

C6890 Technologie ochrany prostředí

- 3. Hlavní technologie znečišťující ovzduší
- Hlavní technologie znečišťující vody
- Hlavní technologie produkující odpady

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

Globální primární produkce E

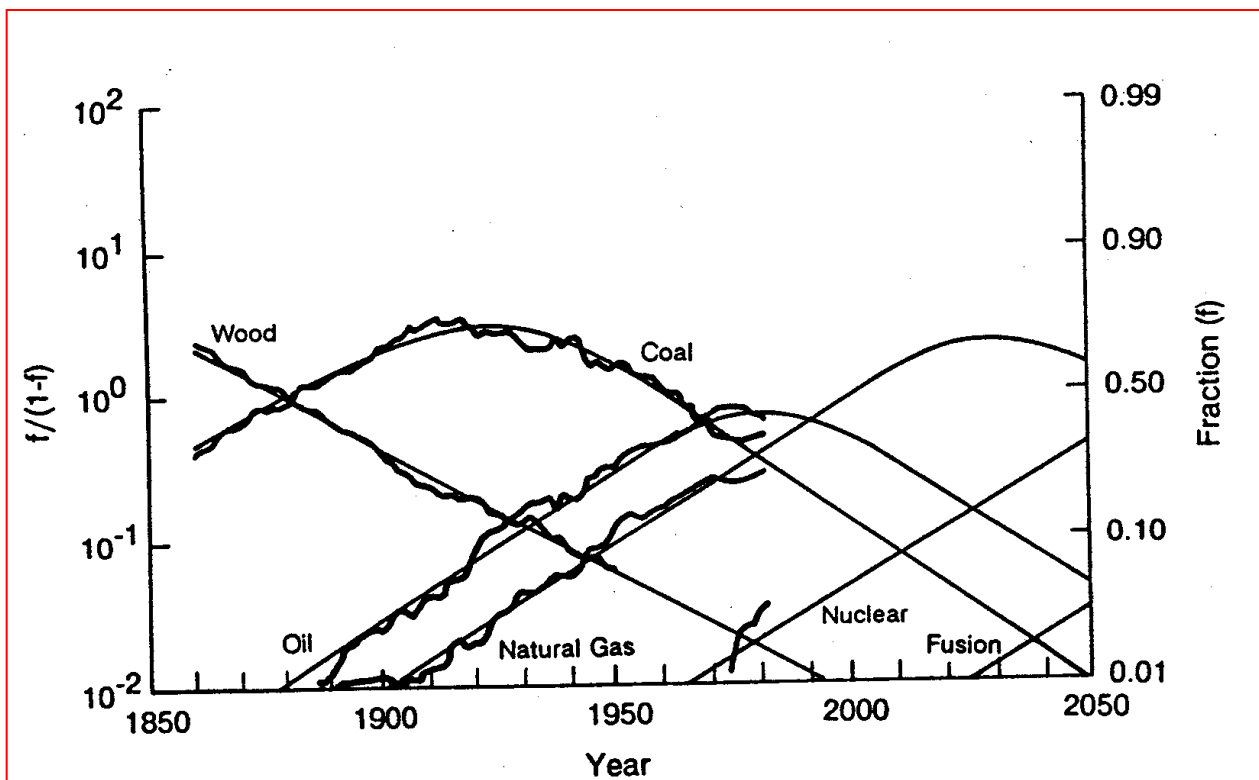
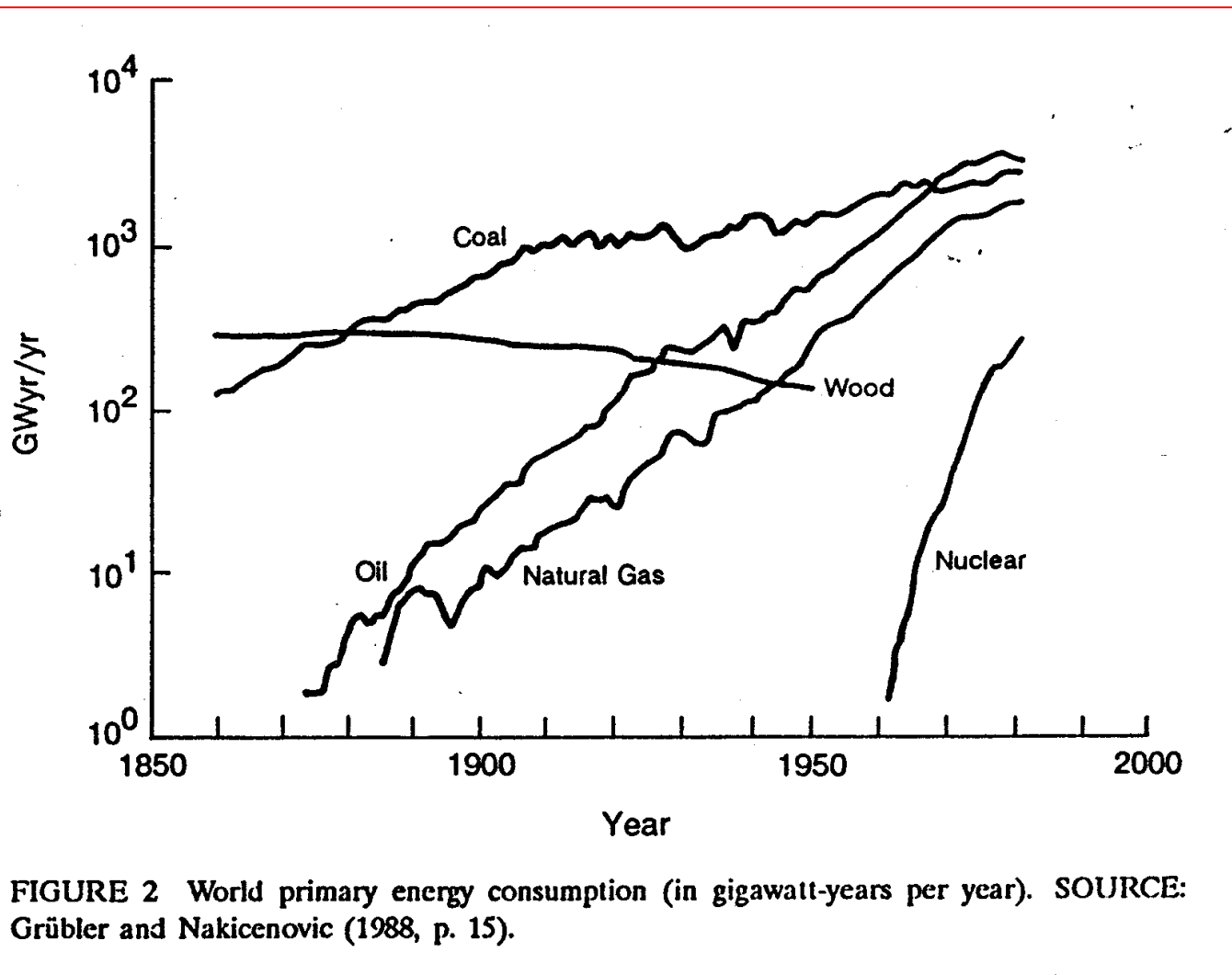
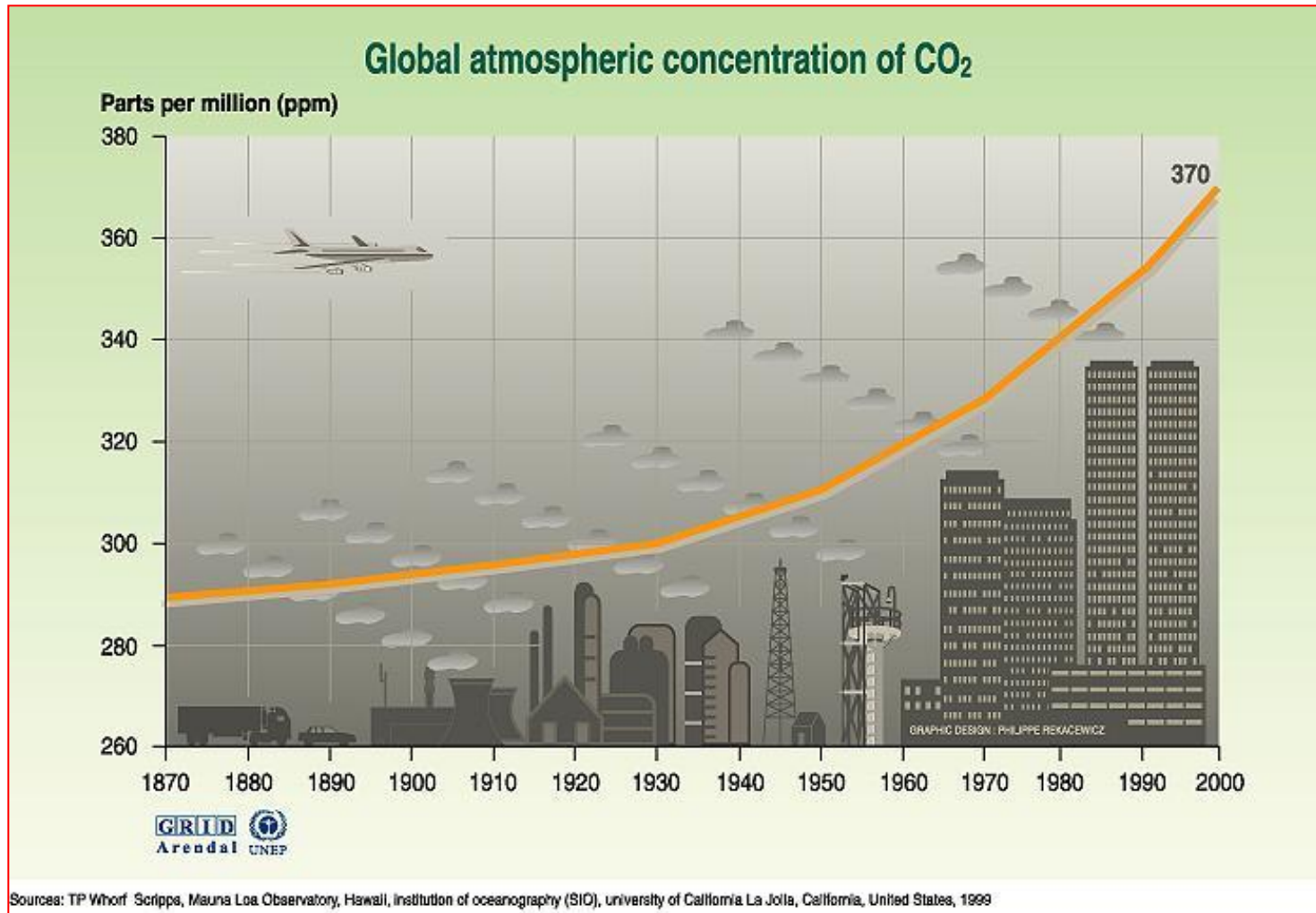


FIGURE 1 Historical and projected trends in global primary energy consumption. The amount of energy (tons of coal equivalent) from each source is plotted as a fraction f of the total energy market, with $\log f/(1 - f)$ as the ordinates. The smooth secular trends are the model estimates based on historical data; irregular lines are historical data. SOURCE: Marchetti and Nakicenovic (1979).

