

Environmentální aspekty průmyslových činností

(03)

Výroba silikátů * Metalurgie * Výroba buničiny a papíru * Potravinářský průmysl

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

Výroba silikátů

VÝROBA MALTOVIN

CEMENT:

- ↪ hydraulická maltovina – jemné mletí slinku a speciálních přísad
portlandský - vápenec, hlinité zeminy
- ↪ mokrý, polosuchý, suchý způsob výroby – dle surovin a způsobu pálení
v šachtové nebo rotační peci
- ↪ Rotační pec - 30 – 150 m, \varnothing - 2 - 5 m
- ↪ 4 pásma:
 - horní – sušící, předeřívací – 400 °C
 - kalcinační – rozklad CaCO_3 , únik CO_2 – 400 – 950 °C
 - slinkovací pásmo – 1 450 °C - částečné tavení, vznik slinku
 - chladicí – 600 °C - chladič slinku

Schéma výroby cementu

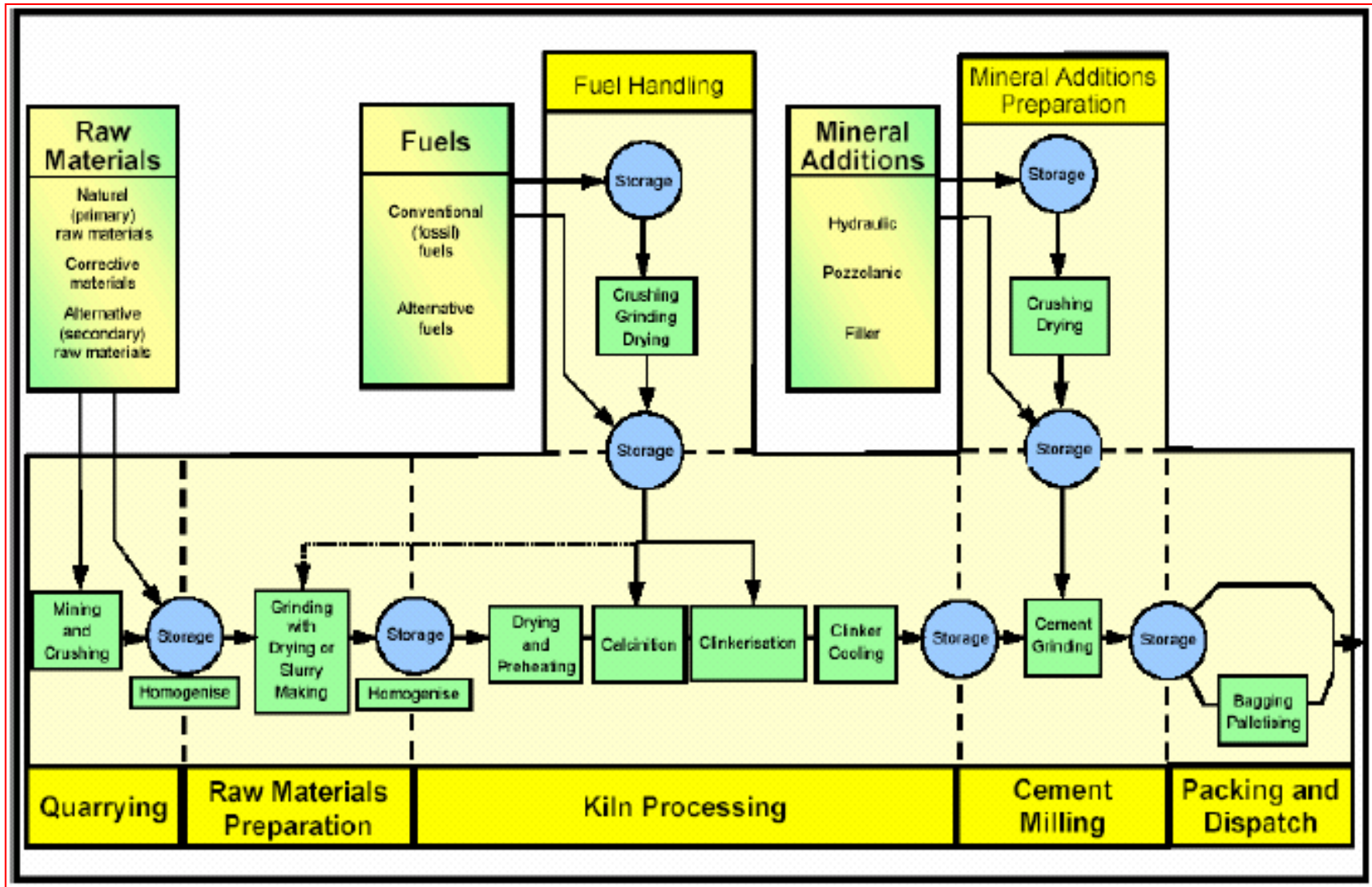


Schéma výroby cementu

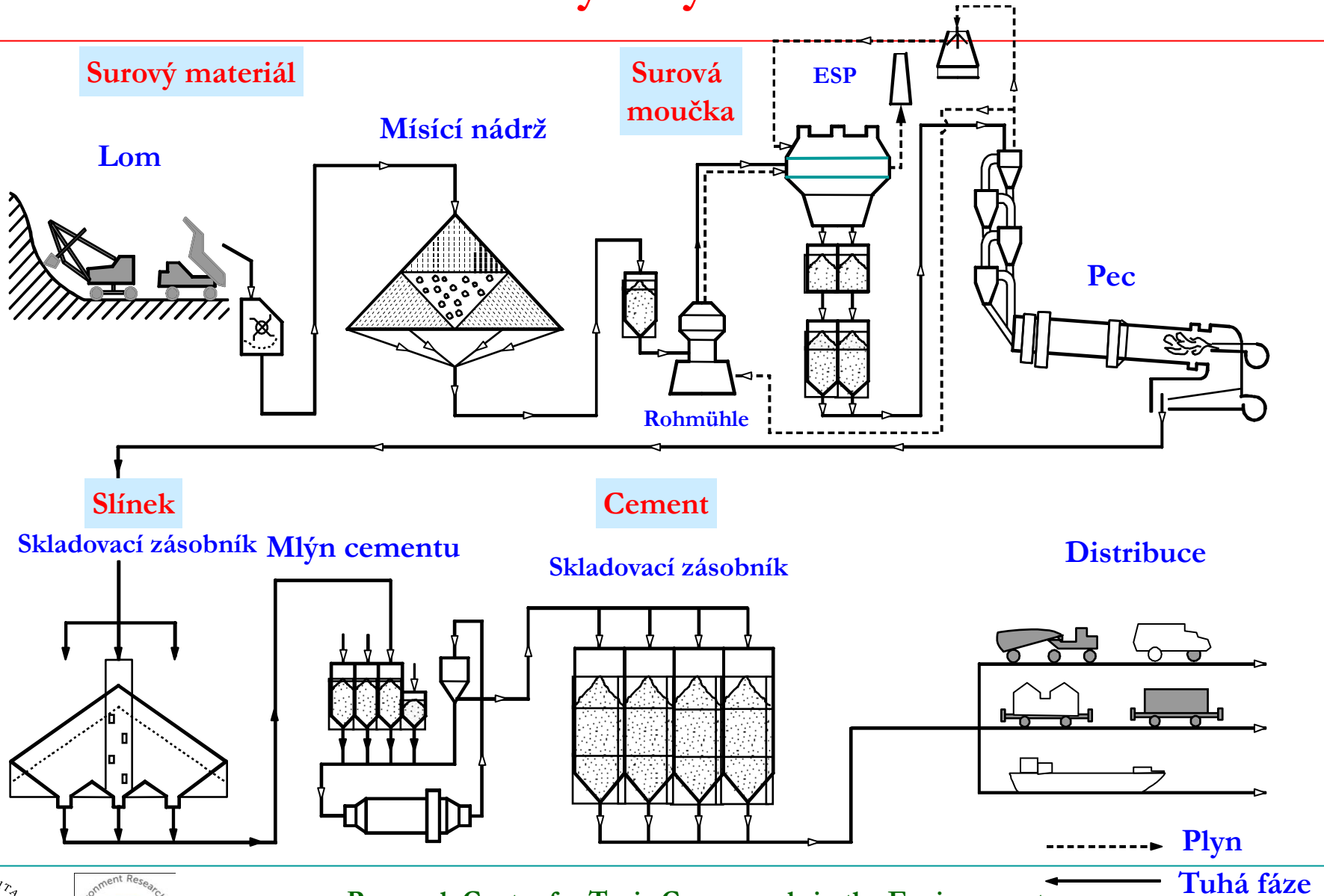


Schéma výroby cementu

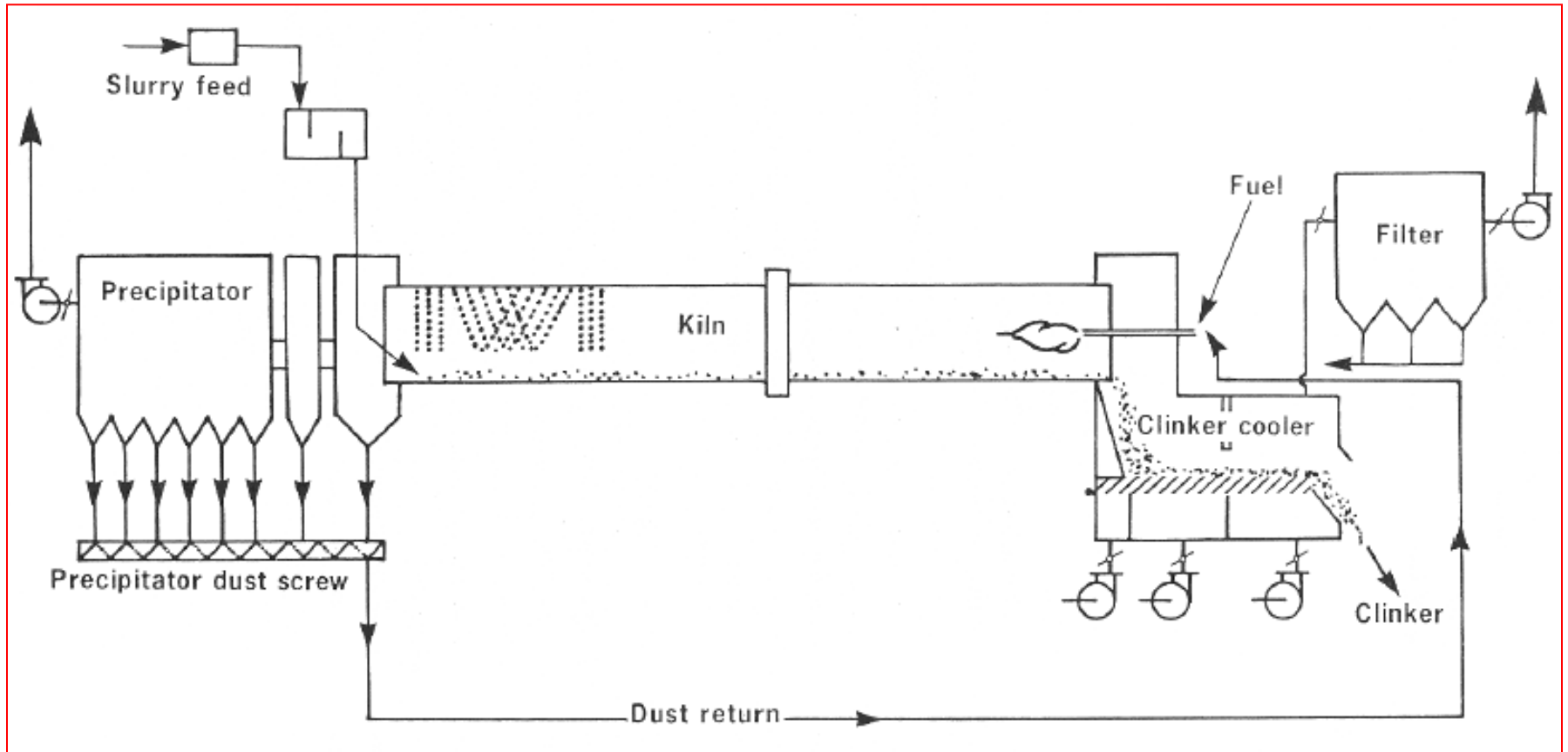


Schéma výroby cementu

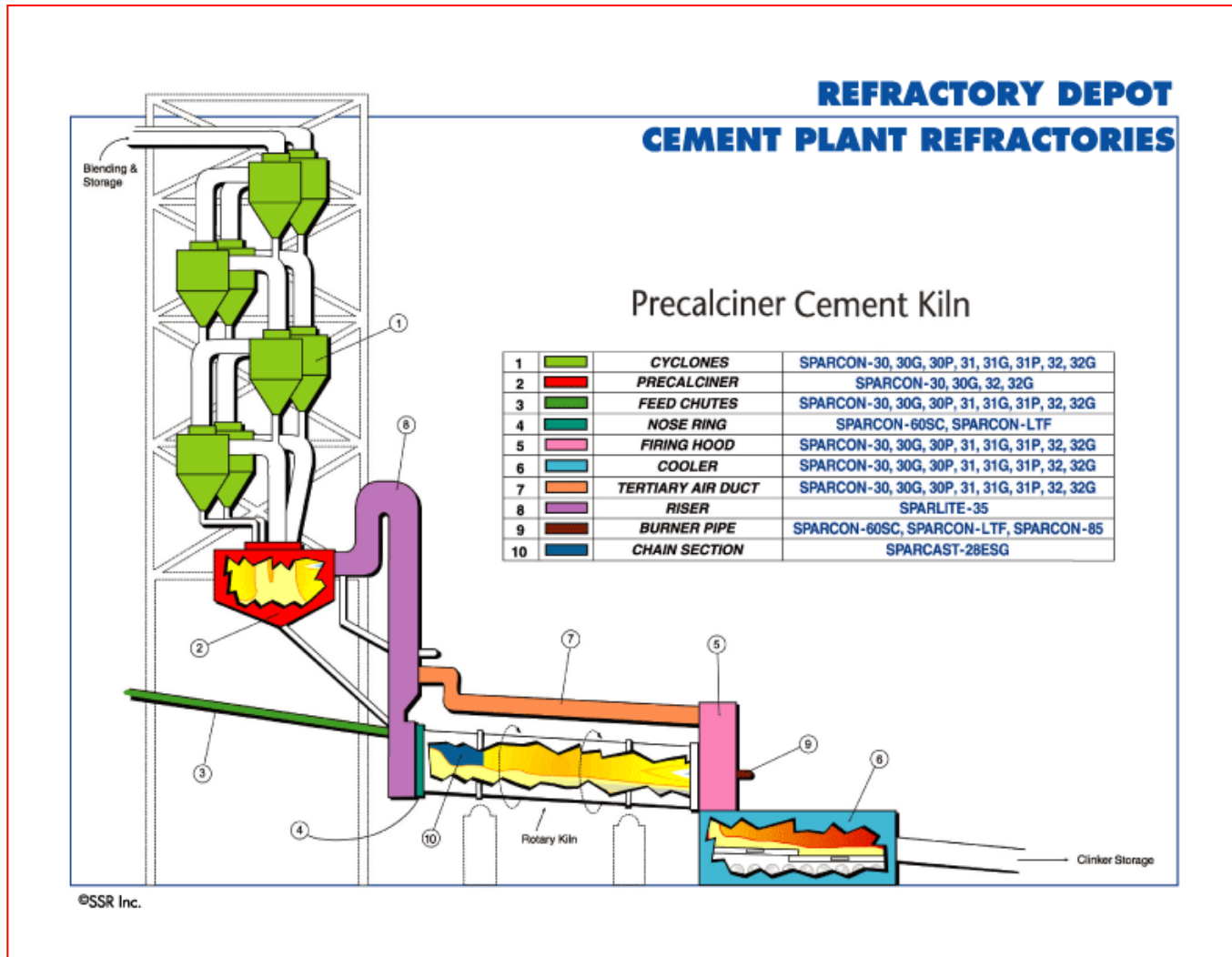
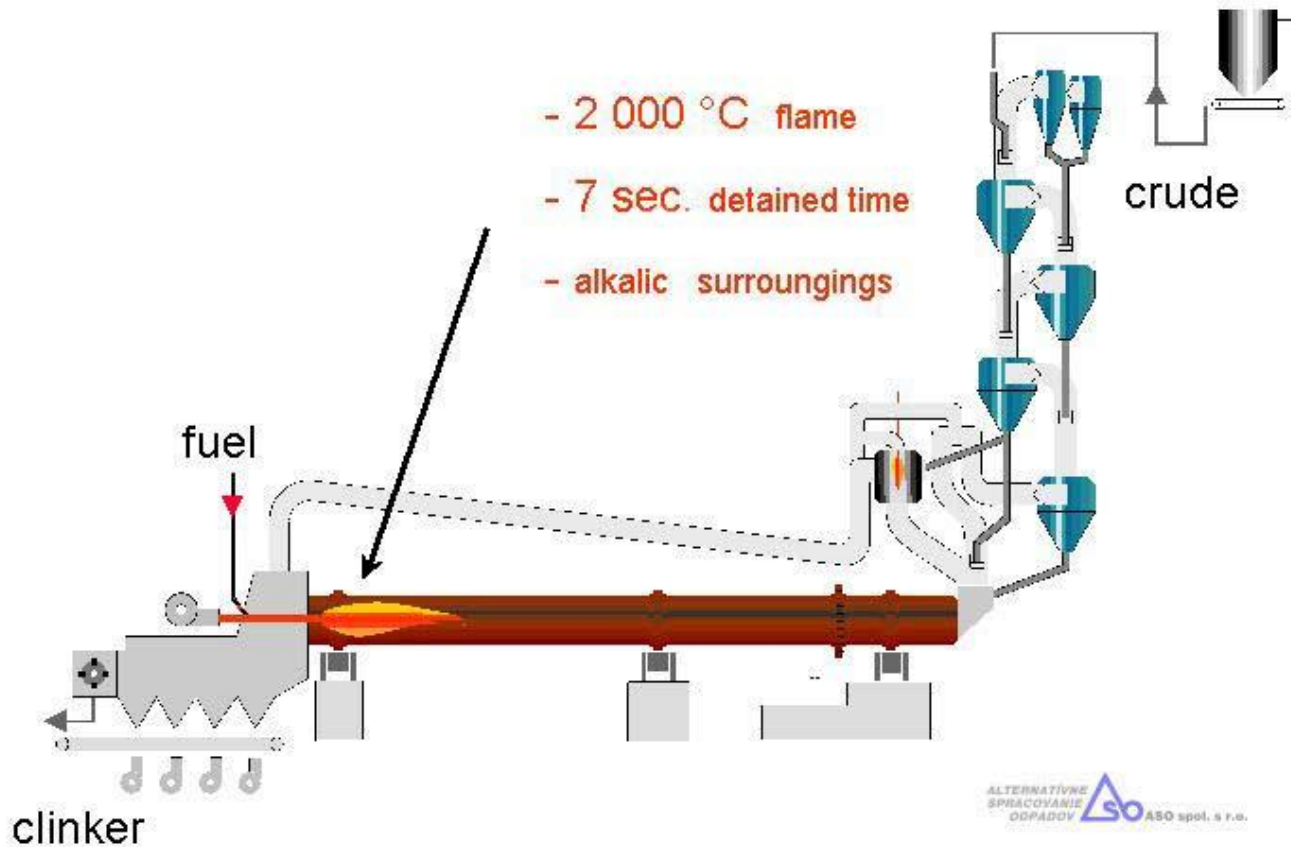
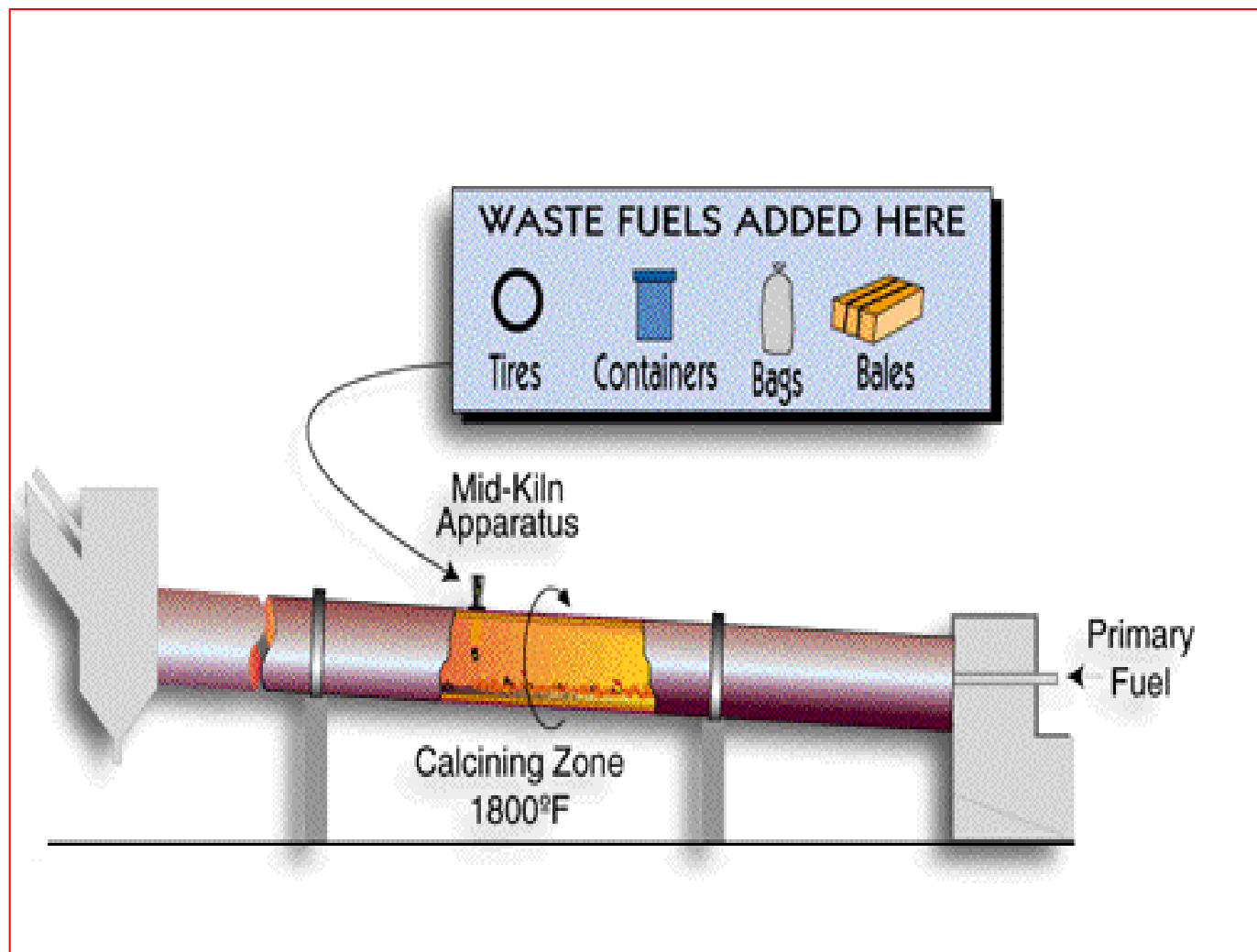


Schéma výroby cementu

Cement rotary kiln



Dlouhá mokrá pec



Dlouhá mokrá pec



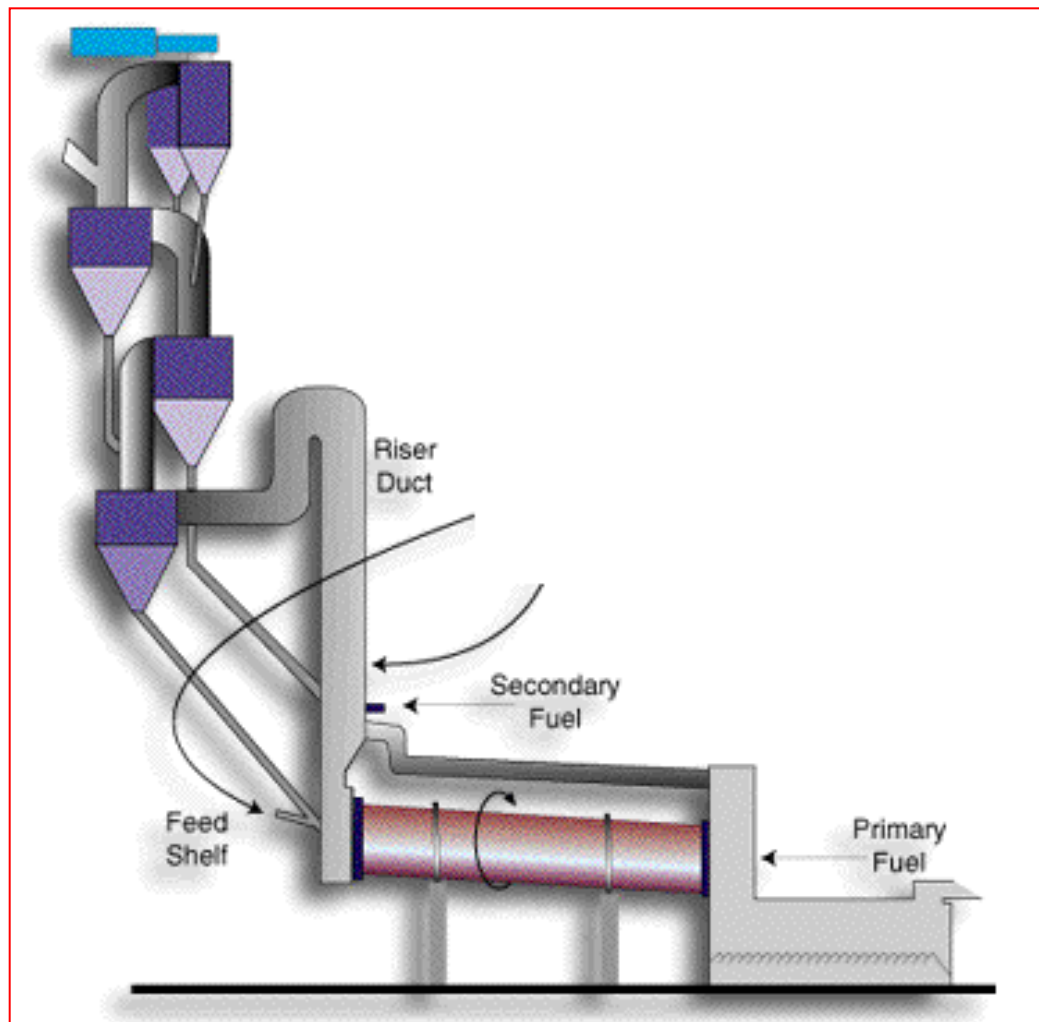
Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

