

**RECYKLACE
TERMOPLASTŮ,
TERMOSETŮ A PRYŽÍ**

**Energetické a
surovinové využití**

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

pospisil@polymer.cz

Časový plán

| | | |
|-----------|---------------|--|
| 1 | 1. 10. | Úvod do předmětu, legislativa a názvosloví, anglická terminologie, literatura. |
| 2 | 8.10. | Sběr, identifikace třídění odpadu. Operace na suché cestě. |
| 4 | 15.10. | Operace na mokré cestě. |
| 4 | 22.10. | Zpracovatelské technologie v tavenině. Aditiva pro recykláty. Recyklace termoplastů. Recyklace PET. |
| 5 | 29.10. | Recyklace termosetů |
| 6 | 5.11. | Recyklace vulkanizátů. |
| 7 | 12.11. | Chemická recyklace. |
| 8 | 19.11. | Metody termického rozkladu. Energetické využití. |
| 9 | 26.11. | Problémy a perspektivy recyklace a likvidace polymerního odpadu. |
| 10 | 3.12. | Recyklace versus biodegradace |
| 11 | 10.12. | Praktické příklady z literatury a praxe I |
| 12 | 17.12. | EXKURZE I (PETKA CZ) |
| 13 | Leden | EXKURZE II (SPALOVNA BRNO) – PODLE ZÁJMU & možností |
| 14 | Leden | EXKURZE II (SVITAV) – PODLE ZÁJMU & možností |

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 |

Statistika energetického využívání odpadů 1905–2009 MPO ČR

download.mpo.cz/get/41306/46090/555493/priloha001.pdf

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

Skládek v ČR cca 30 (kapacita $158 \cdot 10^6 \text{m}^3$)
z toho 30 ($5,8 \cdot 10^6 \text{m}^3$) pro N-odpad

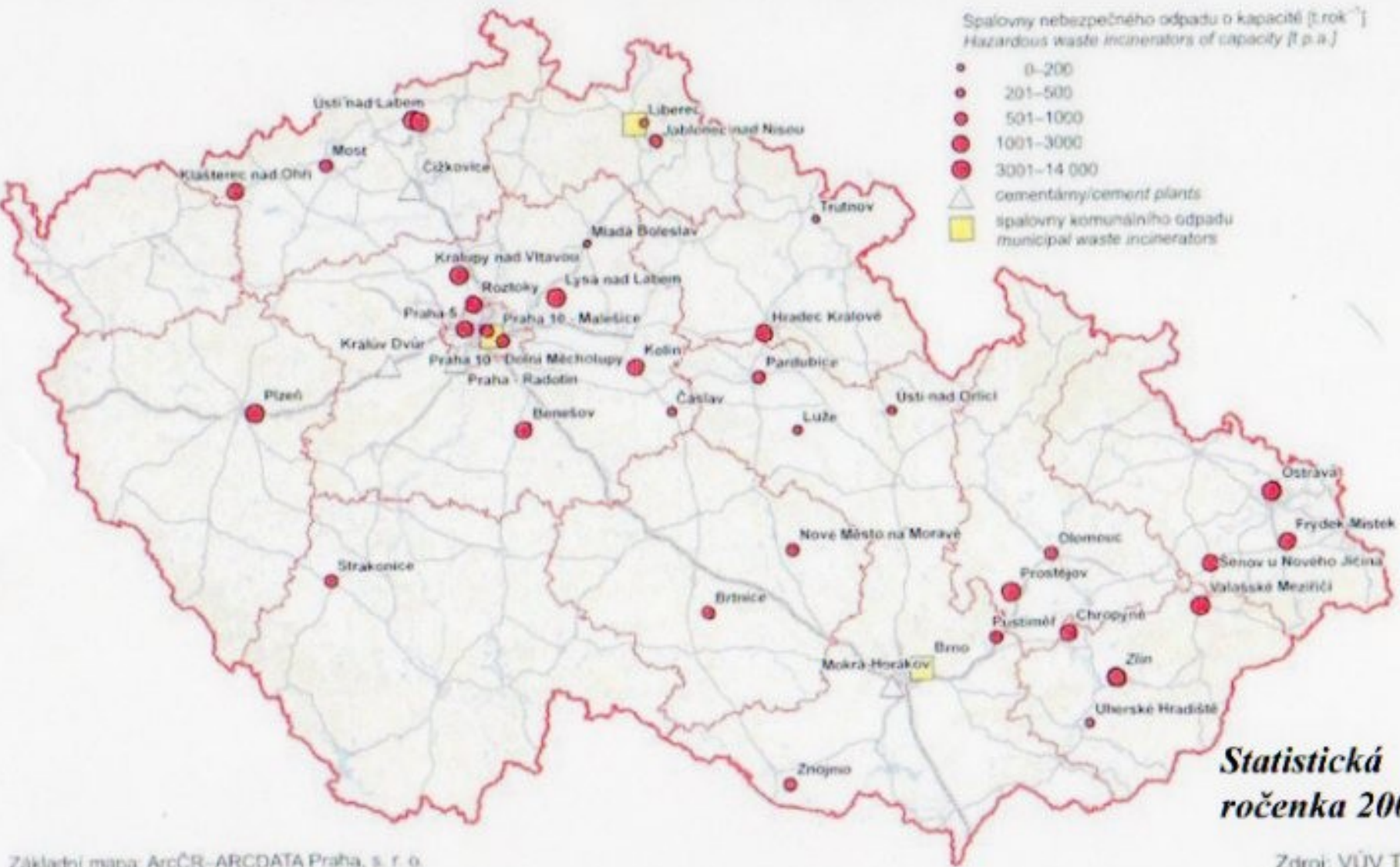
*Statistická
ročenka 2006*



Zařízení pro tepelnou úpravu odpadů

Spalovny nebezpečného odpadu o kapacitě [t.rok⁻¹]
Hazardous waste incinerators of capacity [t p.a.]

- 0-200
- 201-500
- 501-1000
- 1001-3000
- 3001-14 000
- △ cementárny/cement plants
- spalovny komunálního odpadu
municipal waste incinerators



**Statistická
ročenka 2006**

Základní mapa: ArcČR-ARCDATA Praha, s. r. o.
Base map: ArcČR-ARCDATA Prague, Ltd.

Zdroj: VÚV T.G.M.
Source: VÚV T.G.M.