Globální primární produkce E

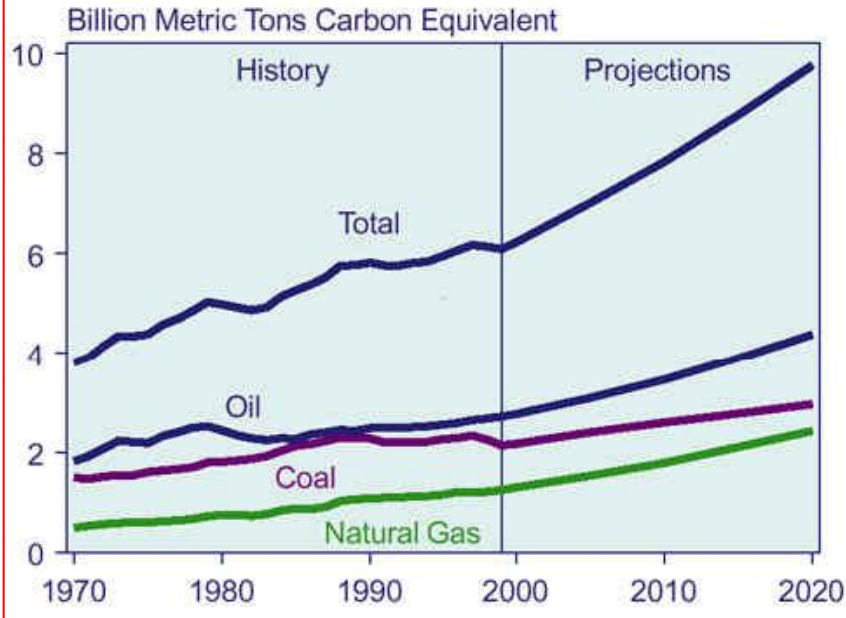


Globální atmosférické koncentrace CO₂

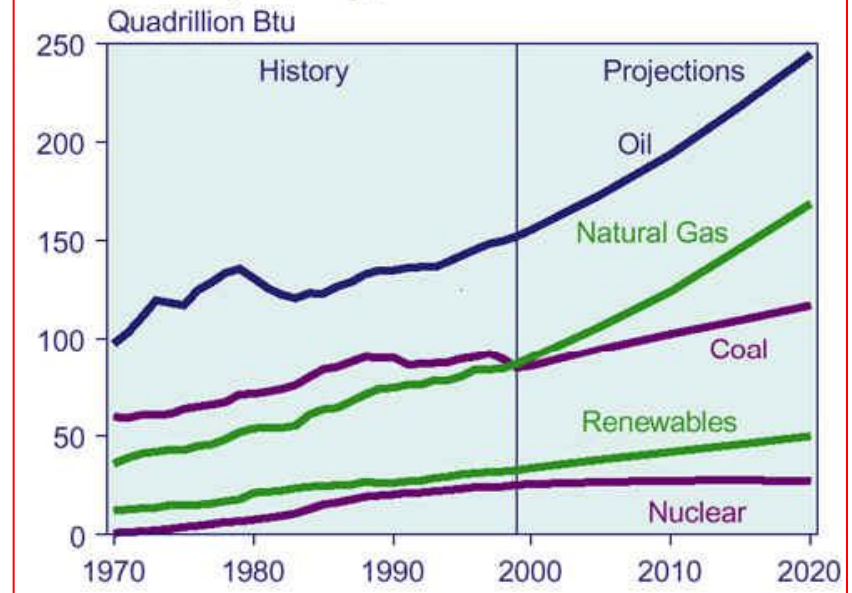


Globální spotřeba paliv a globální emise CO₂ z různých typů paliv, 1970- 2020

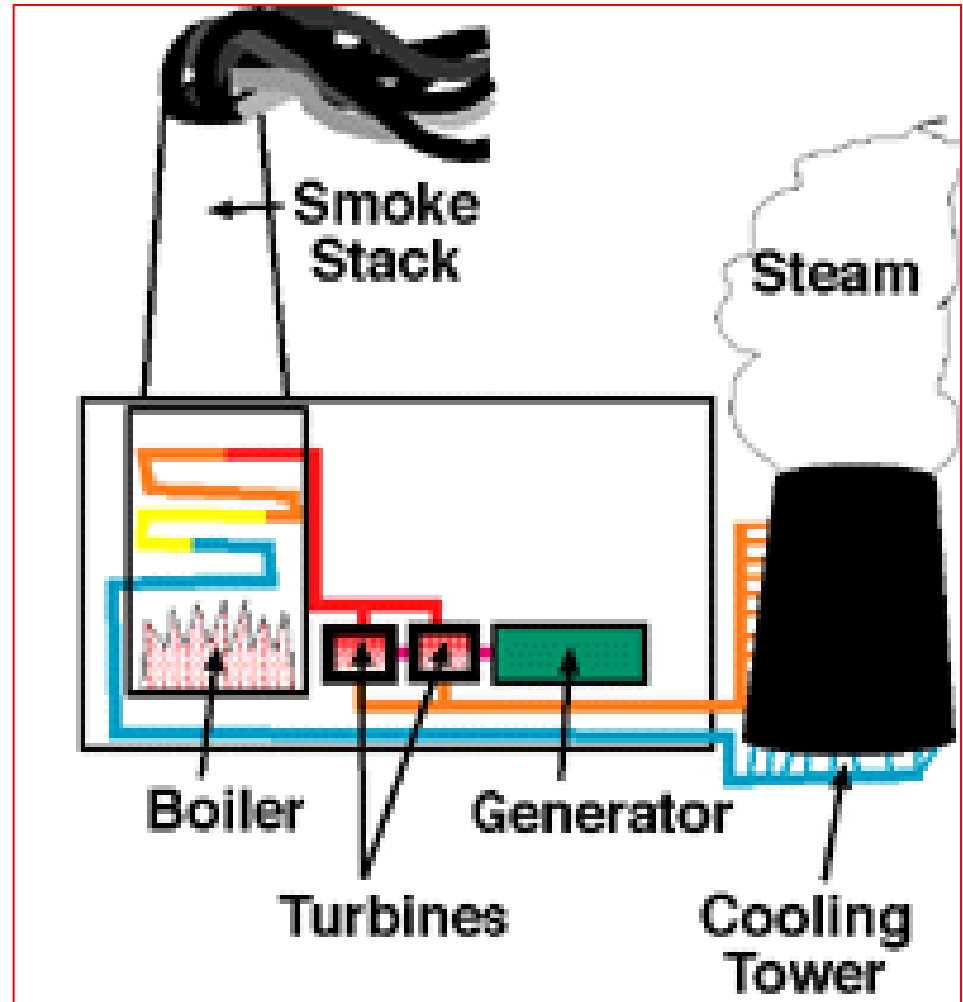
World Carbon Dioxide Emissions by Fuel Type, 1970-2020



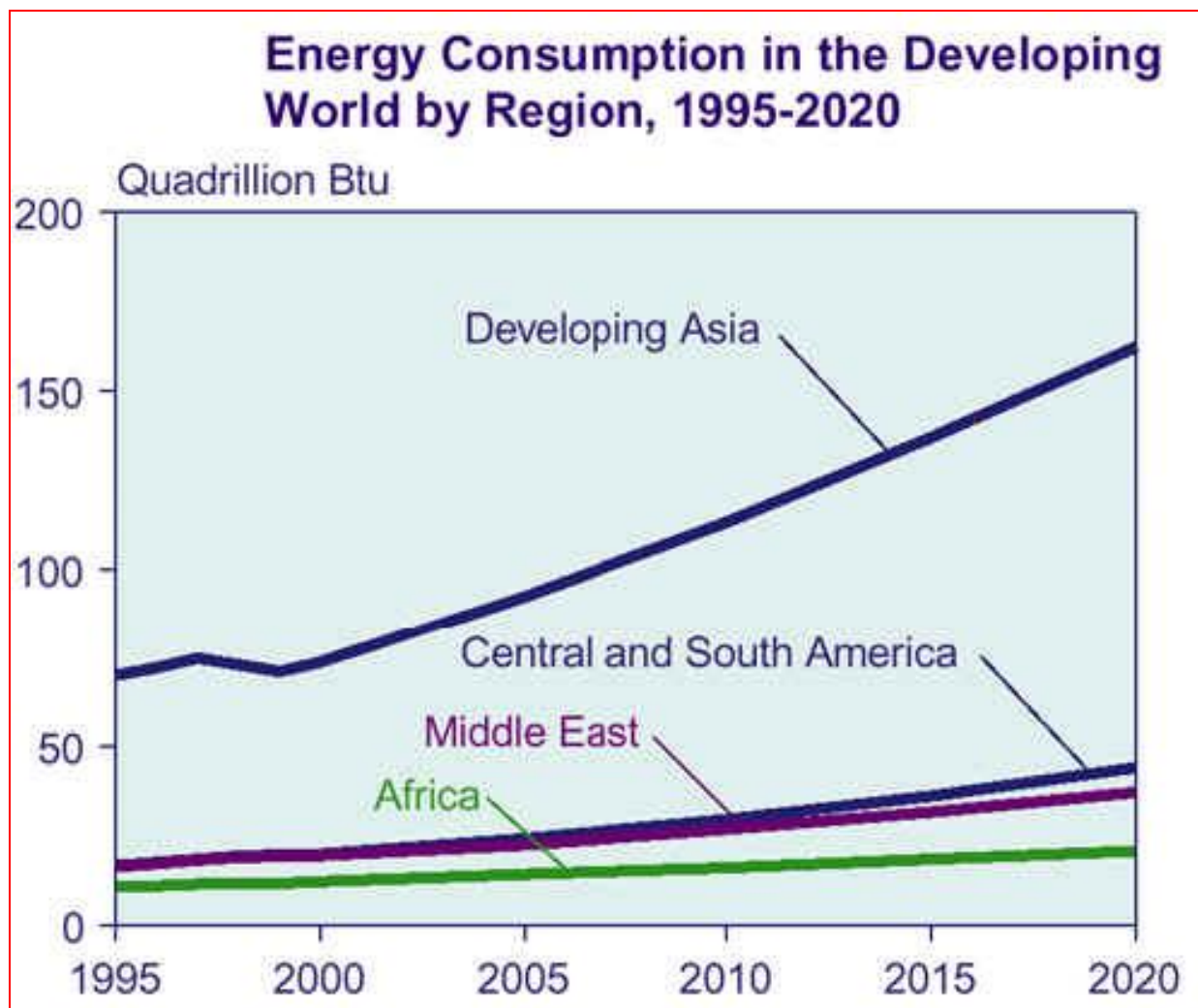
World Energy Consumption by Fuel Type, 1970-2020



Spalování fosilních paliv



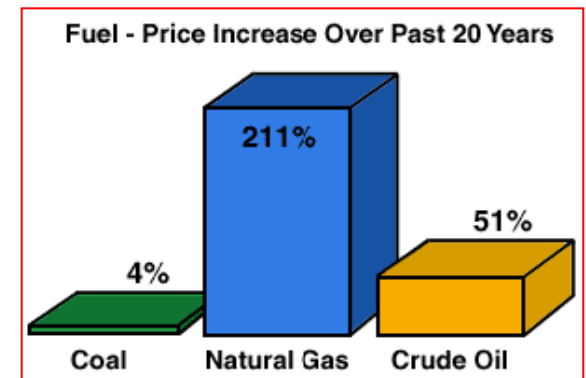
Spotřeba E v rozvojových zemích, 1995-2020



Fosilní paliva



COAL	210 YEARS
OIL	42 YEARS
GAS	60 YEARS
PROVED RESERVES AT CURRENT CONSUMPTION RATES	



Zdroje znečištění prostředí

TĚŽEBNÍ ČINNOST

- ↪ uhlí - hlušina
- ↪ kovy, rudy - hlušina
- ↪ ropa – úniky
- ↪ narušení krajiny

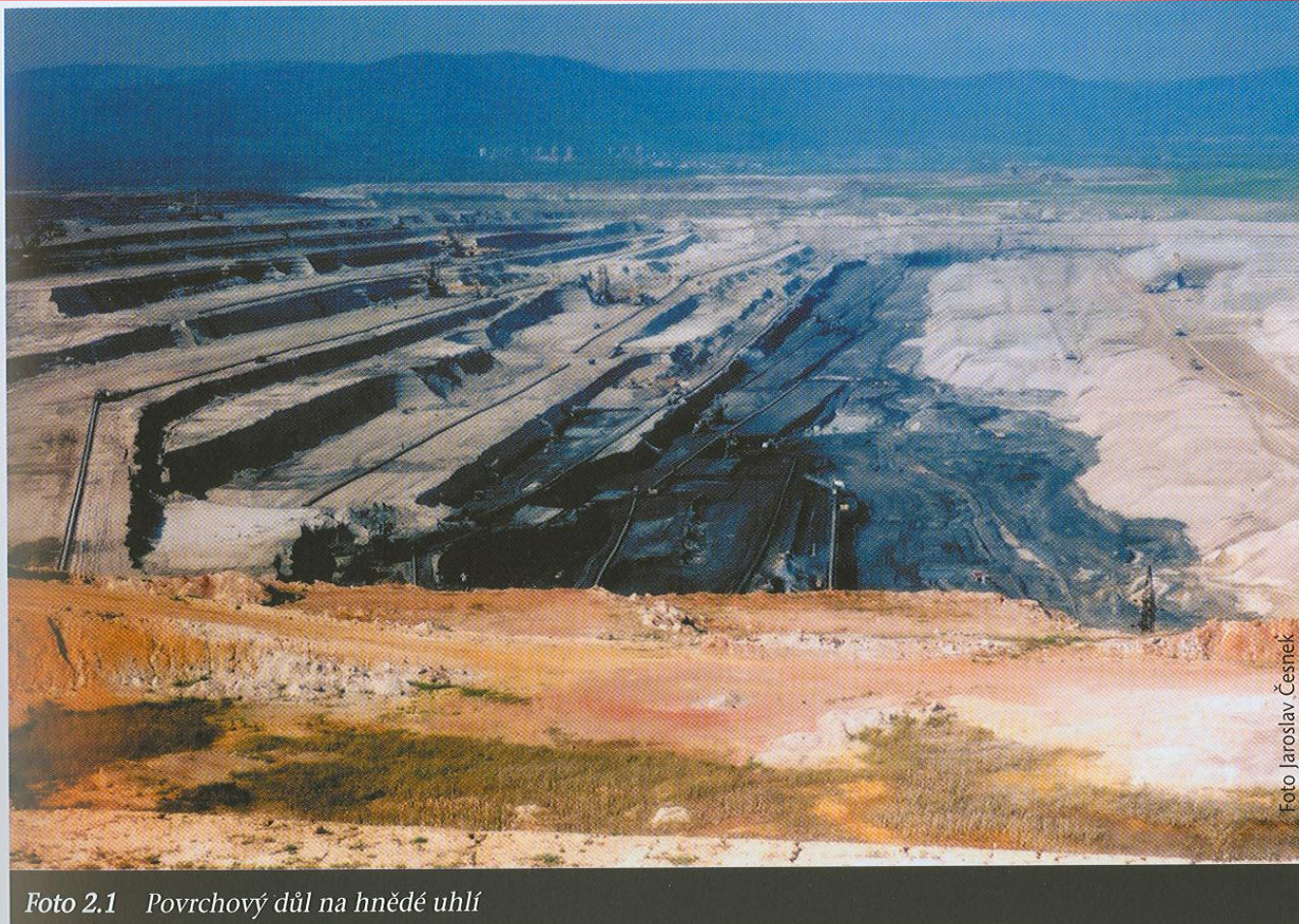
ZPRACOVÁNÍ UHLÍ

- ↪ těžba – (S), hlušina, zásahy do krajiny
- ↪ doprava

využití:

- ↪ výroba energie a tepla
- ↪ výroba koksu
- ↪ výroba plynu
- ↪ úprava
- ↪ surovina pro chemický průmysl

Povrchový důl na hnědé uhlí

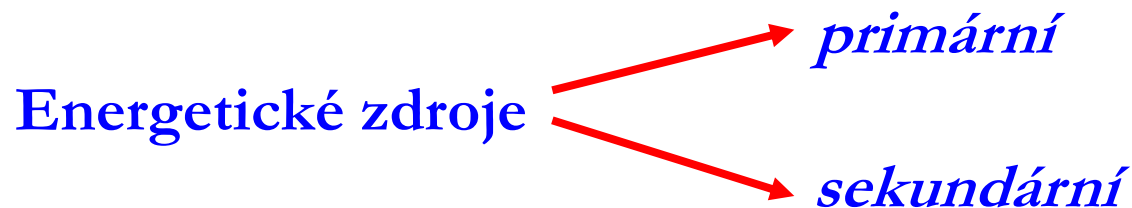


Povrchová těžba uhlí



Foto 3.4 Povrchový důl na hnědé uhlí

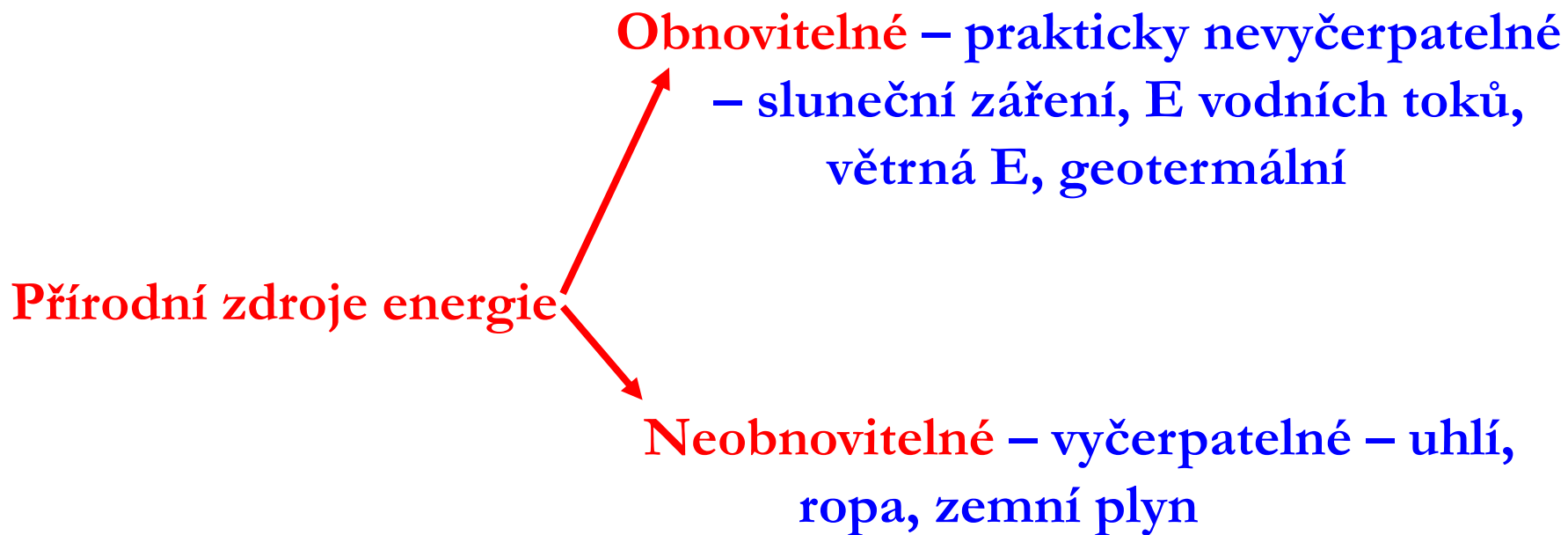
Výroba energie



Primární - získané přímo z přírody (dřevo, uhlí, ropa, uranová ruda)