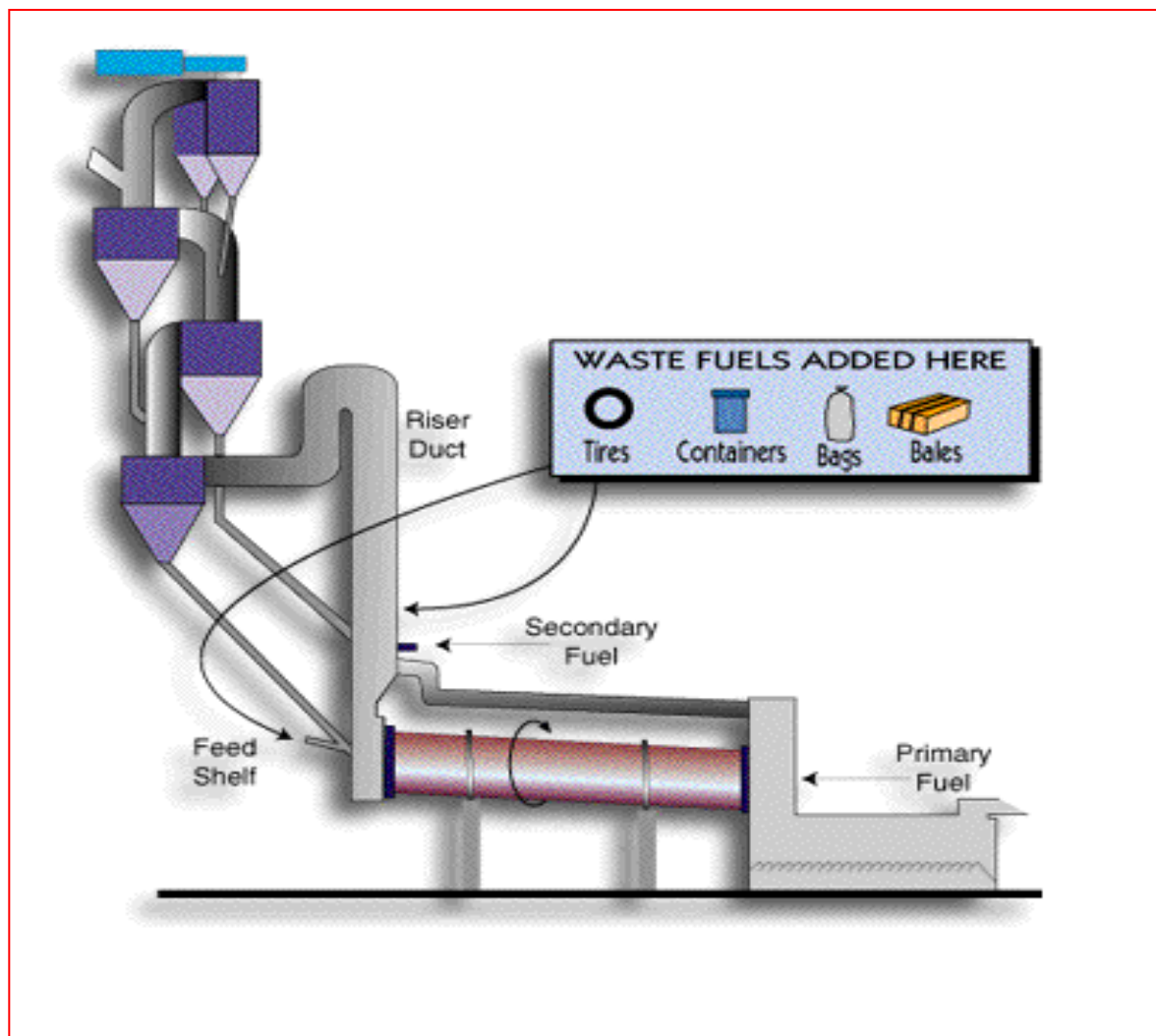
Cementárenská pec – hlavní hořák



Suchý předeřřivač a předkalcinační pec



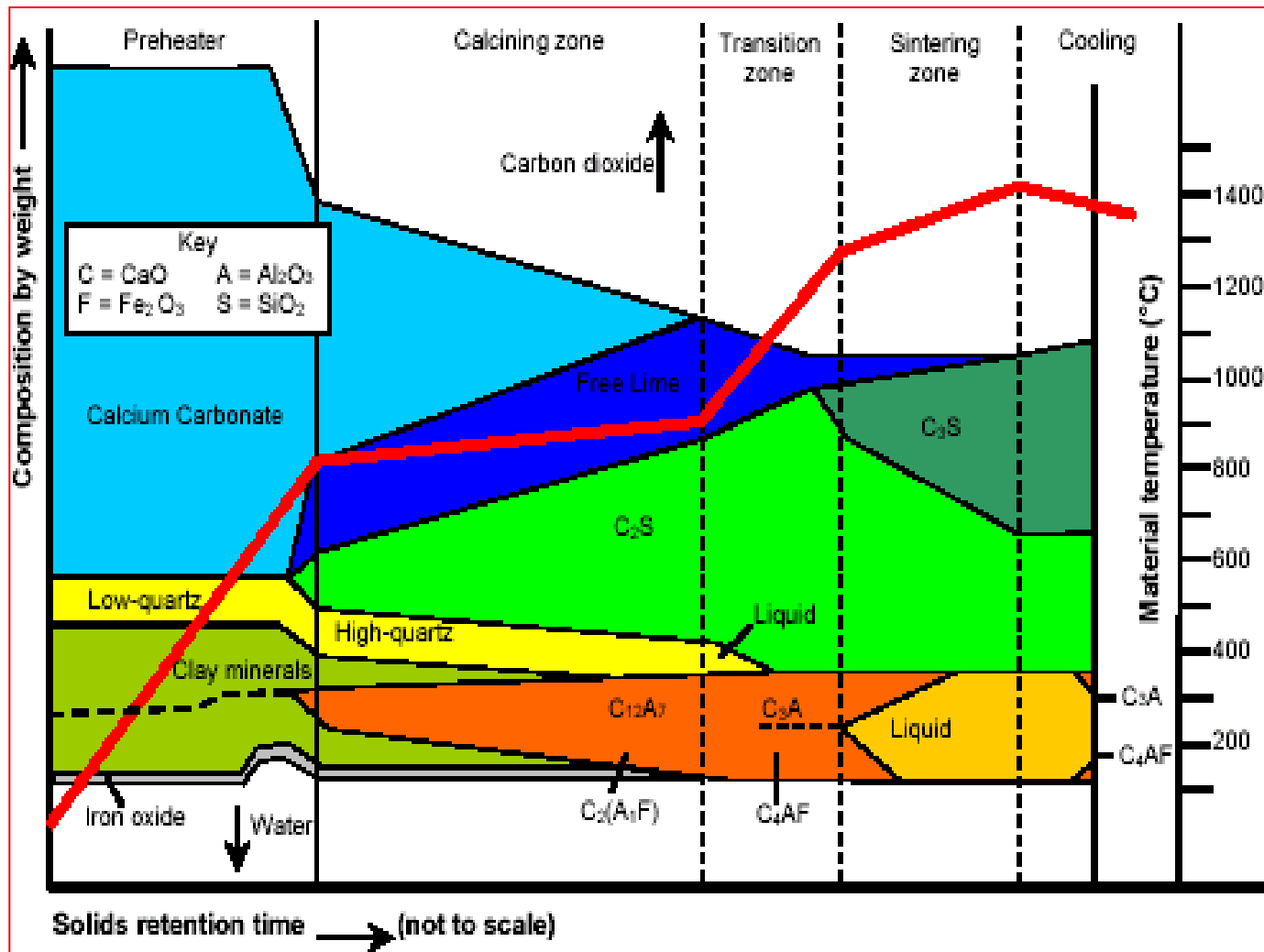
Suchý předeřřivač a předkalcinační pec



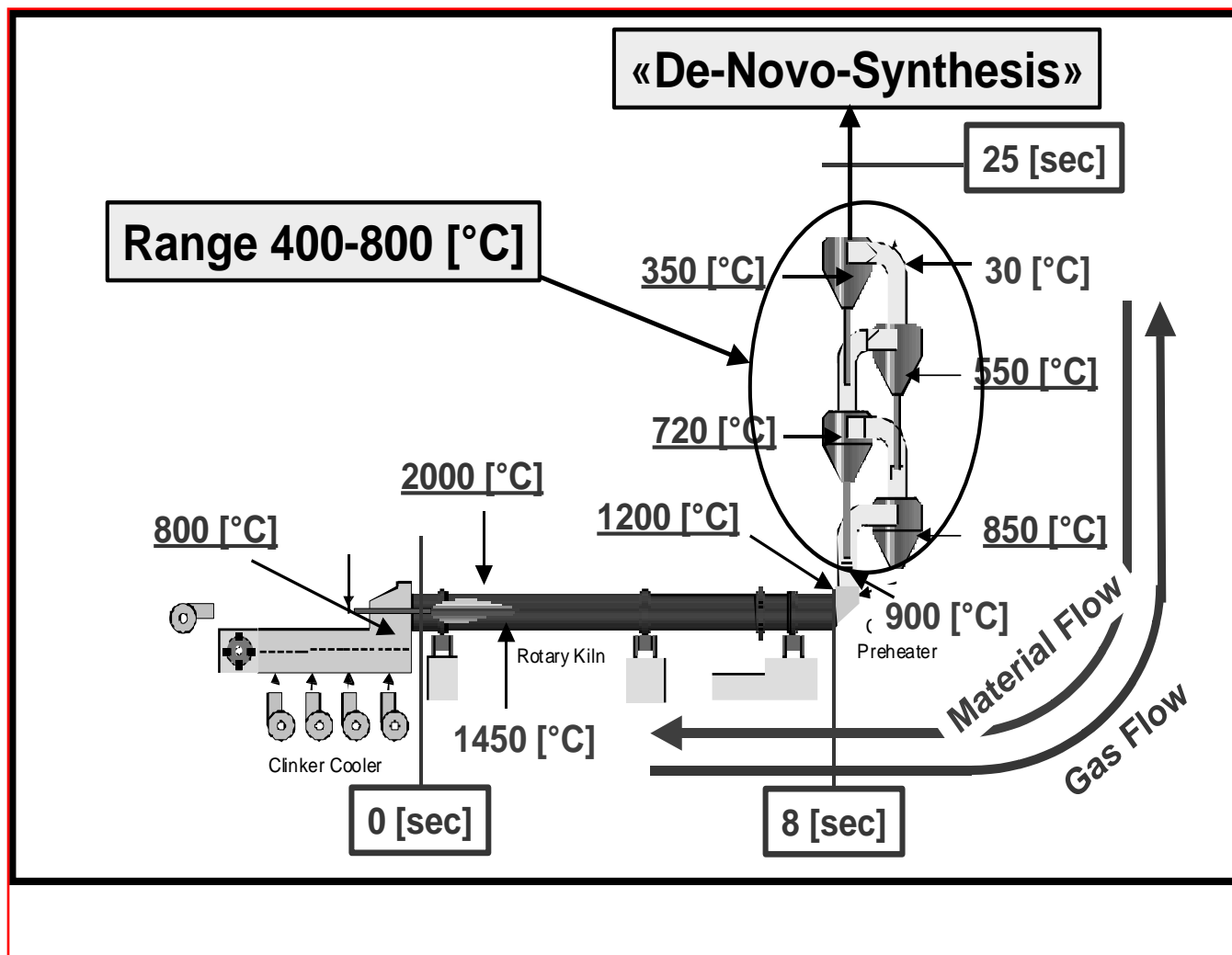
Suchý předeřřivač a předkalcinační pec



Provozní podmínky cementárenské pece



Teploty doby zdržení v cementárenské peci a předehřívacím systému



Výroba cementu – vlivy na ŽP

Prašnost

- ↪ primární
- ↪ sekundární

Sekundární - technologické zařízení (pece, mlýny, chladiče slinku, mlýny cementu) - blízké okolí

+ skládky suchých materiálů, manipulace, doprava, zásobníky materiálů

NO_x , SO_2 – málo

Výroba vápna a magnezitu

VÁPNO:

- ↪ tepelný rozklad CaCO_3 (900 – 1 300 °C) \Rightarrow CaO
- ↪ automatické šachtové pece - svrchu CaCO_3 + koks
- ↪ ostatní podobné cementárnám

MAGNEZIT:

- ↪ surový magnezit (MgCO_3) - 700 – 1 000 °C kaustický magnezit (3-8 % CO_2) \Rightarrow xylolit, heraklit, sorelový cement
- ↪ > 1 700 °C - mrtvě vypálený magnezit (bez CO_2) \Rightarrow výroba žáruvzdorných cihel

Šachtové a rotační pece

Závažnější exhalace – MgO

Výroba skla

SKLO:

Homogenní, isotropní, většinou průhledná hmota vznikající tavením sklářského písku (hlavně SiO_2), vápence a sody a ochlazením taveniny tak, aby při chlazení nekrytalizovala

Sklo – různé oxidy

Řada přísad - kovy

Suroviny – sklářský kmen – tavení – $1\ 450\ ^\circ\text{C}$ – pánvové pece (diskont.) nebo vanové (kont.)

Vyčeření – ochlazení ($1\ 150\ ^\circ\text{C}$) – zpracování – foukání, lisování, tažení, lití, válcování

Homogenizace surovin – emise SiO_2

Fluorové přísady – HF - tavení, zpracování, leštění, leptání

NO_x

Metalurgické výroby – výroba koksu

- ↪ Součást metalurgického komplexu
- ↪ Karbonizace černého uhlí v koksárenských pecích
- ↪ Nízko (500 – 600 °C) - vysokoteplotní (900 – 1 400 °C) karbonizace
- ↪ Podle T , doby karbonizace a kvality uhlí lze získat 3 základní produkty :
 - koks
 - koksárenský plyn
 - chemické produkty

Metalurgické výroby – výroba koksu

Podle typu pece, druhu vsázky, způsobu provozu se vyrábějí **4 druhy koksu**:

- ↪ **vysokopecní koks**: hlavní produkt (65 – 75 %). Z uhelných směsí při 1 300 – 1 350 °C, zrnitost 40 – 80 mm.
- ↪ **slévárenský koks**: ve slévárnách při tavení litiny, vyrábí se při 1 200 – 1 250 °C
 - slévárenský koks I > 90 mm
 - slévárenský koks II - 60 – 90 mm
- ↪ **kusový koks**: kvalita jako slévárenský , > 80 mm
- ↪ **drobný koks**: používá se pro výrobu plynu v generátorech, v chemickém průmyslu na výrobu CaC_2 , topení v domácnostech, palivo ve spékárnách rud

Koksárenský plyn (svítiplyn): topení, palivo v hutnictví, výroba H_2

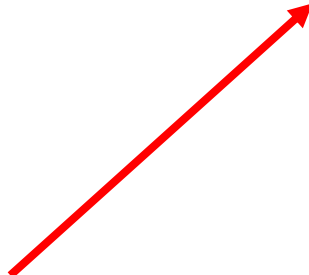
Vedlejší produkt výroby koksu – objem. %: CO_2 - 2-4; C_xH_y - 2-3;

O_2 - 0,4-0,8; CO - 6-8; H_2 - 53-58; CH_4 - 23-28; N_2 - 3-8

Metalurgické výroby – výroba koksu

CHEMICKÉ PRODUKTY:

Produkty karbonizace uhlí:

- ↪ 500 – 600 °C – nízkoteplotní dehet (parafiny, alkeny, fenoly)
 - ↪ vyšší T – rozklad a přeměna na benzen, naftalen, antracen, nižší obsah dehtu, vyšší H₂
 - ↪ 400 – 800 °C – NH₃
 - ↪ > 850 °C - rozklad dehtu a vznik
 - ↪ < 700 °C – nenasycené uhlovodíky, fenoly
- 

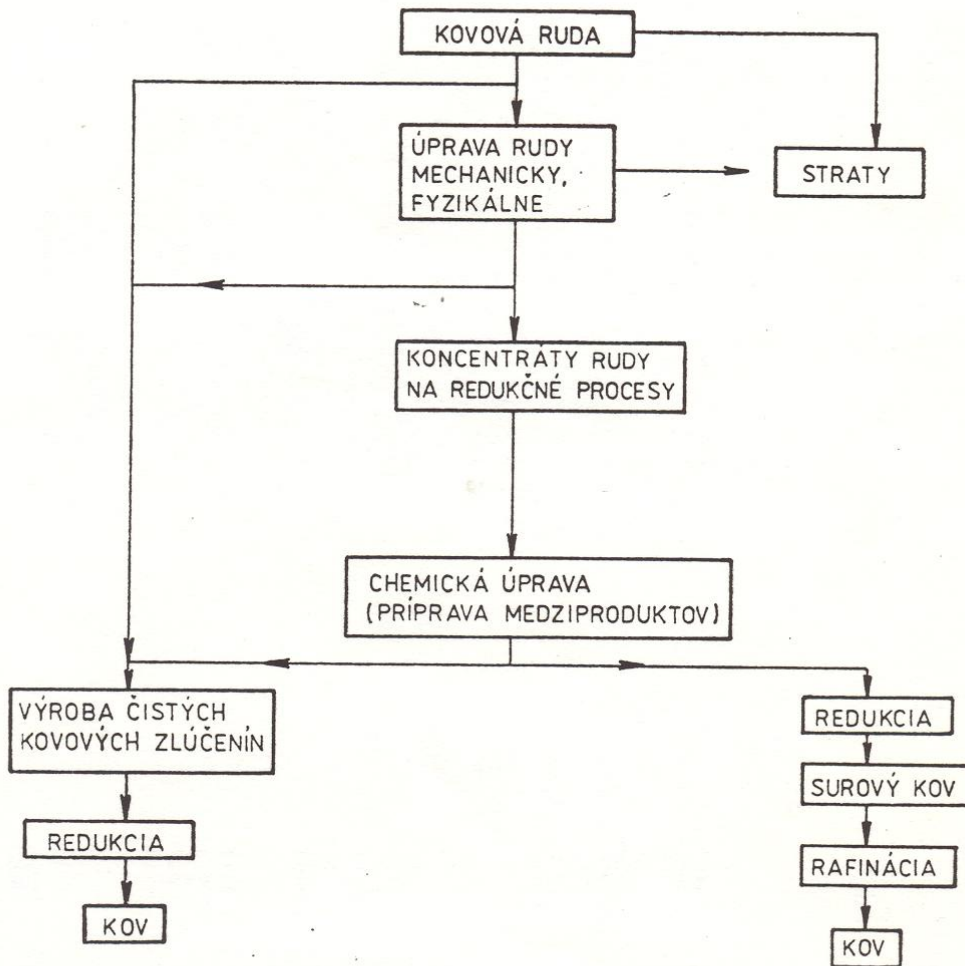
Průměrná výtěžnost karbonizace černého uhlí

| | [%] |
|--------------------|-----------|
| suchý koks | 74-78 |
| koks.plyn | 15-17 |
| surový dehet | 3,2-3,8 |
| pyrogenetická voda | 2-5 |
| surový benzen | 0,9-1,2 |
| NH ₃ | 0,2-0,32 |
| naftalen | 0,03-0,06 |
| sirovodík | 0,2-0,3 |
| fenoly | 0,11-0,18 |
| pyridin | 0,04-0,08 |

(g): H₂S, HCN, SO₂, CO,
AR, PAHs, K-PAHs
hluk, vysoké T,
vibrace, plyny, prach

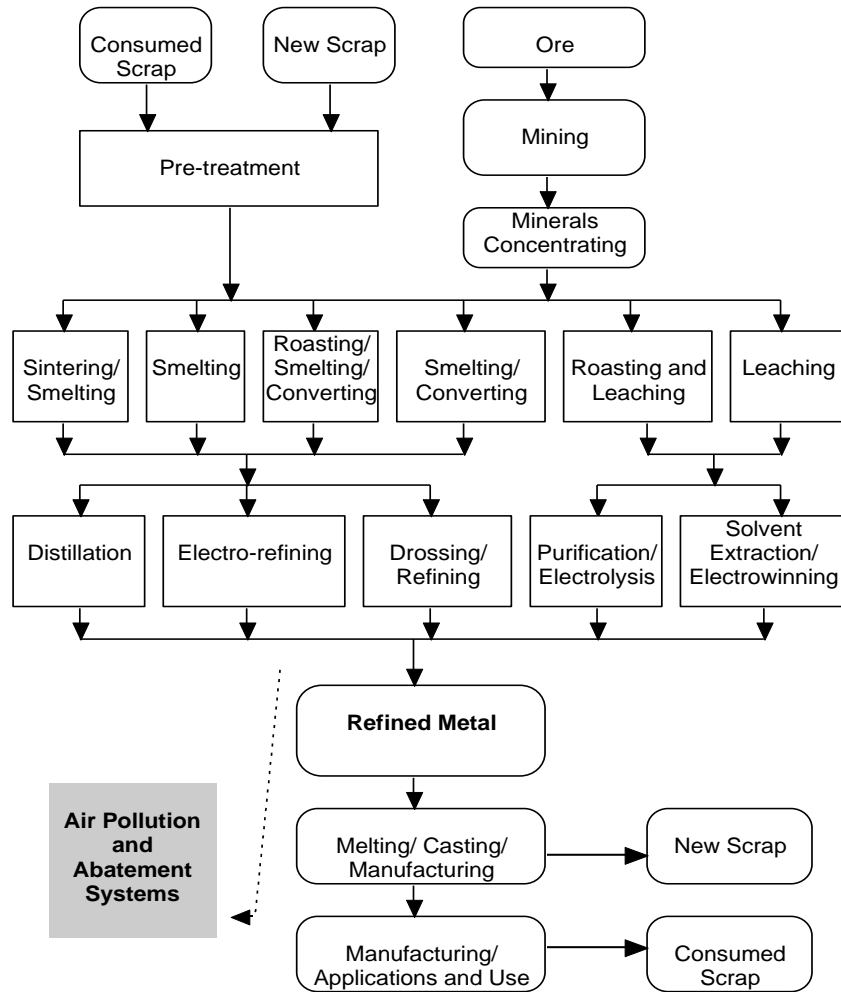
Problémy:

- ↙ OV z praní uhlí (oddělení hlušiny)
- ↙ prachové úlety
- ↙ OV: fenoly, aromáty, oleje, NH₃, H₂SO₄
- ↙ prach: vykládání, mletí, plnění komor, karbonizace, hašení, třídění, drcení



Obr. 5–17. Výroba kovov [29] ·
Čisté kovy Al, Mg, Ti, Cu, U, W, Mo, Zn, Ni
Surové kovy Fe, Cu, Pb, Ni, Sn, Zn

Obecné schéma primární výroby a rafinace kovů



Výroba železa a oceli

Železo - redukce Fe rudy koksem ve vysoké peci

Fe rudy:

- ↪ Fe_2O_3 - Hematit
- ↪ Fe_3O_4 - Magnetit
- ↪ $\text{FeO}(\text{OH})$ - Limonit
- ↪ FeCO_3 - Siderit
- ↪ FeS_2 - Pyrit - S - negativní ovlivnění kvality železa

Výroba železa

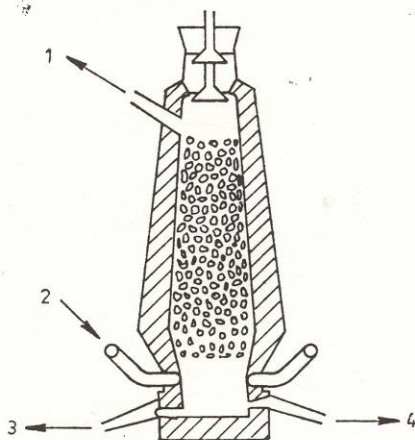
2 až 3 t železnej rudy (podľa obsahu Fe),
1 t koksu,
0,4 t vápenca,
3 až 6 t vzduchu,
60 až 70 m³ vody.

Vysoká pec pracuje nepretržite.

