

RECYKLACE TERMOPLASTŮ, TERMOSETŮ A PRYŽÍ

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

pospasil@polymer.cz

Časový plán

1	20.9.	<i>Dovolená – bude nahrazeno EXKURZÍ I</i>
2	27.9.	Úvod do předmětu, legislativa a názvosloví, anglická terminologie, literatura
3	4.10.	Sběr, identifikace třídění odpadu. Operace na mokré a na suché cestě.
4	11.10.	Zpracovatelské technologie v tavenině. Aditiva pro recykláty.
5	18.10.	Recyklace termosetů – vložím jen přednášku, budu v Číně
6	25.10.	Recyklace termoplastů. Recyklace PET.
7	1.11.	Recyklace vulkanizátů.
8	8.11.	Chemická recyklace
9	15.11.	Metody termického rozkladu. Energetické využití.
10	22.11.	Problémy a perspektivy recyklace a likvidace polymerního odpadu.
11	29.11.	Recyklace versus biodegradace
12	6.12.	Praktické příklady z literatury a praxe
13	13.12.	REZERVA
14	Leden	<i>EXKURZE I (náhrada za 20. 9. 2010) – termín po vzájemné dohodě</i>

ČSN 64 0003 Plasty – Zhodnocení plastového odpadu – Názvosloví

Česky	anglicky
Fyzikální recyklace plastů, fyzikální recyklování plastů	Physical recycling
Chemická recyklace plastů, chemické recyklování plastů, rekonstituce plastového odpadu	Reconstitution of plastic waste, <u>Chemical recycling – běžně se používá, ale není v této normě</u>
Surovinové zhodnocení plastů, přeměna plastového odpadu na suroviny surovinové využití plastového odpadu	Transformation of plastic waste into raw materials
Energetické zhodnocení plastů, přeměna plastového odpadu na energii, energetické využití plastového odpadu	Transformation of plastic waste into energy

Surovinové zhodnocení plastů

Přeměna plastového odpadu, většinou smíšených plastů, na základní suroviny chemického průmyslu nebo na paliva tepelným rozkladem, hydrogenací či podobnými procesy

Příklad – Surovinové zhodnocení plastů

Nízkoteplotní či vysokoteplotní pyrolýza směsných odpadů na kapalné a plynné složky

Příklad – proces NENÍ surovinové zhodnocení recyklování plastů

Spalovny komunálního odpadu

Energetické zhodnocení plastů

Spalování plastového odpadu, většinou smíšených plastů, a využití energie obsažené v materiálu pro výrobu tepla nebo elektřiny

Příklad – Energetické zhodnocení plastů

Spalovny komunálního odpadu > nová spalovna v Brně > teplo i elektřina

Příklad – proces **NENÍ** energetické zhodnocení recyklování plastů

Skládkování komunálního odpadu

Surovinové X Energetické zhodnocení **Obojí je lepší než skládkování!**

Surovinové zhodnocení

- **Pyrolýza**
- **Hydrogenace**
- **Zplyňování**

Energetické zhodnocení

- ***Spalovna komunálního odpadu***
- ***Přeměna odpadu na alternativní pevné palivo***
- ***Spalování určitých druhů odpadu (např. pneumatik)***

Skládkování X energetické využití v Praze cca. 5 km od sebe

Skládkování Dolní Chabry

- Velká plocha, kryto sítěmi pro ti úletům větrem
- Hutnění bez třídění
- Roznášení ptactvem (racci, holubi, v zimě havrani)
- Žádný další výnos ve formě tepla či surovin

Energetické zhodnocení v Malešicích

- *Spalovna komunálního odpadu*
- *Minimální zábor plochy*
- *Výroba tepla*
- *Vytěžování železa ze zbytků po spálení*

Surovinové X Energetické zhodnocení

Surovinové zhodnocení

VÝHODY

- Nižší produkce emisí
- Snížení objemu odpadu a tím snížení nákladů na skládkování zbytků
- Produkt má vyšší měrnou energii (J/kg)
- Produkt je lépe transportovatelný a skladovatelný

Energetické zhodnocení

VÝHODY

- *Investičně méně náročné*
- *Technicky jednodušší*
- *Produkt (energie) lze na trhu lépe uplatnit*
- *Spalování určitých druhů odpadu (např. pneumatik) má stálou poptávku*

Surovinové X Energetické zhodnocení

Surovinové zhodnocení

NEVÝHODY

- Technicky a provozně náročnější
- Dražší produkt , který lze obtížně uplatnit jinak, než na výrobu energie
- *Skládkování či obtížné uplatnění pevných odpadů*

Energetické zhodnocení

NEVÝHODY

- *Velké množství plynných a pevných odpadů*
- *Obecně odpor veřejnosti k budování v jejich okolí*
- *Skládkování či obtížné uplatnění pevných odpadů*

Surovinové zhodnocení

- **Pyrolýza**
 - Termický proces bez kyslíku
- **Hydrogenace**
 - Pyrolýza, ale v přítomnosti vodíku nebo kysličníku uhelnatého (CO)
- **Zplyňování**
 - Částečné spalování v prostředí s nedostatkem kyslíku

Pyrolýza - Termický proces bez kyslíku

Nízkoteplotní pyrolýza = krakování = depolymerační technika

- 450 – 600 °C
- Produkty jsou kapalné a pevné uhlovodíky a jejich deriváty
- Vhodné pro směsi spíše určitého (známého) složení

Vysokoteplotní pyrolýza = termická degradace

- 750 – 950 °C
- Produkty jsou většinou plynné
- Vhodné pro směsi neurčitého složení

Hydrogenace

Pyrolýza, ale v přítomnosti vodíku nebo kyslíčnicku uhelnatého (CO)