Sekundární - úpravou primárních zdrojů a jejich přeměnou (svítiplyn, brikety, benzín, nafta, topné oleje)

Výroba energie



Obnovitelné zdroje

Primární

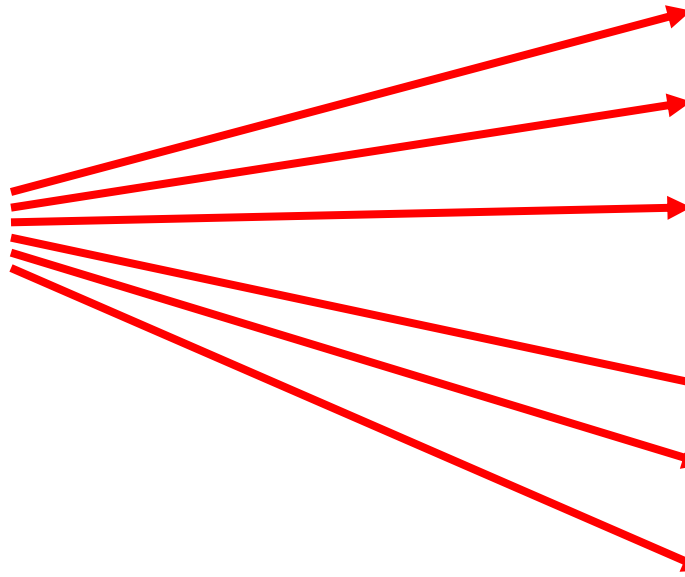


Využitelná forma E

Rozpad radionuklidů
uvnitř země

Geotermální

Záření z kosmického
prostoru



Sluneční

Vodních toků

Ledovců

Větrná

Mořských vln a proudů

Chemická

Pohyb planet

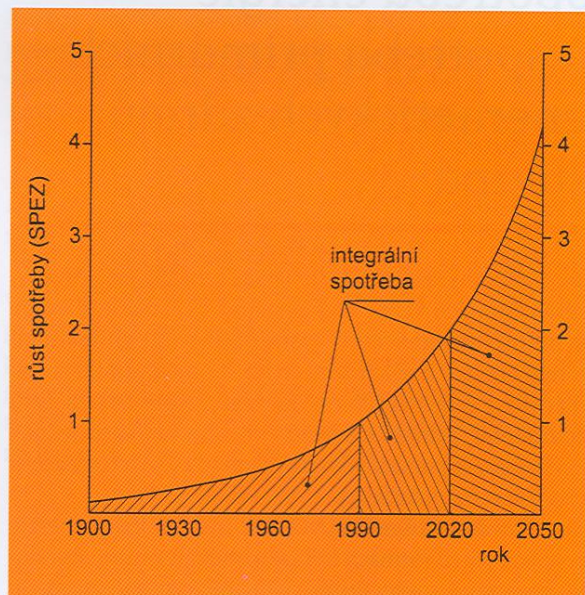


Příliv, odliv

Nárůst počtu obyvatel a spotřeby E

	1950	1980	1990	2000	Nárůst
Počet obyvatel (mld)	2,5	4,4	5,2	6,1	2,44-krát
Spotřeba primární E (mld. tmp)	2,0	11,8	19,0	29,0	16,94-krát
Spotřeba E /obyv. (tmp /obyv.)	1,04	2,7	3,65	4,75	

Růst spotřeby primárních zdrojů



Obrázek 1.1

Růst spotřeby primárních energetických zdrojů (SPEZ) pro konstantní meziroční přírůstek $q = 1,024$ (v roce 1990 je bráno $SPEZ = 1$) a integrální spotřeba primárních energetických zdrojů za určité období:

integrální spotřeba

od počátku průmyslové éry do roku 1990 $(IS)_1 = 42,7$

integrální spotřeba 1990–2020 $(IS)_2 = 43,2$

integrální spotřeba 2020–2050 $(IS)_3 = 88,2$

integrální spotřeba 1990–2050 $(IS)_{1+2+3} = 131,4 = 3,1 \cdot (IS)_1$

Tabulka 2.5

Spotřeba primárních energetických zdrojů (PEZ) podle druhů (v procentech) v jednotlivých částech světa v roce 2002, zdroj British Petroleum

Oblast světa - PEZ	Ropa	Zemní plyn	Uhlí	Jaderná energie	Vodní energie
Evropa	33	33	18	10	6
Amerika	40	25	19	7	9
Střední východ	52	46	1,5	-	0,5
Afrika	40	20	30	1	9
Asie a Austrálie	36,5	11	44	4	4,5
Svět celkem	37,5	24	25,5	7	6

Vývoj energetiky

Tabulka 1.9

Některé charakteristiky scénáře WEC 1993 pro rok 2050 a 2100, rozšířeno a doplněno autorem

Scénář WEC	Rok	A		B		C		
		1990	2050	2100	2050	2100	2050	2100
Celková spotřeba PEZ ²⁰ (Gt _{oe} /rok)		8,8	27	42	23	33	15	20
Z toho: fosilní paliva (%)		77	58	40	57	33	58	15
jaderná energie (%)		5	14	29	15	28	8	11
nové obnovitelné zdroje (%)		2	15	24	14	26	20	50
Průměrný meziroční přírůstek spotřeby energie (%)		-	1,89	1,43	1,61	1,21	0,89	0,75
Počet roků pro zdvojnásobení spotřeby energie		-	37	49	43	58	78	93

¹⁸ WEC – World Energy Council.

¹⁹ IEA – International Energy Agency.

²⁰ PEZ – primární energetické zdroje.

Skladba spotřeby primárních zdrojů v ČR a EU

Tabulka 2.3

Skladba spotřeby primárních energetických zdrojů (PEZ, v procentech) v České republice a v Evropské unii

Druh PEZ	Česká republika		Evropská unie (EU 15)
	rok 2000	předpoklad roku 2005	rok 2001
Hnědé uhlí	37	30	15 ³
Černé uhlí	18	15	
Ropa	16	16	41
Zemní plyn	19	20	22
Jaderná energie	8	16	15
Obnovitelné zdroje	1,9	3	7
Odpady	0,1	-	-
Celkem	100,0	100	100

² WEC – World Energy Council.

³ Uhlí celkem.

Energetické problémy ČR

- ↪ vyčerpané prvotní energetické zdroje
- ↪ zanedbatelná zásoba ušlechtilých paliv
- ↪ energetická náročnost ekonomiky
- ↪ relativně nižší úroveň zhodnocení paliv a energie

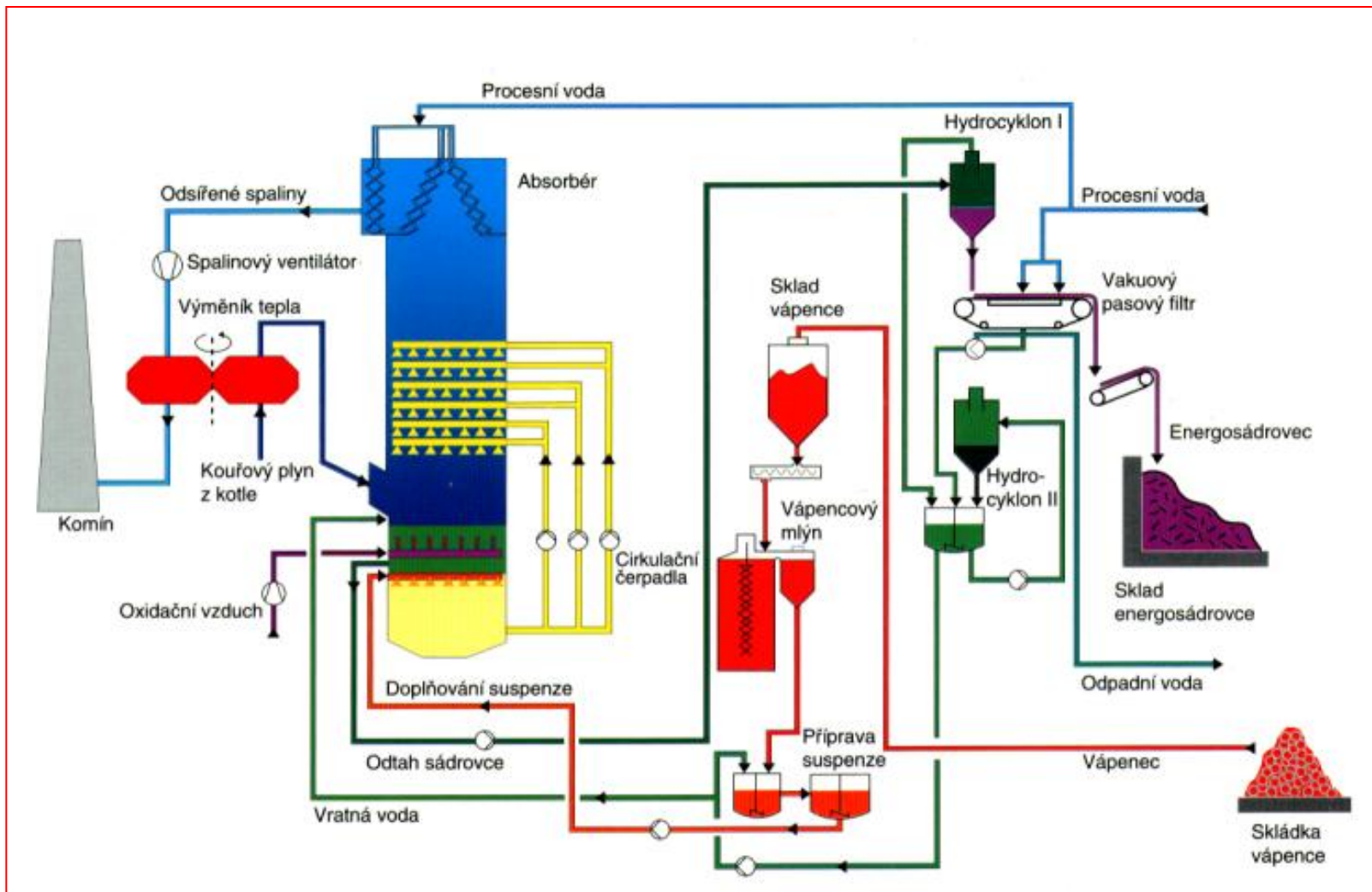
Možná opatření:

- ↪ zvýšení účinnosti při využívání E a orientace na úsporná opatření (krátkodobé hledisko)
- ↪ vývoj a zavádění technologií usnadňujících přechod a zplynování (střednědobé)
- ↪ uplatnění nefosilních zásob E (dlouhodobé)
- ↪ restrukturalizace průmyslu
- ↪ snížení energetické náročnosti