Podľa teploty prebieha v peci niekoľko chemických reakcií:

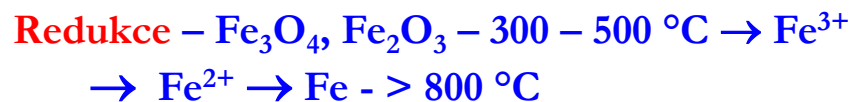


Redukcia železa prebieha účinkom C a CO



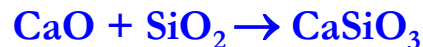
Obr. 5-18. Schéma vysokej pece

1 - kychtové plyny, 2 - vzduch, 3 - surové železo, 4 - troska



CaO:

- tavidlo - snižuje BT $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ (nečistoty)
snižuje spotrebu koksu
- neutralizace – neutralizace kyselé strusky $\text{SiO}_2,$
 Al_2O_3 (koroze vyzdívky)



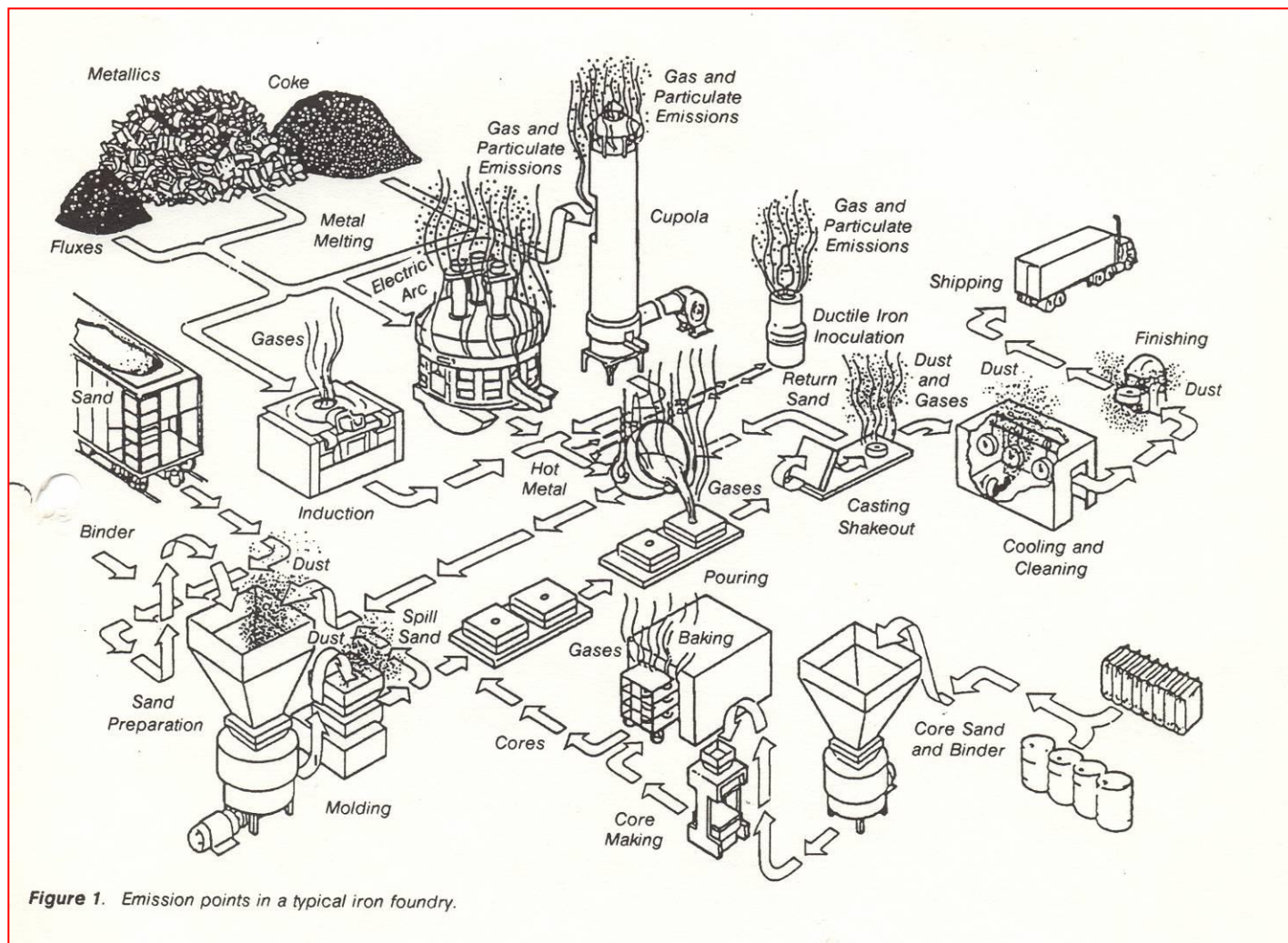
- odstraňuje S z Fe:



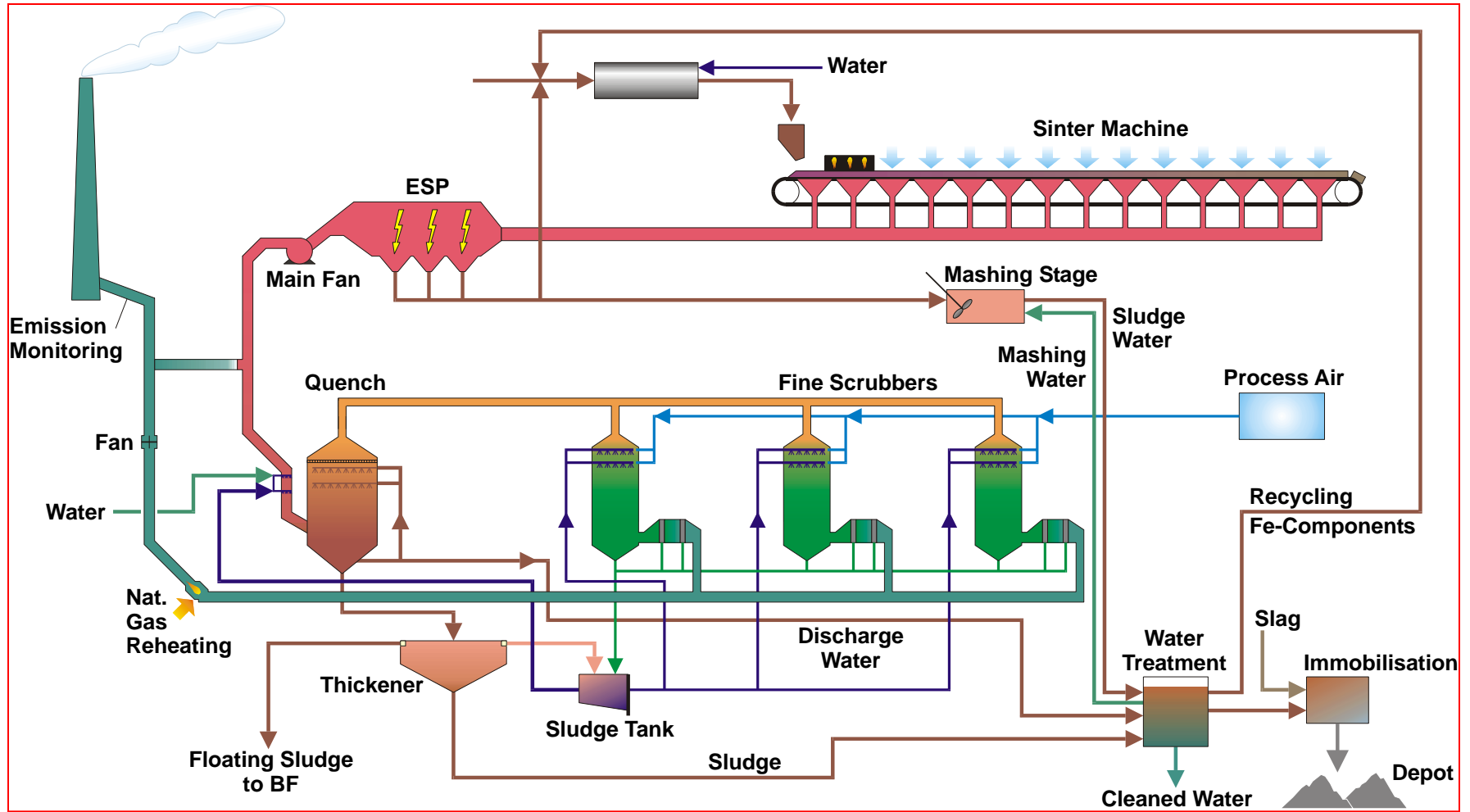
Surové Fe - 3 -10% nečistot - 2- 5% C, ďalej Si,
Mn, P, S

není kujné, křehké - ďalší zpracování – odlévání
 \rightarrow ďalší zpracování (oxidace vzduchem
nebo O_2) \rightarrow ocel, slitiny

Emise z výroby surového železa



Výroba surového železe s využitím systému mokrého praní spalin



Source: Hofstadler et al. 2003.

Výroba oceli

Rafinace – snižování obsahu C < 20% a odstranění nečistot

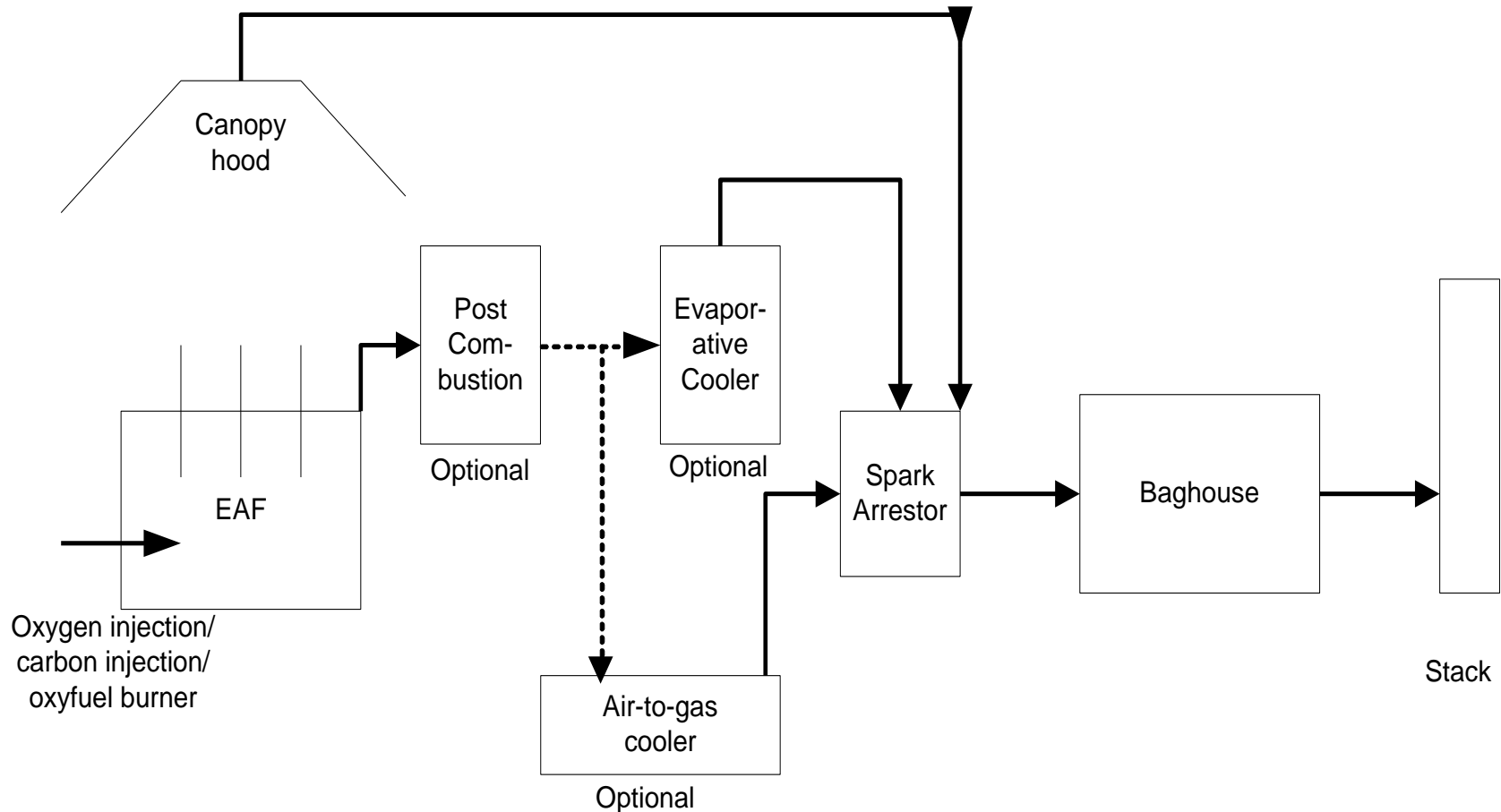
2 způsoby:

- ↪ smísení surového Fe se železným šrotem, roztavení, selektivní oxidace nečistot (Si, Mn, P, C); $T = 1\ 600\ ^\circ\text{C}$
nečistoty: plynné úniky, struska
Siemens – Martinovy pece, elektropece
- ↪ rafinace v kyslíkových konvertorech přidáním vápna

Ferroslitiny:

- ↪ Speciální oceli – slitiny Fe a kovu (Mn nebo Cr) nebo Fe a Si
Ferro – mangan, - chrom, - silicium
- ↪ Redukce Fe rudy s Mn, Cr rudou koksem v elektrických pecích
- ↪ Fe, ocel – další zpracování – kování, lisování, odlévání

System kontroly emisí u elektrické pece



Hutnické odpady

↪ Vysokopecní a ocelářská struska

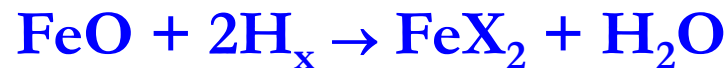
Struska s výroby slitin

Surové Fe : 450 kg strusky / t surového Fe → druhotná surovina

Struska: SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , MgO , MnO , FeO , S , CaF_2 , P_2O_5

↪ Vysokopecní plyn – CO , CO_2 , H_2S , SO_2 , T.č.

↪ OV kyselé – zpracování oceli na hutnické výrobky – na povrchu FeO → moření v Mn , H_2SO_4



Kyselé OV

Hutnické odpady

OV – velká spotřeba O₂



Regenerace, recyklace

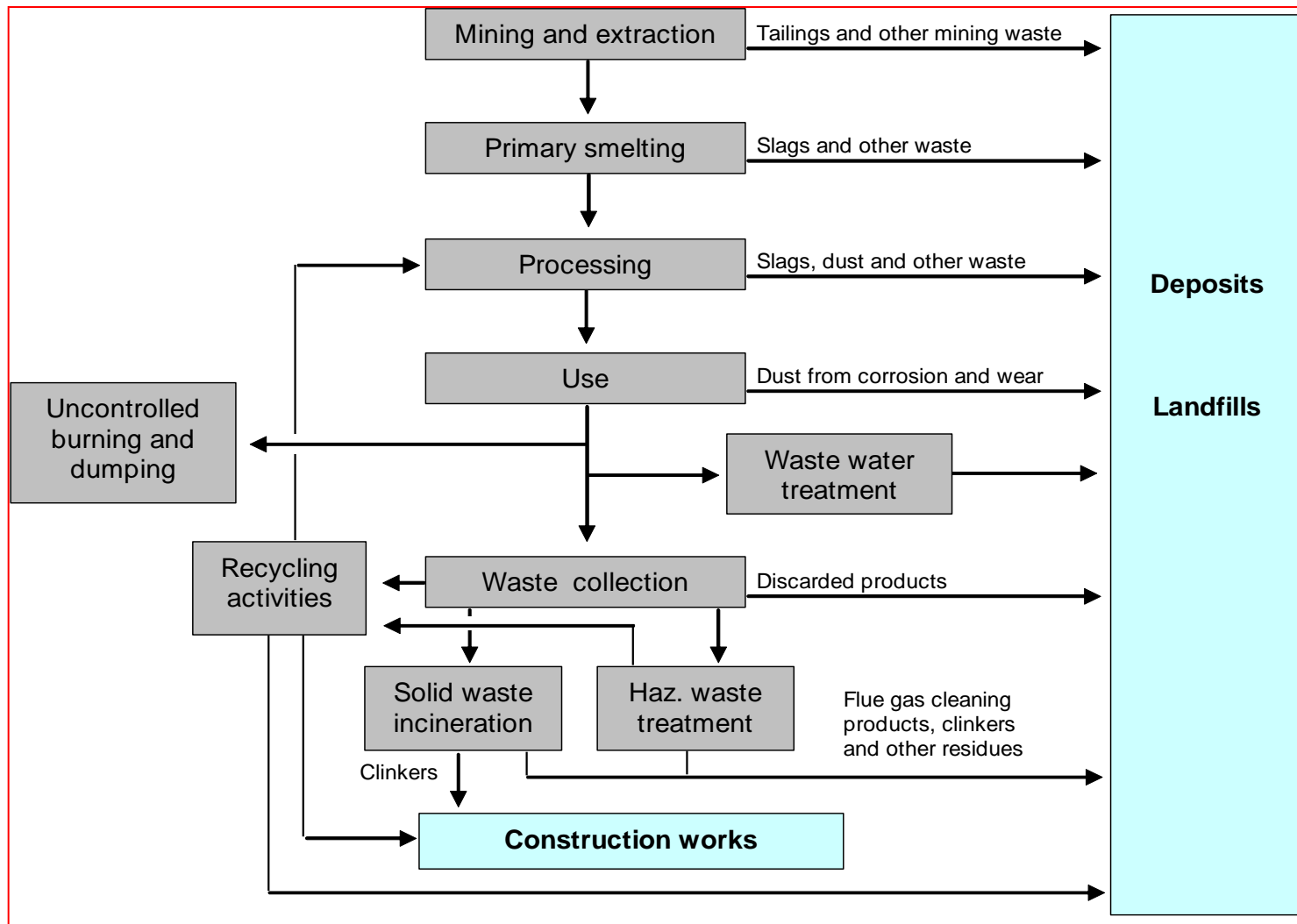
↪ Tuhé kaly – odstranění elektromagneticky

Speciální legované oceli – moření v lázni s HF + HNO₃



OV: F⁻, HMs – Fe, As, Cr, Mn, Mo → kovy - extrakce kapalinou
nebo elektrolyticky

Hutnické odpady



Neželezná metalurgie – výroba hliníku

Surovina: bauxit (Al_2O_3) + Fe_2O_3 , SiO_2

Výroba :

- 1) výroba čistého Al_2O_3 z rudy
- 2) výroba Al elektrolýzou Al_2O_3 rozpuštěného v roztaveném kryolitu (NaAlF_4)

Bauxit – mletí, drcení, sušení, mletí (prach) → žíhání (+ Na_2CO_3)

→ vyloužení vodou → hlinitan → zahřátí (P + NaOH (konc.)