Zařízení pro tepelnou úpravu odpadů – 3 (kapacita 646 000t/r)

Spalovny NO – 32 (kap. 85 179 t/r) + 4 cementárny

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 plyných 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 kyslíčnicku 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)

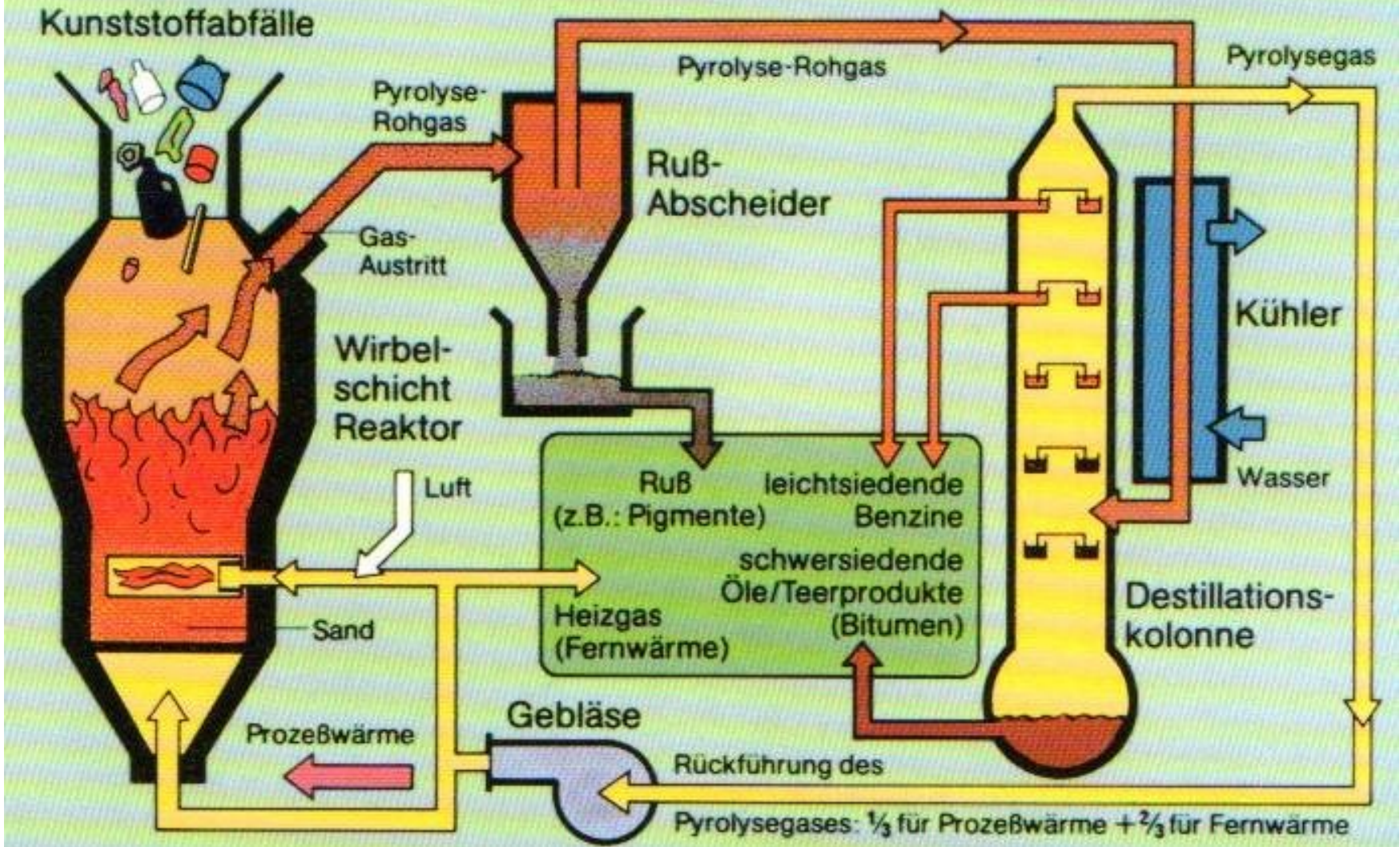
- 450 – 600 °C
- Produkty jsou **NASYCENÉ** kapalné a pevné uhlovodíky a jejich deriváty
- Vhodné pro směsi spíše určitého (známého) složení
- **PRODUKT** je zamýšlen jako topný olej

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?



19.11.2012

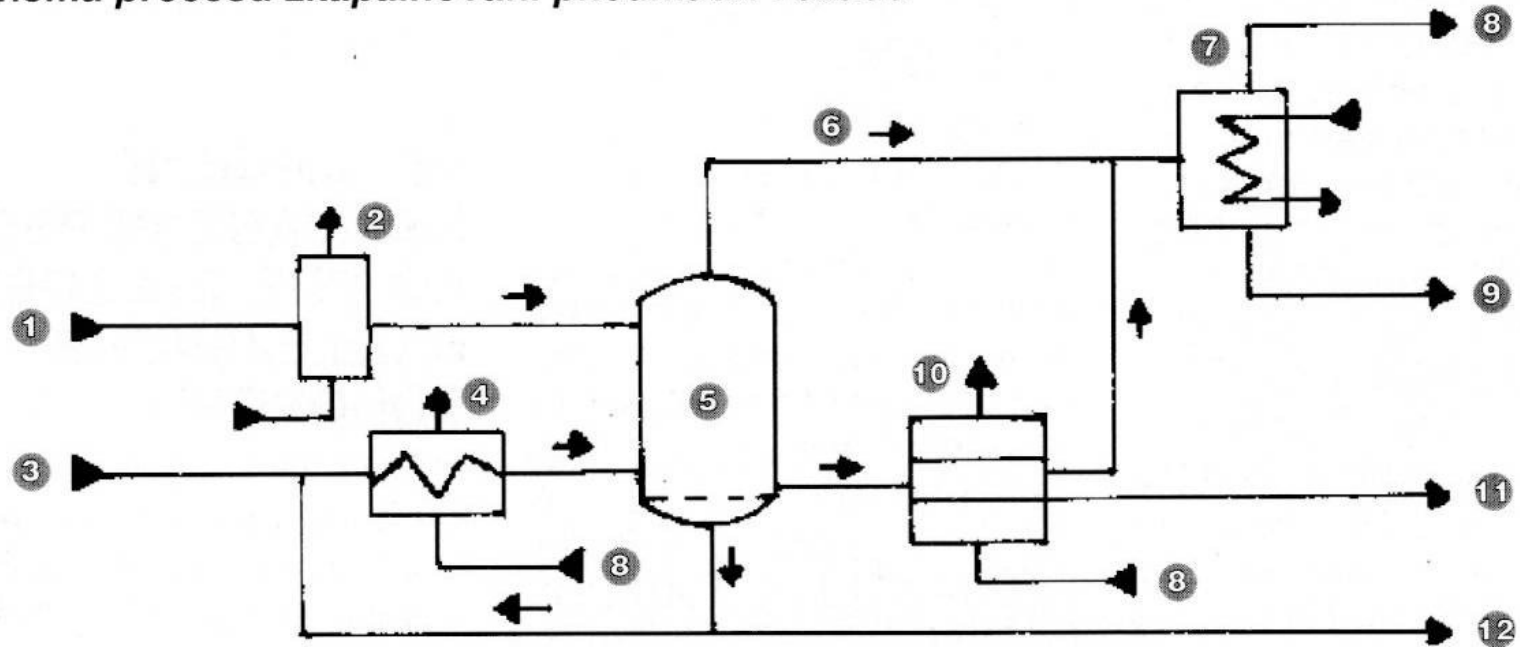
Recyklace 8 2012

18

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

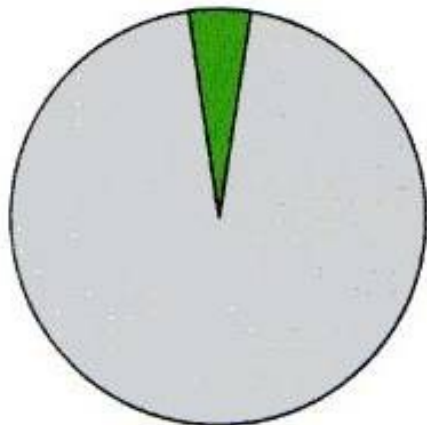
9 – kondenzát (lehký olej
z pneumatik)