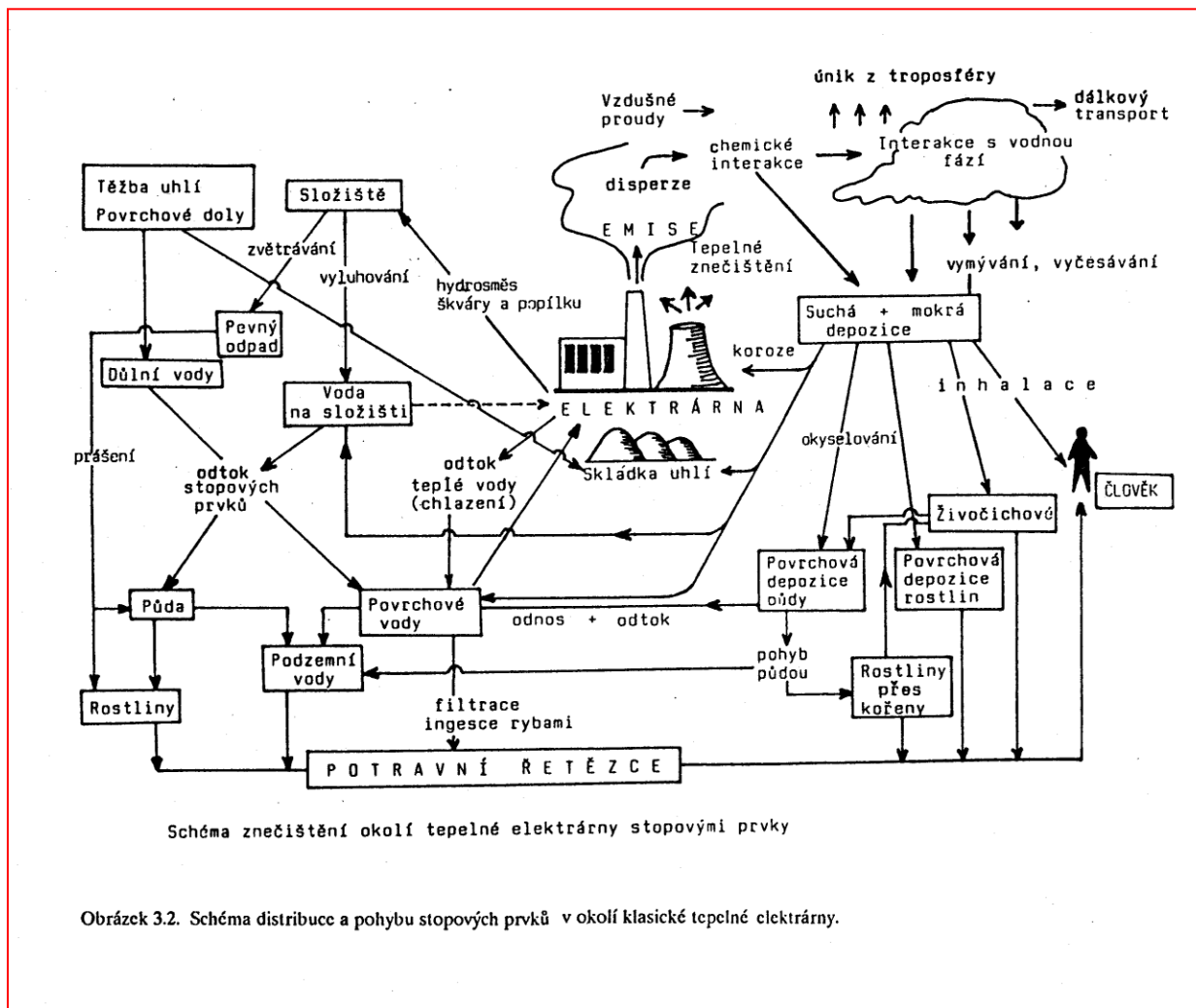
Elektrárna Mělník



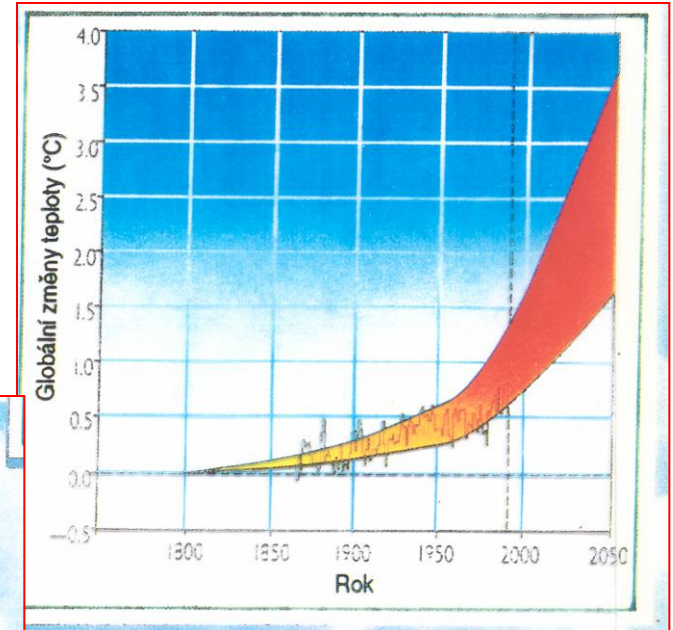
Elektrárna Pruněřov II



Distribuci stopových prvků v okolí tepelné elektrárny

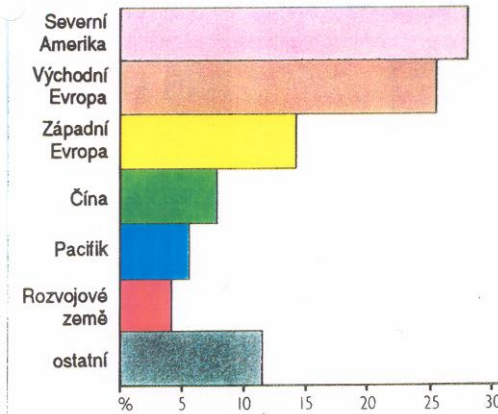


Důsledky výroby energie



CELKOVÉ EMISE CO₂ PODLE REGIONŮ

Po dvou ropných krizích v sedmdesátých letech, kdy se roční přírůstek emisí uhlíku zpomalil, nastal od roku 1983 rychlý růst emisí - průměrně o 2,8 % ročně. Za 70 % emisí uhlíku ze spalování fosilních paliv odpovídá pouze čtvrtina světové populace - průmyslové země. Bezkonkurenčně nejvyššími producenty jsou USA a země bývalého Sovětského svazu.



Možná opatření pro snížení vlivů tepelných elektráren na ŽP

- ↪ **zvýšení rozptylu – extrémně vysoké komíny**
- ↪ **jednorázová opatření k dočasnému zlepšení:**
 - na vstupu – použití kvalitnějšího paliva
 - na výstupu – chemické vázání škodlivin
- ↪ **použití kontinuálních metod odsiřování méně hodnotných paliv a tuhých paliv s vysokým obsahem síry**
- ↪ **použití bezodpadových technologií**

Hlavní způsoby omezování plynných emisí

- ↪ **odsiřování paliv**
 - zplyňování paliv s následným zachycením H_2S
- ↪ **desulfurace spalin**

200 MW – spaliny 1 – 1,2 mil. $m^3 \cdot h^{-1}$ plynu ($T = 130 - 180 \text{ }^\circ\text{C}$)

ČR:

Hnědé uhlí – popel, S, As

Jedno z hlavních paliv do roku 2000:

- ↪ zhoršující se kvalita
- ↪ soustředění jeho spalování do elektráren vybavených odsiřovacím zařízením
- ↪ zplyňování uhlí s velkým obsahem síry

Hlavní způsoby omezování plynných emisí

Ropa:

- ↪ nejpoužívanější energetický zdroj
- ↪ surovinová základna petrochemického průmyslu
- ↪ spalování odpadů z petrochemie
- ↪ těžké topné oleje – S – odstranění technologicky možné
- ↪ vyšší cena (hydrogenace H_2S)
- ↪ lehké topné oleje – malospotřebitelé ve městech

Zemní plyn: - *nejušlechtilejší palivo* – náročné technologické procesy, komunální bytová sféra, surovina pro chemický průmysl

Vliv energetiky na ŽP

Kombinace výroby tepla a elektřiny:

účinnost klasické elektrárny – max. 40%

kombinace - ~ 70%

rozvod tepla - emise se nezmenšují, ale jsou soustředěny na jedno místo

Hlavní problémy: SO₂, NO_x, prach, těžké kovy, PAHs

	Uhlí	Topný olej	Zemní plyn
SO ₂ (bez odsíření) [t.r ⁻¹]	120 000	38 600	20
SO ₂ (odsíření) [t.r ⁻¹]	24 000	2 000	0
NO ₂ (bez) [t.r ⁻¹]	27 000	26 000	13 400
TČ (bez) [t.r ⁻¹]	270 000	26 000	518
TČ (s čistěním) [t.r ⁻¹]	2 000	150	4
Radioaktivní látky [Mbq.r ⁻¹]	740	18,5	0
Odpadní teplo [mld kWh.r ⁻¹] 15%	1,64	1,71	2,2
Spotřeba chladicí vody [mld l.r ⁻¹]	10 000	10 000	10 000

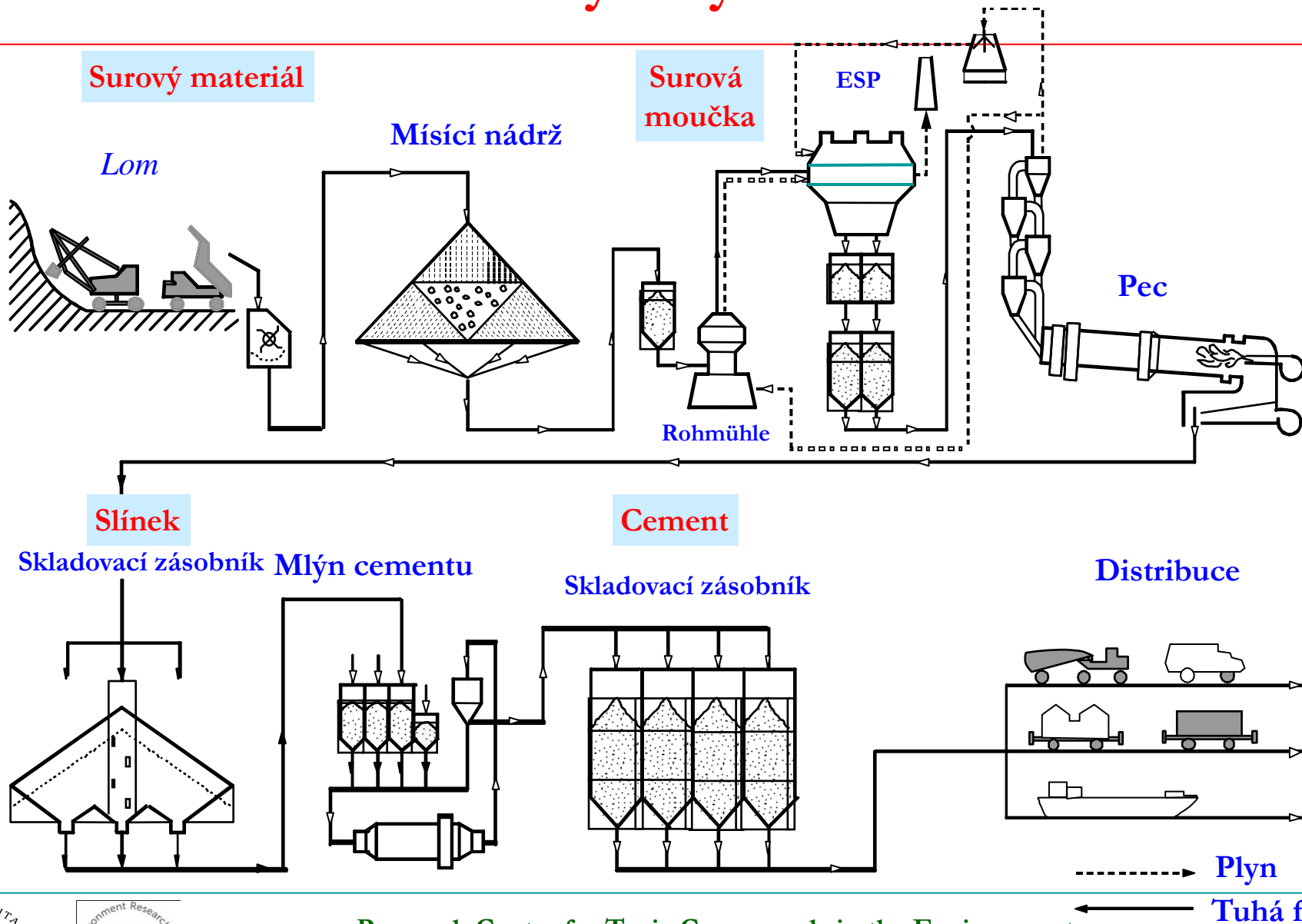
Výroba silikátů

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



Dlouhá mokrá pec



Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

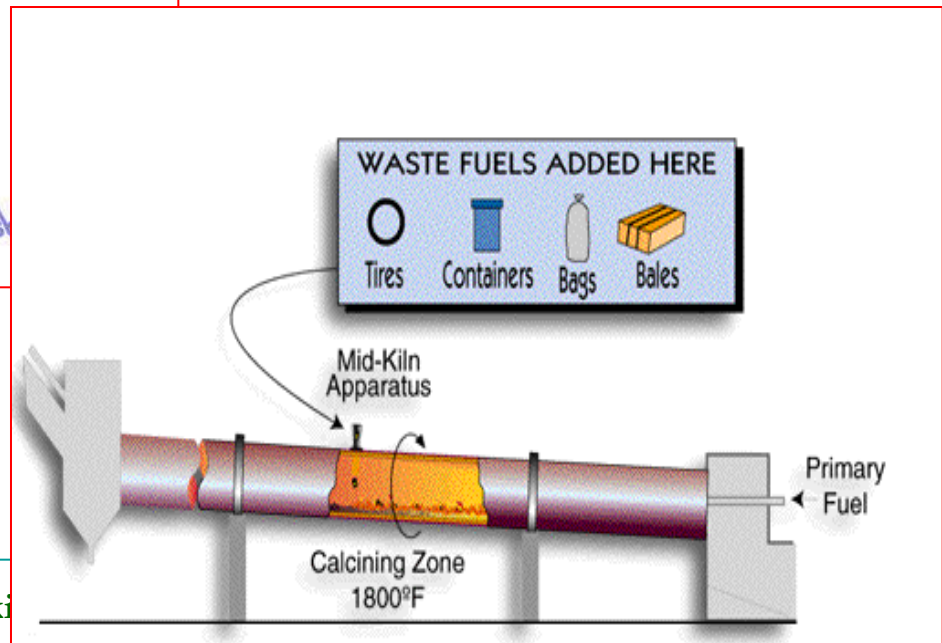
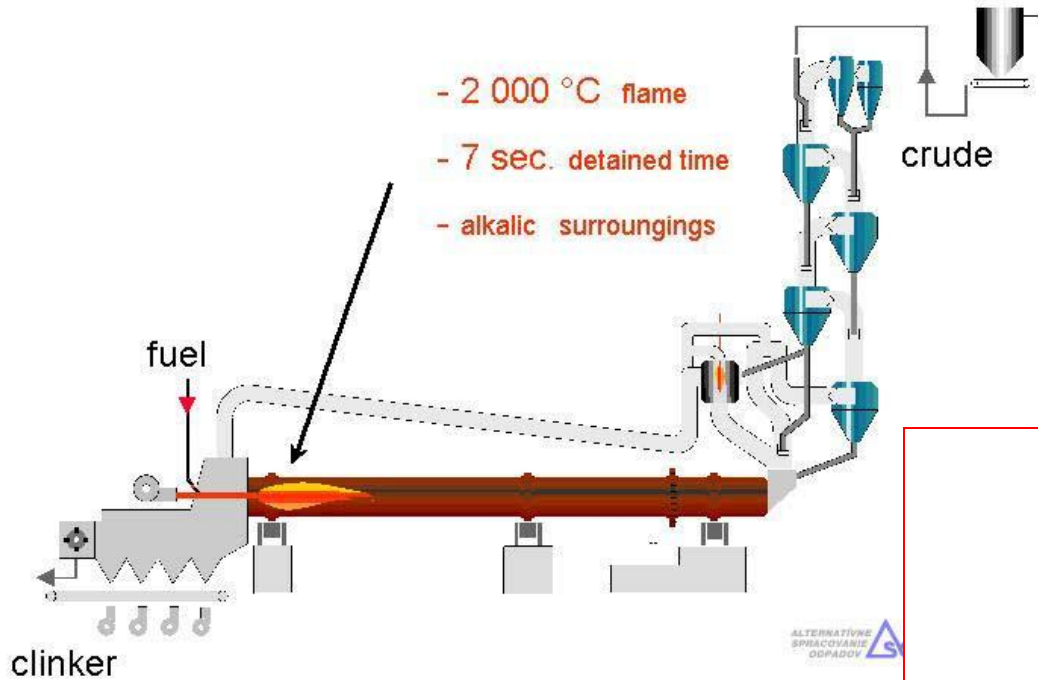
Cementárenská pec – hlavní hořák