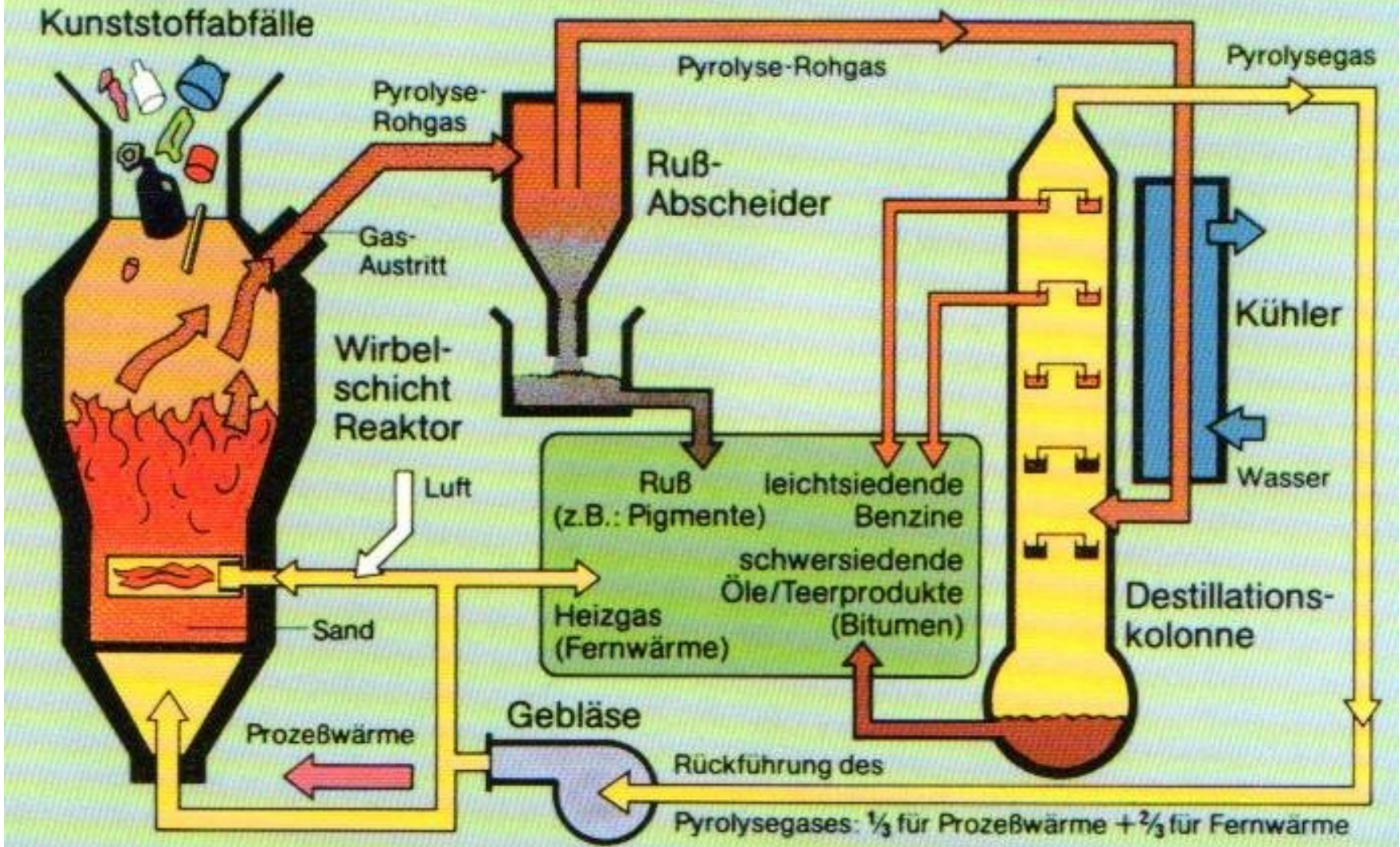
- 450 – 600 °C
- Produkty jsou **NASYCENÉ** kapalné a pevné uhlovodíky a jejich deriváty
- Vhodné pro směsi spíše určitého (známého) složení
- **PRODUKT** je zamýšlen jako topný olej

Zplyňování

Částečné spalování v prostředí s nedostatkem kyslíku

- 800 – 1600 °C
- Zdroje kyslíku:
 - Vzduch
 - Vodní pára
 - Čistý kyslík
 - CO₂
- Produktem je topný plyn, většinou nevyžadující složité čištění

Wirbelschicht-Pyrolyse Recycling von Kunststoffabfällen



Envion Oil Generation process

Skutečný průlom nebo jen další blamáž?



15.11.2010

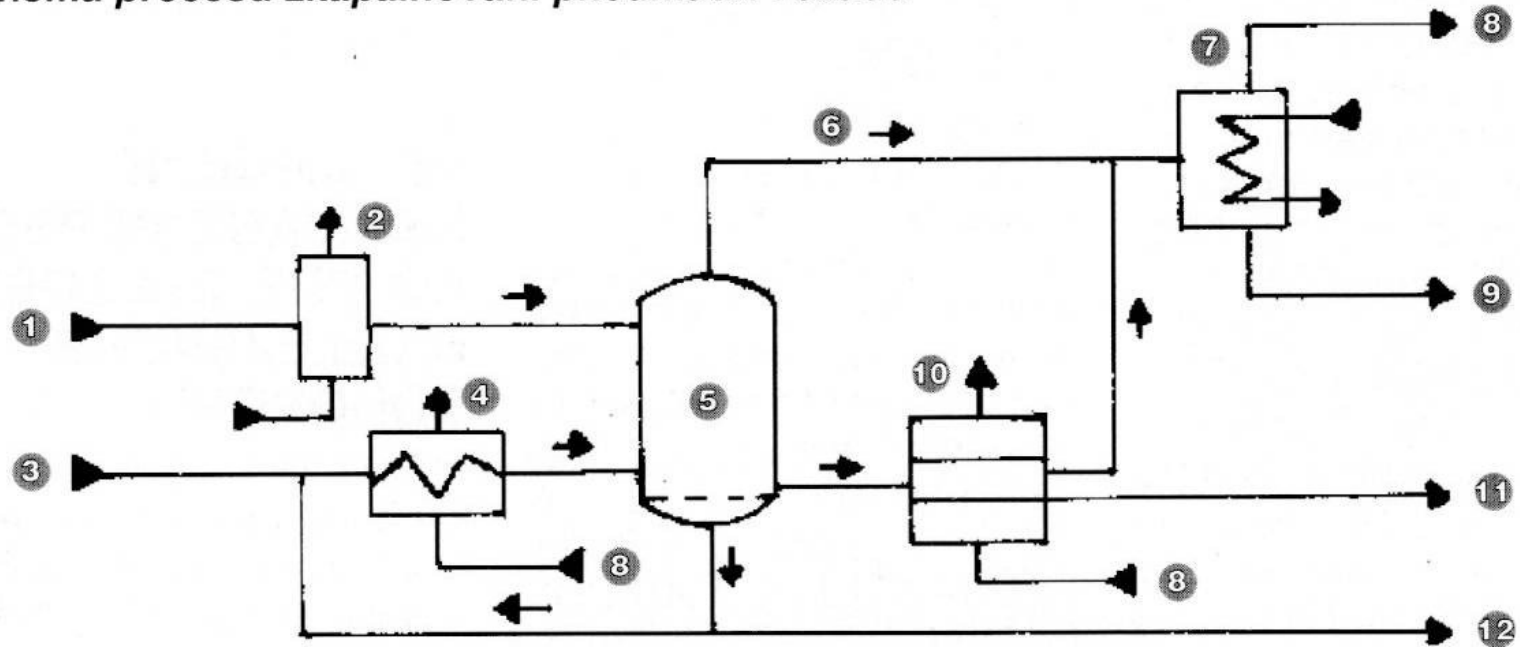
Recyklace 8 2010

15

Envion Oil Generation process

A new Solid Waste Transfer Station in Derwood, Maryland can reverse that process to create oil from plastic lying around in garbage dumps. The process costs less than USD\$30 per ton compared to other methods in excess of USD\$200 per ton. The Envion Oil Generator (EOG) is capable of converting plastic into synthetic light to medium oil for less than USD\$10 per barrel. As with crude oil, the synthetic oil can then be processed into commercial fuels or even back into plastic. The reactor converts waste plastic feedstock into oil through low temperature thermal cracking in a vacuum, extracting the hydrocarbons embedded in petroleum-based plastic waste without the use of a catalyst. Roughly around 62 percent of what goes into the unit is successfully converted into oil.