10 – separace a čištění
ocelového drátu

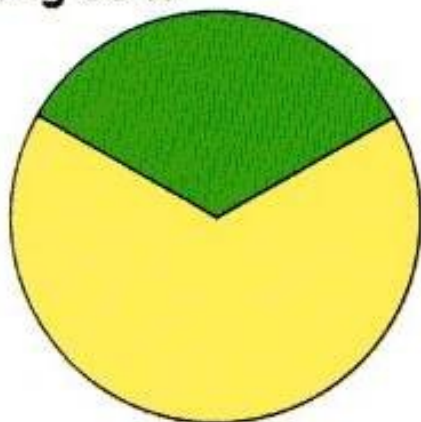
11 – ocel k recyklaci

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**

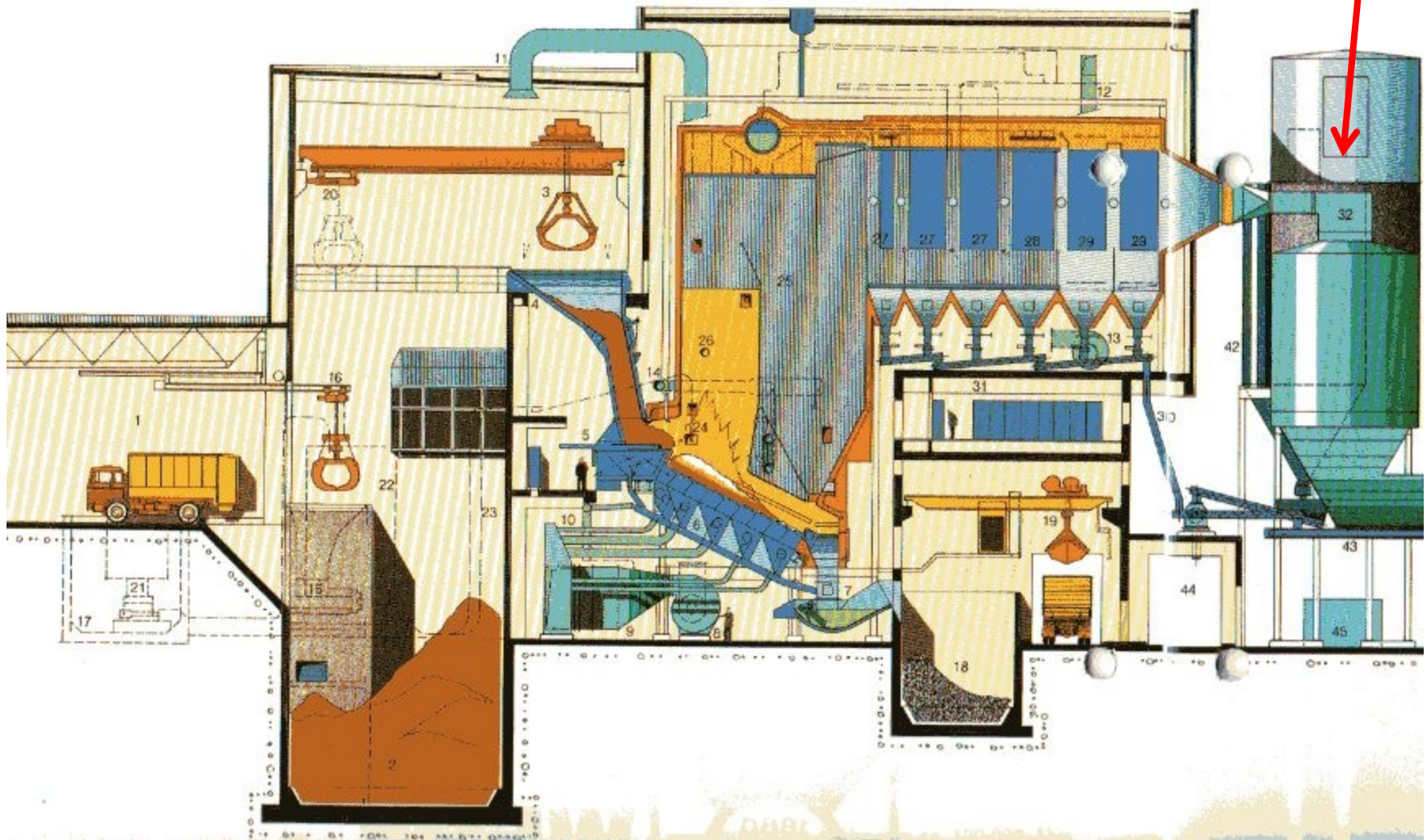
DŮVODY (podle mě)

- **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

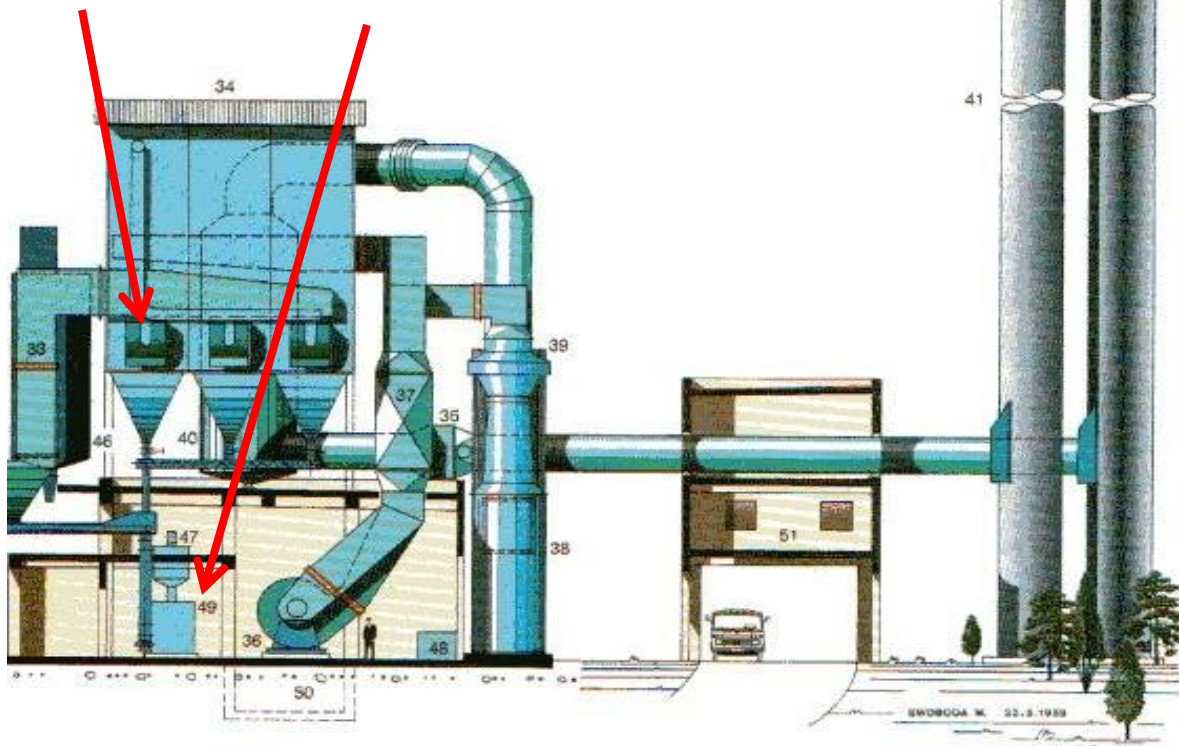
- **Analýza vstupů a výstupů jednotky**
- **Selektivní odstraňování klíčových nečistot (halogenované sloučeniny, sirné, arzénové,)**
- **Vlastní proces:**
 - **To je věc spíše pro chemické inženýry a strojaře**