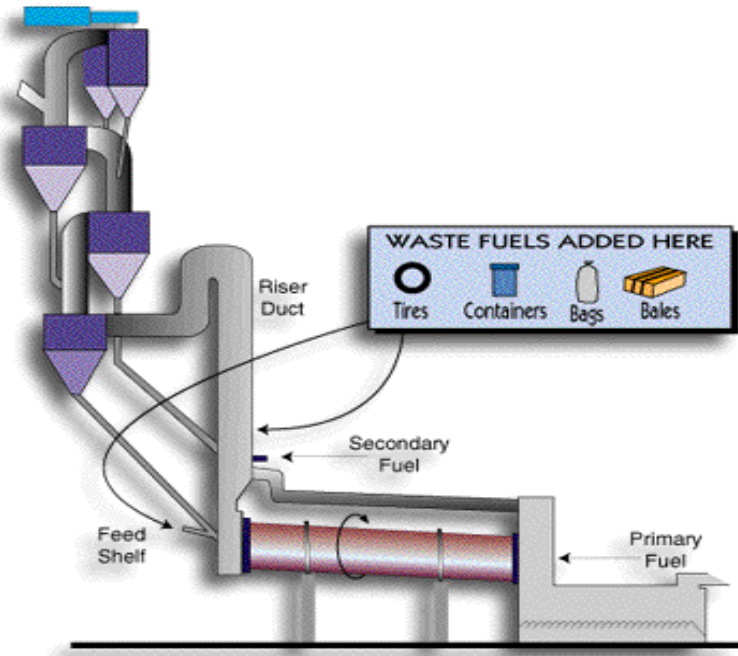
Schéma výroby cementu

Cement rotary kiln

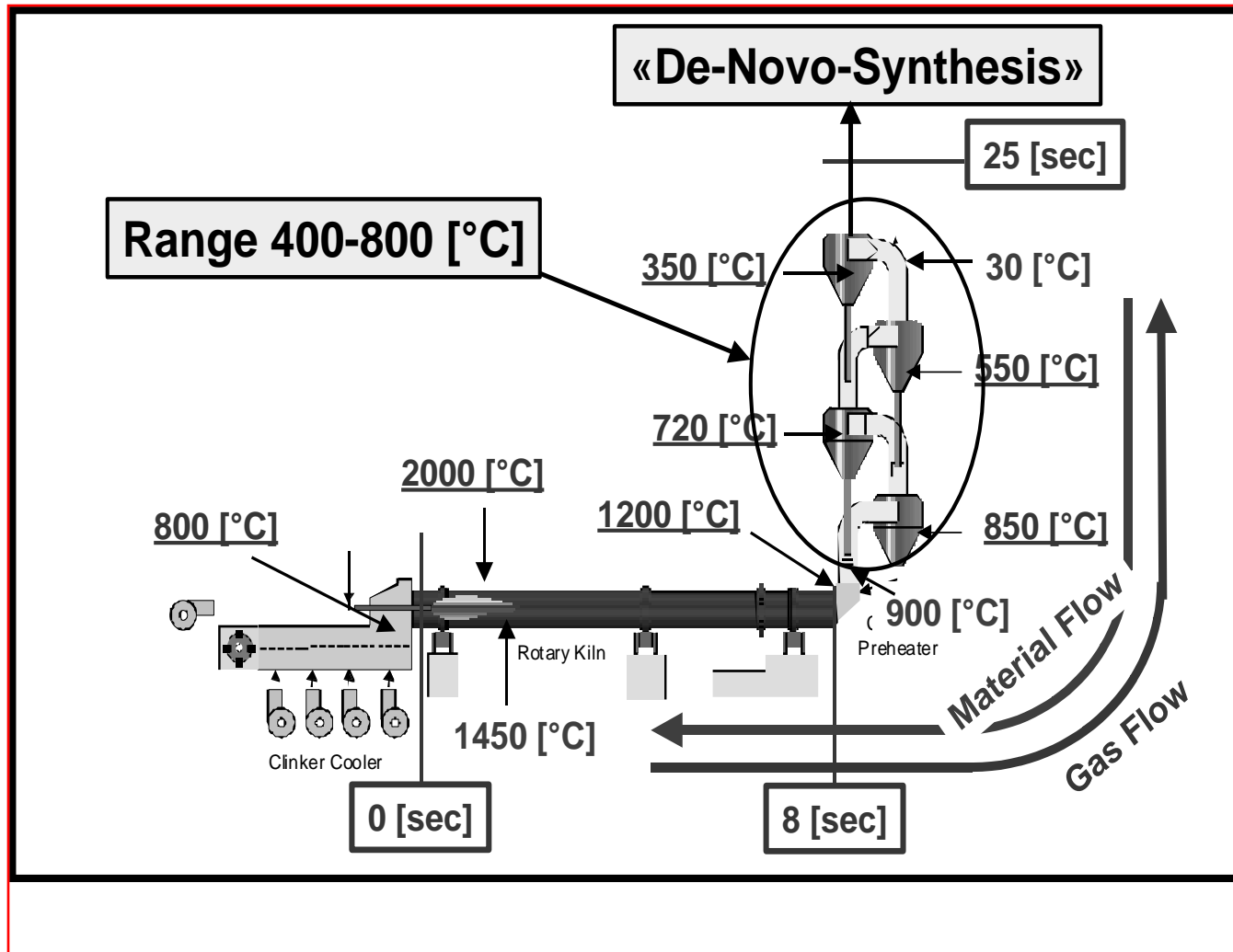
- 2 000 °C flame
- 7 sec. detained time
- alkalic surroundings



Suchý přehřívač a předkalcinační pec



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

Vlivy dalších výroby - výroba vápna a magnezitu

Výroba vápna

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

Výroba magnezitu

- ↙ 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

Vlivy dalších výrobních procesů - výroba skla

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

Sklo – různé oxidy + řada přísad - kovy

Suroviny – sklářský kmen – tavení – 1 450 °C – pánvové pece (diskont.) nebo vanové (kont.)

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

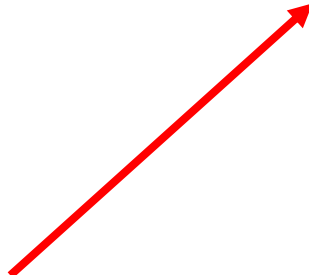
Koksárenský plyn (svítiplyn): topení, palivo v hutnictví, výroba H_2

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
- 

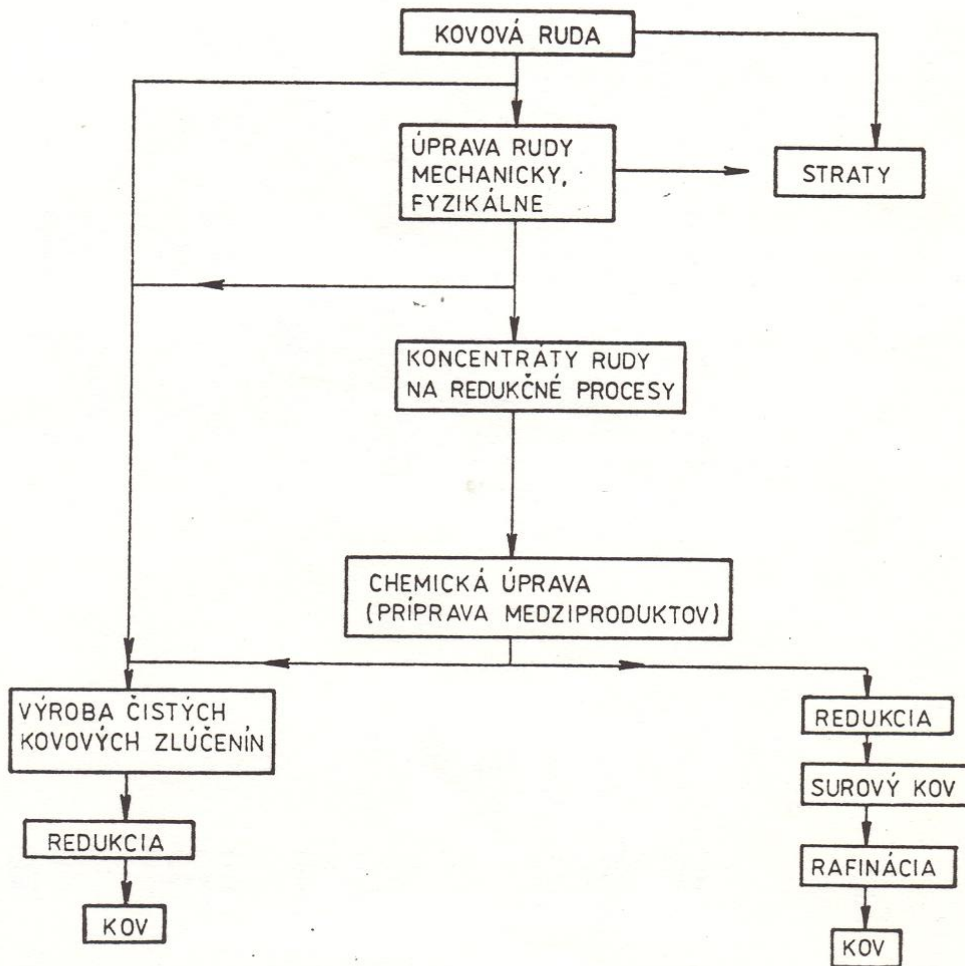
Průměrná výtěžnost karbonizace černého uhlí

	[%]
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

Emise z výroby surového železa

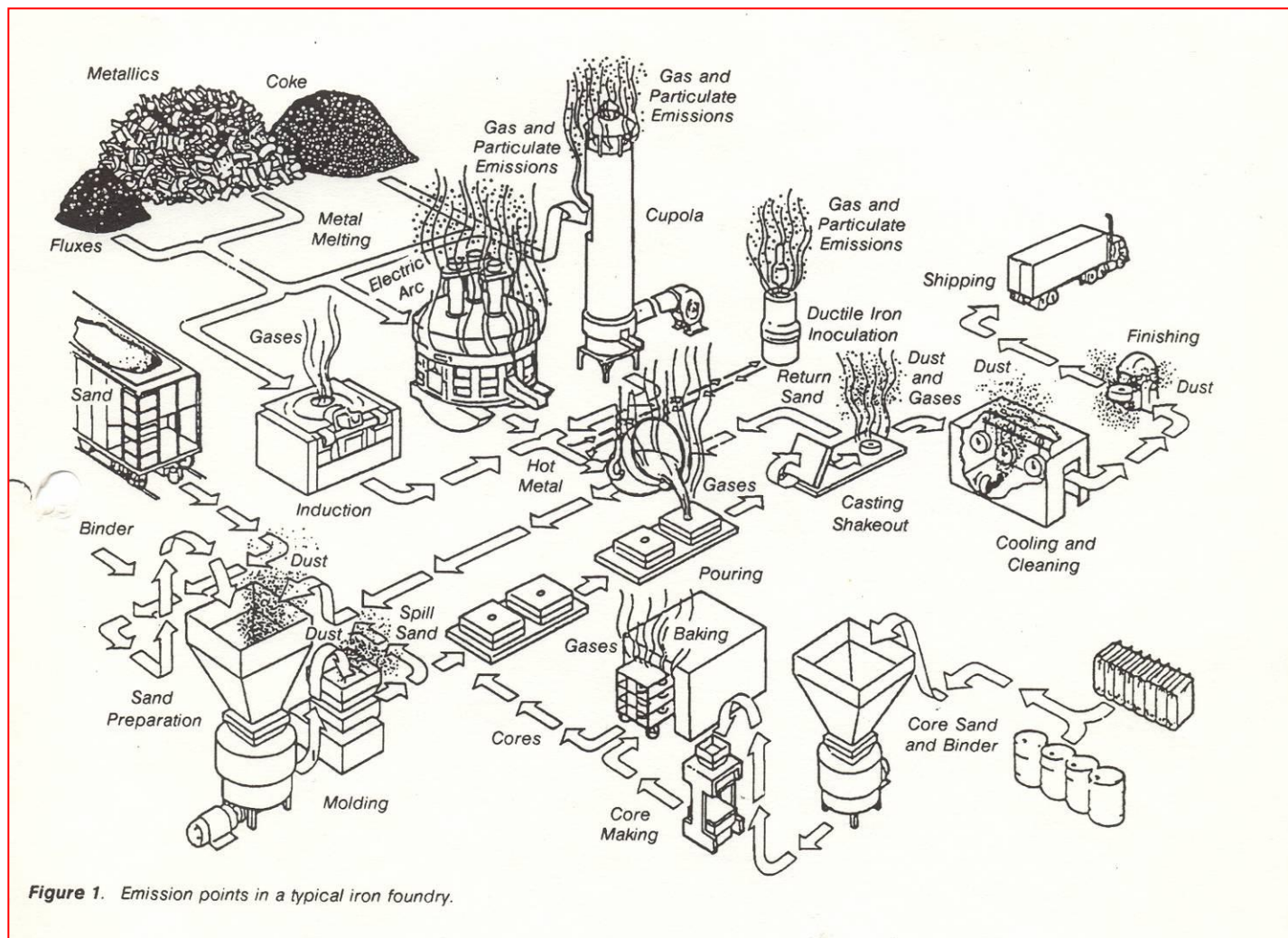


Figure 1. Emission points in a typical iron foundry.

