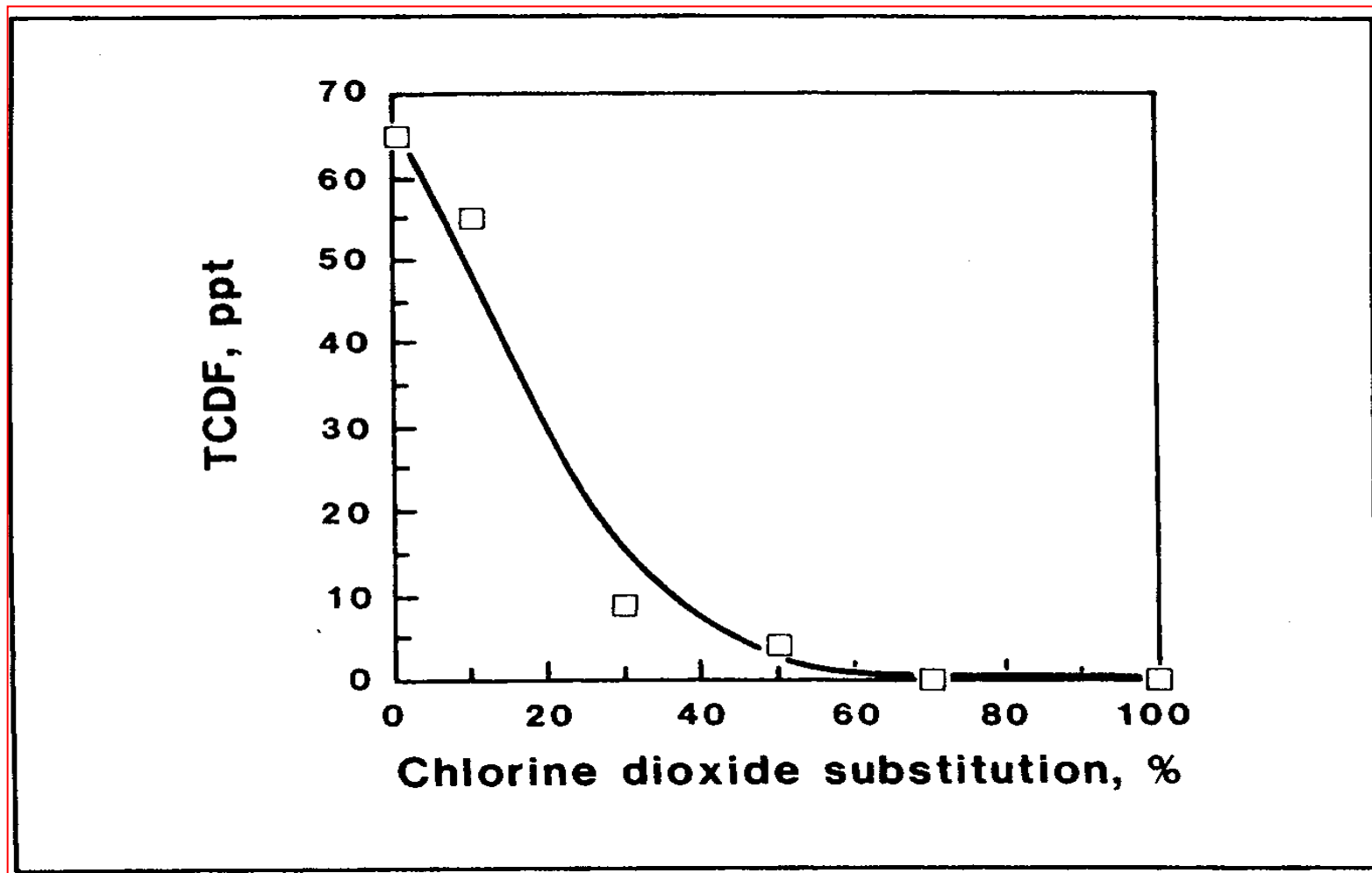
Sulfátová buničina

10 – 11,5 NaOH
3,5 – 5% Na₂S
2 – 2,5% Na₂CO₃ (+ Na₂SO₄)