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



Spalovna Coburg (Německo) 1990

Technische Daten je Einheit:

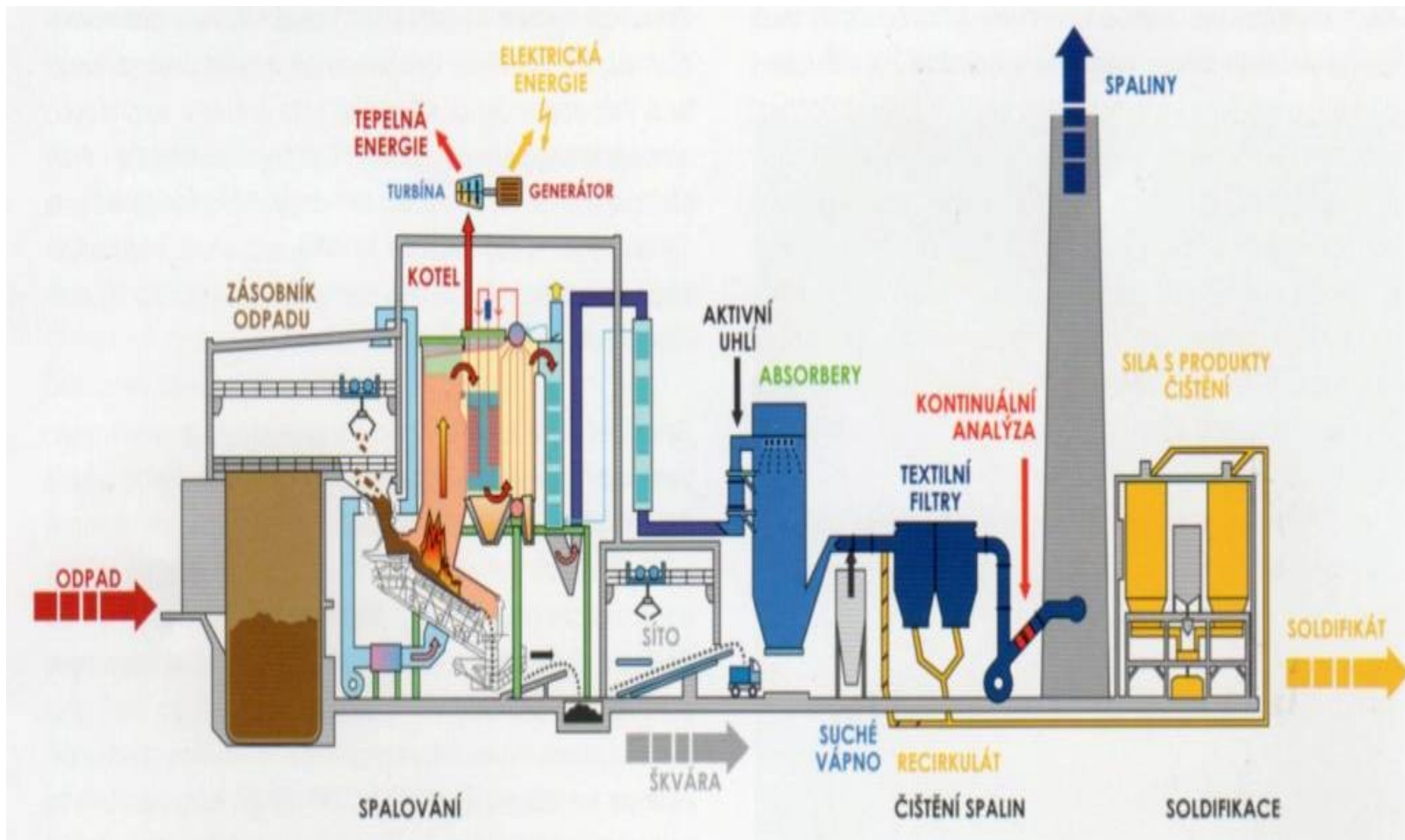
| | |
|--------------------------|--|
| Feuerungen | Rückschubrost „System MARTIN“ |
| Rostabmessungen | 2-Bahnrost = 3,66 m Rostbreite 15 Stufen |
| Rostfläche | 29,5 m ² |
| Mülldurchsatzleistung | 11,0 Mg/h |
| Müllheizwert (Auslegung) | 7055 KJ/kg |
| Bruttowärmeleistung max. | 84,0 GJ/h |
| Dampfleistung | 24,8 Mg/h |
| Kesselgenehmigungsdruck | 54 bar |
| Druck am Überhitzer | 40 bar |
| Heißdampf Temperatur | 400°C |
| Speisewassertemperatur | 130°C |

LEGENDE:

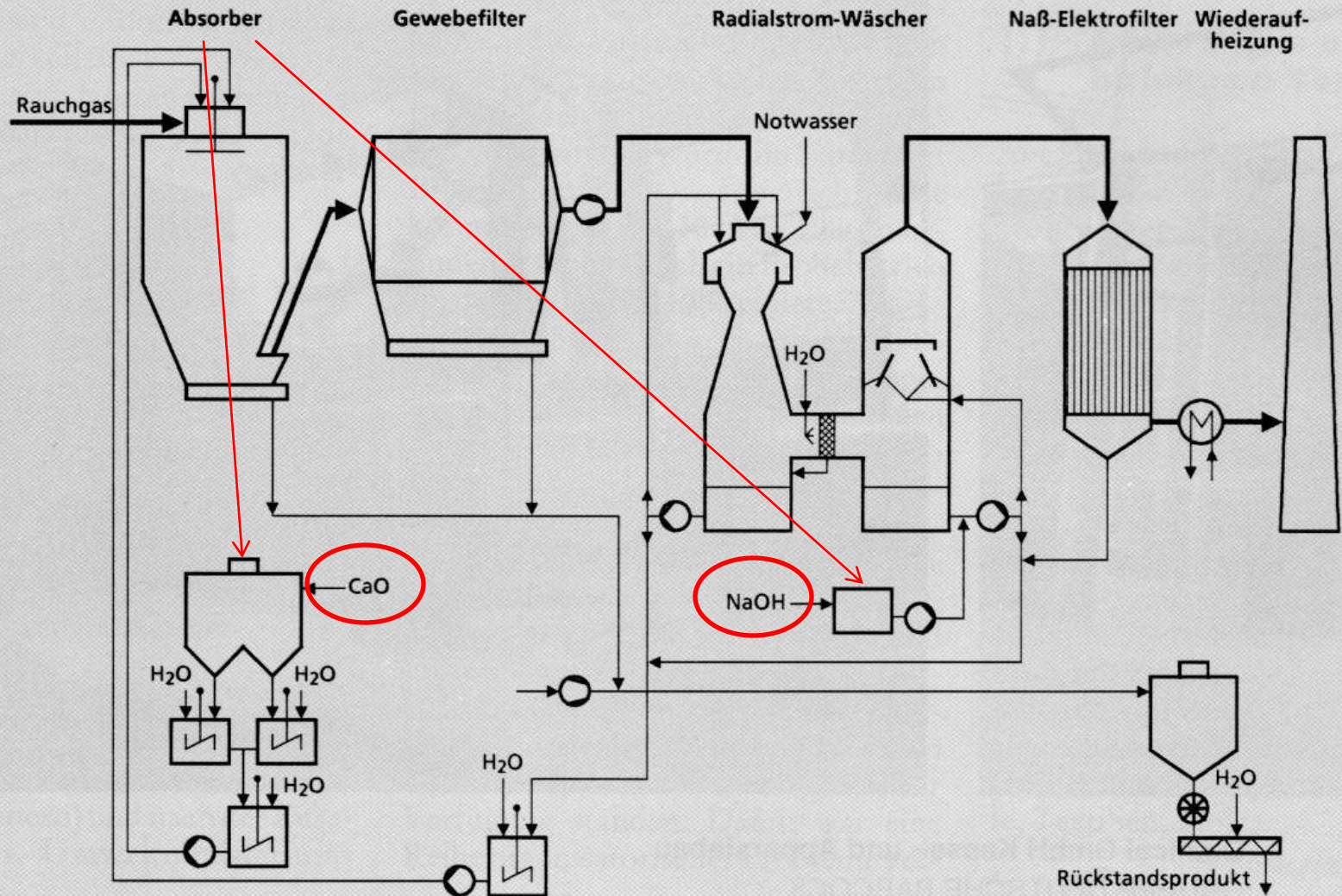
| | |
|---------------------------|-------------------------------------|
| 1 Entladehalle | 11 Bunkerluftabsaugung |
| 2 Müllbunker | 12 Sekundärluft-Ansaugleitung |
| 3 Müllgreiferkran | 13 Sekundärluft-Ventilator |
| 4 Beschicktrichter | 14 Sekundärluft-Leitungen |
| 5 Beschickereinrichtung | 15 Sperrmüll-Brecher |
| 6 MARTIN-Rückschubrost | 16 Sperrmüll-Greiferkrananlage |
| 7 MARTIN-Nassentschlacker | 17 Sperrmüll-Bunker |
| 8 Unterwindgebläse | 18 Schlackenbunker |
| 9 Dampfboiler | 19 Schlackenkran |
| 10 Unterwindleitungen | 20 Laufkatze für Sperrmüllgreifer |
| | 21 Klärschlamm-Anlieferungsbehälter |
| | 22 Klärschlamm-Stapel-Behälter |
| | 23 Klärschlamm-Transportleitungen |
| | 24 Klärschlamm-Aufstreuapparat |

| | |
|-------------------------------------|---|
| 25 Müll-Strahlungskessel | 39 Radialstrom-Wäscher |
| 26 TA-Luftbrenner re. u. li. | 40 Nass-Elektrofilter |
| 27 Überhitzer | 41 Stahlschornstein-Anlage |
| 28 Verdampfer | 42 Rückstandssilo |
| 29 Economiser | 43 Flugstaub-Transporteinrichtung |
| 30 Flugasche-Transporteinrichtung | 44 Rückstandsanfeuchtung und Verladung |
| 31 Niederspannungsraum für Müllteil | 45 Kompressor-Anlage |
| 32 Sprühabsorber | 46 Kalksilo |
| 33 Rauchgaskanal | 47 Kalkzufuhr |
| 34 Gewebefilter | 48 Pumpenraum |
| 35 Reingaswiederaufheizung | 49 NaOH-Behälter |
| 36 Saugzug-Gebläse | 50 Restentleerungsbecken |
| 37 Schalldämpfer | 51 Analysenraum |
| 38 Venturi-Wäscher | |

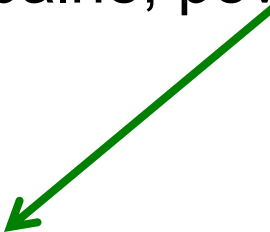
Spalovna Brno 2011



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 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**

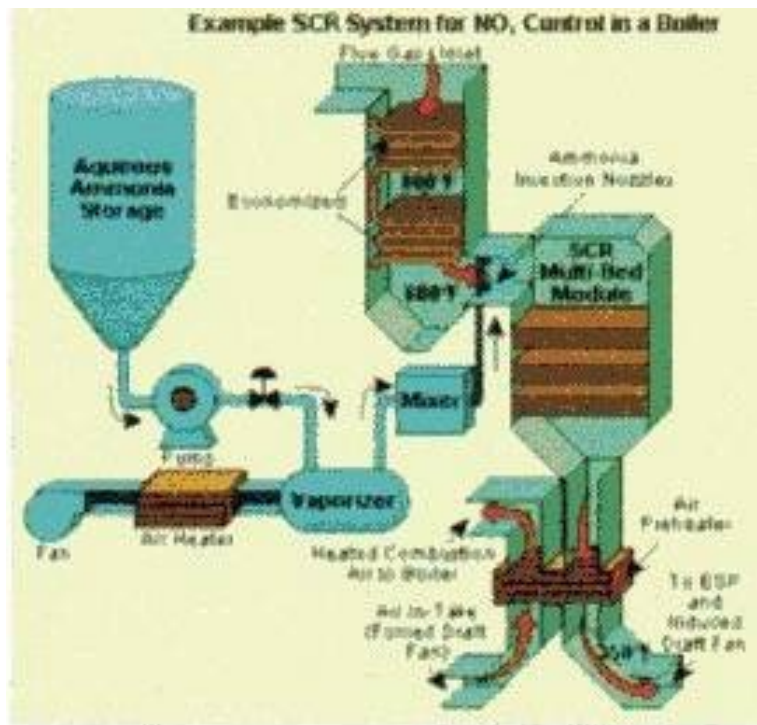
Pod 1 ng/m³, což je limit EU

V současnosti se sledují hlavně :