Hutnické odpady

↪ Vysokopecní a ocelářská struska

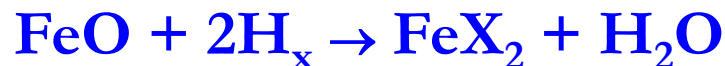
Struska s výroby slitin

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 O_2



Regenerace, recyklace

↪ Tuhé kaly – odstranění elektromagneticky

Speciální legované oceli – moření v lázni s $HF + HNO_3$



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

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)

Problémy:

F₂, HF, CF₄ (elektrolýza)

Emisní faktor F sloučenin:

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

Neželezná metalurgie

Výroba olova

Ochrana káblů, odpadních potrubí

Akumulátory, ochrana před vysokým zářením

Problémy – emise Pb, SO₂, kovů v odpadní strusce

Výroba antimonu

Použití v různých slitinách, výroba pražením Sb₂S₃ při 350 – 450 °

Emise SO₂

Výroba mědi

Pražením chalkopyritu CuFeS₂

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, změna 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:

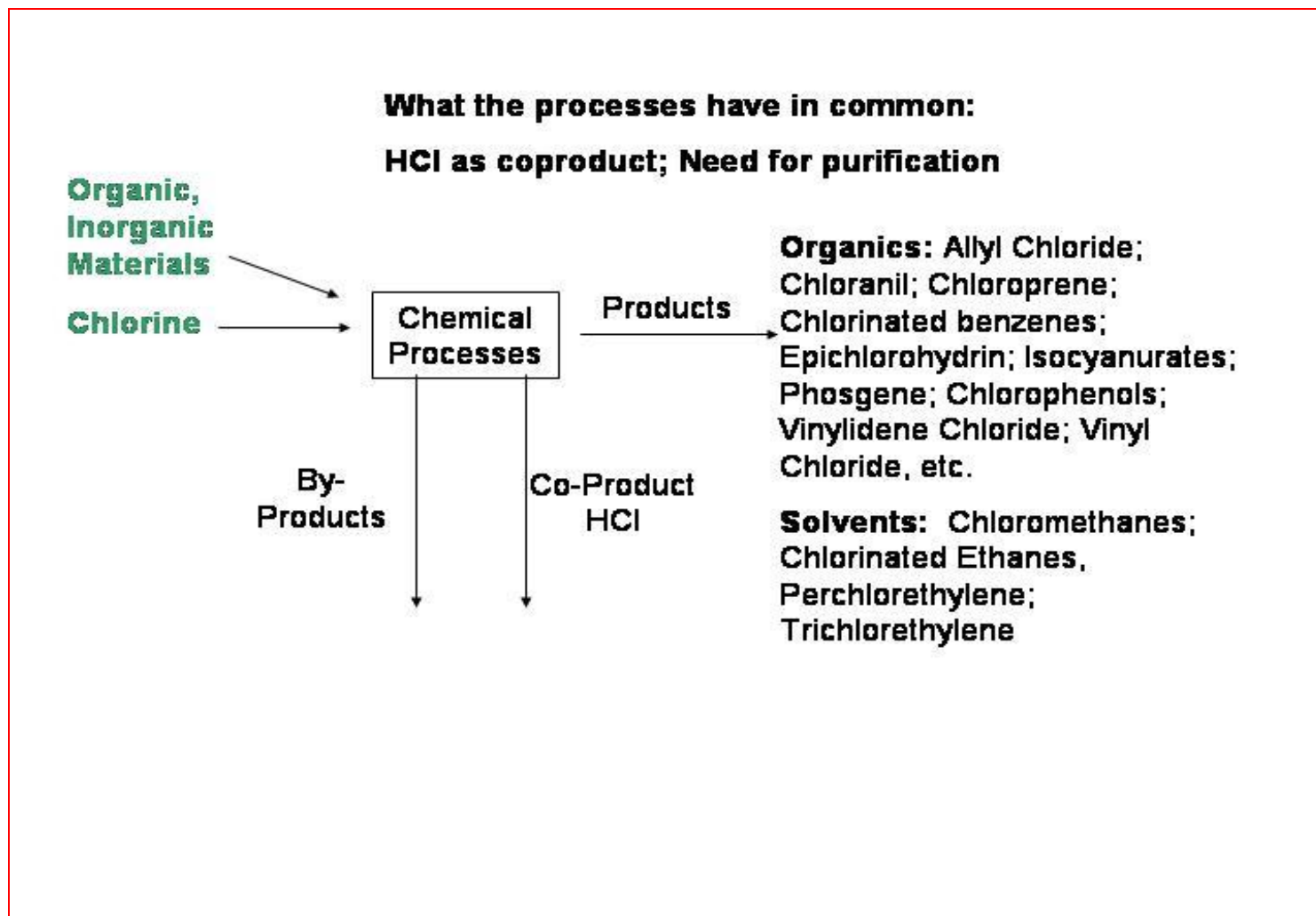
↺ rozpouštědla

↺ voda

↺ plyny

↺ zpracovatelský odpad

Obecné schéma procesu chemických výrob



Postavení chemie v současné společnosti

Chemické produkty 20. století:

- ↪ antibiotika a další léky
- ↪ moderní hnojiva a pesticidy
- ↪ polymery, komposity

Chemické produkty 20. století:

- ↪ DDT
- ↪ PCBs
- ↪ CFCs
- ↪ PBTs

Postavení chemie v současné společnosti

Chemie prvních padesát let století produkovala látky a druhých padesát let se snaží vypořádat s důsledky této produkce:

Chemický průmysl je brán jako producent významných množství nebezpečných látek ovlivňujícími všechny abiotické a biotické složky prostředí – negativní obraz chemie ve společnosti.

Historické přístupy chemie k environmentálním problémům

- ↪ zpracování, kontrola a likvidace odpadů, remediace
- ↪ monitoring znečištění
- ↪ vývoj standardů pro emise do prostředí
- ↪ vývoj analytických metod
- ↪ vývoj nových technologických postupů

Změny přístupů:

Většina technologií byla vyvinuta před 20 lety a jejich cena zahrnovala povětšinou jen cenu vlastního procesu; dnes cena procesu zahrnuje existující environmentální legislativu (část technologie související s ochranou prostředí)

1992: průmysl vynaložil 115 mld \$; předpokládá se, že likvidace existujících míst s nebezpečnými odpady bude stát 700 mld \$

Green chemistry – změna v přístupech

Chemické problémy prostředí – analytická chemie, fyzikální chemie, atmosférická chemie...

Zelená chemie – zvýraznění postavení syntetického chemika, technologa – produkčních složek chemických procesů:

- Identifikace, vývoj a implementace technologií s prevencí znečištění
- Využití chemie pro redukci zdrojů znečištění
- Vývoj chemických produktů a procesů redukujících nebo eliminujících použití a/nebo vznik nebezpečných látek
- Snížení environmentálních rizik snížením nebezpečnosti

Není řešením všech problémů prostředí, je však jedním ze základních možných přístupů prevence znečištění a to již na molekulární úrovni.

Green chemistry

Alternativní syntetické postupy – redukce nebo eliminace použití nebo vzniku nebezpečných látek.

Alternativní rozpouštědla nebo reakční podmínky – eliminace nebo redukce použití toxických nebo environmentálně nebezpečných rozpouštědel a vývoj a optimalizace reakčních podmínek vedoucích k redukci nebo eliminaci nebezpečných látek za maximalizace výtěžku a snížení spotřeby energie.

Vývoj molekulárních struktur látek, jejichž toxicita je redukována nebo eliminována při zachování užitných vlastností produkované látky.

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

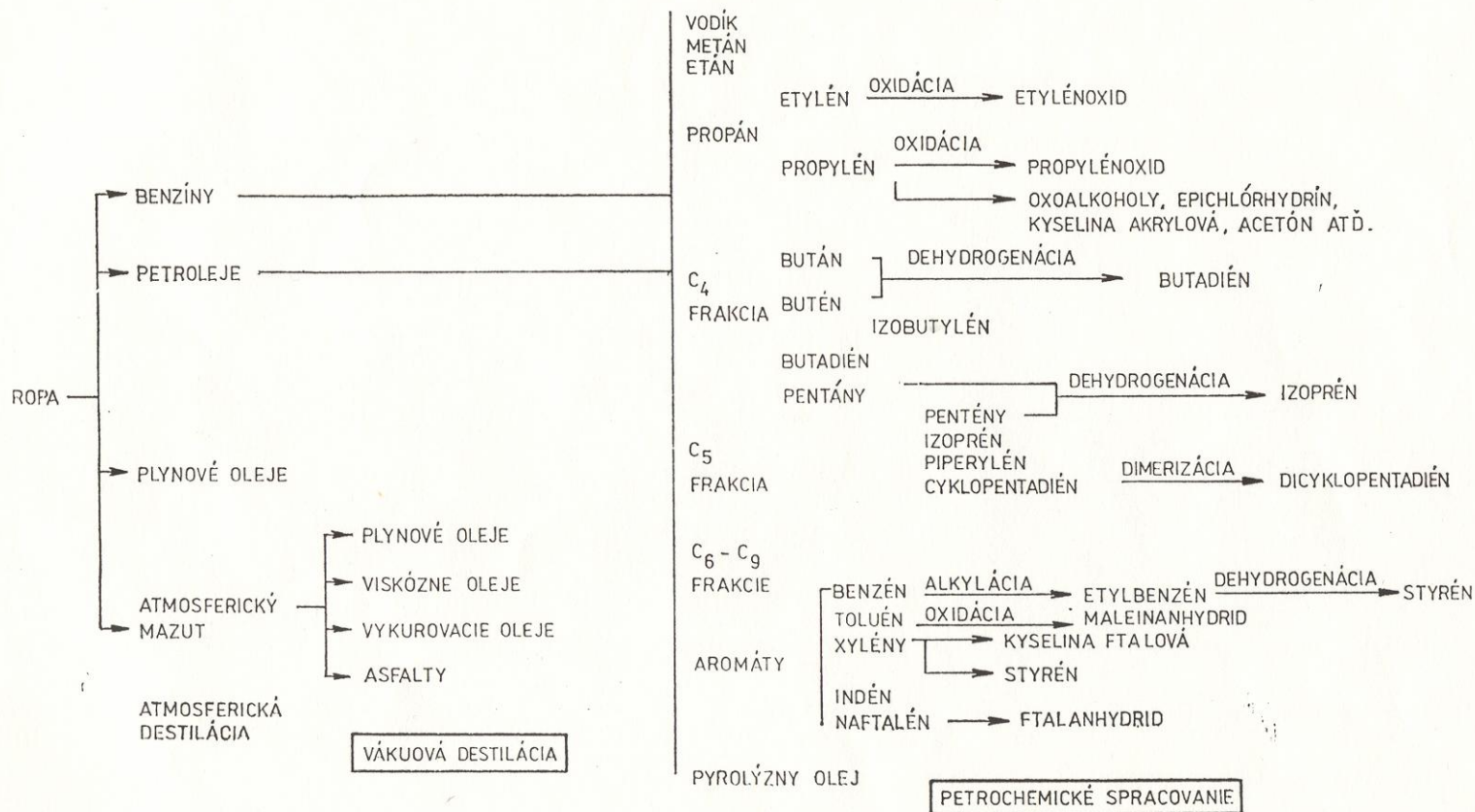


Schéma spracovania ropy

Dřevozpracující průmysl

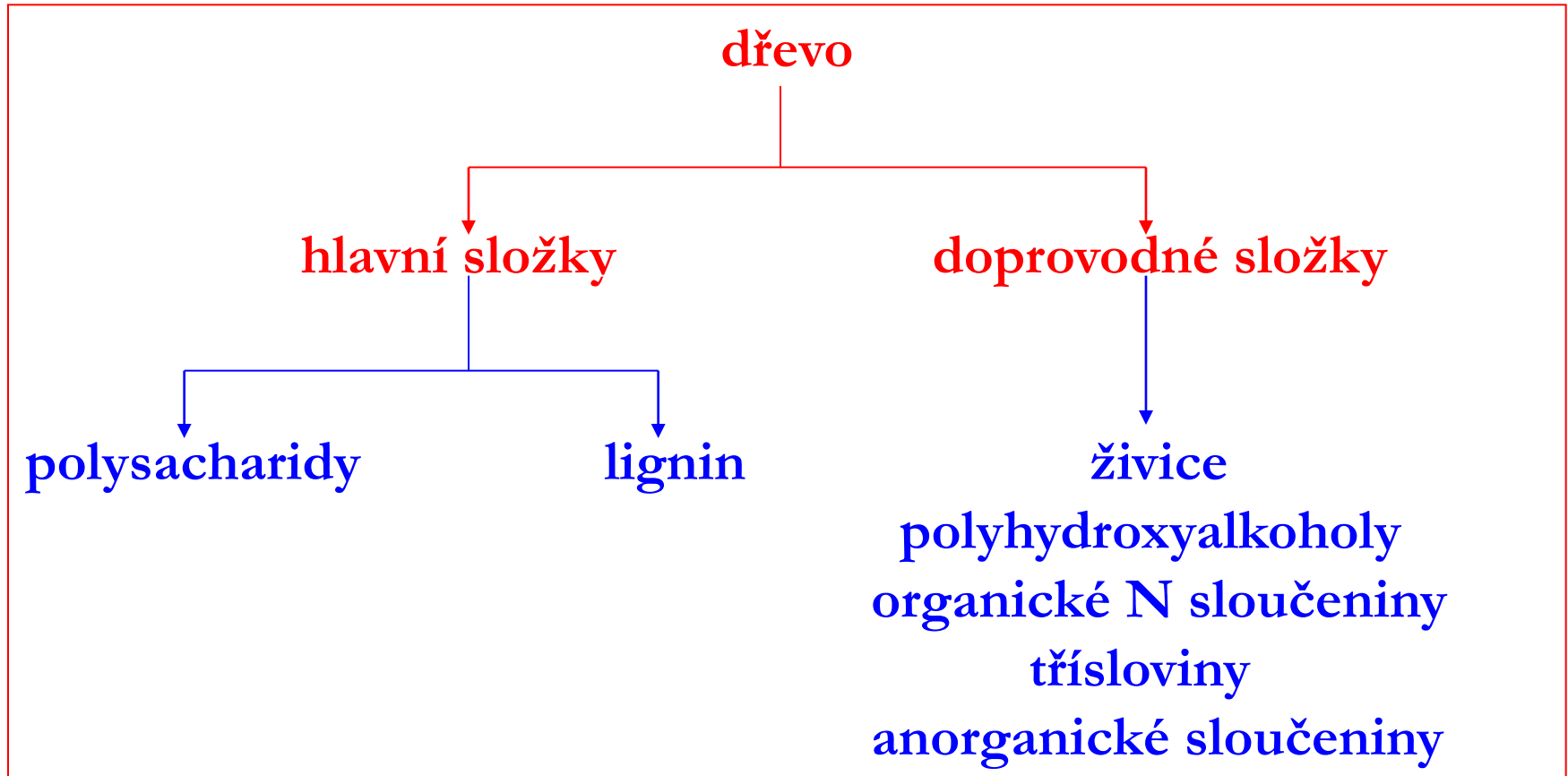
Nejdůležitější průmyslová surovina obnovitelná

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)
 - 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
 - Termomechanické postupy** - tlaková rafinace dřevných štěpků vyhřátou vodní parou (165 – 185 °C) – získává se vysoce ligninové termomechanické vlákniny
 - Chemické postupy** - částečné nebo celkové odstranění necelulozových 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.

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

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

Sulfátová buničina – účinkem vodních roztoků NaHS a NaOH .