→ $\text{Al}(\text{OH})_3$ + NaOH → $\text{NaAlO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

↓

Al_2O_3 → elektrolýza → Al

Neželezná metalurgie – výroba hliníku

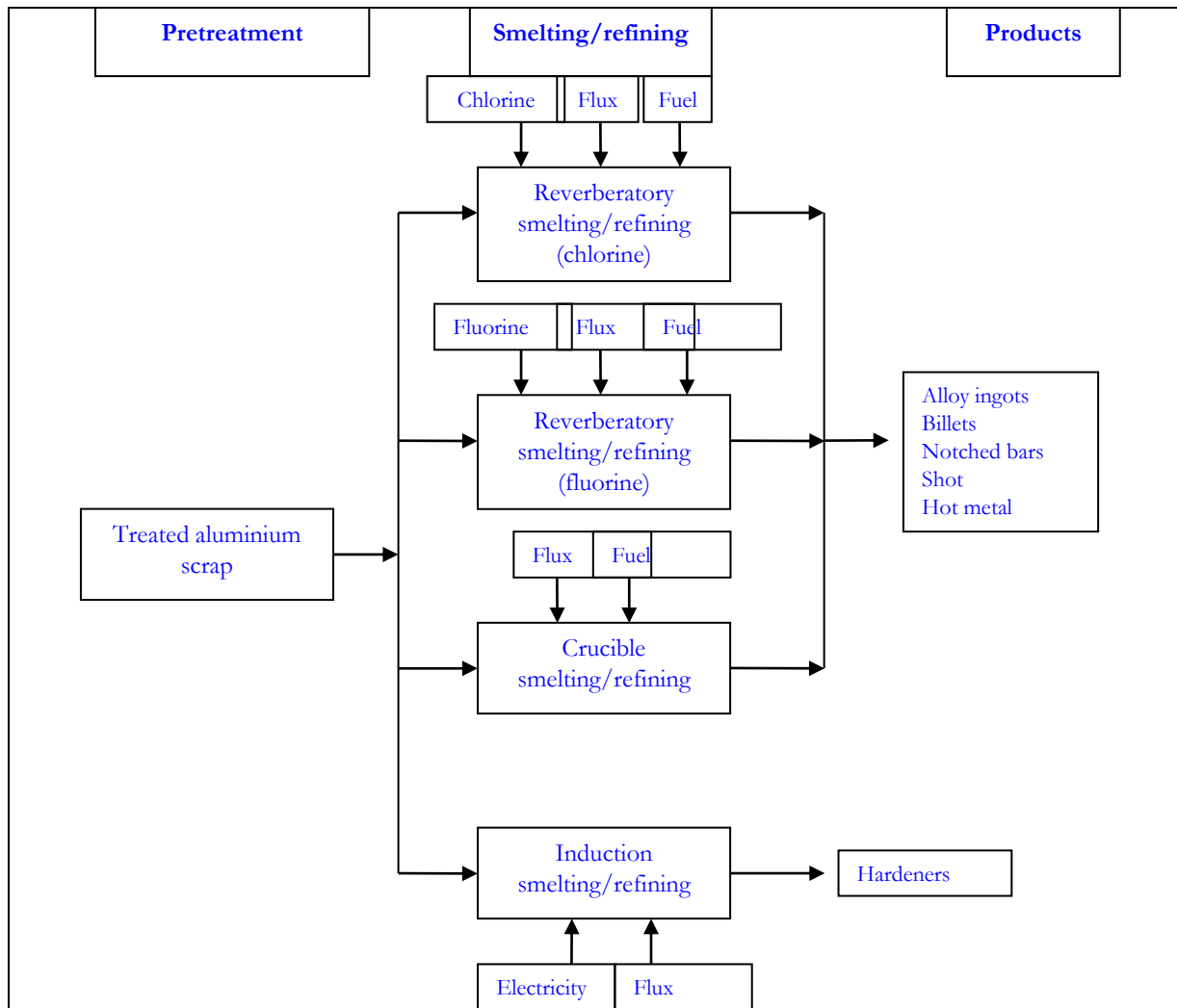
Čistý Al_2O_3 se rozpustí v NaAlF_4 → elektrolýza (Fe vana vyložená uhlíkem (katoda) se závěsnými C anodami $950\text{ }^\circ\text{C}$) → na (-) tekutý Al → na dně pod elektrolytem → vakuové odsávání → slévárna

F-, HF, CF_4 (elektrolýza)

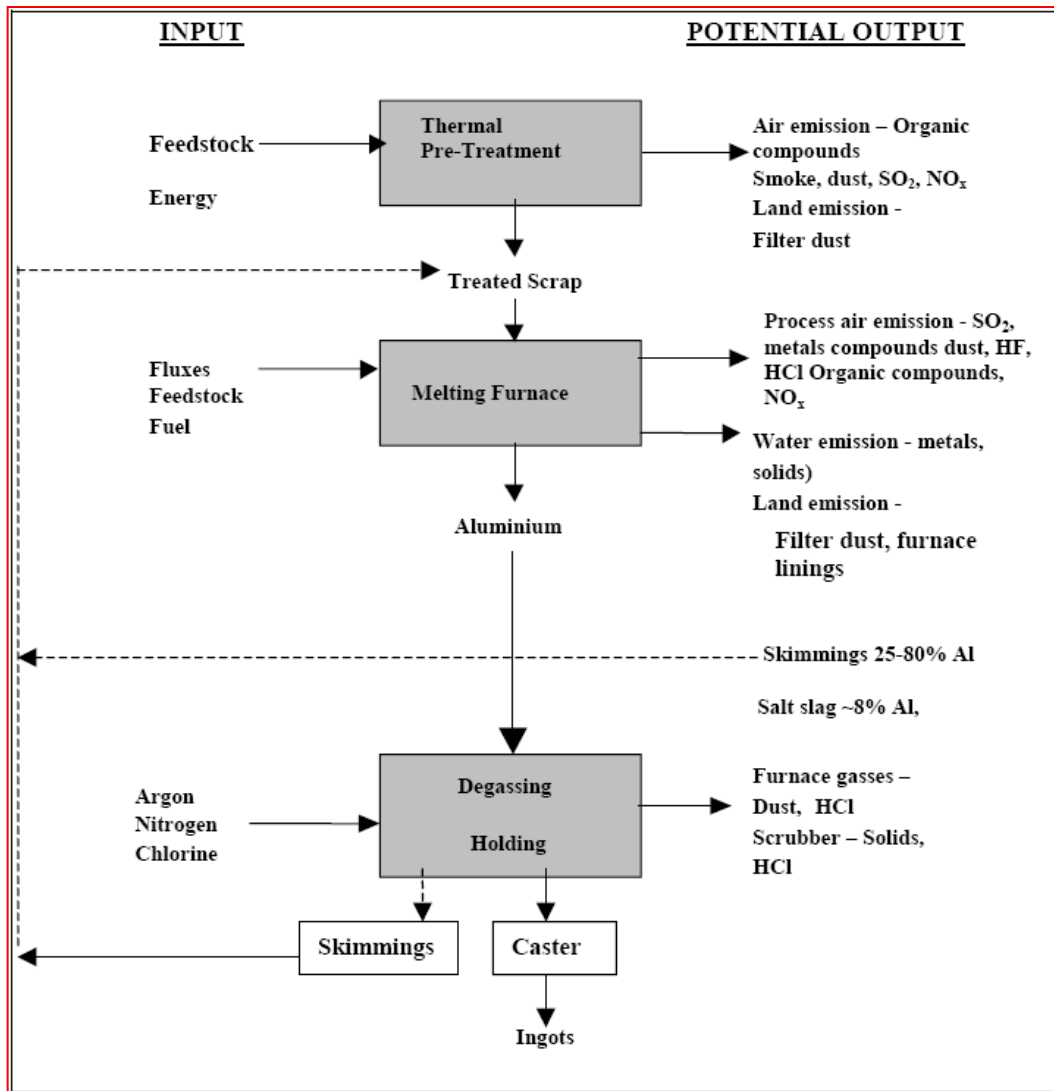
Emisní faktor F sloučenin:

- bez opatření na snížení emisí: 15 – 20 kg / t Al
- s opatřeními: 1 – 2 kg / t Al

Sekundární výroba hliníku



Vstupy a výstupy ze sekundární výroby hliníku (IPPC 2001)

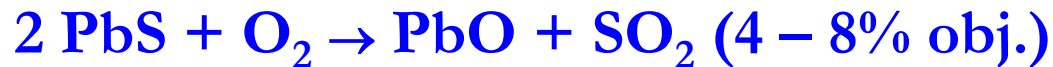


Neželezná metalurgie – výroba olova

Ochrana káblů, odpadních potrubí

Akumulátory, ochrana před vysokým zářením

Galenit (PbS) → pražení s přísadami v etážových pecích



kusový aglomerát (emise Pb)

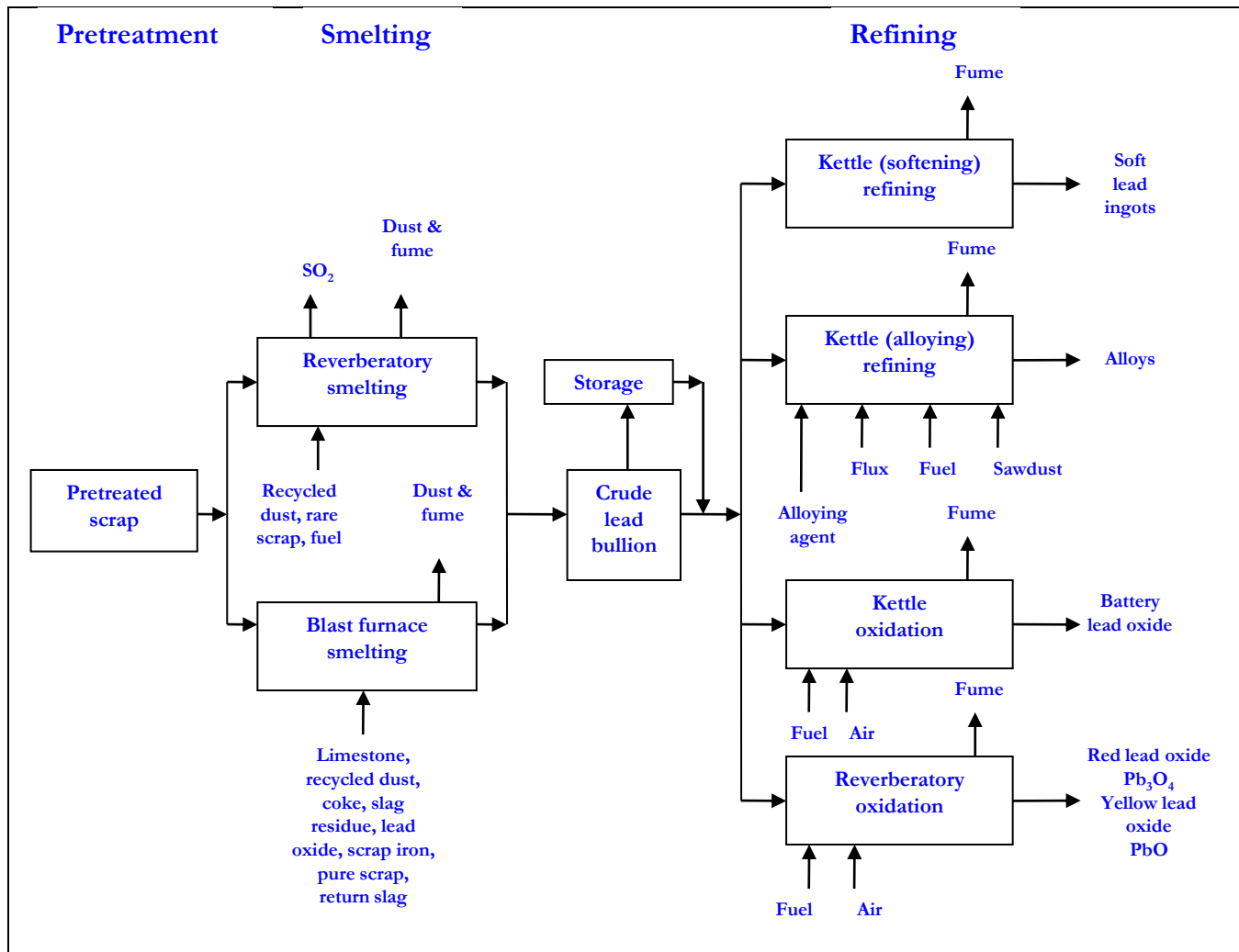


redukce (šachtové pece)



Pb → struska (kovy)

Sekundární tavení olova



Source: EPA 1986.

Neželezná metalurgie – výroba antimonu

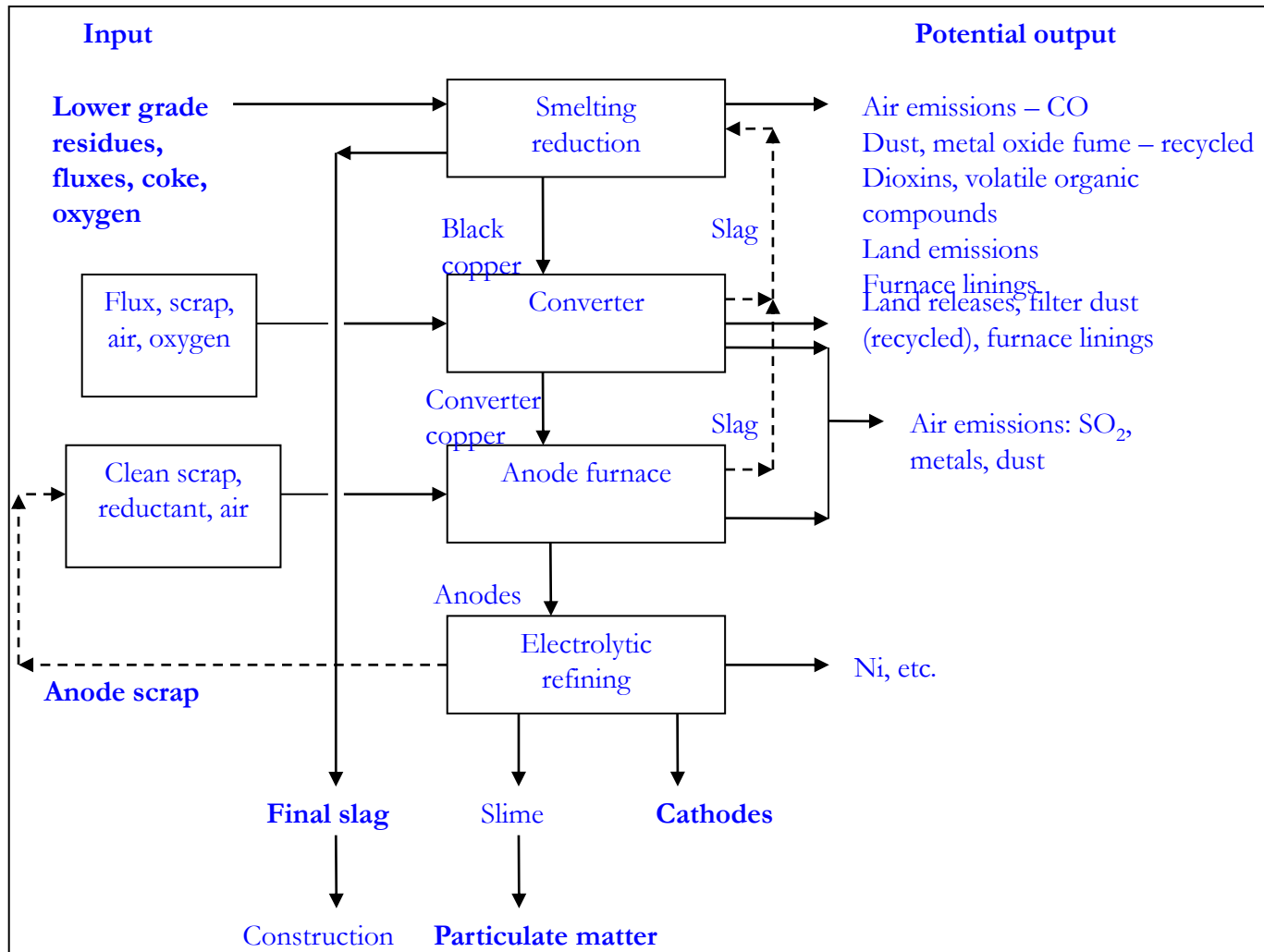
Slitiny

Antimon (Sb_2S_3) → pražení (350 – 450 °C)