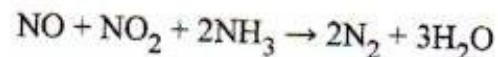
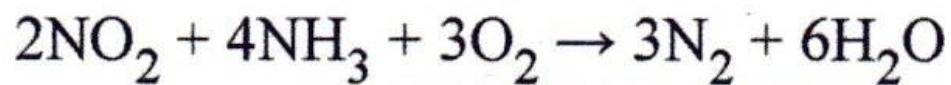
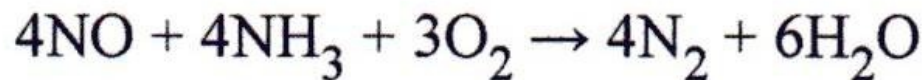
- Polychlorované dibenzo-p-dioxiny (PCDD)**
- Polychlorované dibenzofurany (PCDF)**

Možnosti redukce NOx ve spalinách I

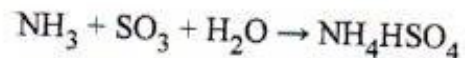
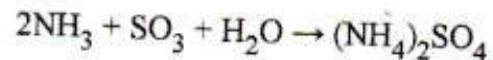
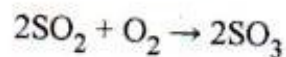
Katalytická



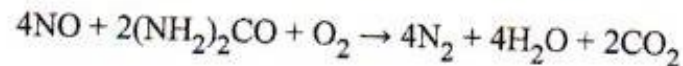
An aqueous ammonia SCR Process Overview; note that a vaporizer would not be necessary when using anhydrous ammonia



With several secondary reactions:

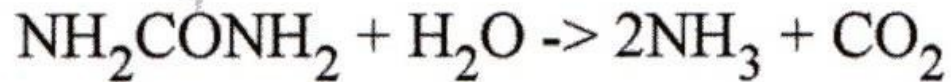


The reaction for urea instead of either anhydrous or aqueous ammonia is:

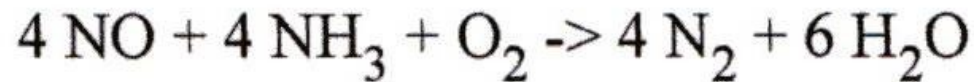


Možnosti redukce NO_x ve spalinách II

Nekatalytická



The reduction happens according to (simplified)^[1]



The reaction requires a certain temperature range to be effective, typically 760 to 1,093 °C (1,400 to 1,999 °F), otherwise the NO and the ammonia don't react. Ammonia that hasn't reacted is called ammonia slip and is undesirable, as the ammonia can react with other combustion species, such as sulfur trioxide (SO₃), to form ammonium salts.^[2]

At temperatures above 1093 °C ammonia decomposes:



1,4-Dioxin

[IUPAC name](#)

[show]
1,4-dioxin

Other names

p-dioxin, dioxin

Identifiers

[CAS number](#)

[290-67-5](#)

Properties

[Molecular formula](#)

$C_4H_4O_2$

[Molar mass](#)

84.07 g/mol

Appearance

Colorless liquid

[Boiling point](#)

75 °C, 348 K, 167 °F

Hazards

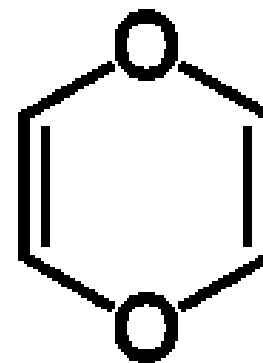
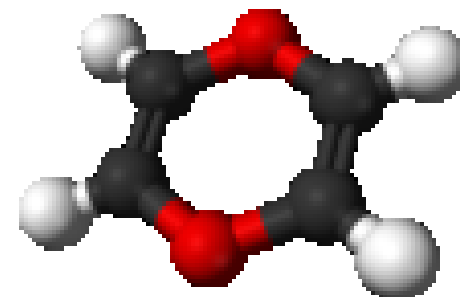
[EU classification](#)

Toxic (T)

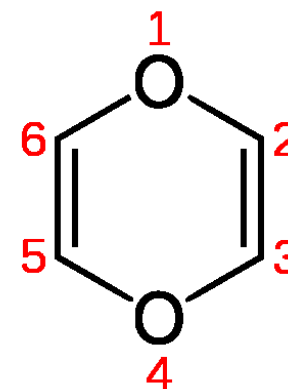
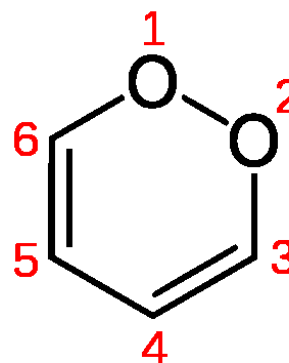
Related compounds

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

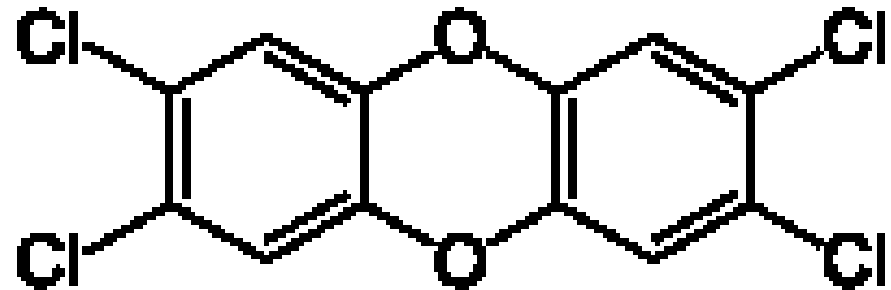
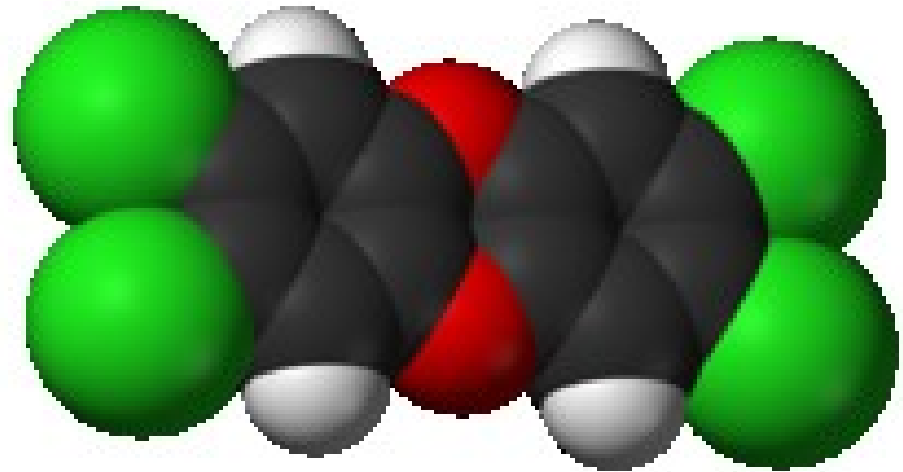
Molární hmotnost 321,98 g/mol