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

Sulfitová buničina

SO_2 (spalování pyritu, S)

Fe_xO_y , Se, As (pyrit),

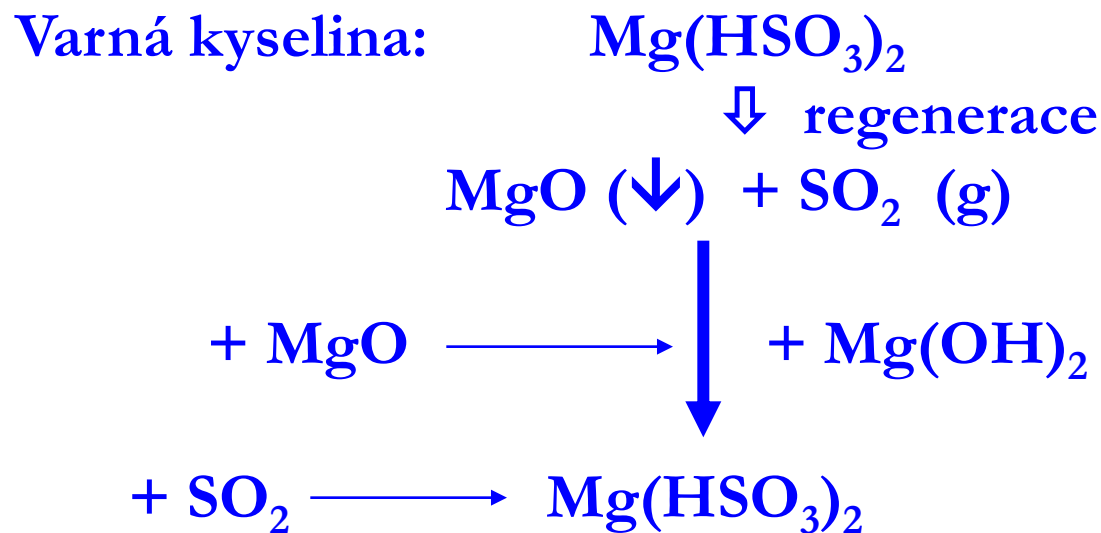
$\text{SO}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \Rightarrow \text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$

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

diskontinuální způsob

Sulfitová buničina

Výhoda – magnezium bisulfitové vodní výluhy je možné regenerovat spalováním



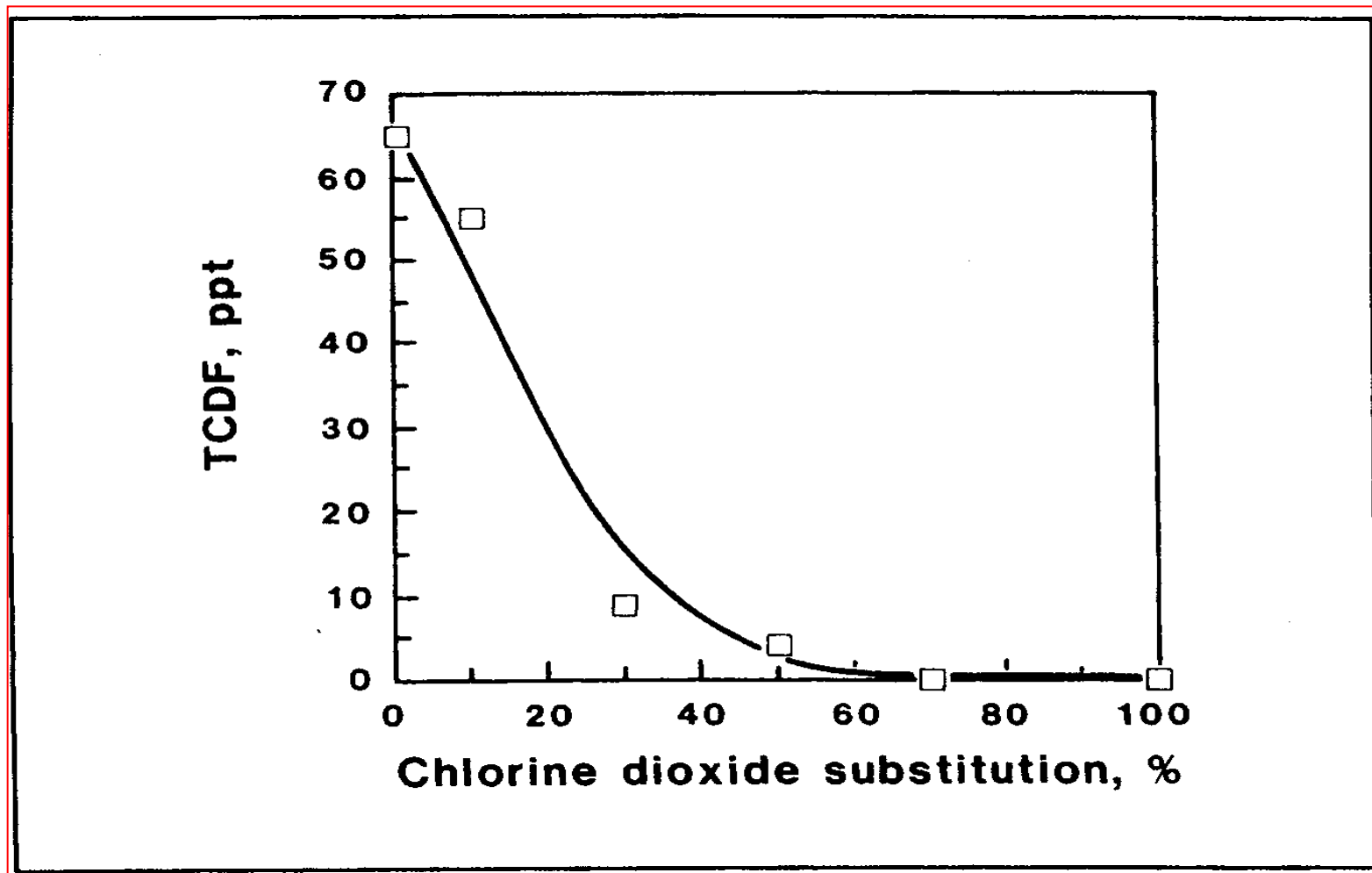
Sulfátová buničina

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

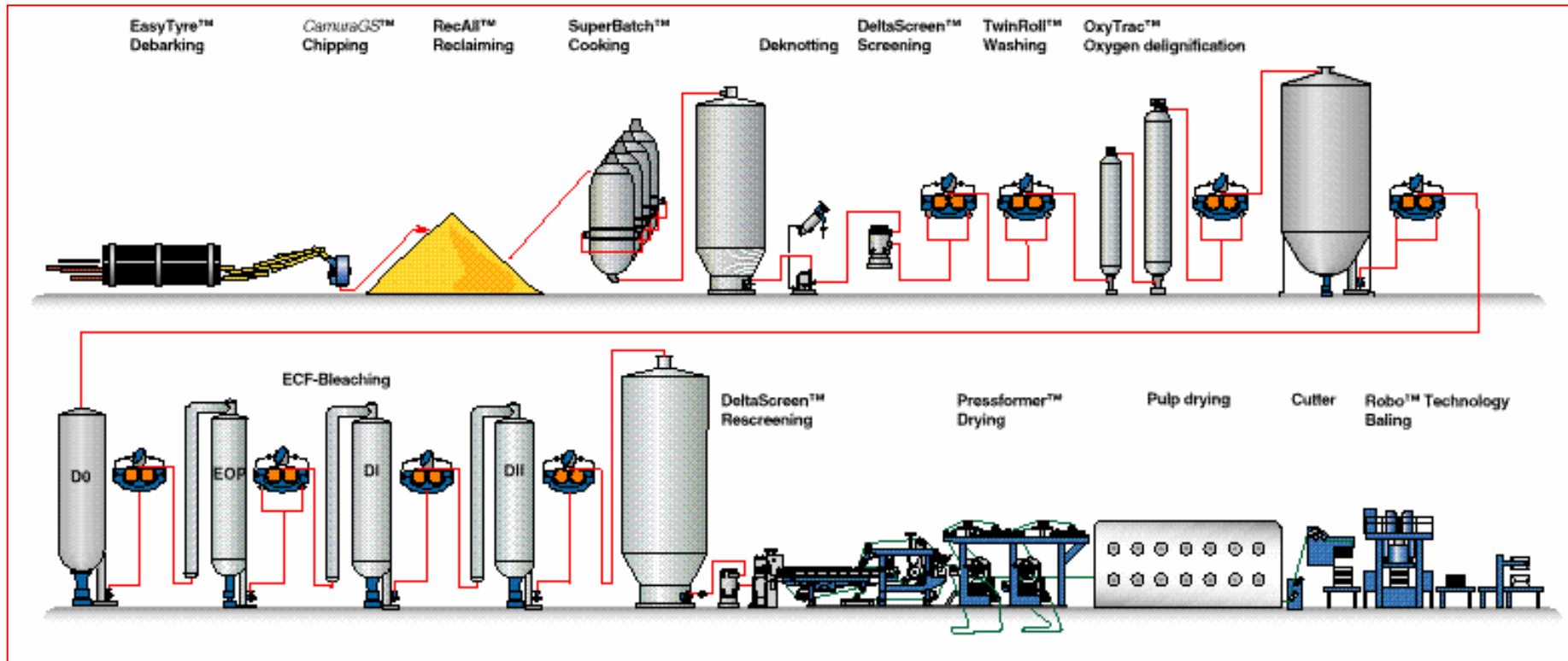
Delignifikace probíhá při 165 – 180 °C a přetlaku 700 – 1 000 kPa a hydromodulu 1: 4 (poměr suchých štěpků v objektu varného roztoku)

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

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



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



Bělení buničiny

Odstranění zbytků ligninu po předcházejících postupech

Bělení:

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

Sulfátová - CEHDED nebo CEDED

Sulfitová - CEH

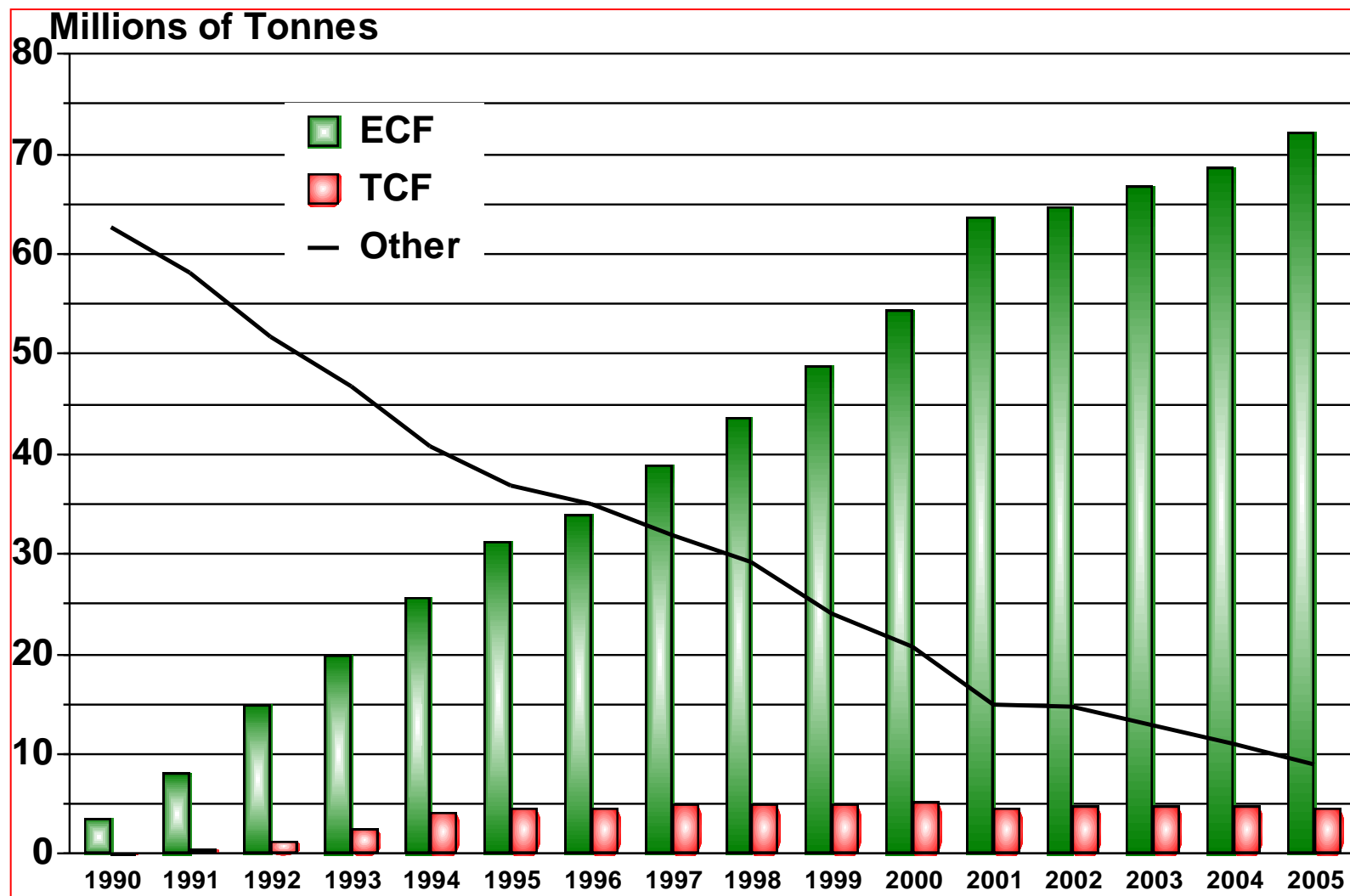
Chlorderiváty ligninu:

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

Běžně používané metody bělení celulózy

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

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 – biologicky snadno rozložitelné látky – **spotřeba kyslíku ve vodách**

Exhalace – pomocné provozy (kotelny, elektrárny)

Výroba cukru

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

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

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

Řízková – (difúzní, řízkolisová) - nejzávadnější – BSK₅ > 1 200 mg.l⁻¹, sacharóza > 1000 mg.l⁻¹, slabě kyselá, snadno kvasí

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

Další potravinářské výroby

Výroba škrobu z brambor, obilí, kukuřice, rýže

OV z praní a plavení, “plodové” **OV** po centrifugaci – sacharidy, bílkoviny, saponiny a rafinační **OV**

Výroba droždí

Z melasy zředěním H_2O a po okyselení H_2SO_4 se získá zápara, ta po zahřátí, usazení a vyčeření se sterilizuje varem, poté se přidají kvasinky, získá se kvasinkové mléko + mladina (odstředěná a vykvašená zápara) (30 % **OV**) a po odstředění a filtraci (prací a lisovací **OV**) se získává droždí

Nejzávadnější vody vůbec – lihovarské výpalky, vykvašená závára – melasa, anorganické živiny, metabolity kvašení – BSK_5 – 30 000 $mg.l^{-1}$

Další potravinářské výroby

Výroba sladu a piva

Suroviny - slad, chmel, vody

Sladování - v určité fázi přerušení klíčení ječmene (ječmen se smáčí ve vodě, nechá se klíčit – enzym amylaza částečně mění škrob na maltozu; suší se a zbaví klíčků), poté var, kvašení a stáčení piva

V:

- ↪ oplach stáčecího zařízení – BSK_5 – 2 000 – 4 000 $mg.l^{-1}$
- ↪ OV z prvního praní ječmene - $BSK_5 \sim 1\,500\, mg.l^{-1}$
- ↪ další namáčecí a prací OV - $BSK_5 \sim 200\, mg.l^{-1}$
- ↪ OV z umývání kvasných kádí a ležících sudů – BSK_5 – 2 000 – 13 000 $mg.l^{-1}$

Další potravinářské výroby

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

OV:

↙ chladírenské

↙ technologické (zbytky mléka, pracích prostředků..)