Sb ← redukce (šachtová pec) ← redestilace (80% Sb + As, Pb, Fe, Cu)

Sekundární tavení mědi



Source: European Commission 2001, p. 217

Neželezná metalurgie – výroba niklu

Garnierit (O), Pentlandit (S)

Ni



SO₂, kovy



S₂ - (tavením s koksem, CaSO₄..)

elýza



Ni₃S₂ + FeS (30 – 45% Ni)

redukce (dřevěné uhlí)



koncentrát (80% Ni) → tavení →

NiO_x

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 chladicí** – 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:

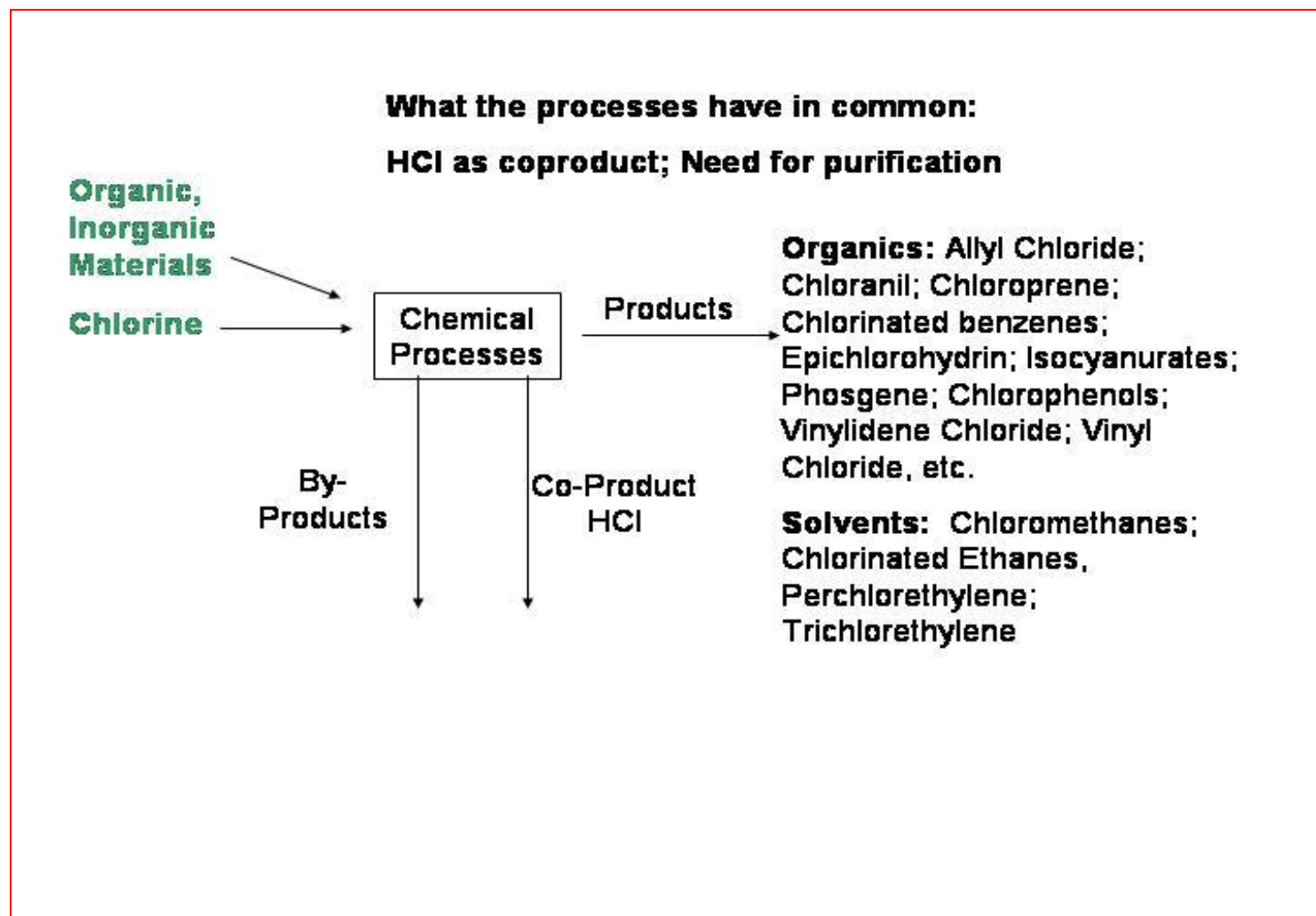
↻ rozpouštědla

↻ voda

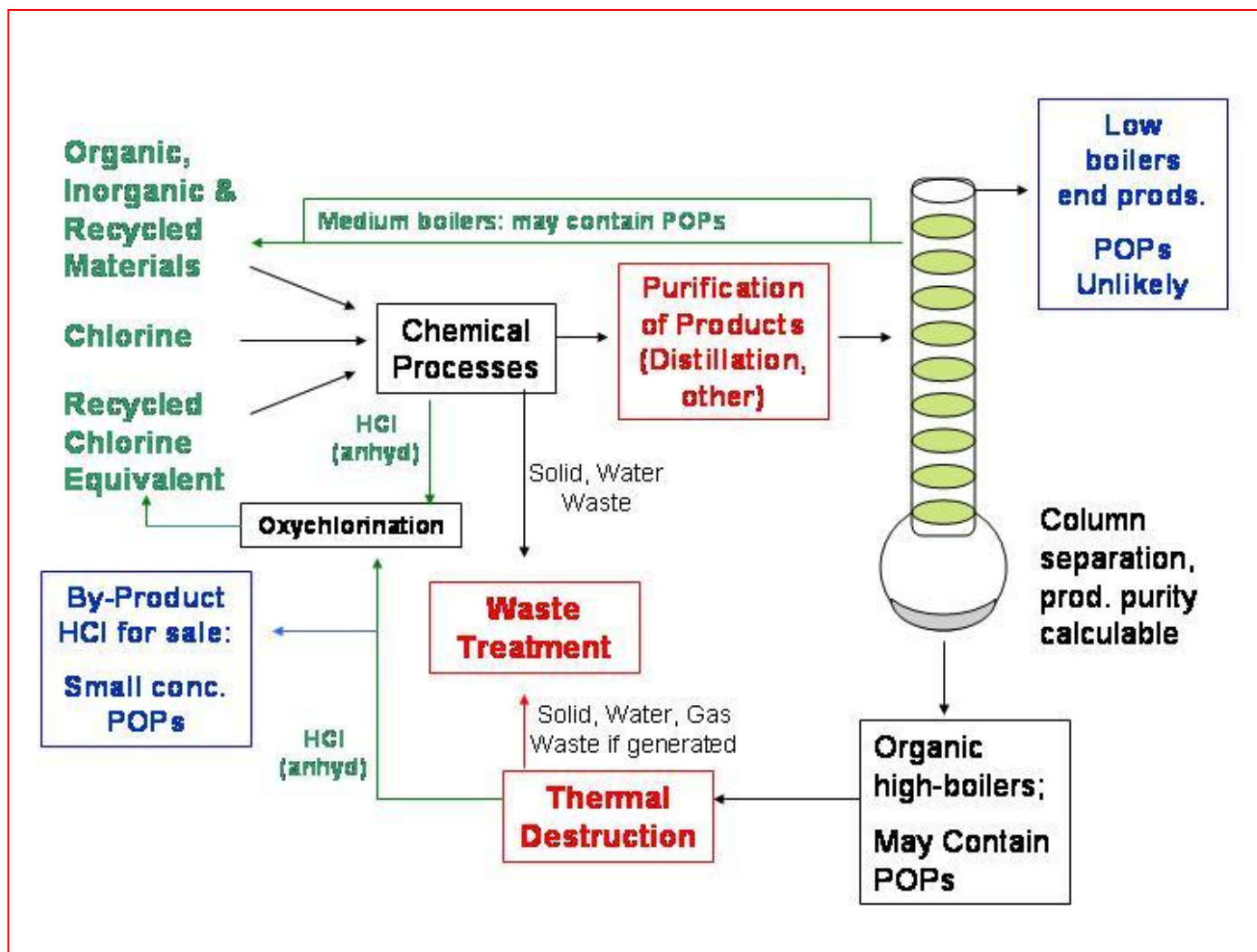
↻ plyny

↻ zpracovatelský odpad

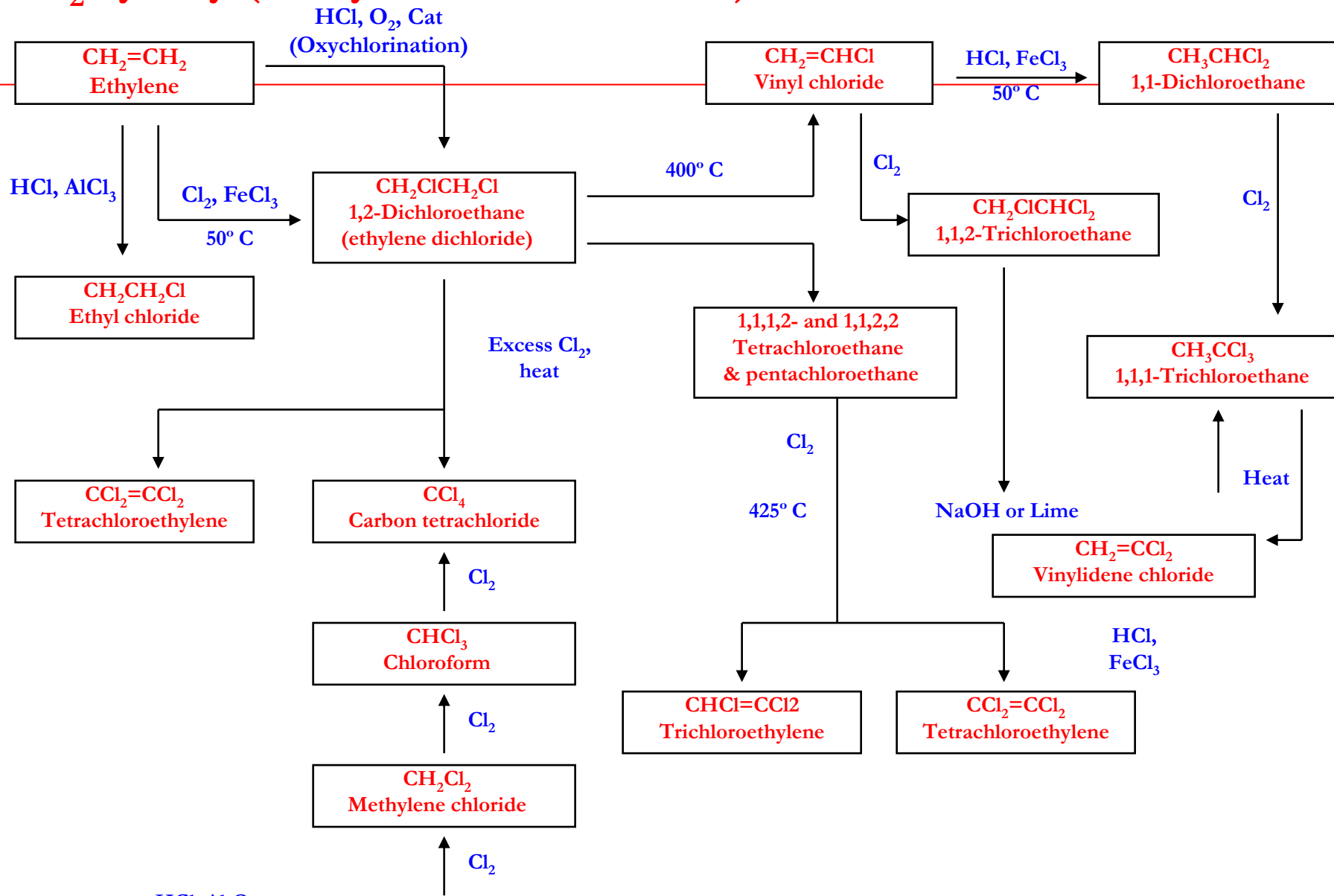
Obecní schéma procesu chemických výrob



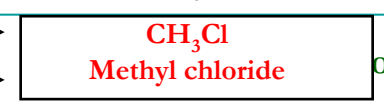
Blokový diagram obecného chemického procesu



C₁ a C₂ výroby (Wiley Interscience 2000)



Methanol
Methane
HCl, Al₂O₃
Cl₂
Heat or light



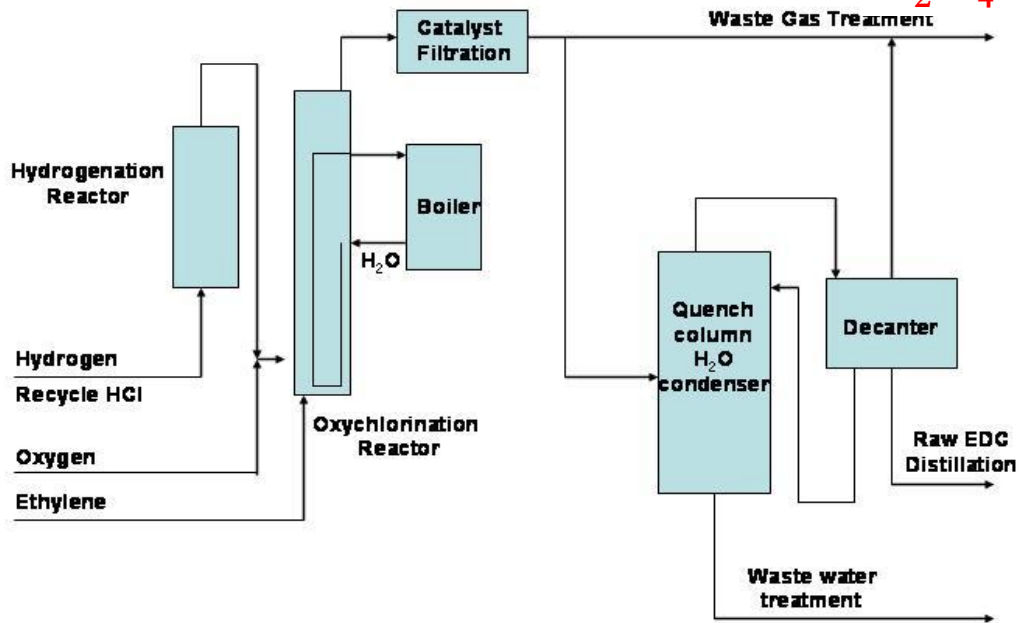
or Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

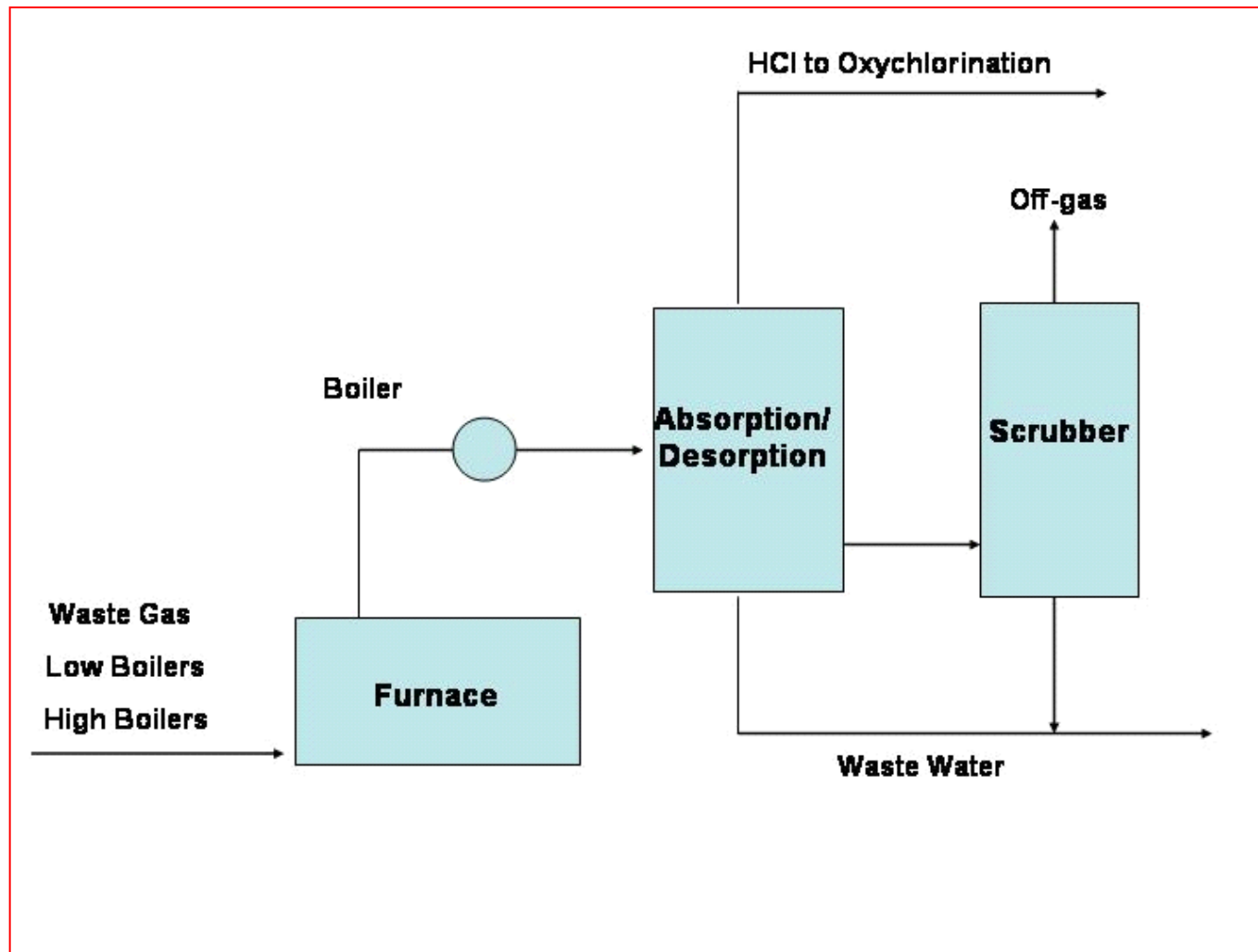
Průtokový diagram oxychlorace

Oxychlorination

In oxychlorination, an organic such as ethylene reacts with dry HCl and either air or pure oxygen in a heterogeneous catalytic reaction. An example is the reaction involving HCl, oxygen and ethylene to form ethylene dichloride and water.