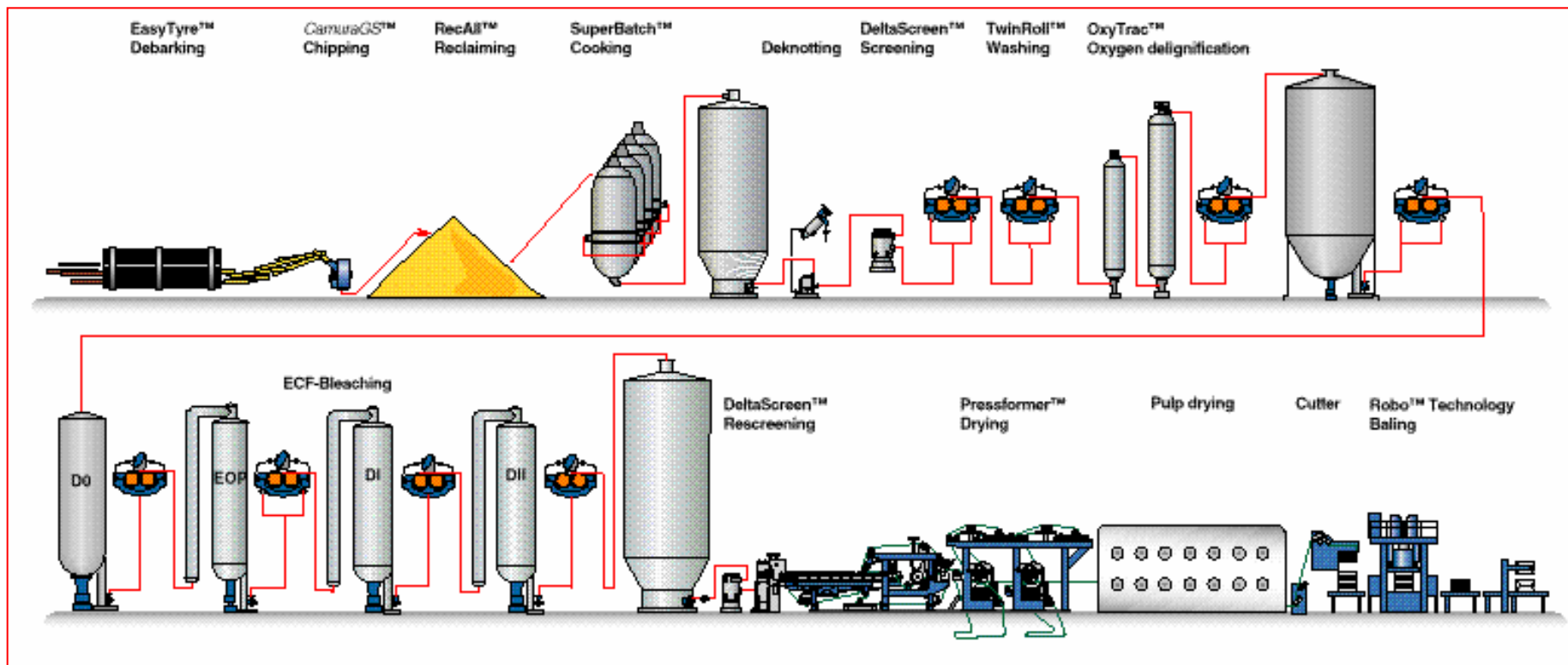
Delignifikace probíhá při 165 – 180 °C a přetlaku 700 – 1 000 kPa a hydromodulu 1: 4 (poměr suchých štěpků v objektu varného roztoku)

Kontinuální způsob regenerace odpadních louhů - zahuštění na 60% sušiny, spálení v kotli – teplo na výrobu páry – energetická soběstačnost.

Eliminace 2,3,7,8-TCDF při nárůstu substituce chlóru ClO₂



Typical flow diagram for modern Kraft pulping process with ECF-bleaching. Courtesy of Metso Automation Inc.



Bělení buničiny

Odstranění zbytků ligninu po předcházejících postupech

Bělení:

- ↪ chlorace – C
- ↪ alkalická extrakce – E
- ↪ bělení chlornanem – H
- ↪ bělení ClO_2 – D

Sulfátová - CEHDED nebo CEDED

Sulfitová - CEH

Chlorderiváty ligninu:

- ↪ rozpouštění při praní ve vodě
- ↪ E – extrakce zředěných roztoku alkálií

Běžně používané metody bělení celulózy

Treatment	Abbreviation	Description
Chlorination	C	Reaction with elemental chlorine in acidic medium
Alkaline extraction	E	Dissolution of reaction products with NaOH
Hypochlorite	H	Reaction with hypochlorite in alkaline medium
Chlorine dioxide	D	Reaction with chlorine dioxide (ClO ₂)
Chlorine and chlorine dioxide	CD	Chlorine dioxide is added in chlorine stage
Oxygen	O	Reaction with molecular oxygen at high pressure in alkaline medium
Extraction with oxygen	EO	Alkaline extraction with oxygen
Peroxide	P	Reaction with hydrogen peroxide (H ₂ O ₂) in alkaline medium
Chelating	Q	Reaction with chelating agent EDTA or DTPA in acidic medium for removal of metals
Ozone	Z	Ozone using gaseous ozone (O ₃)

Odpady celulózo-papírenského průmyslu

(g) výroba buničiny - SO_2 , H_2S

regenerace a spalování výluhů - SO_2 , RS_x

(l) předhydrolyza dřeva (HCl , H_2SO_4 , H_2SO_3)

vaření buničiny (odpadní výluhy)

bělení buničiny

kondenzáty při odpařování výluhů před jejich spalováním OV

(s) zbytky

Potravinářský průmysl

Hlavně kapalné odpady s organickými látkami biologicky rozložitelnými a netoxickými

Po chemickém průmyslu největší znečišťovatel vodních toků.

