

# RECYKLACE TERMOPLASTŮ, TERMOSETŮ A PRYŽÍ

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

[pospisil@polymer.cz](mailto:pospisil@polymer.cz)

# Časový plán

1	16. 9.	Úvod do předmětu, legislativa a názvosloví, anglická terminologie, literatura.
2	23. 9.	Sběr, identifikace třídění odpadu. Operace na mokré a na suché cestě.
3	30. 9.	Zpracovatelské technologie v tavenině. Aditiva pro recykláty.
4	7.10.	Recyklace termoplastů.
5	14.10.	Recyklace termosetů. Recyklace PET.
6	21.10.	Recyklace vulkanizátů.
7	28.10.	STÁTNÍ SVÁTEK
8	4.11.	Chemická recyklace.
<b>9</b>	<b>11.11.</b>	<b>Metody termického rozkladu. Energetické využití.</b>
10	18.11.	Problémy a perspektivy recyklace a likvidace polymerního odpadu.
11	25.11.	Recyklace versus biodegradace. Praktické příklady z literatury a praxe.
12	2.12.	Praktická ukázka filtračního testu PETP a PE (PIB)
<b>14</b>	<b>9. 12.</b>	<b>EXKURZE I (PETKA CZ) – RECYKLACE PET</b>
<b>15</b>	<b>16. 12.</b>	<b>EXKURZE II (SPALOVNA BRNO) – ENERGETICKÉ VYUŽITÍ ODPADŮ</b>
<b>16</b>	<b>Leden</b>	<b>EXKURZE III (SVITAP) – MATERIÁLOVÁ RECYKLACE V TAVENINĚ &amp; ZPRACOVÁNÍ RECYKLOVANÉHO PET</b>

# ČSN 64 0003 Plasty – Zhodnocení plastového odpadu – Názvosloví

Česky	anglicky
<del>Fyzikální recyklace plastů, fyzikální recyklování plastů</del>	<del>Physical recycling</del>
<del>Chemická recyklace plastů, chemické recyklování plastů, rekonstituce plastového odpadu</del>	<del>Reconstitution of plastic waste, <u>Chemical recycling – běžně se používá, ale není v této normě</u></del>
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

# Základní schéma – chemická X surovinová recyklace

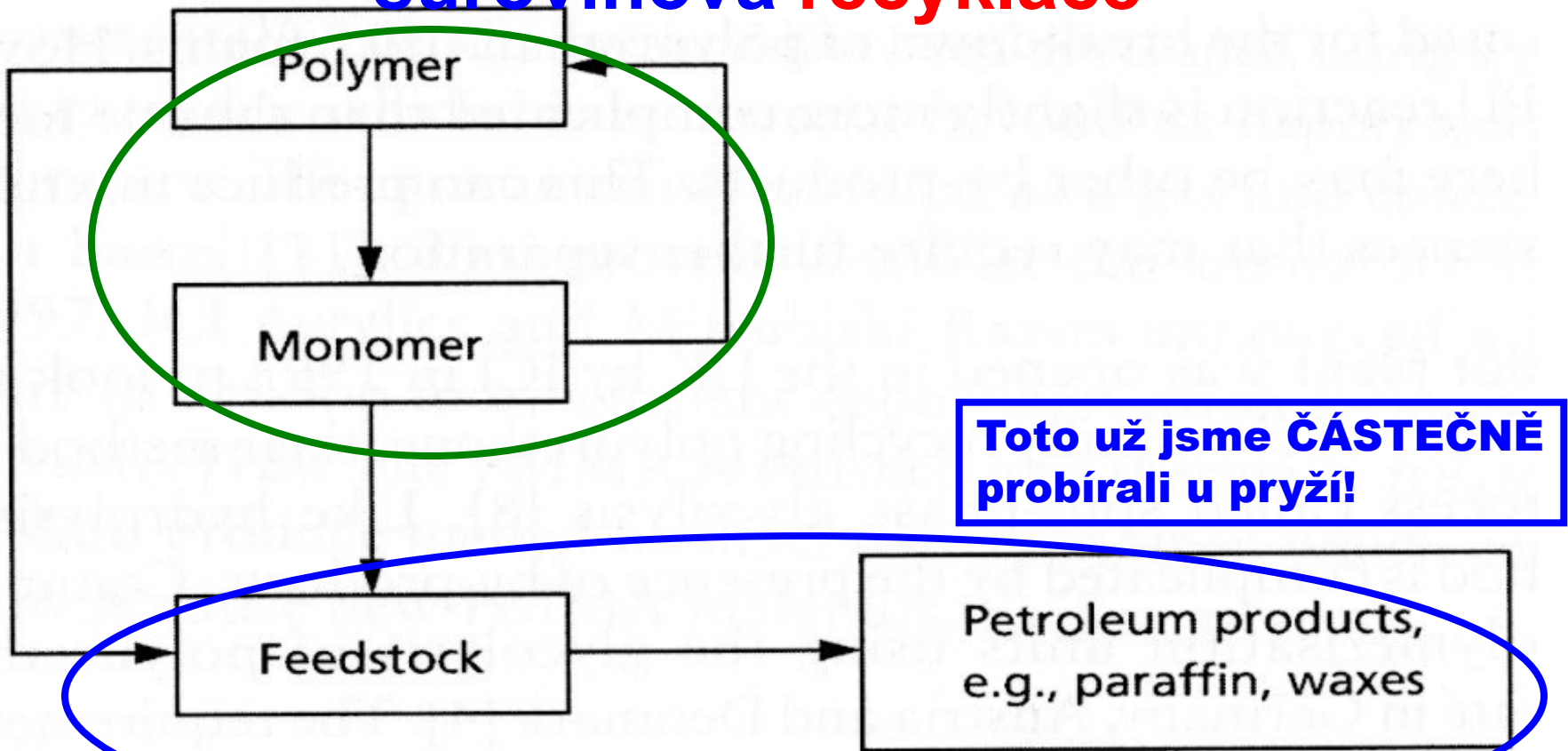


Figure 8.1 Chemical recycling of polymers

# Statistika energetického využívání odpadů 1905–2009 MPO ČR

[download.mpo.cz/get/41306/46090/555493/priloha001.pdf](http://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*

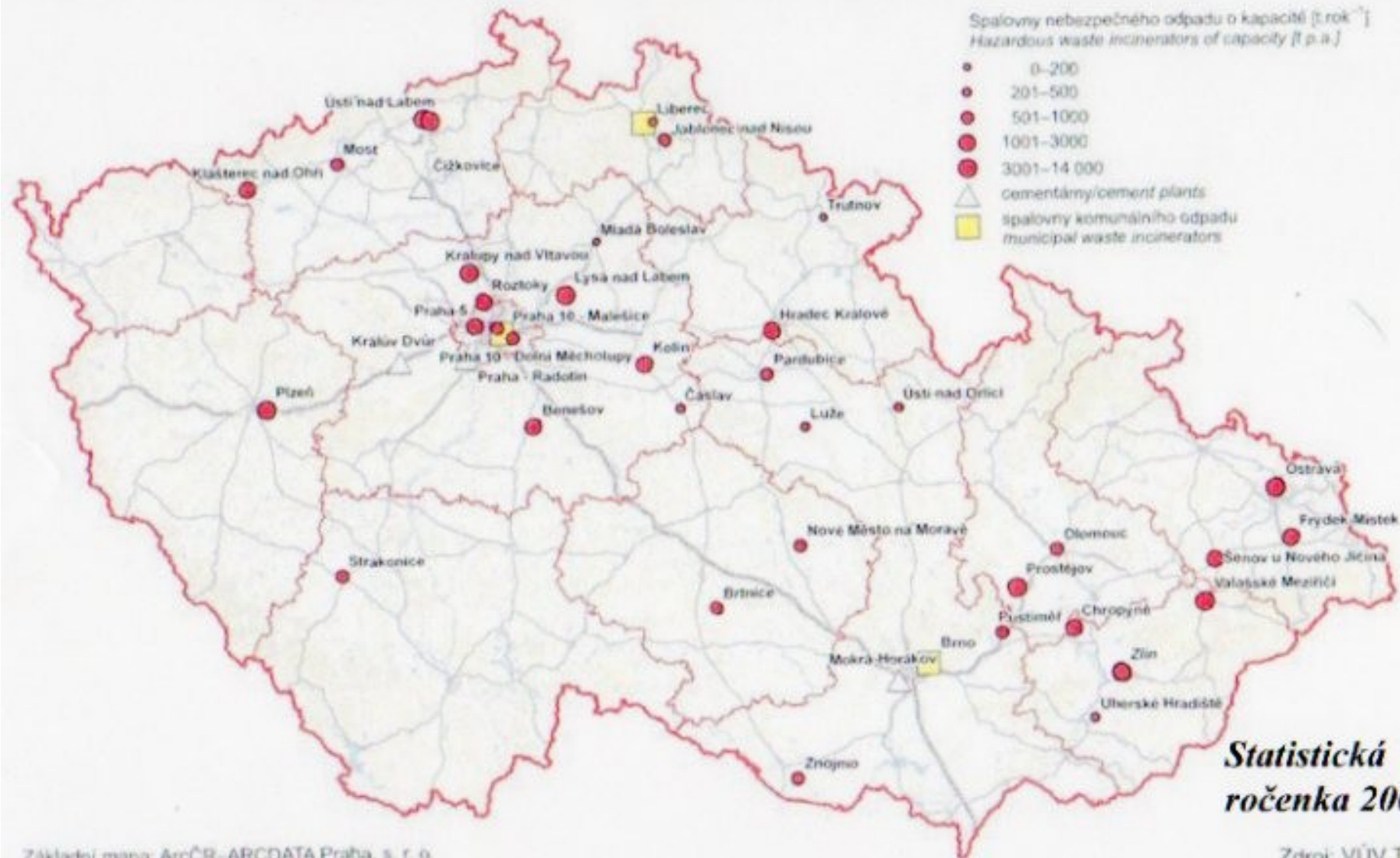




# Zařízení pro tepelnou úpravu odpadů

Spalovny nebezpečného odpadu o kapacitě [t.rok<sup>-1</sup>]  
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**