Schéma procesu zkapalňování pneumatik Texaco



1 – rozřezané pneumatiky

2 – „oplach“ dusíkem

3 – odvodněný odpadní olej

4 – ohřev oleje

5 – reaktor

6 – plynné produkty rozkladu

7 – chladič

8 – nezkondenzovaný podíl

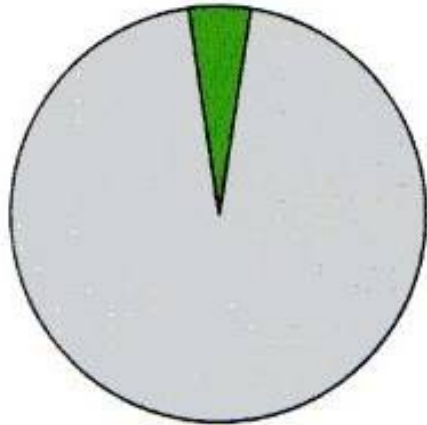
9 – kondenzát (lehký olej
z pneumatik)

10 – separace a čištění
ocelového drátu

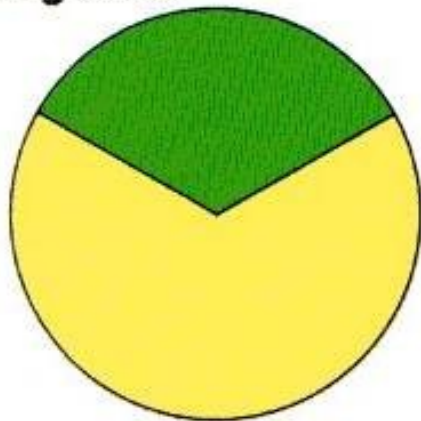
11 – ocel k recyklaci

12 – těžký olej
z pneumatik

Kunststoffanteil im Kommunalmüll 7 %



Anteil am Wärmepoten- tial in der Müllverbren- nung 30 %



Surovinové zhodnocení – MŮJ NÁZOR

- **LABORATORNĚ A POLOPROVOZNĚ OBVYKLE NADĚJNÉ**
- **Neznám žádnou PROVOZNÍ jednotku, která by byla v chodu**
- **Obvykle akce skončí v okamžiku, kdy „vyschne“ zdroj dotací**

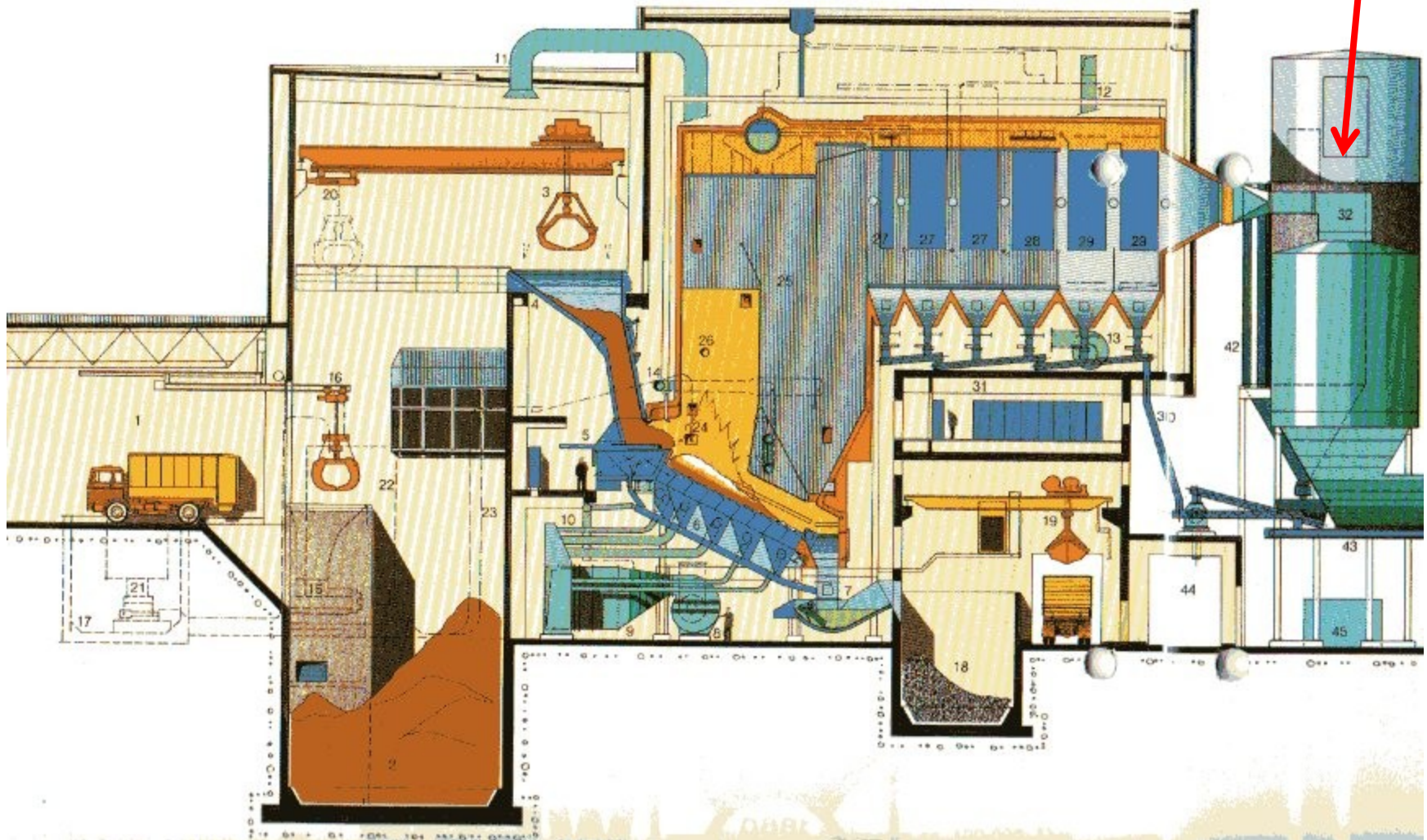
DŮVODY (podle mě)