Exhalace – pomocné provozy (kotelny, elektrárny)

Výroba cukru

Řepa – řízky – vyluhování horkou vodou v difuzérech - získaná difuzní šťáva se čerí vápnem (odstranění necukerných složek)

Nadbytek vápna se odstraní saturací CO_2

↓
saturační kal - kalolisy

↓
lehká šťáva

↓
zahuštění, odpaření

↓
vykrytalizuje cukr

↓
odstředění od krystalického louhu

↓
rafinace → cukr

↓
odpadní sirup (melasa) – 50% cukru

↓
krmivo, zkvašení na líh

Výroba cukru

Nárazové, sezónní zatížení vod

Požadavek: ~ 450 % zdravotně nezávadné vody na hmotnost řepy

OV:

- 1) prací voda a voda na přepravu řepy
- 2) řízková vody
- 3) kondenzační voda
- 4) prací a oplachovací voda
- 5) splašková voda

Výroba cukru

Prací – písek, hlína, malá COC (úlomky řepy) – obsah cukru 0,01 – 0,05 %

Řízková – (difúzní, řízkolisová) - nejzávadnější – BSK₅ > 1 200 mg.l⁻¹

sacharóza > 1000 mg.l⁻¹
slabě kyselá, snadno kvasí

Kondenzační, prací – relativně čisté (málo O₂, stopy NH₃)

Výroba škrobu

z brambor, obilí, kukuřice, rýže



čištění (OV z praní a plavení)



postrouhání na kaši



vyplavení škrobu studenou vodou



sedimentace



centrifugace (“plodové” OV) – sacharidy, bílkoviny, saponiny



rafinace vypíráním (rafinační OV)

Výroba droždí

melasa

↓
zředění H₂O okyselení H₂SO₄

↓
zápara

↓
T

↓
usazení, čiření (PO₄³⁻, NH₄⁺)

↓
sterilizace varem

+ kvasinky

↓
kvasinkové mléko + mladina (odstředěná a vykvašená zápara) (30 % OV)

↓
odstředění

↓
filtrace (prací a lisovací OV)

Nezávadnější vody vůbec – lihovarské výpalky, vykvašená zápara) – melasa, anorganické živiny, metabolity kvašení – BSK5 – 30000 mg.l⁻¹

Výroba sladu a piva

Slad, chmel, vody



sladování – v určité fázi přerušení klíčení ječmene (ječmen se smáčí ve vodě, nechá se klíčit – enzym amylaza částečně mění škrob na maltozu; suší se a zbaví klíčků)

vaření



kvašení



stáčení piva

Výroba sladu a piva

OV:

- ↪ oplach stáčecího zařízení – BSK₅ – 2 000 – 4 000 mg.l⁻¹
- ↪ OV z prvního praní ječmene - BSK₅ ~ 1 500 mg.l⁻¹
- ↪ další namáčecí a prací OV - BSK₅ ~ 200 mg.l⁻¹
- ↪ OV z umývání kvasných kádí a ležících sudů – BSK₅ – 2 000 – 13 000 mg.l⁻¹

Zpracování mléka

Úprava mléka na přímou spotřebu

Zpracování na smetanu, máslo, sýry, mléčné přípravky a speciální výrobky (kasein, mléčný cukr, kyselina mléčná)

- ↪ Mléko - odstředění – filtrace – úprava tukovosti, pasterizace
- ↪ Jogurt – zahuštění mléka na 1/2 + mikroorganismy (mléčný cukr → kys. mléčná) tím dojde k okyselení a sražení (42 – 45 °C, 1/2 – 3 h)
- ↪ Kefír – kefírový zákvas (18 - 20° C, 24 h)
- ↪ Smetana – mléko s vyšším obsahem tuku – odstředění
- ↪ Máslo
- ↪ Sýry

Zpracování mléka

OV:

- ↪ chladiřenské
- ↪ technologické (zbytky mléka, pracích prostředků..)

Zákaz vypouštění – syrovátka, zkažené

Do OV se nesmí dostat syrovátka – nelze vyčistit

BSK₅ ~ 900 – 3 000 mg.l⁻¹ (kyselé kvašení – mléčný kasein)

Průmysl masa a mouky

Získávání a zpracování masa

Jatka – porcování, zpracování

Velmi závadné OV – zbytky živočišných bílkovin

Infekce

300 – 2000 l vody na jednu porážku

BSK₅ 100 – 5 000 mg.l⁻¹

T.L - 200 – 8 000 mg.l⁻¹

Krev

Velký obsah tuků a dusíkatých látek

Výroba mouky

Prach