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

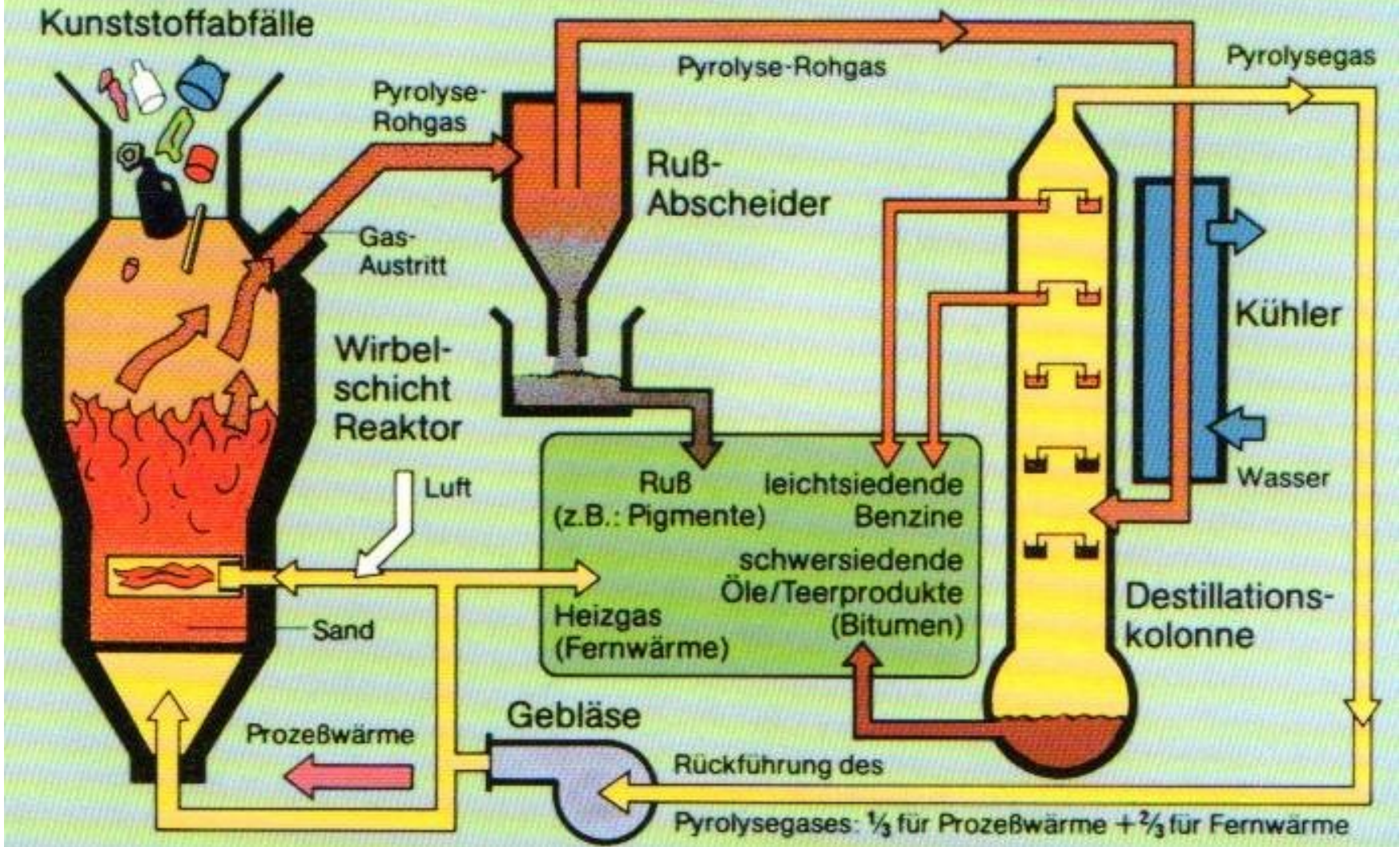


# Zplyňování

## Částečné spalování v prostředí s nedostatkem kyslíku

- 800 – 1600 °C
- Zdroje kyslíku:
  - Vzduch
  - Vodní pára
  - Čistý kyslík
  - CO<sub>2</sub>
- Produktem je topný plyn, většinou nevyžadující složité čištění

# Wirbelschicht-Pyrolyse Recycling von Kunststoffabfällen



# Envion Oil Generation process

## Skutečný průlom nebo jen další blamáž?



11. 11. 2013

Recyklace 8 2013 SUROVINOVÁ RECYKLACE & ENERGETICKÉ VYUŽITÍ  
PLASTOVÉHO ODPADU

19

# 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.**



- A proprietary breakthrough technology developed and perfected over the past 17 years, the Envion Oil Generator™ is the first plastic waste to oil conversion platform of its kind. Utilizing **plastic as feedstock**, the unit employs a groundbreaking process that produces light oil, medium oil, and emulsified oil as output.

A single Envion unit is capable of processing up to 12,000 tons of plastic waste annually, **producing four to six barrels (6x156 litrů = 936 litrů) of refined petroleum product per ton of plastic waste**. This technology is scalable through the addition of reactors, which facilitate the conversion of new plastic waste (as well as plastic currently sitting in landfills) into a renewable and invaluable resource.

The key to the Envion Oil Generator™ lies in its proprietary process. Building on this foundation, Envion has created a generator that extracts the hydrocarbons embedded in plastic waste without the use of a catalyst.

The reactor, a vital component of the unit, utilizes a heating system that converts plastic into oil through low temperature thermal cracking in a vacuum. Using this innovative approach, the Envion Oil Generator™ produces oil and power safely, efficiently, and economically through an environmentally sensitive process that produces a net gain in energy recaptured.

## High Acceptability of Plastic Feedstock

The Envion Oil Generator™ accepts PET, HDPE, LDPE/LLDPE, PP, PE, PS, PVC, and several other plastic types such as GPPS, EPS, HIPS, and PA. Based on 2007 EPA statistics, Envion's technology would have been able to accept from 60% to more than 80% of total plastic waste generated in the United States in that year.

## High Value of Output

The Envion Oil Generator™ yields **low-sulfur oil** which is 99% sediment free – dramatically reducing refining costs. Similar to crude oil extracted from the earth, Envion's oil output **can be converted into commercial fuels** (gasoline, kerosene, jet fuel, and diesel) through additive treatment.

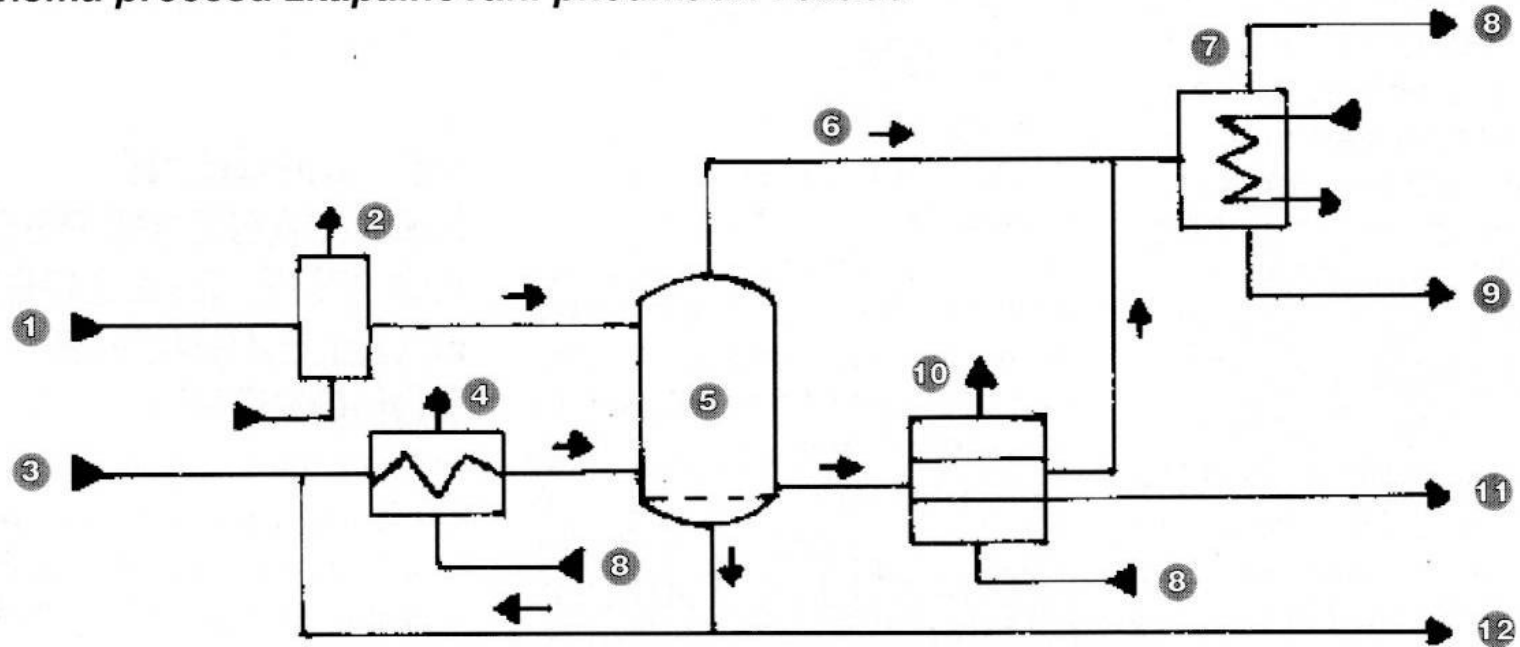
[www.envion.com](http://www.envion.com)