- **Kolísání vstupů a z toho plynoucí kolísání produktu**
- **Produkt není obecně uplatnitelný bez nákladného dočišťování od např. halogenovaných sloučenin**
- **Začnou se hromadit nevyužitelné odpady, jejichž likvidace stojí moc peněz**

Ambiciózní mladý chemik a surovinové zhodnocení směsného polymerního odpadu

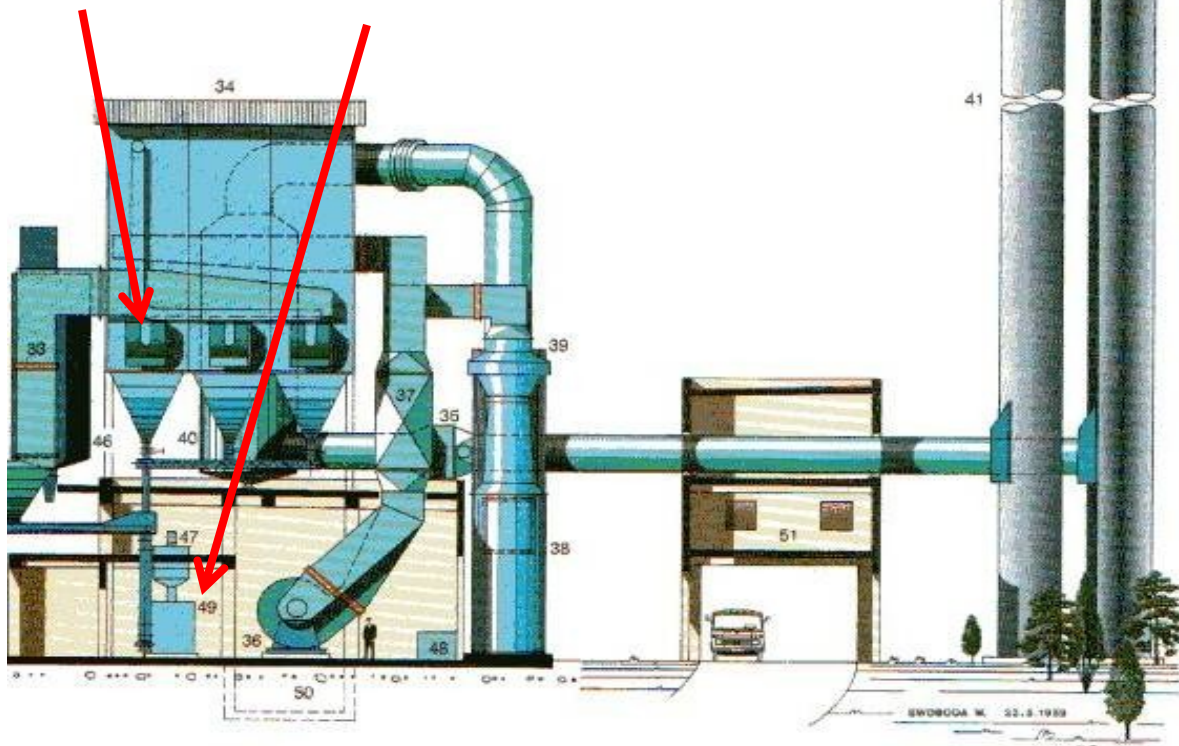
- **Analýza vstupů a výstupů jednotky**
- **Selektivní odstraňování klíčových nečistot (halogenované sloučeniny, sirné, arzénové,)**
- **Vlastní proces:**
 - **To je věc spíše pro chemické inženýry a strojaře**