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

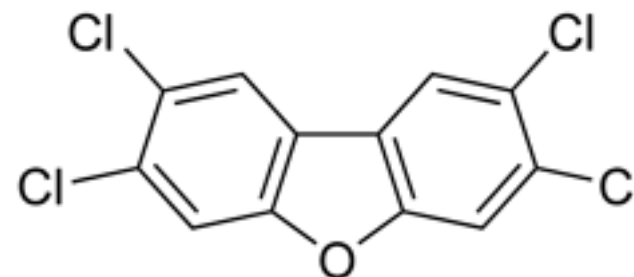
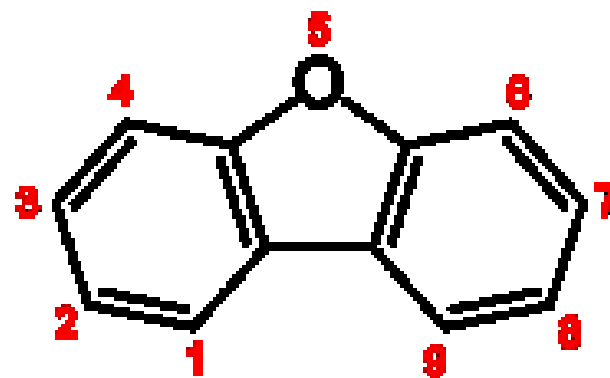
[Boiling point](#) 285 °C

[Solubility in water](#) Insoluble

Hazards

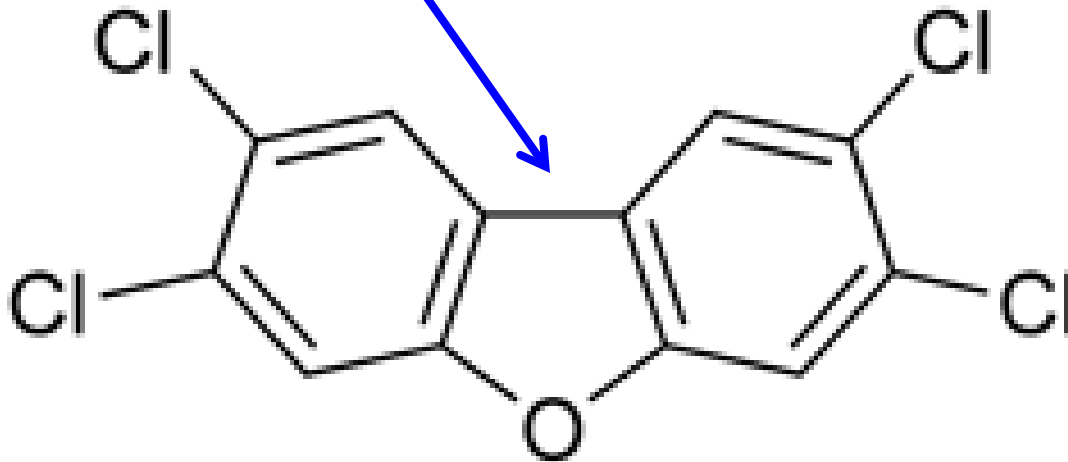
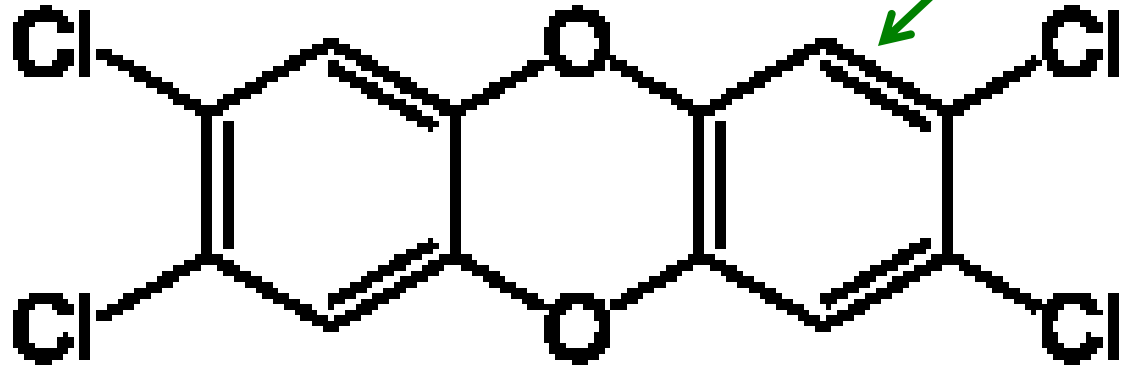
[R-phrases](#) [R51/53](#)

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



Polychlorované dibenzo-p-dioxiny (PCDD)

Polychlorované dibenzofurany (PCDF)