Stránky jsou stále aktivní, ale poslední vklad do kategorie „Industry News“ jsou z roku 2012

## Nelze se dočíst:

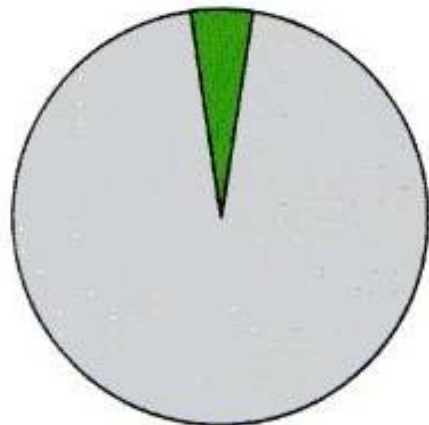
- zda už prodali nějakou licenci
- zda udávaná kapacita 12 000 t plastového odpadu ročně je na jednotce naplněna
- jak vypadá provoz ekonomicky po cca. 5 letech provozu

## Schéma procesu zkapalňování pneumatik Texaco

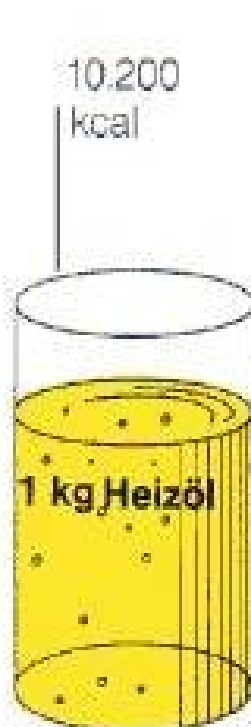
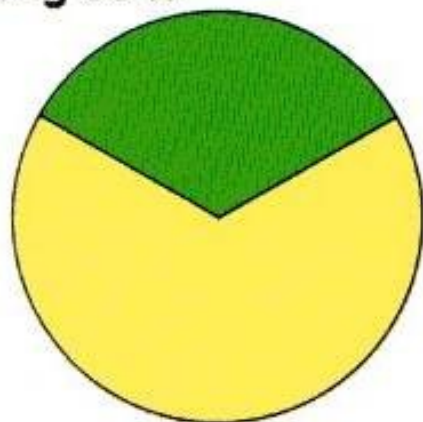


- |                            |  |  |
|----------------------------|--|--|
| ① – rozřezané pneumatiky   | ⑥ – plynné produkty rozkladu           | ⑩ – separace a čištění ocelového drátu |
| ② – „oplach“ dusíkem       | ⑦ – chladič                            | ⑪ – ocel k recyklaci                   |
| ③ – odvodněný odpadní olej | ⑧ – nezkondenzovaný podíl              | ⑫ – těžký olej z pneumatik             |
| ④ – ohřev oleje            | ⑨ – kondenzát (lehký olej z pneumatik) |  |
| ⑤ – reaktor                |  |  |

**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**

## Některé postupy zplyňování odpadu plastů a pryže

Postup	Použitý reaktor	Realizovaná jednotka (výkonnost)	Poznámka	Literatura
Destrugas	souproudá šachtová pec	20 kg h <sup>-1</sup> (5 t d <sup>-1</sup> )		[72, 90]
Sodeteg	souproudá šachtová pec	12 t d <sup>-1</sup>		[19]
Pyrogas	dvojstupňová šachtová pec	100 t d <sup>-1</sup>	směs vodní páry a vzduchu pod rošt	[73]
Andco-Torrax	protiproudá šachtová pec	75 t d <sup>-1</sup> (200 t d <sup>-1</sup> )	vzniká nerozpustný zbytek	[50]
Nippon Steel	protiproudá šachtová pec	30 t d <sup>-1</sup> (60 t d <sup>-1</sup> )	vzniká nerozpustný zbytek	[4]
Purox	protiproudá šachtová pec	5 t d <sup>-1</sup> (200 t d <sup>-1</sup> )	vzniká nerozpustný zbytek	[67]
SFW-Funk	šachtový reaktor s otáčivým roštem	1 t h <sup>-1</sup>		[40]
Babcock	rotační válcová pec – buben	0,5 t d <sup>-1</sup>		[41]
Kiener	pražicí buben	170 kg h <sup>-1</sup>	system s využitím energie	[51]
Pyrocal	rotační válcová pec	0,5 t h <sup>-1</sup> (6 t h <sup>-1</sup> )		[74]
Landgard	přímo vyhříváná rotační pec	35 t d <sup>-1</sup> (1 000 t d <sup>-1</sup> )	protiproud	[94]
Lantz	přímo vyhříváná rotační pec	40 t d <sup>-1</sup>		[33]
Virginia	fluidní reaktor	1 t d <sup>-1</sup>		[21]

Tabulka 15

Složení topného plynu z procesu Destrugas

Složka	Obsah [obj. %]
vodík	55
methan	10
uhlovodíky	2
oxid uhelnatý	11
oxid uhličitý	18
voda	4

**Vodní plyn** je látka získávaná zplyňováním koksu, případně uhlí. Slouží buď jako palivo (pro svícení a vytápění v domácnostech i v průmyslu) nebo jako meziprodukt chemické výroby. Připravuje se tak, že se vodní pára vede přes koks rozžhavený na vysokou teplotu. Vodní plyn vzniká endotermickou reakcí



Tabulka 16

Složení topného plynu z procesu Pyrogas

Složka	Obsah [obj. %]
vodík	20
methan	2
oxid uhelnatý	20
oxid uhličitý	8
kyslík	1
dusík	49

## Postup PUROX

- **OXIDAČNÍ ŠTĚPENÍ 1700 C**
- **11,7 – 13,8 MJ/m<sup>3</sup>**
- **23 % vol. H<sub>2</sub>**
- **38 % vol. CO**
- **27 % vol. CO<sub>2</sub>**
- **10 % vol. CH<sub>4</sub>**
- **2 % vol. N<sub>2</sub>**

## ZEMNÍ PLYN

- **16 – 34 MJ/m<sup>3</sup> (plynný)**

# Surovinové zhodnocení v PLAZMATU

## Plasma gasification

<b>Process type</b>	Chemical
<b>Industrial sector(s)</b>	Waste management Energy
<b>Main technologies or sub-processes</b>	Plasma arc Plasma electrolysis
<b>Feedstock</b>	Municipal and industrial waste Biomass Solid hydrocarbons
<b>Product(s)</b>	Syngas Slag Separated metal scrap