Nás CHEMIKY to zajímá až od sekce 32 ABSORBÉR kyselých zplodin hoření

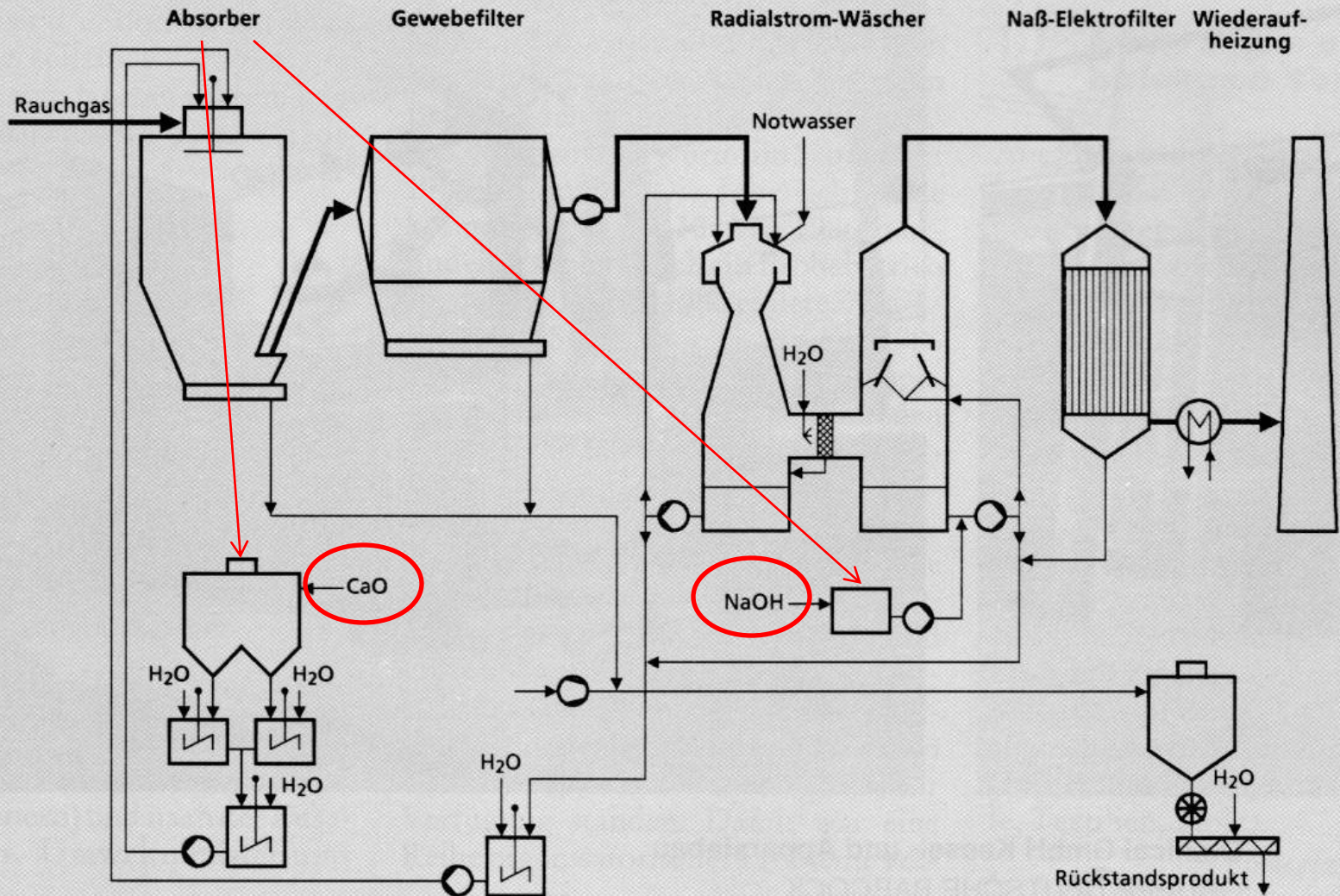


Nás CHEMIKY zajímají sekce
40 & 49

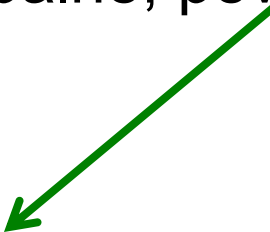
NÁSTŘIK roztoku NaOH před
elektrofiltr na II. stupeň
kyselých zplodin hoření



Verfahrensschema (1):



A co my chemici?

- **Polosuchá metoda I. odstraňování kyselých zplodin hoření** (suspenze $\text{Ca}(\text{OH})_2$, roztok $\text{Ca}(\text{OH})_2$, suspenze nezreagovaného CaO , CaCO_3
- **Mokrý metoda II. odstraňování kyselých zplodin hoření** (roztok NaOH)
- **Suchá metoda odstraňování organických látek** (aktivní uhlí, impregnované aktivní uhlí,
- **Analýzy zplodin** (plynné, kapalné, pevné)
- **Materiál na rukávové filtry**
- **Využití strusky** 

A co v Brně?

V nové spalovně je předtřídění vstupů!

Plynné odpady

- **Elektrofiltry** (zachytí se i část plynných zplodin)
- **Polosuchá metoda I. odstraňování kyselých zplodin hoření** (suspenze $\text{Ca}(\text{OH})_2$, roztok $\text{Ca}(\text{OH})_2$, suspenze nezreagovaného CaO , CaCO_3
- **Suchá metoda (absorpce) odstraňování organických látek** (aktivní uhlí, impregnované aktivní uhlí,

Produkovány jsou ale tyto pevné odpady:

- **Popílek z filtrů**
- **Vysrážené produkty z polosuché metody**
- **Zachycené produkty z absorpce**

A co v Brně?

Pevné odpady

- **Magnetická separace kovů ze strusky** (nemagnetické zůstanou ve strusce)
- **Struska (škvára)**
- **Popílek z filtrů**
- **Vysrážené produkty z polosuché metody**
- **Zachycené produkty z absorpce**

SOLIDIFIKACE

**PEVNÉ ODPADY + CEMENTOVÁ
SUSPENZE > SKLÁDKA**

A co v Brně?

SOLIDIFIKACE

PEVNÉ ODPADY + CEMENTOVÁ SUSPENZE > SKLÁDKA

- CaCl_2 – 60 %
- CaSO_4 – 3 %
- CaSO_3 – 20 %
- CaCO_3 – 3 %
- Zbytek – 4 % ???

Produkty z
čištění plynů

A co v Brně data z roku 2000?

- Spálené množství komunálního odpadu: 105 000 t
- Vyprodukováná energie (doufám, že po odečtení vstupní energie!): 695 000 GJ
 - To odpovídá zhruba:
 - 23 500 t černého uhlí
 - nebo 20 000 t LTO
 - nebo 24 000 000 m³ zemního plynu

Emissionswerte

Schadstoffe		Garantiedaten	Meßwerte
Staub	mg / m ³	3	< 1
HCl	mg / m ³	15	< 1
HF	mg / m ³	0,3	< 0,1
SO ₂	mg / m ³	35	< 15
NO _x	mg / m ³	400	< 350
Schwermetalle			
Klasse I (Hg fest u. gasf.)	mg / m ³	0,2	< 0,05
Klasse II	mg / m ³	0,3	n. b.
Klasse III	mg / m ³	0,5	n. b.

Basis: m³, trocken, 11 Vol% O₂, 1013 mbar, 0 °C

Příklad starších dat z Německa z roku 1990

V současnosti se sledují hlavně :

- **Polychlorované dibenzo-p-dioxiny (PCDD)**
- **Polychlorované dibenzofurany (PCDF)**

**Spalovny v České republice mají tyto koncentrace cca.
1 – 2 ng/m³**

**Spalovny v České republice mají koncentrace
DIOXINU**

Pod 1 ng/m³, což je limit EU

V současnosti se sledují hlavně :

- Polychlorované dibenzo-p-dioxiny (PCDD)**
- Polychlorované dibenzofurany (PCDF)**

1,4-Dioxin

IUPAC name

[show]
1,4-dioxin

Other names

p-dioxin, dioxin

Identifiers

CAS number

290-67-5

Properties

Molecular formula

C₄H₄O₂

Molar mass

84.07 g/mol

Appearance

Colorless liquid

Boiling point

75 °C, 348 K, 167 °F

Hazards

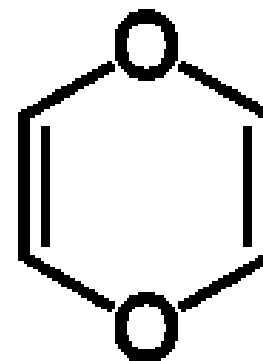
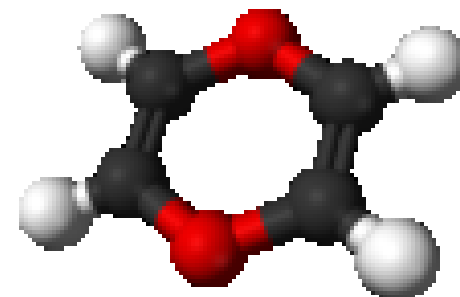
EU classification

Toxic (T)