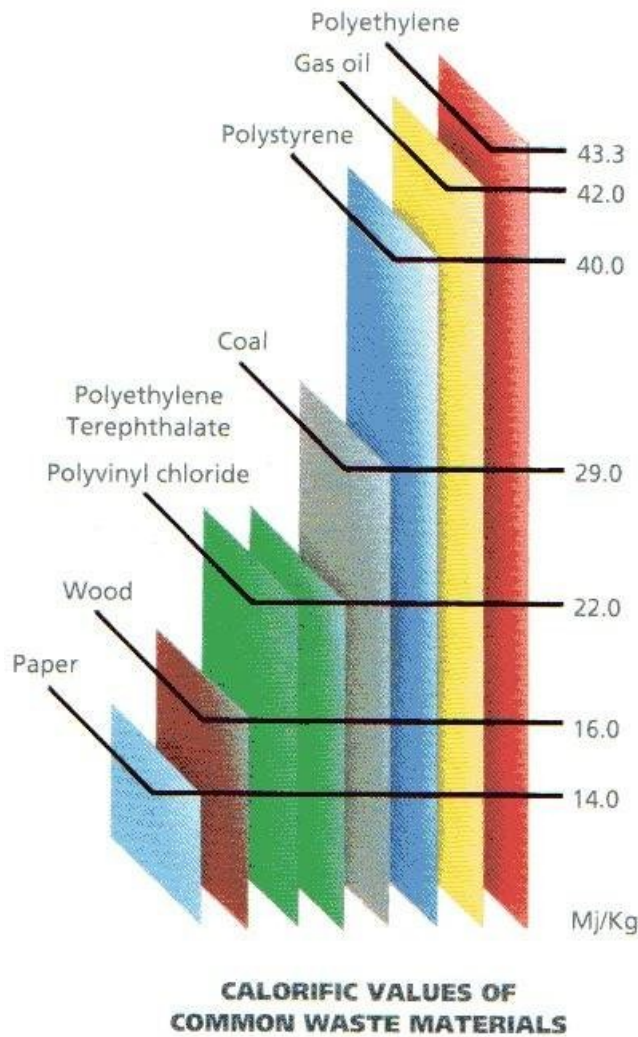
AMOUNTS AND SOURCES OF ACID GASES

Emitted to atmosphere, Western Europe

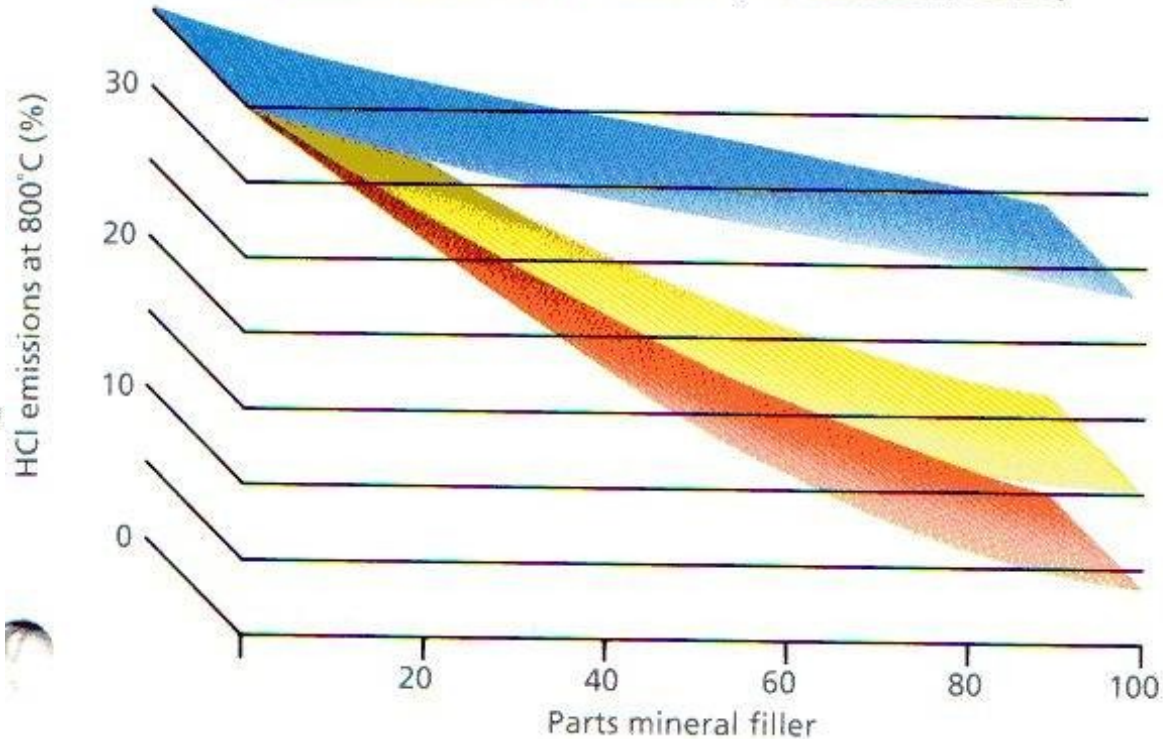
| | % of total potential acidity |
|---|-------------------------------------|
| <i>Sulphur Dioxide (mainly from power stations)</i> | 61 |
| <i>Nitrogen Oxides (mainly from power stations)</i> | 37 |
| <i>Hydrogen Chloride (of which from MWI)</i> | 2 (< 0.5) |
| <i>(PVC contribution)</i> | (< 0.25)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

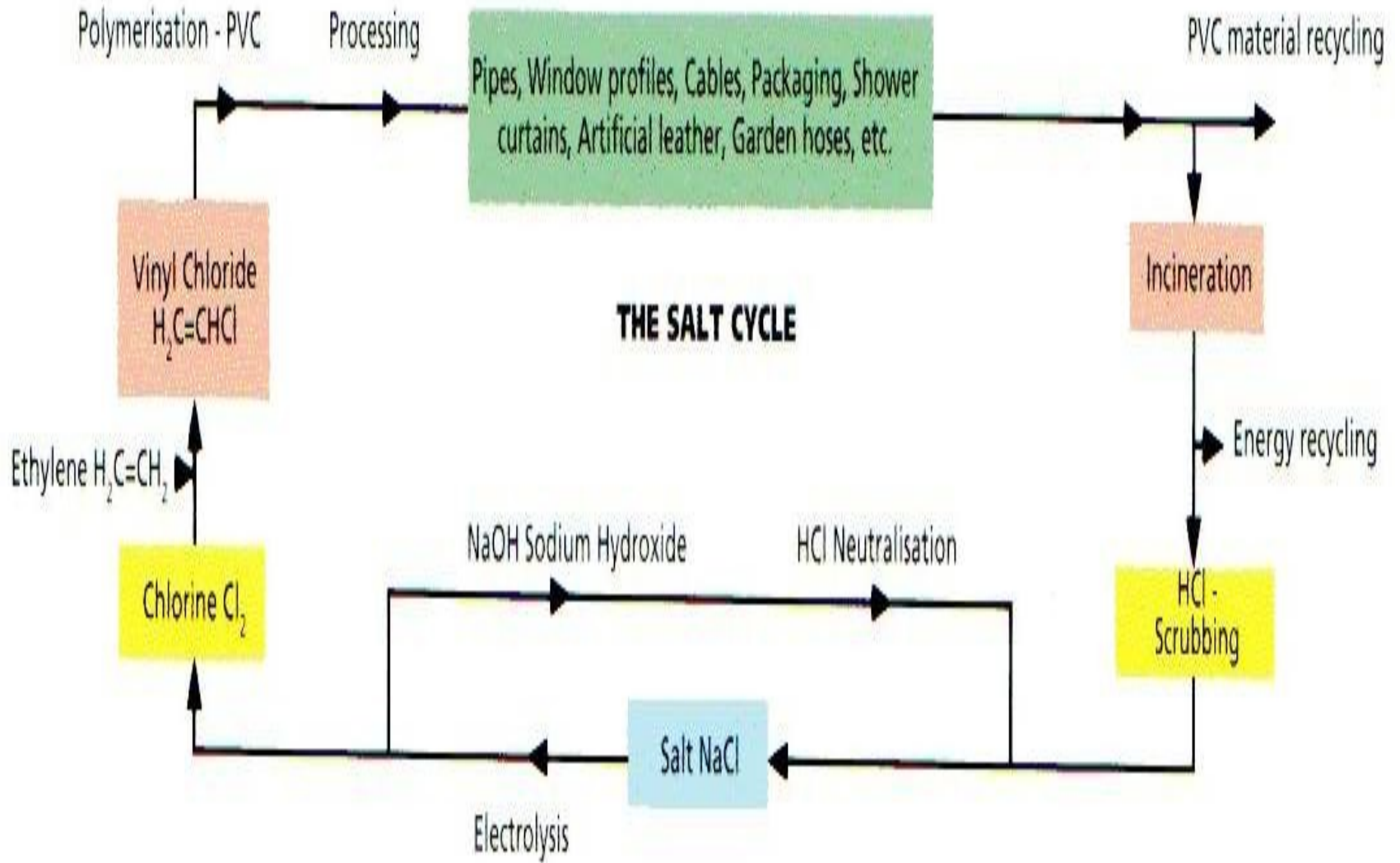
HEAT CONTENT OF PLASTICS AND OTHER MATERIALS

| | Heat content Mega Joule / kg |
|---------------------|---|
| <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