# Process

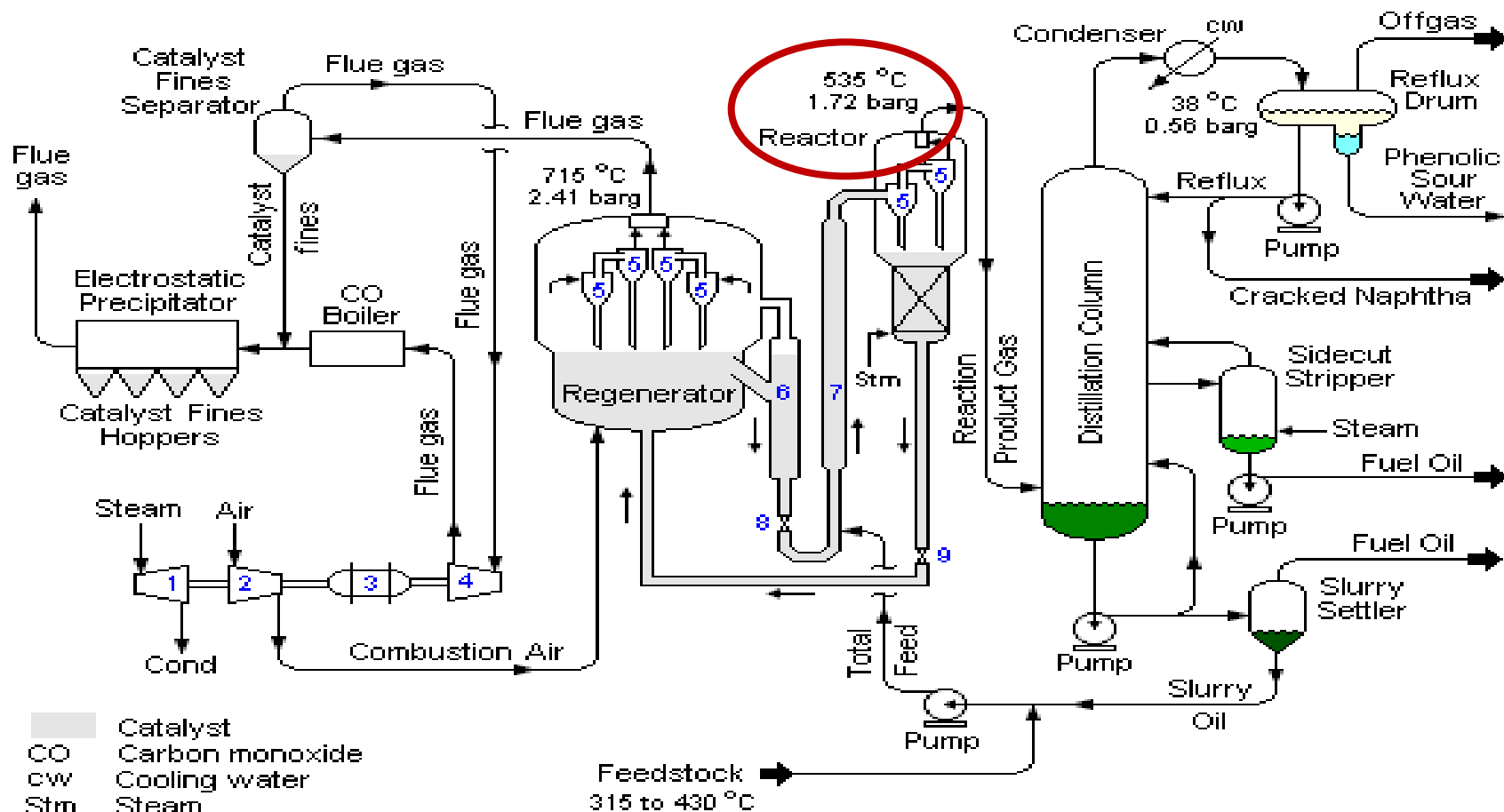
A plasma torch uses an inert gas such as steam. The electrodes vary from copper or tungsten to hafnium or zirconium, along with various other alloys. A strong electric current under high voltage passes between the two electrodes as an electric arc. Pressurized inert gas is ionized passing through the plasma created by the arc. The torch's temperature ranges from 4,000 to 25,000 °F (2,200 to 13,900 °C). The temperature of the plasma reaction determines the structure of the plasma and forming gas. This can be optimized to minimize ballast contents Wikipedia:Please clarify, composed of the byproducts of oxidation: CO<sub>2</sub>, N, H<sub>2</sub>O, etc..

At these conditions molecular dissociation can occur by breaking down molecular bonds. The resulting elemental components are in a gaseous phase. Complex molecules are separated into individual atoms. Molecular dissociation using plasma is referred to as "plasma pyrolysis."

# Rozdíl mezi zplyňováním a pyrolýzou

- Zplyňování – další reagent (kyslík, voda, ..)
- Pyrolýza – jen zahřívání, pokud možno zachovat vazby C-H
- **HYDROGENAČNÍ ŠTĚPENÍ**  
(Hydrocracking) v přítomnosti vodíku - hlavně se zkoušelo u pneumatik

# HYDROGENAČNÍ ŠTĚPENÍ (Hydrocracking)



- |                            |                                    |
|----------------------------|------------------------------------|
| ■ Catalyst                 |                                    |
| CO Carbon monoxide         |                                    |
| cw Cooling water           |                                    |
| Stm Steam                  |                                    |
| Cond Condensate            |                                    |
| 1 Start-up steam turbine   | 6 Catalyst withdrawal well         |
| 2 Air compressor           | 7 Catalyst riser                   |
| 3 Electric motor/generator | 8 Regenerated catalyst slide valve |
| 4 Turbo-expander           | 9 Spent catalyst slide valve       |
| 5 Cyclones                 |                                    |



# **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**



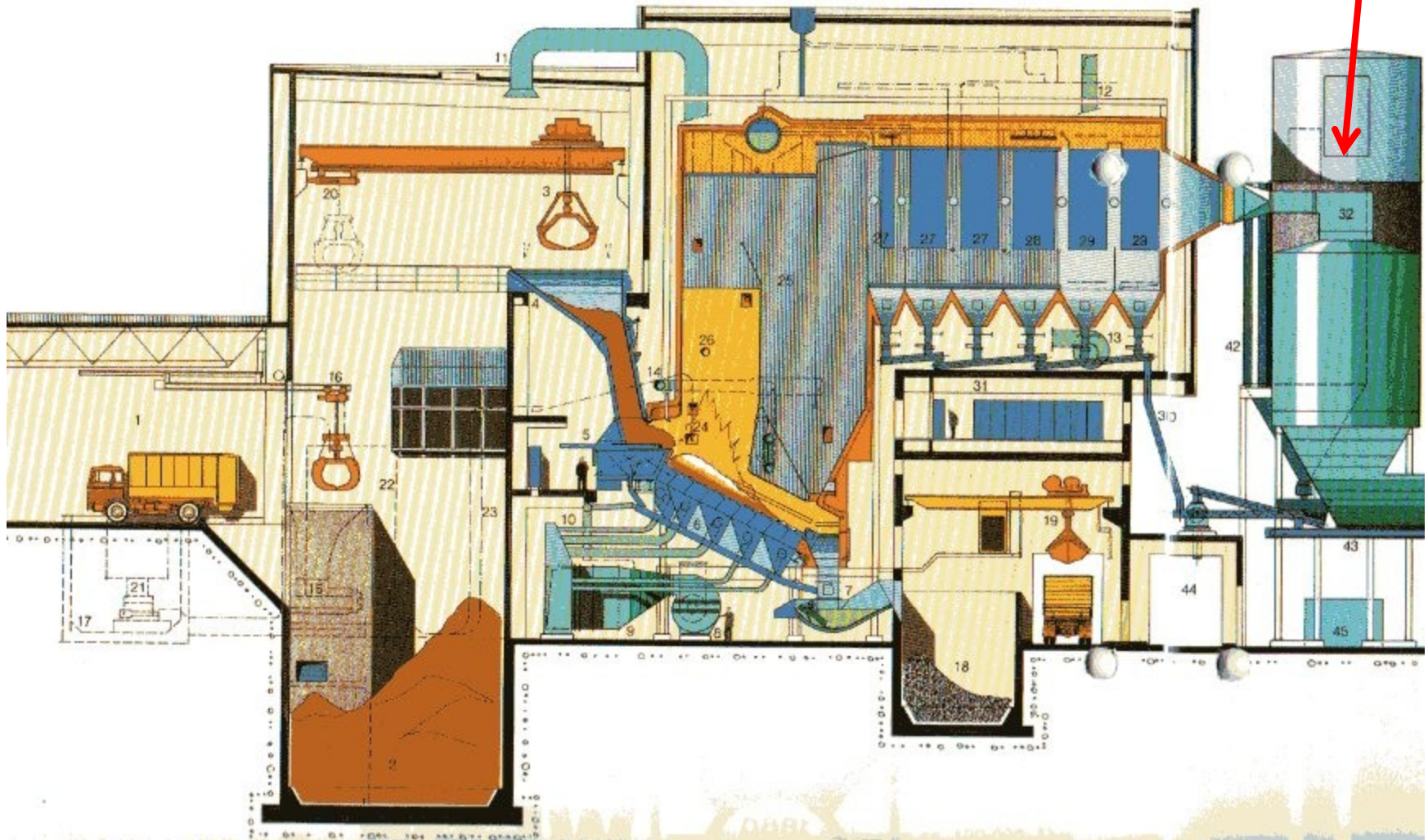
# **Jak JÁ vidím budoucnost surovinové recyklace plastů?**