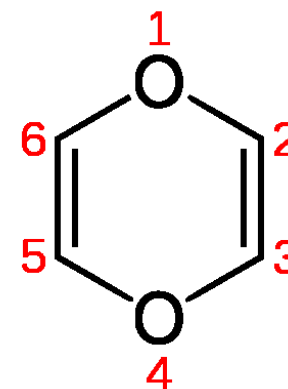
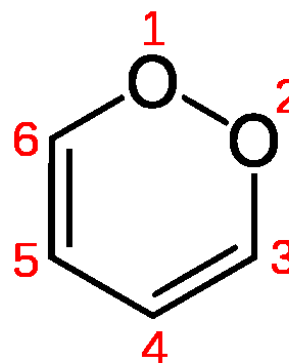
Related compounds

Related compounds

dibenzodioxin



IZOMERY



Dioxin – **derivát** (1,4 dibenzo
+ 4x chlorovaný)

Systematický
název 2,3,7,8-
tetrachloro-
dibenzo
(b,e)(1,4)dioxin
2,3,7,8-
tetrachlordibenzo
- *p*-dioxin

Triviální název dioxin, TCDD

Sumární vzorec $C_{12}H_4Cl_4O_2$

Vzhled bezbarvá
krystalická látka

Identifikace

Registrační číslo
CAS 1746-01-6

Vlastnosti

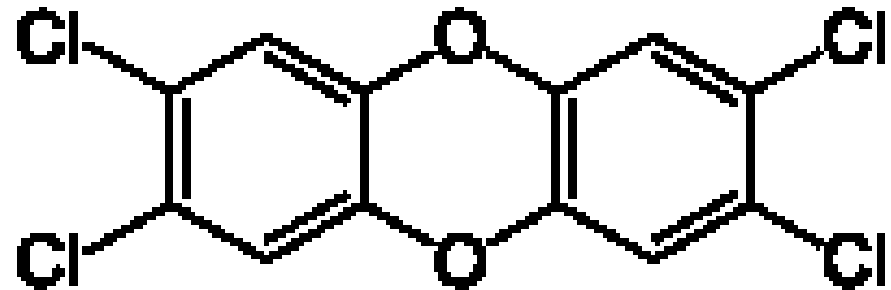
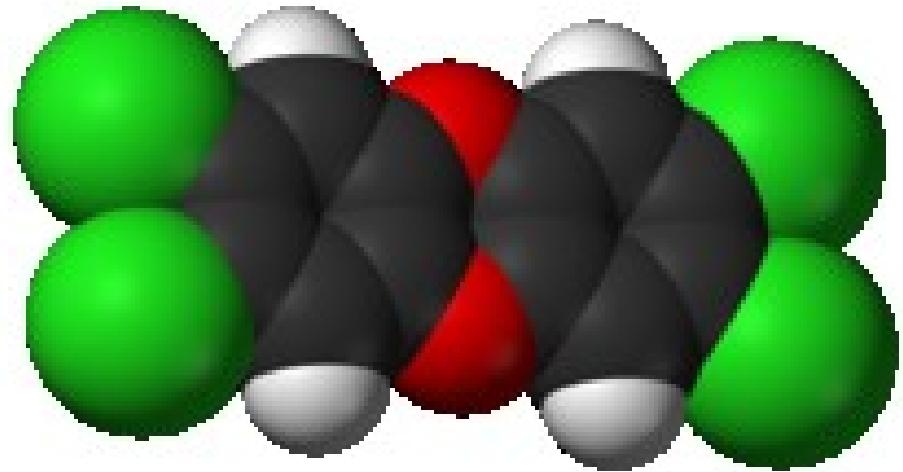
Molární hmotnost 321,98 g/mol

Teplota tání 305 °C

Teplota varu 421 °C

Hustota 1,643 g/cm³

Rozpustnost ve
vodě 2×10^{-4} mg/l (25 °C)



Smrtelná dávka u krys
LD50 při podání v
potravě je pouhých
20 µg/kg.

Dibenzofuran

Identifiers

[CAS number](#) [132-64-9](#)^Y

[ChemSpider ID](#) [551](#)

Properties

[Molecular formula](#) C₁₂H₈O

[Molar mass](#) 168.19 g/mol

[Appearance](#) white to pale yellow crystalline powder

[Melting point](#) 81 - 85 °C

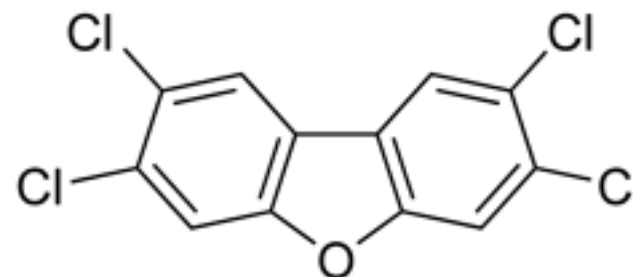
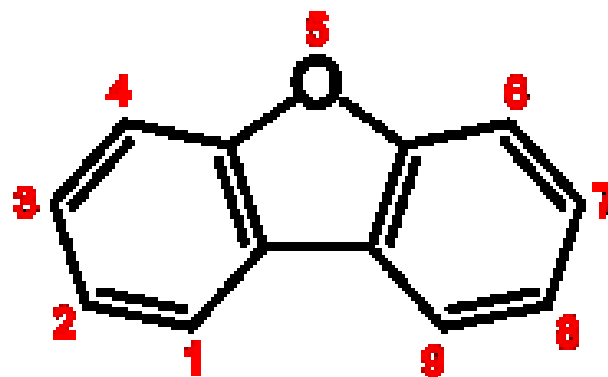
[Boiling point](#) 285 °C