Rozklad by-produktů



Syntézy běžných chemikálií

| Chemical | Process | Process use | Co-products |
|------------------------|---|-------------|--------------------------|
| Chlorine, caustic soda | $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{NaOH} + \text{H}_2$ | More common | |
| | See European Commission 2003a, 2003b; Expert Group presentation | | |
| Organics | | | |
| Allyl chloride | Direct chlorination of propylene > 300° C | More common | HCl |
| | Pyrolysis of 1,2-dichloropropane | Less common | Chlorinated olefins, HCl |

Syntézy běžných chemikálií

| Chemical | Process | Process use | Co-products |
|--------------------------------------|--|-------------|--------------------------------|
| Organics | | | |
| Chloranil dye | See UNEP 2003 | | |
| Chloroprene (2-chloro-1,3-butadiene) | $C_2H_2 + CuCl/NH_4Cl \rightarrow$ vinyl acetylene + HCl \rightarrow chloroprene | Less common | |
| | Vapour phase: butadiene + Cl ₂ \rightarrow 1,4 & 3,4 dichloro; isomerized (Cu catalyst) to 3,4 dichloro; HCl via NaOH; distilled to separate low boiling mono-Cl _s ; 3,4-di; 1,4-di; heavies | More common | NaCl; overchlorinated products |

Syntézy běžných chemikálií

| Chemical | Process | Process use | Co-products |
|-----------------------------|---|-------------|---------------|
| Organics | | | |
| Chlorinated benzenes | Vapour phase: benzene + chlorine + HCl | Less common | Mixed product |
| | Liquid phase: Cl ₂ /FeCl ₃ to yield mix; controlled by amount of chlorinating agent (monos); some other specialized processes for certain isomers; high-Cl materials can precipitate. Purified by distillation and crystallization; separations difficult | More common | HCl |

Syntézy běžných chemikálií

| Chemical | Process | Process use | Co-products |
|------------------------|--|----------------|------------------------------------|
| Organics | | | |
| Epichlorohydrin | Allyl chloride + HOCl (chlorine water) → glycerol chlorohydrins + NaOH/(CaOH) ₂ → epichlorohydrin | More common | Hydrolyzed product; polymers |
| | Steam stripped then distilled | | |
| | Also: propylene + O ₂ (Pd catalyst) → allyl acetate → allyl alcohol + Cl ₂ → allyl chloride | | |

Syntézy běžných chemikálií

| Chemical | Process | Process use | Co-products |
|----------------------------|---|-------------|-------------|
| Organics | | | |
| Isocyanurate disinfectants | Isocyanuric acid + NaOH + Cl ₂ | | |
| Phosgene | CO + Cl ₂ used virtually immediately to produce polycarbonate and polyurethane | | |

Syntézy běžných chemikálií

| Chemical | Process | Process use | Co-products |
|--------------------------------|---|-------------|-------------|
| Organics | | | |
| Chlorinated phenols | Lesser chlorinated phenols; phenol + Cl ₂ ; various Lewis acid catalysts; FeCl ₃ , ZnCl ₂ | More common | |
| Pentachlorophenol (PCP) | Phenol + Cl ₂ ; AlCl ₃ as main industrial catalyst; 100– 180 °C | More common | HCl |
| | hexachlorobenzene (HCB) + NaOH | Less common | NaCl |

Syntézy běžných chemikálií

| Chemical | Process | Process use | Co-products |
|--|--|-------------|---------------------------|
| Organics | | | |
| Sodium pentachlorophenate | PCP + NaOH | More common | NaCl |
| | HCB + NaOH | Less common | NaCl |
| Vinylidene chloride (ViCl ₂) | 1,1,2-trichloroethane + NaOH or Ca(OH) ₂ ; can also be a co-product of high-temperature chlorination of C ₂ materials | More common | NaCl or CaCl ₂ |

Syntézy běžných chemikálií

| Chemical | Process | Process use | Co-products |
|--|--|-------------|-------------|
| Organics | | | |
| Chlorinated phenols Pentachlorophenol (PCP) | Lesser chlorinated phenols; phenol + Cl ₂ ; various Lewis acid catalysts; FeCl ₃ , ZnCl ₂ | More common | HCl NaCl |
| | Phenol + Cl ₂ ; AlCl ₃ as main industrial catalyst; 100–180° C | More common | |
| | hexachlorobenzene (HCB) + NaOH | Less common | |

Syntézy běžných chemikálií

| Chemical | Process | Process use | Co-products |
|-----------------------------------|---|-------------|-------------|
| C₁ products | | | |
| Methyl chloride | $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2$ via heat or light | More common | |
| | $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}$ | More common | |
| Other chlorinated methanes | $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}_2$ heat or light \rightarrow $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{CHCl}_3, \text{CCl}_4$ | More common | |
| | $\text{CS}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{CCl}_4$ | Less common | |
| | $\text{CS}_2 + \text{S}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{S} + \text{CCl}_4$ | | |

Syntézy běžných chemikálií

| Chemical | Process | Process use | Co-products |
|-------------------------------|---|-------------|-------------|
| C₂ products | | | |
| <i>Chlorinated ethanes</i> | | | |
| 1,1-di | VC + HCl/FeCl ₃ | More common | |
| 1,2-di (EDC) | Ethylene + Cl ₂ → EDC (Fe cat) (direct chlorination) | More common | |
| | Ethylene + HCl + O ₂ (Cu cat) → EDC (oxychlorination) | | |

Syntézy běžných chemikálií

| Chemical | Process | Process use | Co-products |
|-------------------------------|--|-------------|-------------|
| C₂ products | | | |
| <i>Chlorinated ethanes</i> | | | |
| 1,1,1-tri | 1,1-di + Cl ₂ (photochemical) | More common | HCl |
| | 1,1,2-tri → 1,1,1-tri | More common | |
| | Ethane + Cl ₂ | Less common | |
| 1,1,2-tri | VC + Cl ₂ | More common | |
| | EDC + Cl ₂ | More common | HCl |

Syntézy běžných chemikálií

| Chemical | Process | Process use | Co-products |
|---------------------------------|---|----------------|-------------|
| C₂ products | | | |
| <i>Chlorinated ethanes</i> | | | |
| 1,1,1,2-tetra, 1,1,2,2-tetra | EDC + Cl ₂ (can include oxychlor) | More common | HCl |
| | C ₂ H ₂ + Cl ₂ | | |
| | C ₂ H ₄ + Cl ₂ | More common | HCl |
| 1,1,1,2,2-penta | TCE + Cl ₂ → penta | | |

Syntézy běžných chemikálií

| Chemical | Process | Process use | Co-products |
|--|--|-------------|-------------|
| <i>Chlorinated ethylenes</i> | | | |
| Trichloroethylene (TCE) and perchloroethylene (PCE) | $\text{EDC} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{TCE} + \text{PCE}$ | More common | HCl |
| | $\text{EDC} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{PCE} + \text{CCl}_4$ | More common | HCl |
| | $2 \text{CCl}_4 \rightarrow \text{PCE}$ | More common | |
| | $\text{EDC} + \text{Cl}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{PCE/TCE}$ | More common | |
| | Tetrachloroethanes + heat $\rightarrow \text{TCE}$ | More common | HCl |
| | Pentachloroethane + heat $\rightarrow \text{PCE}$ | Less common | HCl |

Syntézy běžných chemikálií

| Chemical | Process | Process use | Co-products |
|-------------------|---|-------------|---------------------------|
| Inorganics | | | |
| HCl | By-product; salt + sulphuric acid; hydrogen + chlorine; recovery from combustion of chlorinated organics | More common | |
| TiO ₂ | C, Cl ₂ , TiO ₂ ore → TiCl ₄ + O ₂ → TiO ₂ | More common | Cl ₂ , recycle |
| | TiO ₂ ore + H ₂ SO ₄ → Ti(SO ₄) ₂ → TiO ₂ | Less common | sulphates |
| FeCl ₃ | Iron or iron oxide + HCl → FeCl ₃ | | |
| Hypochlorites | Na: 2NaOH + Cl ₂ → NaOCl | | NaCl |
| | Ca: Ca(OH) ₂ + 2Cl ₂ → Ca(OCl) ₂ also via NaOCl used as aid in chloride removal; recovered, then dried | | CaCl ₂ |
| ZnCl ₂ | Zn + HCl → ZnCl ₂ | | |
| ClO ₂ | Generated from HClO ₂ or NaClO ₃ | | |

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

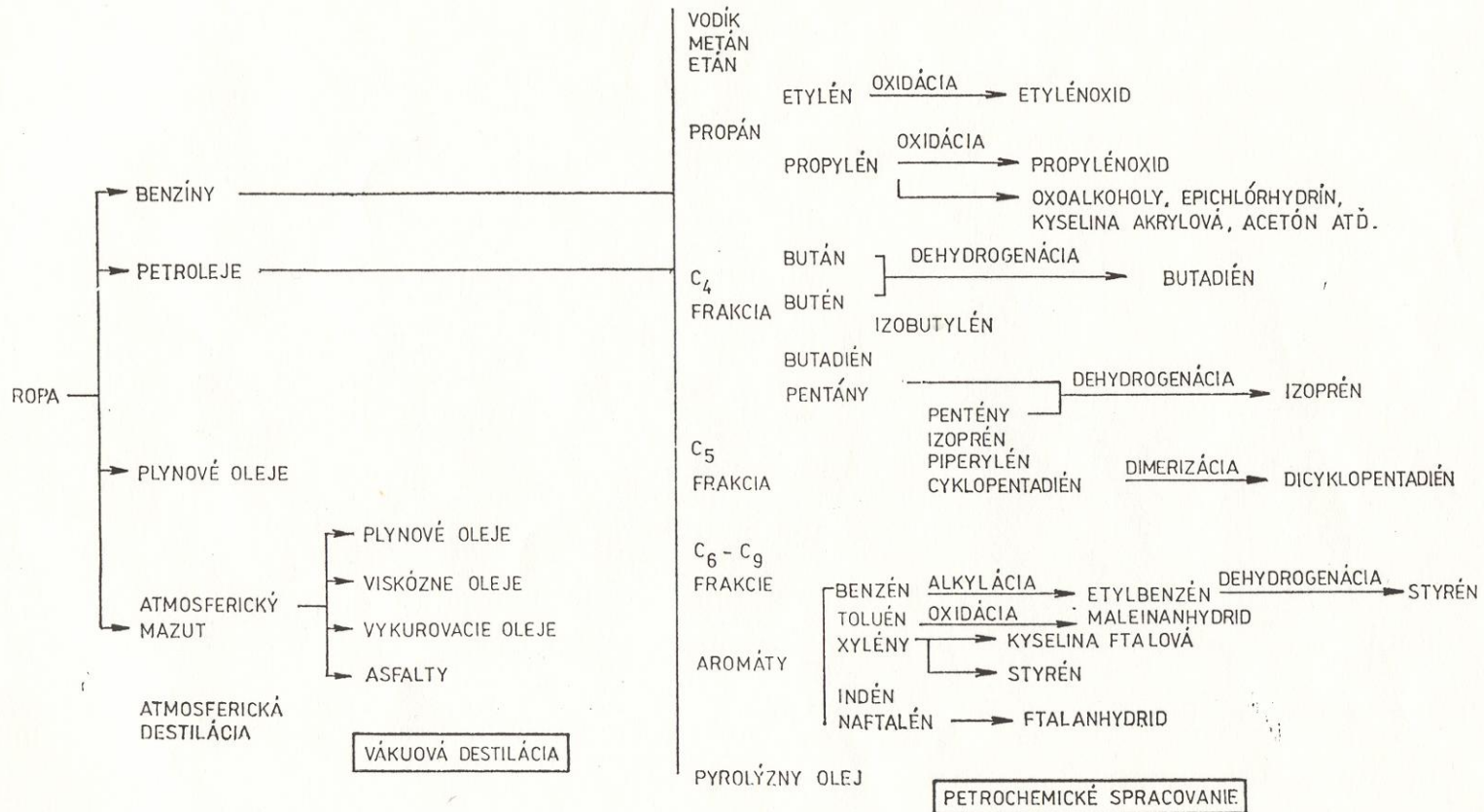


Schéma spracovania ropy

Dřevozpracující průmysl

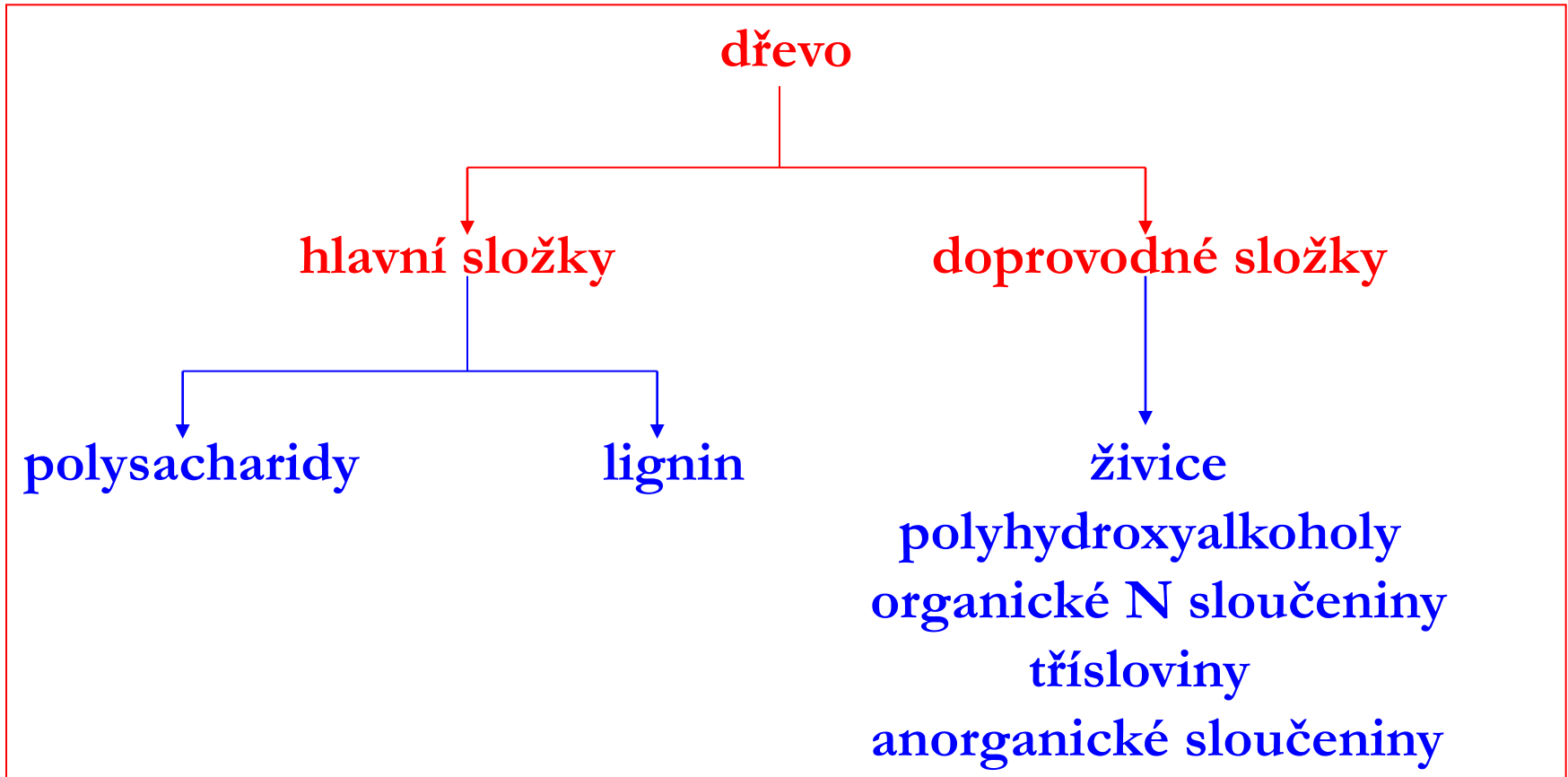
Nejdůležitější průmyslová surovina obnovitelná

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



Průmyslové zpracování dřeva

I. Mechanická technologie:

Zpracování bez porušení původní struktury (desky, dýhy, nábytek...)