- **Nedávám těmto postupům v blízké budoucnosti (5 – 10 let) mnoho šancí**

## **DŮVODY**

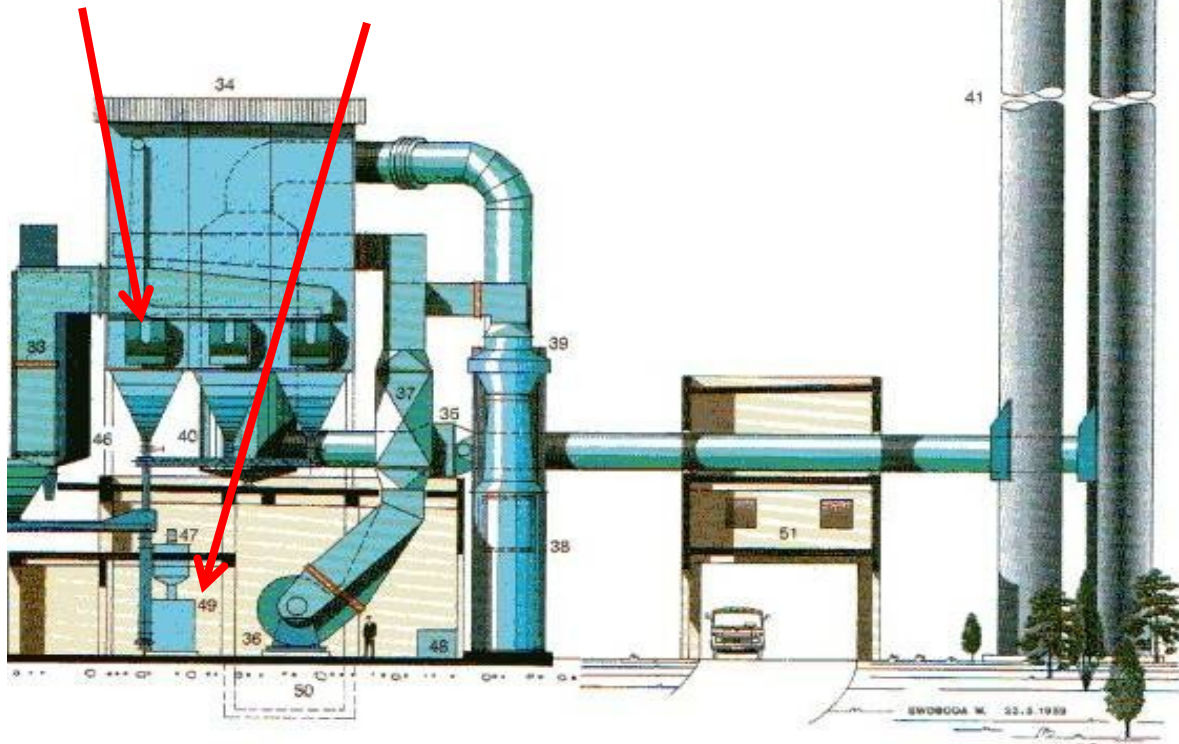
- **Byly vyvíjeny hlavně v USA**
- **Nyní je v USA využívám tzv. břidličný plyn ( $\text{CH}_4$  vázaný v břidlicích) a ceny zemního plynu se tam snížily na cca. 1/3 ceny před zahájením těžby břidličného plynu**

# 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 <sup>2</sup>
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 2013

## Odpadová elektrárna a teplárna ohřála v létě vodu v celém Brně

**Energie z odpadu ušetří více jak 80 tisíc tun černého uhlí ročně.**

Provoz spalovny již několikrát potvrdil svoji nenahraditelnou roli v brněnské energetické soustavě.

„Při letní odstavce teplárenských provozů jsme ohřivali vodu pro všechny odběratele napojené do systému,“ potvrdil ředitel společnosti SAKO Brno, a.s. Ing. Jiří Kratochvíl.

Díky novému zařízení ve spalovně tak může celoročně svítit a topit až 14 tisíc do-

mácností. Spalovna je teplárnou a elektrárnou v jednom a jako palivo jí slouží odpad. Z téměř 240 tisíc tun odpadu, který se ocitne ročně v kotli, vyrobí a dodá až 1 mil. GJ tepla a 50 tisíc MWh elektrické energie. Obsah popelnic tak nahradí přes 80 tisíc tun černého uhlí. Takové množství by bylo možné naložit na 1800 vagónů, což by byl nákladní vlak dlouhý 25 kilometrů.

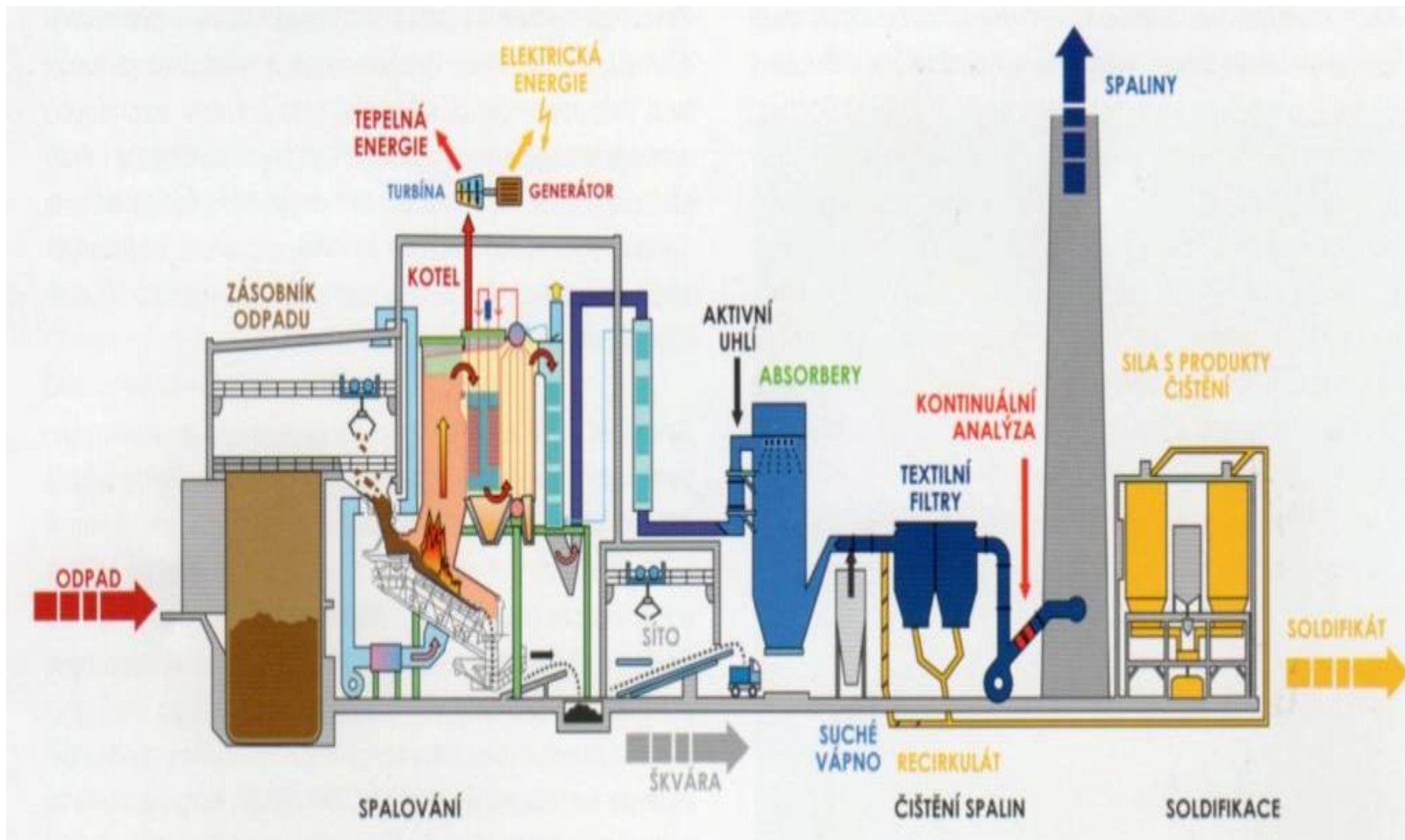


A ze zbytků po spálení dokážou separátory vytáhnout železný šrot i neželezné kovy. Jen minulý rok díky tomu neskončily v zemi téměř 4 000 tun železa a 250 tun neželezných kovů.