[Solubility in water](#) Insoluble

Hazards

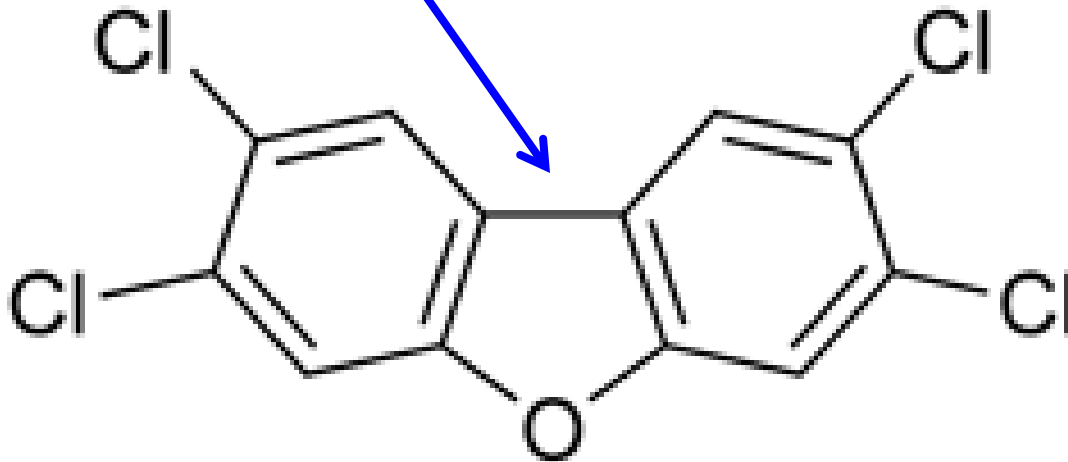
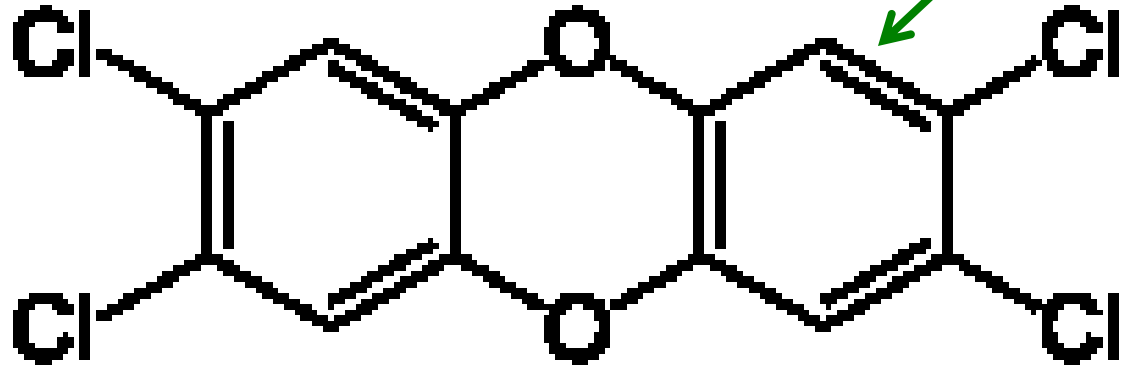
[R-phrases](#) [R51/53](#)

[S-phrases](#) [S24/25](#) [S29](#) [S61](#)



Polychlorované dibenzo-p-dioxiny (PCDD)

Polychlorované dibenzofurany (PCDF)



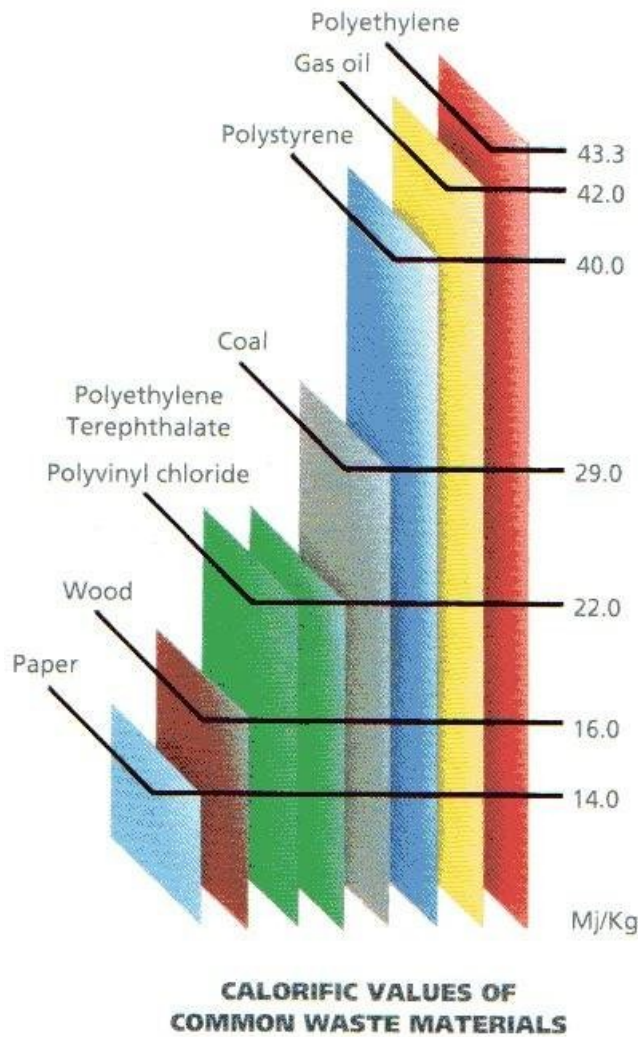
AMOUNTS AND SOURCES OF ACID GASES

Emitted to atmosphere, Western Europe

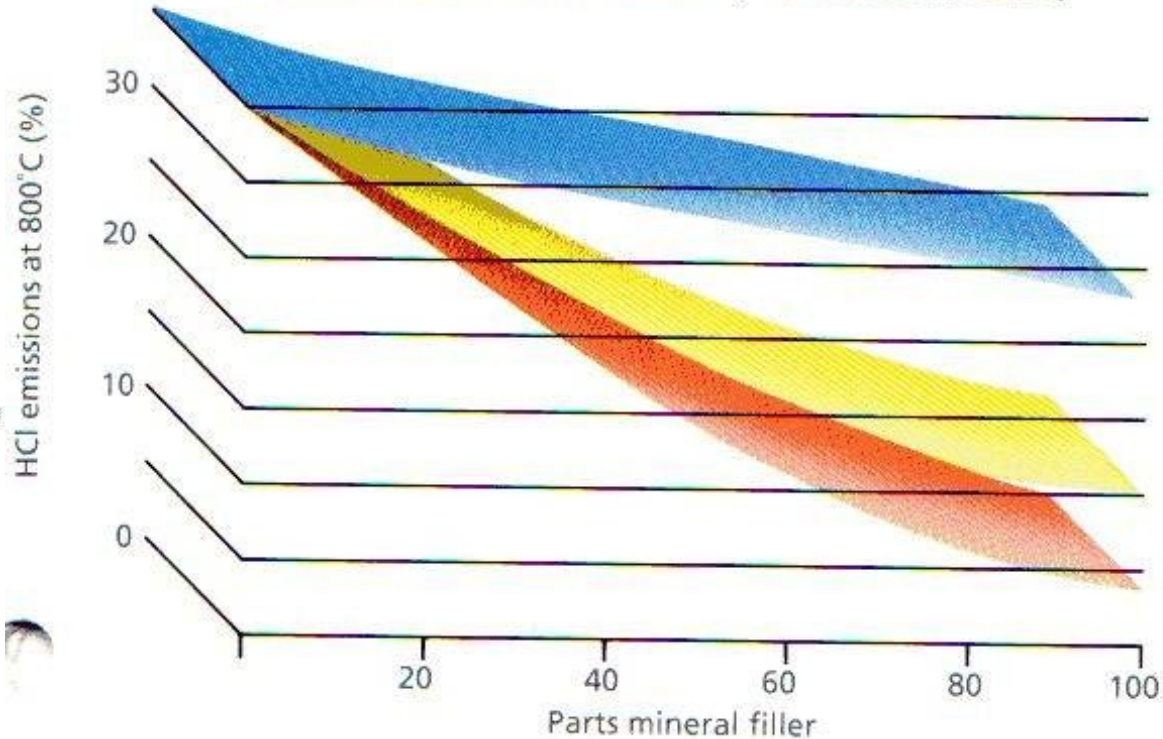
	% of total potential acidity
<i>Sulphur Dioxide (mainly from power stations)</i>	61
<i>Nitrogen Oxides (mainly from power stations)</i>	37
<i>Hydrogen Chloride (of which from MWI)</i>	2 (< 0.5)
<i>(PVC contribution)</i>	(< 0.25)
Total	100