II. Výroba vláknin, při které se používají:

Mechanické postupy:

↪ broušení dřeva bez chemických zásahů – bílá dřevovina (98% výtěžek dřevní látky)

Průmyslové zpracování dřeva

Fyzikálně – mechanické postupy:

- ↪ paření dřeva nasycenou vodní parou pod tlakem, poté broušení (90%)

Mechanicko-chemické postupy:

- ↪ dřevo se intenzivně opracuje vodní parou
- ↪ nebo se impregnuje NaOH, Na₂SO₄, Na₂CO₃.....v kombinaci s vodní parou
- ↪ poté broušení a defibrace → získá se chemická dřevovina

Průmyslové zpracování dřeva

Termomechanické postupy:

- ↪ tlaková rafinace dřevných štěpků vyhřátou vodní parou (165 – 185 °C)



získání vysoce ligninové termomechanické vlákniny

Chemické postupy:

- ↪ částečné nebo celkové odstranění necelulózových složek dřeva chemickým způsobem

Průmyslové zpracování dřeva

Podle stupně čistoty a způsobu výroby se rozlišují:

- ↪ **Polobuničiny:** chemicko-tepelné opracování štěpků, přitom lignin a hemicelulózy přecházejí částečně do roztoku (65-80 %)
- ↪ **Vysokovýtěžkové buničiny:** podobně jako u polobuničin s důkladnějším odstraněním ligninu a hemicelulózy (55-65 %)
- ↪ **Nebělené buničiny:** s vysokým stupněm delignifikace:
 - sulfitová buničina
 - sulfátová buničina
- ↪ **Bělené buničiny:** tzv. šlechtěné buničiny – bělením – odstranění zbytku ligninu – získá se vysoký obsah α – celulózy (94-96%)

Průmyslové zpracování dřeva

III. Chemické zpracování:

Využití rostlinných surovin (dřevo, jednorocní rostliny) – chemická surovina (lignochemie, dřevochemie)

Základní postupy:

hydrolýza, dehydratace, hydrogenace, pyrolýza, redox postupy

Výroba sacharidů, aldehydů, R-OH, R-COOH, fenolů, rozpouštědel, terpenů, monomerů, bílkovinná krmiva, syntetická paliva, bioplyn

Ze dřeva možno připravit až 90 % produktů vyráběných z ropy.

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),

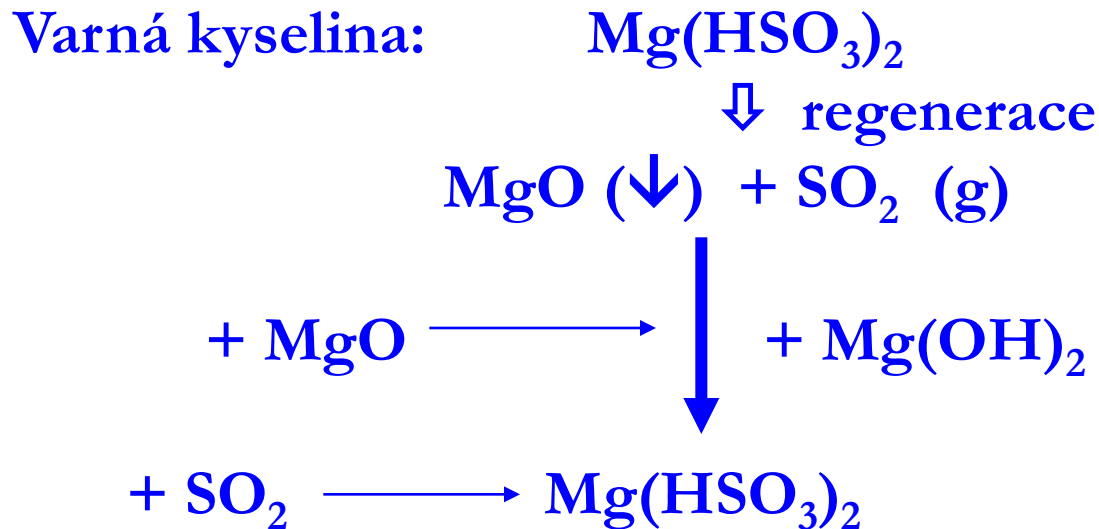
$\text{SO}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \Rightarrow \text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$

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



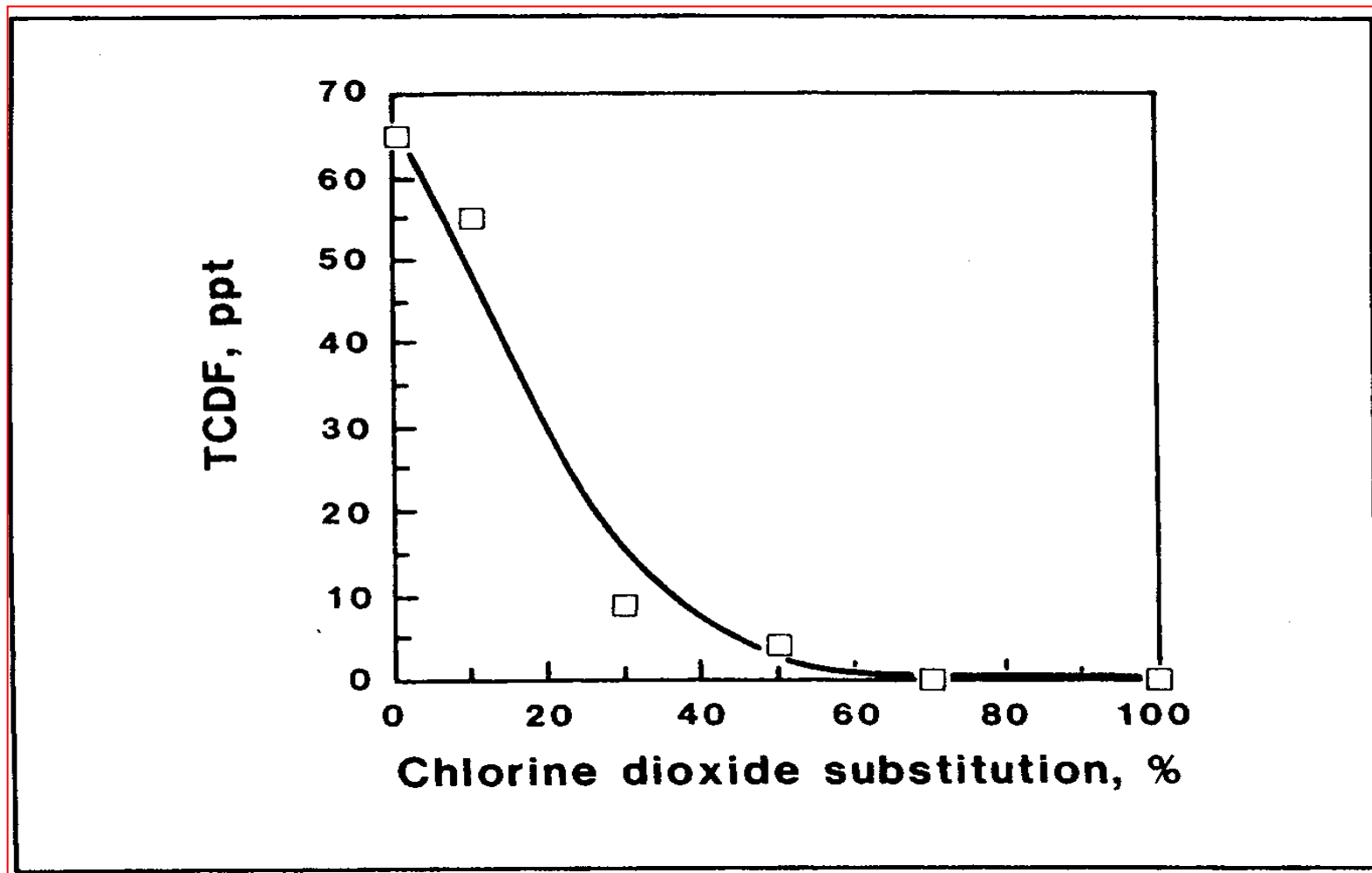
Sulfátová buničina

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

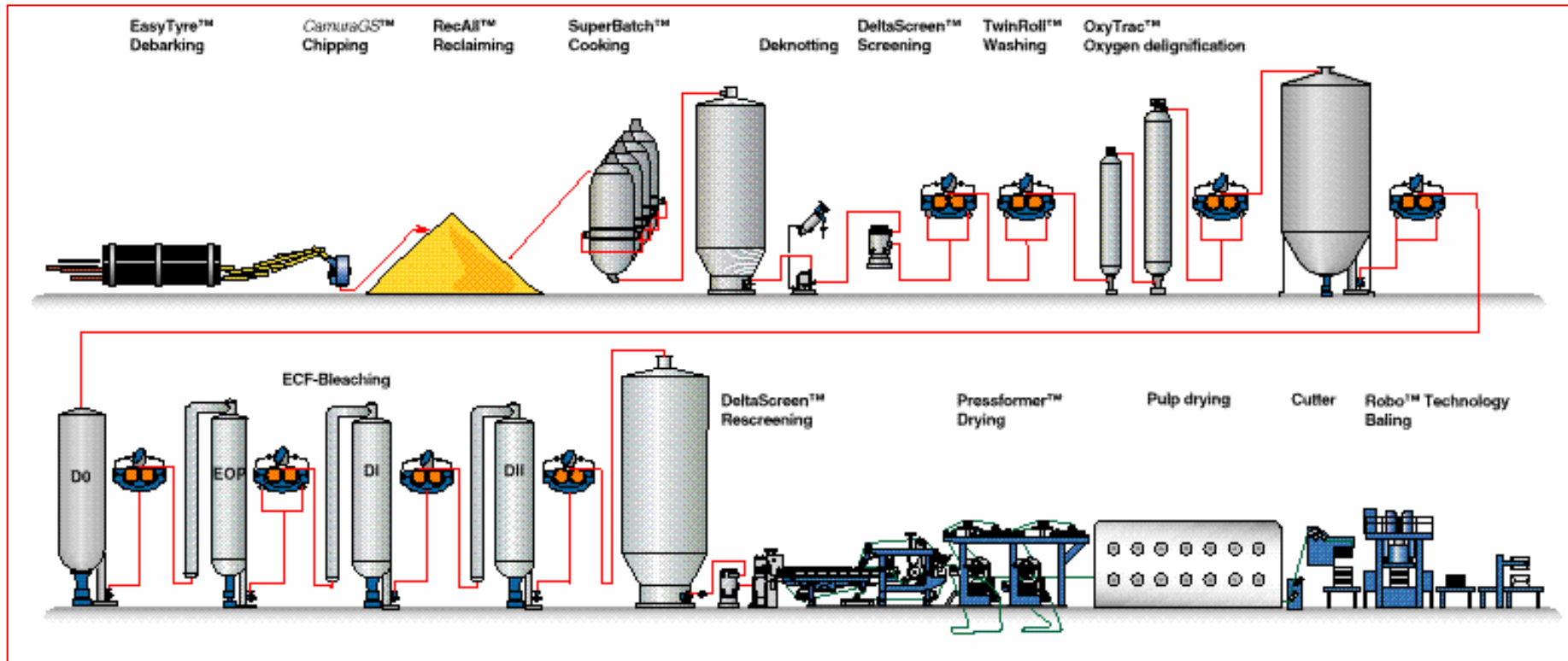
Delignifikace probíhá při 165 – 180 °C a přetlaku 700 – 1 000 kPa a hydromodulu 1: 4 (poměr suchých štěpků v objektu varného roztoku)

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 ClO_2



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

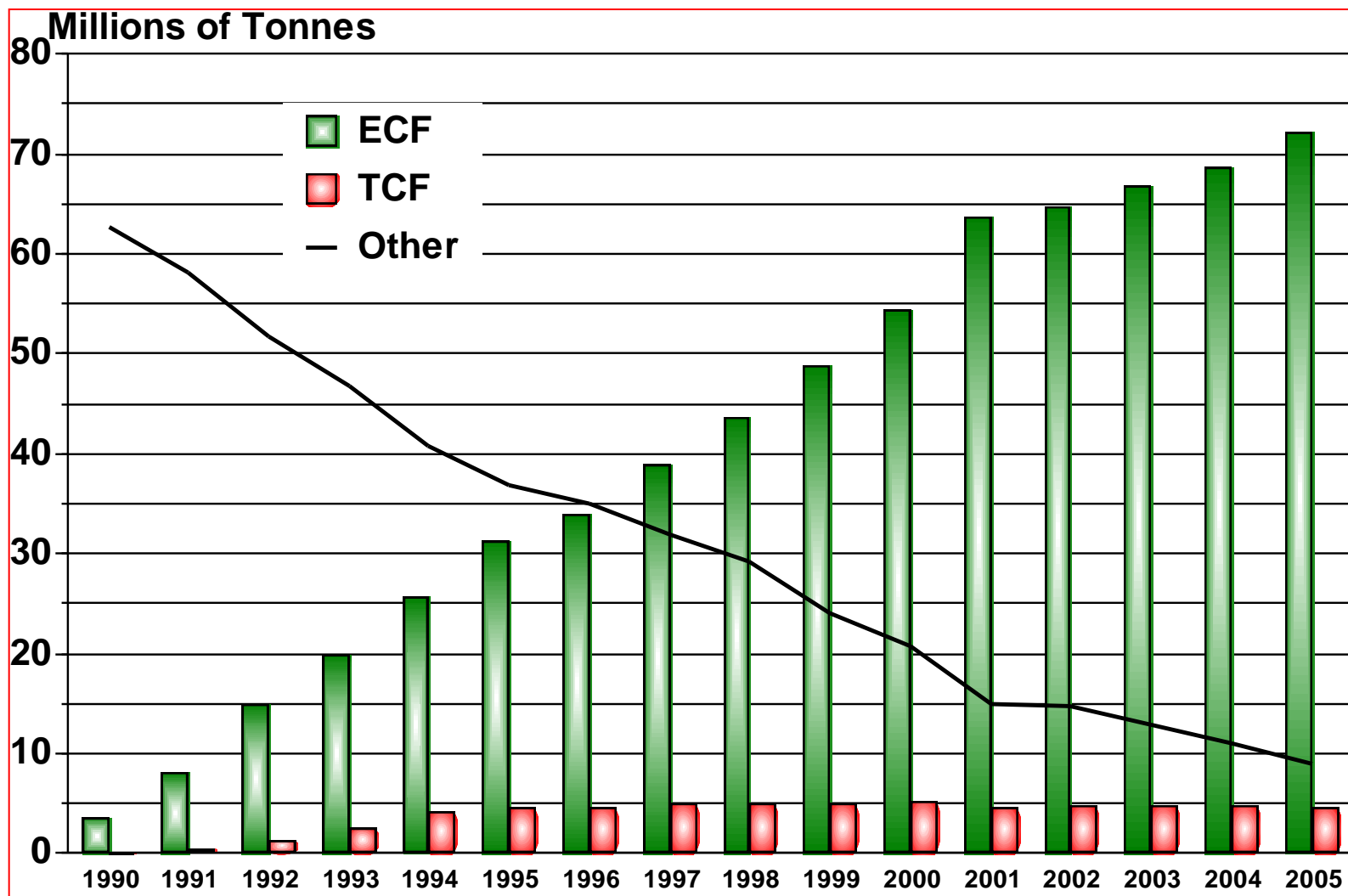
Chlorderiváty ligninu:

- ↪ 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_2O_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) |

Celosvětové trendy v chemicky bělené celulóze (bez Číny a Indie)



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 – $BSK_5 > 1\,200$ $mg.l^{-1}$

sacharóza > 1000 $mg.l^{-1}$
slabě kyselá, snadno kvasí

Kondenzační, prací – relativně čisté (málo O_2 , stopy NH_3)

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)

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

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

$BSK_5 \sim 900 - 3\,000 \text{ mg.l}^{-1}$ (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



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Inovace tohoto předmětu je spolufinancována
Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem
České republiky**