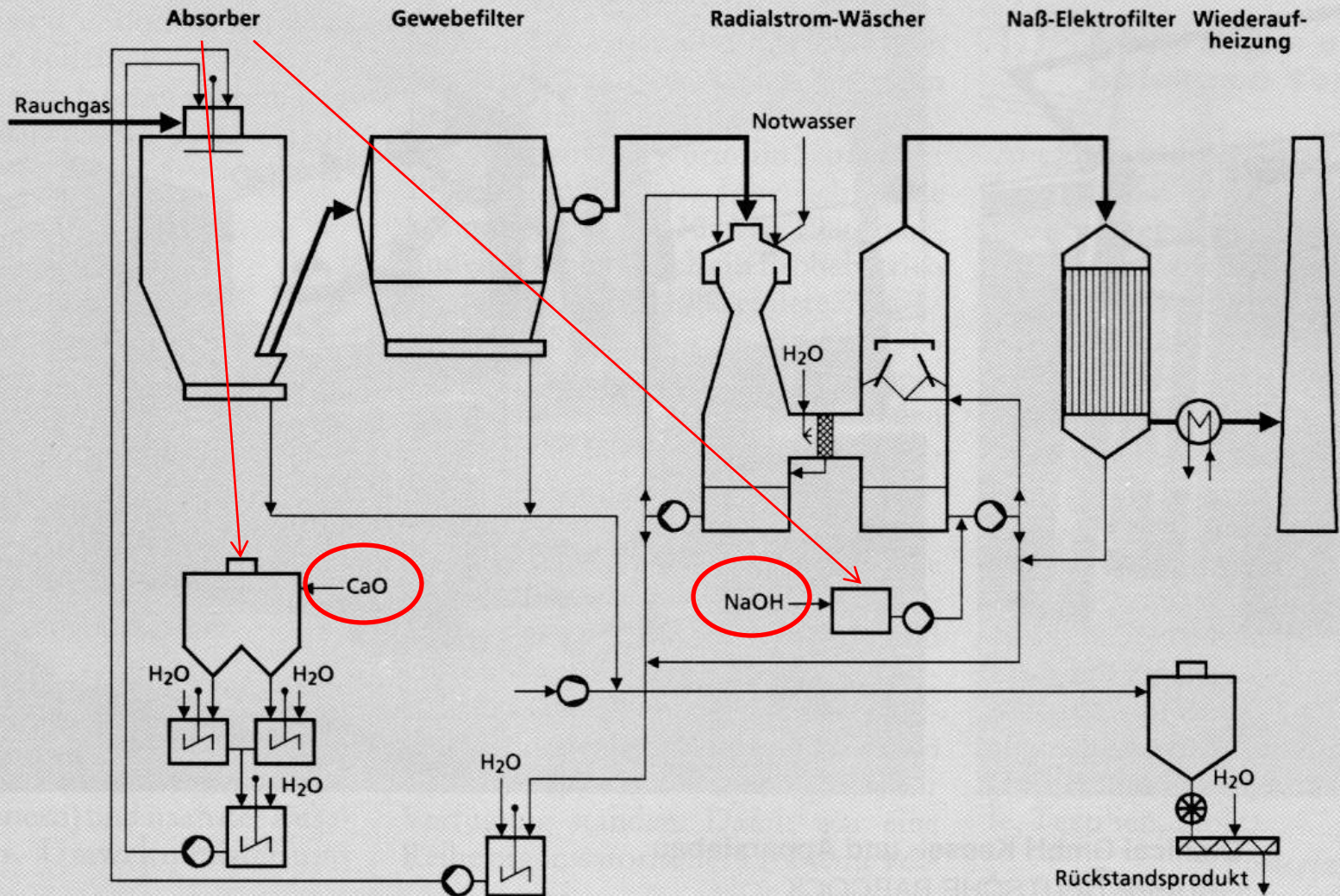
„Brňané nemusí mít obavy z této teplárny a elektrárny. Jsme pod velmi přísnou kontrolou úřadů a státních institucí. Sledované škodliviny účinně odloučíme pětistupňovou technologií čištění spalin. Záleží nám na kvalitě životního prostředí. Vždyť tady také žijeme,“ dodal Ing. Jiří Kratochvíl.



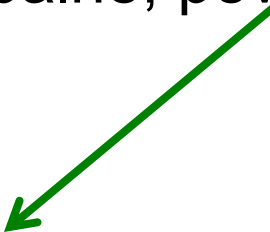
# Spalovna Brno 2011



# 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  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$  .....
- **Mokrý metoda II. odstraňování kyselých zplodin hoření** (roztok  $\text{NaOH}$ )
- **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 m<sup>3</sup> zemního plynu

# Emissionswerte

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

Basis: m<sup>3</sup>, trocken, 11 Vol% O<sub>2</sub>, 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/m<sup>3</sup>**

**Spalovny v České republice mají koncentrace DIOXINU**

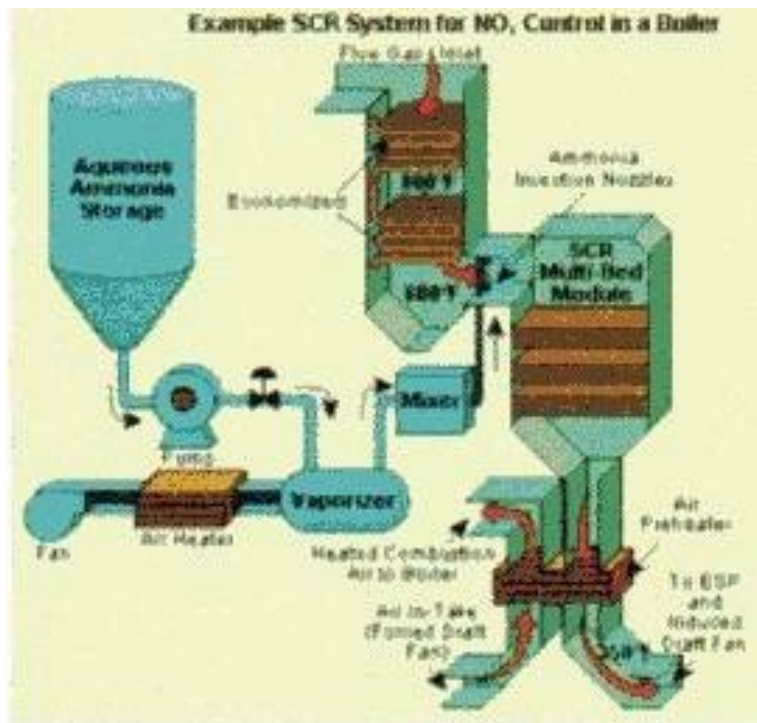
**Pod 1 ng/m<sup>3</sup>, což je limit EU**

**V současnosti se sledují hlavně :**

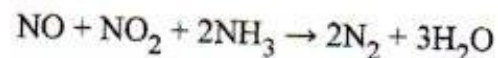
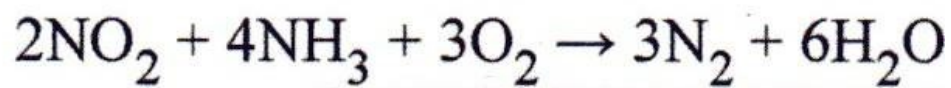
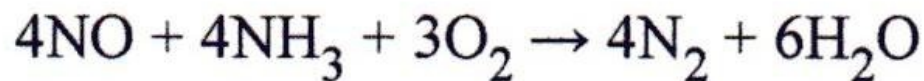
- Polychlorované dibenzo-p-dioxiny (PCDD)**
- Polychlorované dibenzofurany (PCDF)**

# Možnosti redukce NOx ve spalinách I

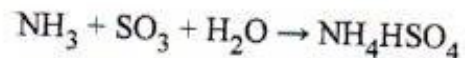
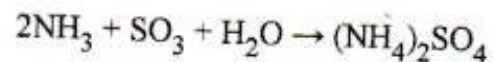
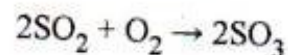
## Katalytická



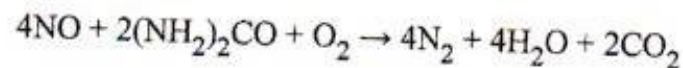
An aqueous ammonia SCR Process Overview; note that a vaporizer would not be necessary when using anhydrous ammonia



With several secondary reactions:

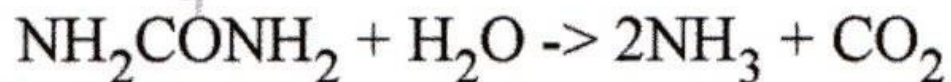


The reaction for urea instead of either anhydrous or aqueous ammonia is:

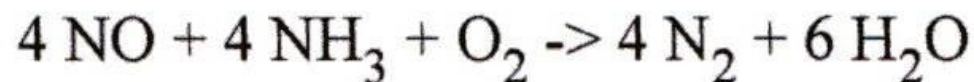


# Možnosti redukce NO<sub>x</sub> ve spalinách II

## Nekatalytická

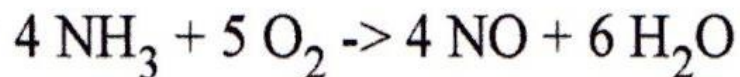


The reduction happens according to (simplified)<sup>[1]</sup>



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 (SO<sub>3</sub>), to form ammonium salts.<sup>[2]</sup>

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<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>

## Molar mass

84.07 g/mol

## Appearance

Colorless liquid

## Boiling point

75 °C, 348 K, 167 °F

## Hazards

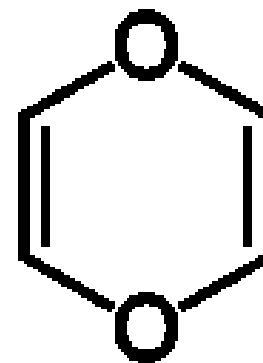
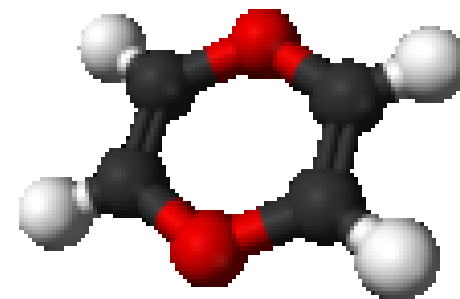
## EU classification