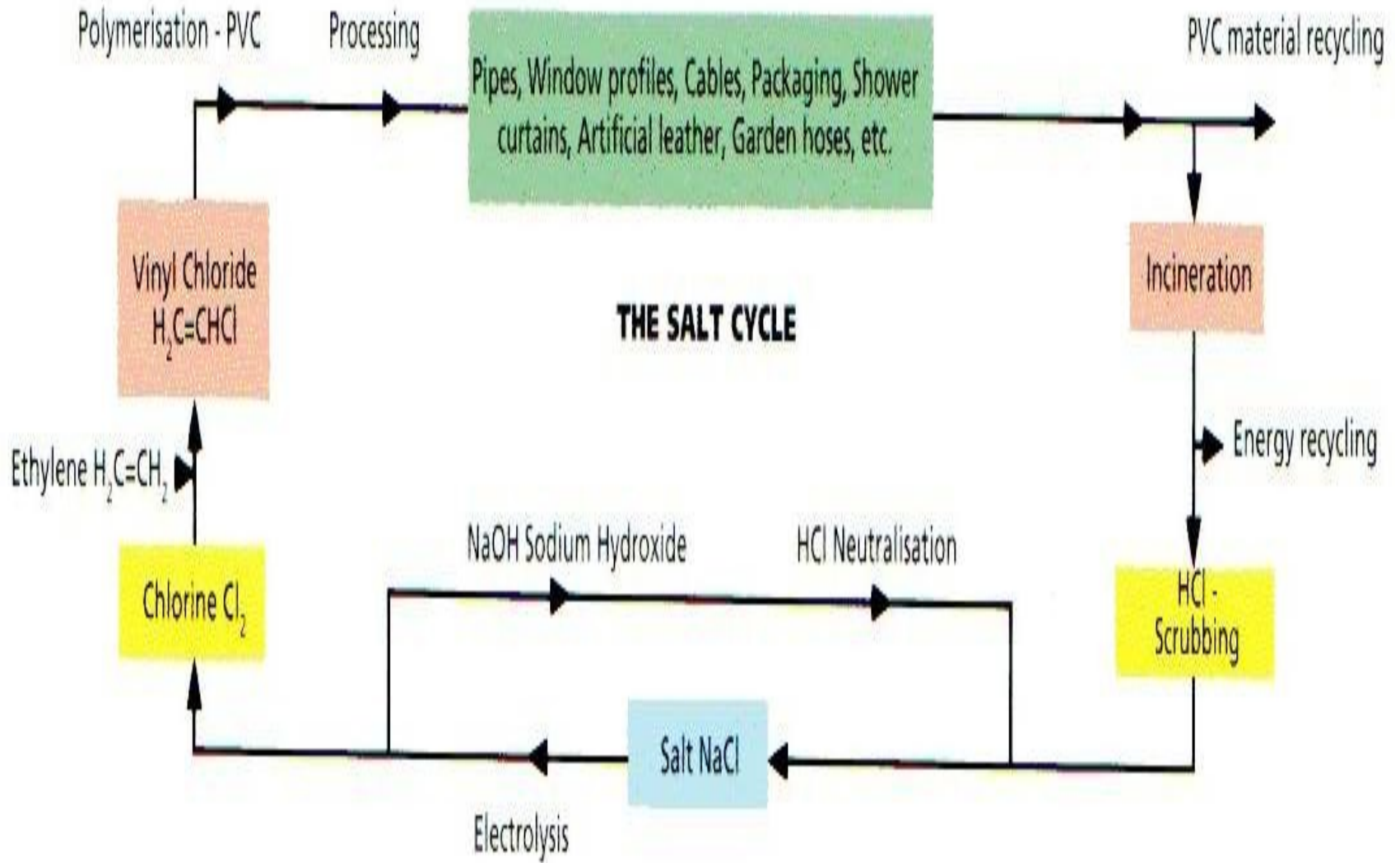
HEAT CONTENT OF PLASTICS AND OTHER MATERIALS

	<i>Heat content Mega Joule / kg</i>
<i>Polyethylene</i>	43.3
<i>Gas, Oil</i>	42.0
<i>Polystyrene</i>	40.0
<i>Coal</i>	29.0
<i>PVC</i>	22.0
<i>Wood</i>	16.0
<i>Paper</i>	14.0



HCl EMISSION FROM ELECTRICAL CABLES MADE FROM FLEXIBLE PVC
THE INFLUENCE OF MINERAL FILLERS (FIRE TESTED AT 800°C)





Cementárny – nyní hlavní energetické využití odpadní polymerů



**Cementárny – nyní hlavní energetické
využití odpadní polymerů**

SOUČASNÁ PALIVA V CEMENTÁŘESKÉM PRŮMYSLU

**Mimořádná příloha časopisu
ODPADOVÉ FÓRUM**

**České ekologické manažerské centrum,
únor 2009**

Energetické zhodnocení – MŮJ NÁZOR

- **PROVOZNĚ OBVYKLE ÚSPĚŠNÉ, HLAVNĚ CEMENTÁRNY**
- **PROVOZNÍ jednotky na spalování komunálního odpadu musejí být nejen likvidační (odpad), ale i produkční (elektrina a pára)**
- **Přesvědčení veřejnosti je stále problémem**
- **Kolísání vstupů je lépe zvládnuto než u surovinové recyklace**
- **Produkt (energie) je obecně uplatnitelný**

Ambiciózní mladý chemik a ENERGETICKÉ zhodnocení směsného polymerního odpadu

- **Analýza vstupů a výstupů jednotky**
- **Selektivní odstraňování klíčových nečistot (PCDD, PCDF,)**
- **Co s pevnými odpady?**

Vlastní proces, včetně alkalické vypírky:

– To je věc spíše pro chemické inženýry a strojaře