Toxic (T)

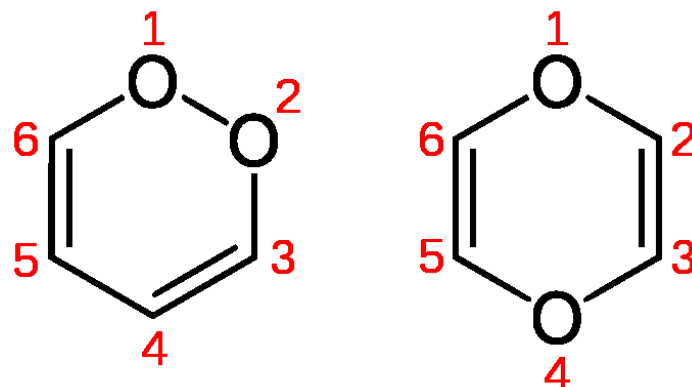
## Related compounds

## 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

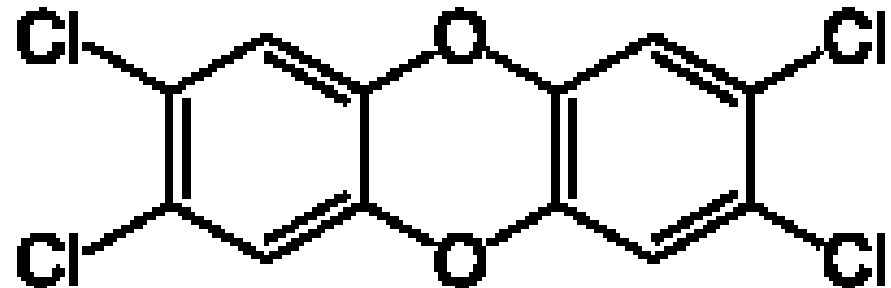
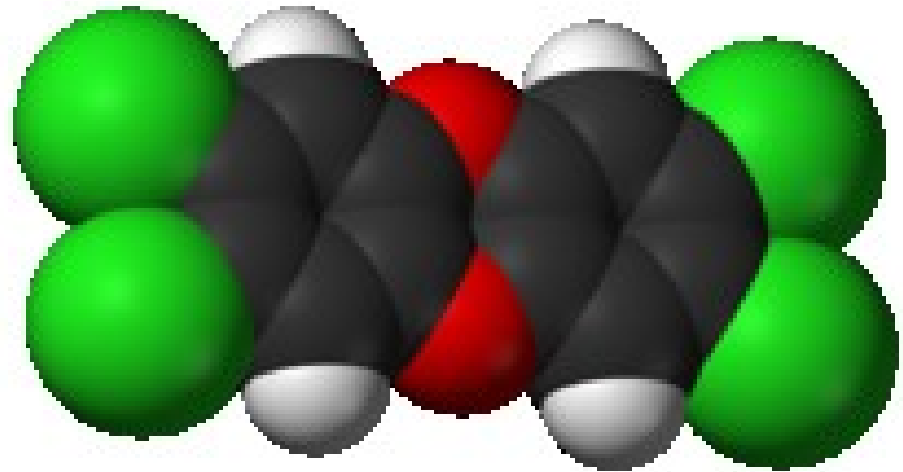
**Molární hmotnost** 321,98 g/mol

**Teplota tání** 305 °C

**Teplota varu** 421 °C

**Hustota** 1,643 g/cm<sup>3</sup>

**Rozpustnost** ve  
**vodě**  $2 \times 10^{-4}$  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](#)<sup>Y</sup>

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

### Properties

[Molecular formula](#) C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O

[Molar mass](#) 168.19 g/mol

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

[Melting point](#) 81 - 85 °C

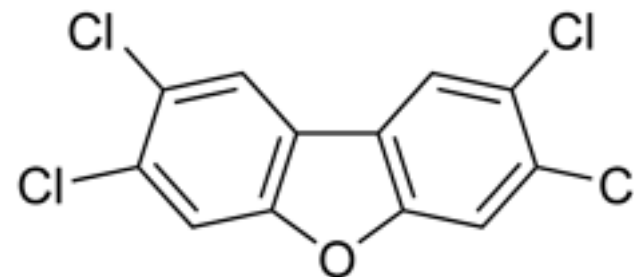
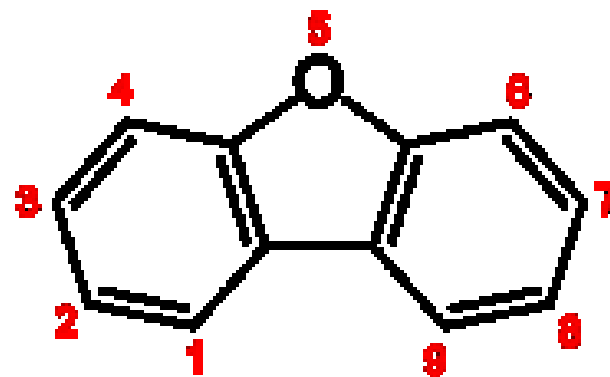
[Boiling point](#) 285 °C

[Solubility in water](#) Insoluble

### Hazards

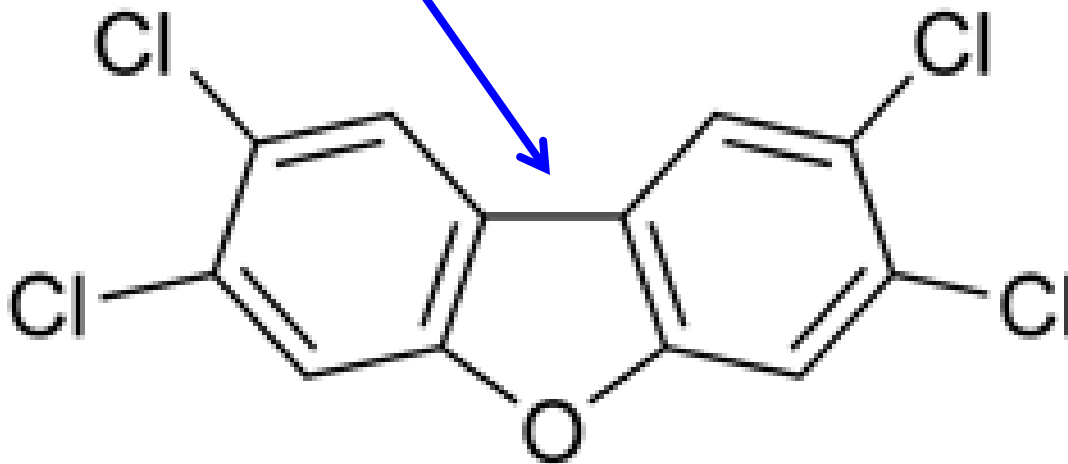
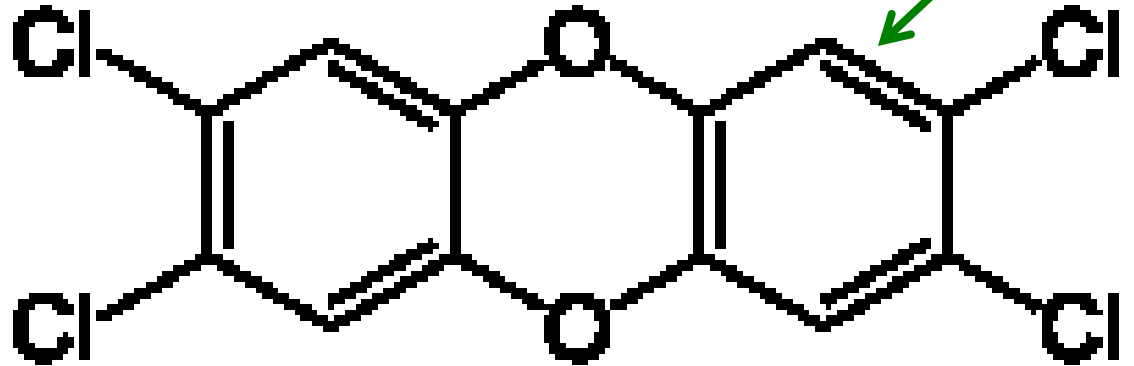
[R-phrases](#) [R51/53](#)

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



# Polychlorované dibenzo-p-dioxiny (PCDD)

## Polychlorované dibenzofurany (PCDF)



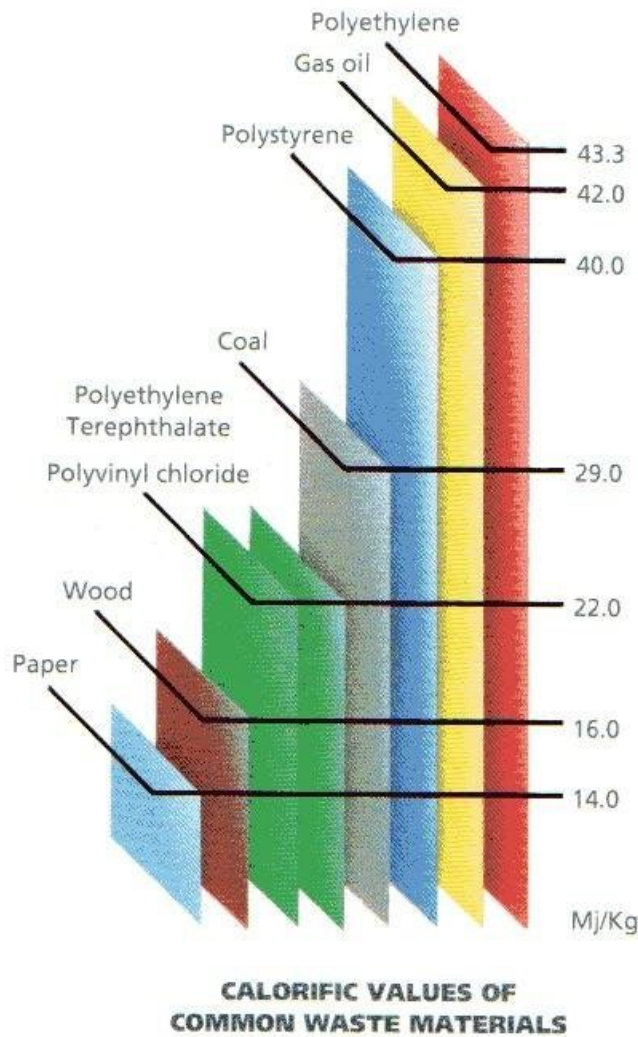
## AMOUNTS AND SOURCES OF ACID GASES

*Emitted to atmosphere, Western Europe*

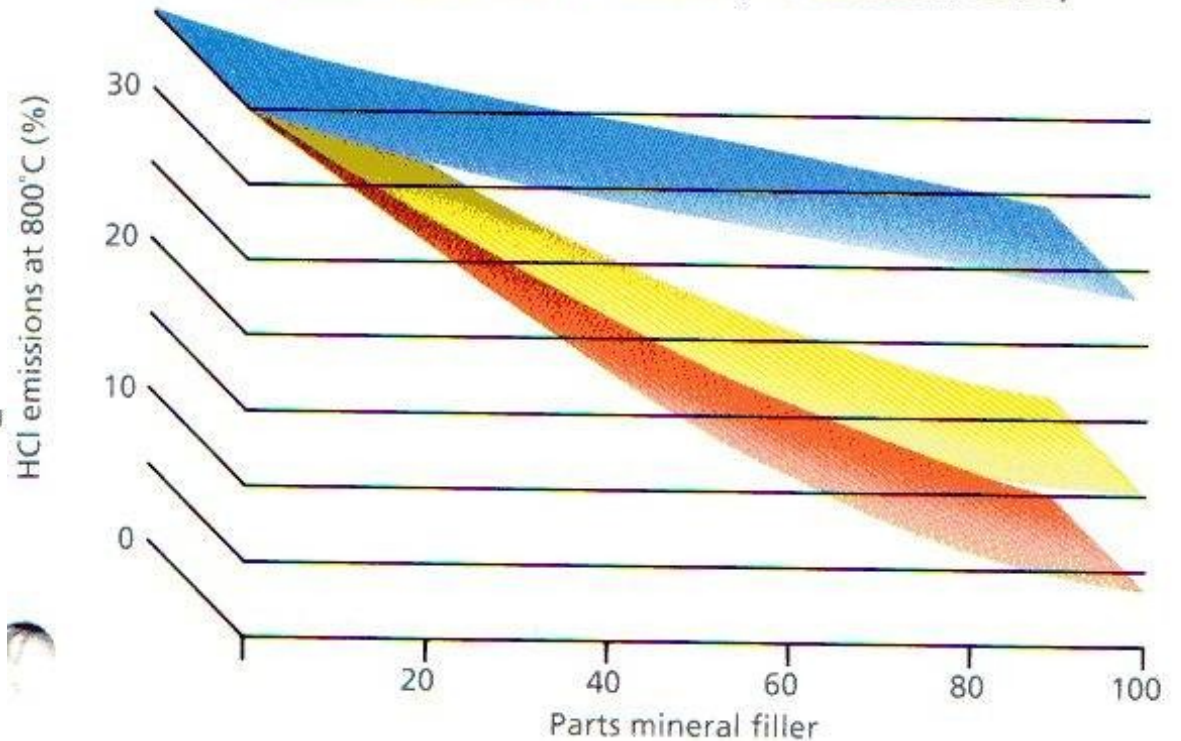
	<b>% of total potential acidity</b>
<i>Sulphur Dioxide (mainly from power stations)</i>	61
<i>Nitrogen Oxides (mainly from power stations)</i>	37
<i>Hydrogen Chloride (of which from MWI)</i>	2 (< 0.5)
<i>(PVC contribution)</i>	(< 0.25)
<b>Total</b>	<b>100</b>

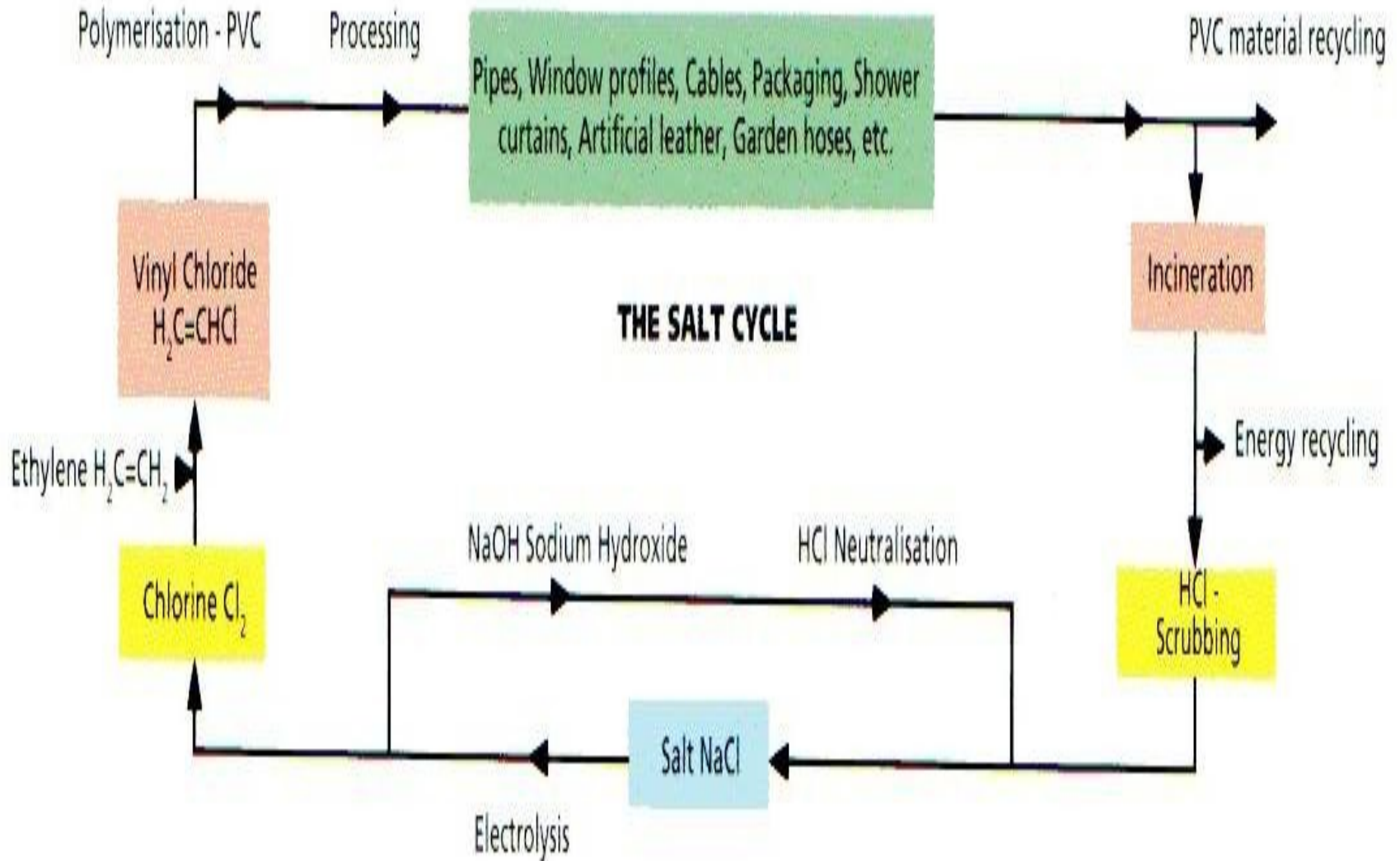
## HEAT CONTENT OF PLASTICS AND OTHER MATERIALS

	<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



11. 11. 2013

Recyklace 8 2013 SUROVINOVÁ RECYKLACE & ENERGETICKÉ VYUŽITÍ  
PLASTOVÉHO ODPADU

53

**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**