Zákaz vypouštění – syrovátka, zkažené

Do OV se nesmí dostat syrovátka – nelze vyčistit

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

Další potravinářské výroby

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

Odpadní vody

Znečištění vody – taková změna fyzikálních, chemických a biologických vlastností vody, která omezuje nebo i znemožňuje její použití k danému účelu

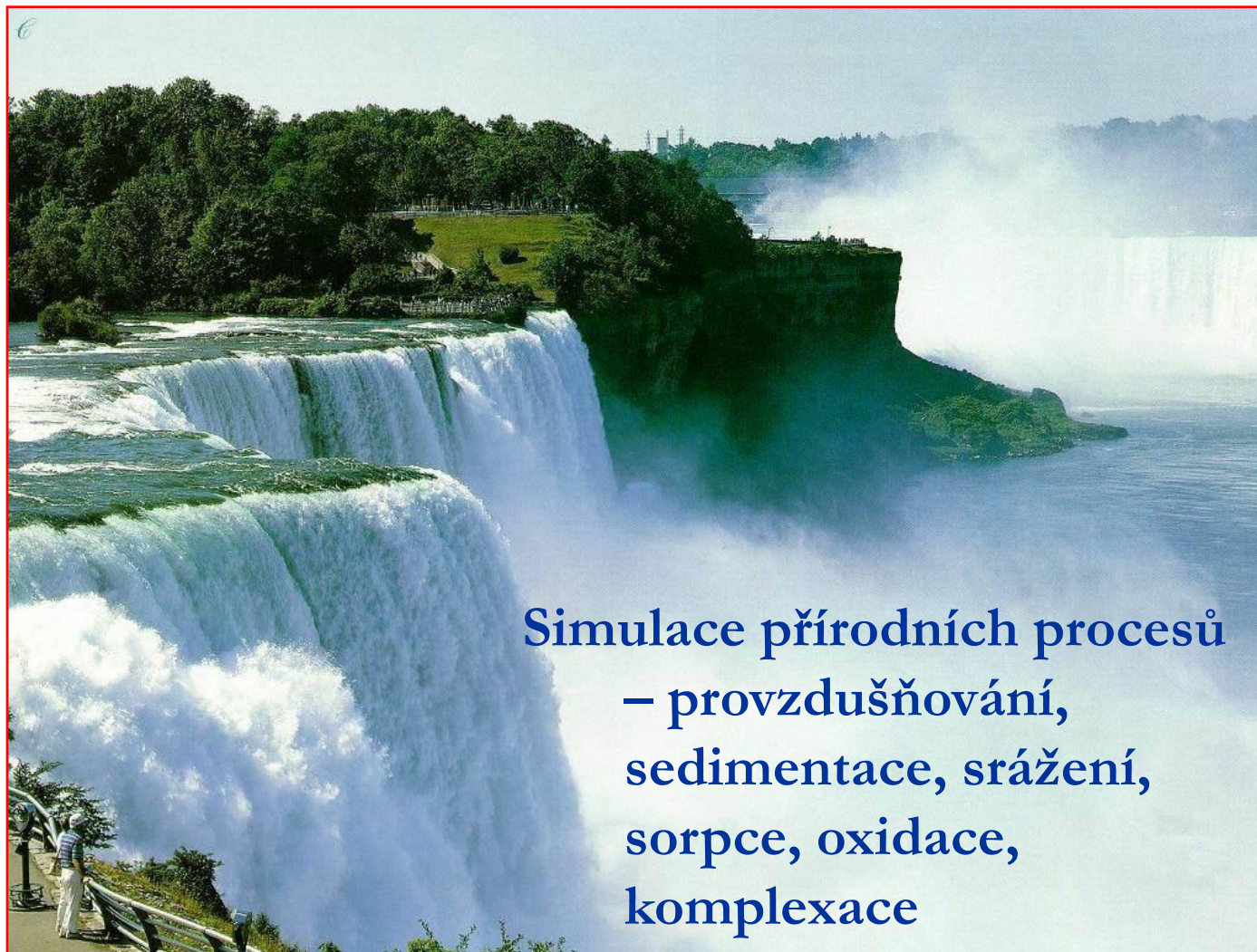
Charakter znečišťujících látek

Neexistuje jediný ekonomický přijatelný universální proces, kterým by bylo možné odstranit všechny formy znečištění

Nutnost kombinace několika zcela rozdílných procesů
(jednotkových operací)

Sled operací ⇒ **technologická linka čištění**

Čištění vod



Procesy odstraňování znečišťujících látek

Volba zařazení jednotlivých procesů do technologické linky **záleží** na charakteru znečištění a na:

1. proces musí být účinný
2. proces měl být ekonomicky přijatelný
3. proces by neměl být příliš náročný na spotřebu E
4. při procesu by neměly být vnášeny do čištění OV další znečišťující látky (Cl^- , SO_4^{2-} ...)

Čištění odpadních vod

↪ Fyzikální

- Sedimentace
- Filtrace (membranová filtrace)

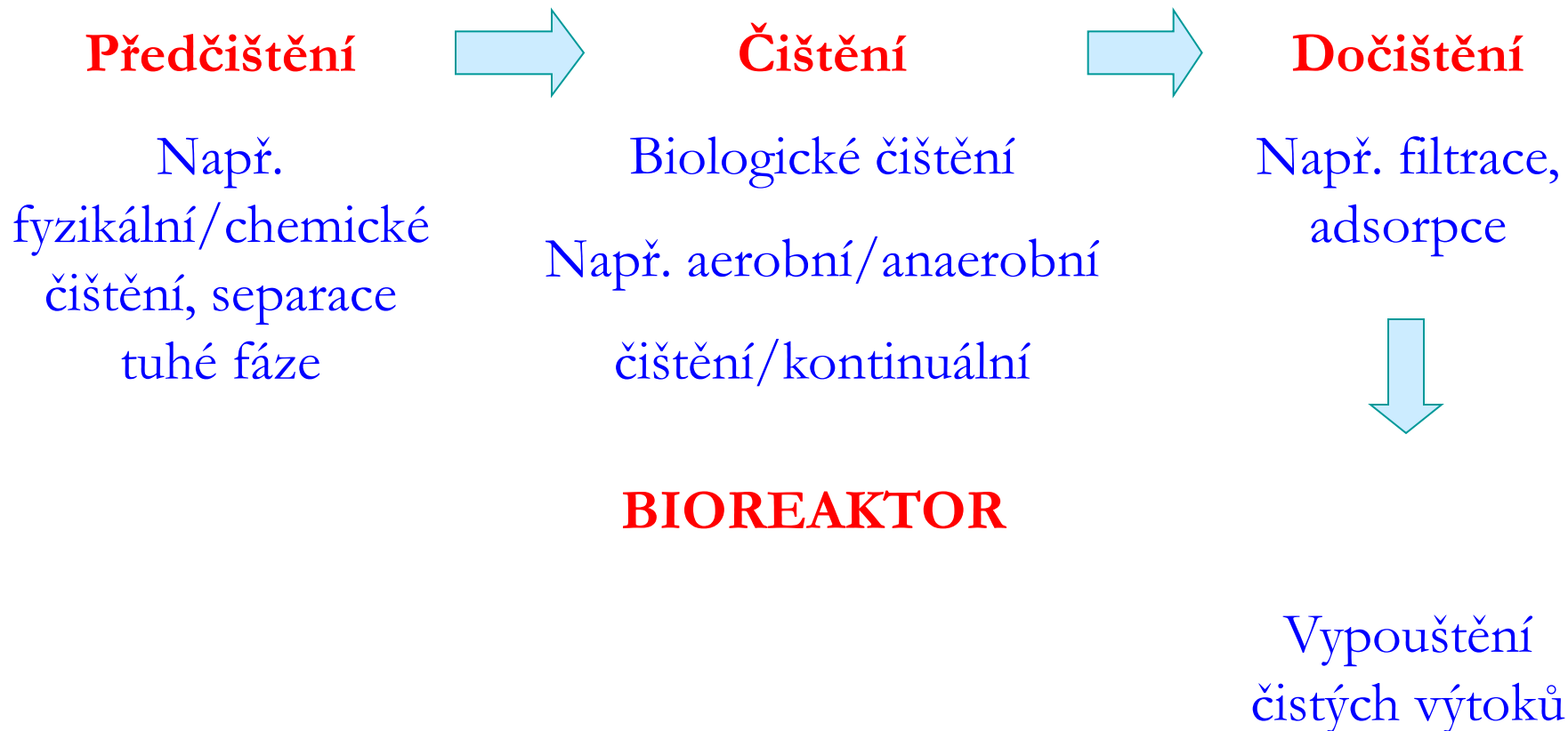
↪ Chemické

- Srážení
- Neutralizace

↪ Biologické

- Aerobní
- Anaerobní

Typický proces čištění odpadních vod



Charakter znečišťujících látek v OV

Označení skupiny	Znečišťující látky	Příklady
1.	Rozpuštěné	Ve filtrátu za filtrem
1.1	- Organické	
1.1.1	- Biologicky rozložitelné	Cukry, mastné kyseliny
1.1.2	- Biologicky nerozložitelné	Azobarviva
1.2	- Anorganické	Těžké kovy, S ²⁻
2.	Nerozpuštěné	
2.1	- Organické	
2.1.1	- Biologicky rozložitelné	Škrob, bakterie
2.1.2	- Biologicky nerozložitelné	Papír, plasty
2.1.3	- Usaditelné	Celulózová vlákna
2.1.4	- Neusaditelné	Bakterie, papír
2.1.4.1	- Koloidní	Bakterie
2.1.4.2	- Plovoucí	Papír
2.2	Anorganické	
2.2.1	- Usaditelné	Písek, hlína
2.2.2	- Neusaditelné	Brusný prach

Procesy odstraňování znečišťujících látek

Procesy čištění OV a skupiny znečišťujících látek, pro jejichž odstranění se daný proces nejčastěji používá

Procesy	Procesy odstraňování znečišťujících látek
Mechanické procesy	
- cezení	2.1.2, 2.1.4.2
- usazování (usazovací nádrže)	2.1.3, 2.2.1
- centrifugace (centrifugy)	2.1.3., 2.2.1
- flotace (flotační nádrže)	2.1.3, 2.2.1
- filtrace (pískové filtry, síta)	2.1, 2.2

Procesy odstraňování znečišťujících látek

Procesy	Procesy odstraňování znečišťujících látek
Chemické a fyzikálně-chemické procesy	
- číření (koagulace a srážení)	1.1.2 (vysokomolekulární) 1.2, 2.1, 2.2
- neutralizace, oxidace a redukce	1.2
- sorpční procesy (aktivní uhlí)	1.1.2, 1.2
- procesy založené na výměně iontů	1.2
- extrakce (fenol)	1.1.1, 1.1.2
- odpařování, spalování	1.1.2
- vyvážení (NH ₃)	1.2

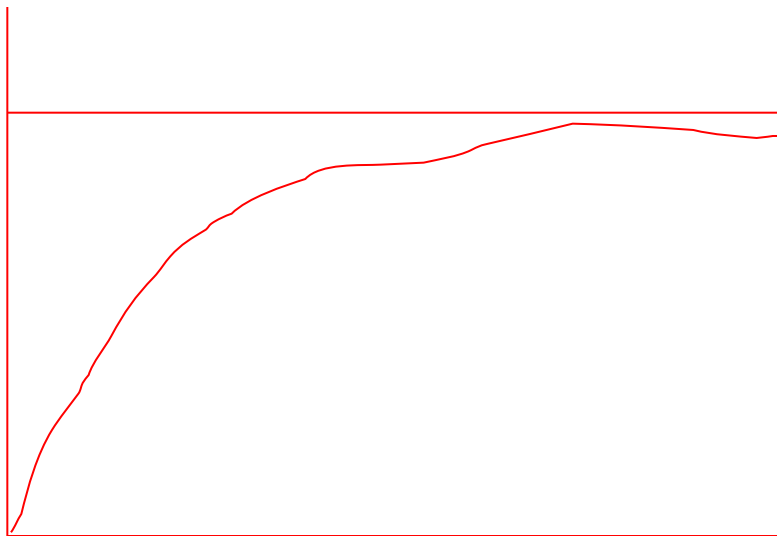
Procesy odstraňování znečišťujících látek

Procesy	Procesy odstraňování znečišťujících látek
Biologické procesy aerobní	
- biologické filtry	1.1.1, 1.2 (N), 2.1.1
- aktivační proces	1.1.1, 1.2 (N, P), 2.1
- stabilizační nádrže a laguny	1.1.1., 1.2 (N, P), 2.1.2.
Biologické procesy anaerobní	
- methanizace (kyselé a methanové kvašení)	1.1.1, 2.1.1

Aerobní vs. anaerobní čištění

Aerobní	Anaerobní
Rychlejší	Pomalejší
Více kalu	Méně kalu
Větší spotřeba energie	Menší spotřeba energie
Není produkována energie	Je produkován CH ₄
Více účinné s nižší CHSK	Výše účinné při vyšším CHSK
Spolehlivější	Sklon k tvorbě nánosů
Méně vhodné pro odstranění patogenů a parazitů	Účinnější pro odstranění patogenů a parazitů

Procesy odstraňování znečišťujících látek



Nad t_k relativní zvýšení účinnosti již malé a je proto proces nahradit jiným

Usazování (90% usaditelných látek) \Rightarrow biologický proces (odstranění koloidní a biologicky rozložitelných látek) \Rightarrow po odstranění 90% odstranitelných látek \Rightarrow písková filtrace a následná adsorpce na AU.

Následný proces musí být schopen odstranit to zbývající znečištění, které předchozí proces již odstranit není schopen.

Procesy odstraňování znečišťujících látek

Biochemická spotřeba kyslíku

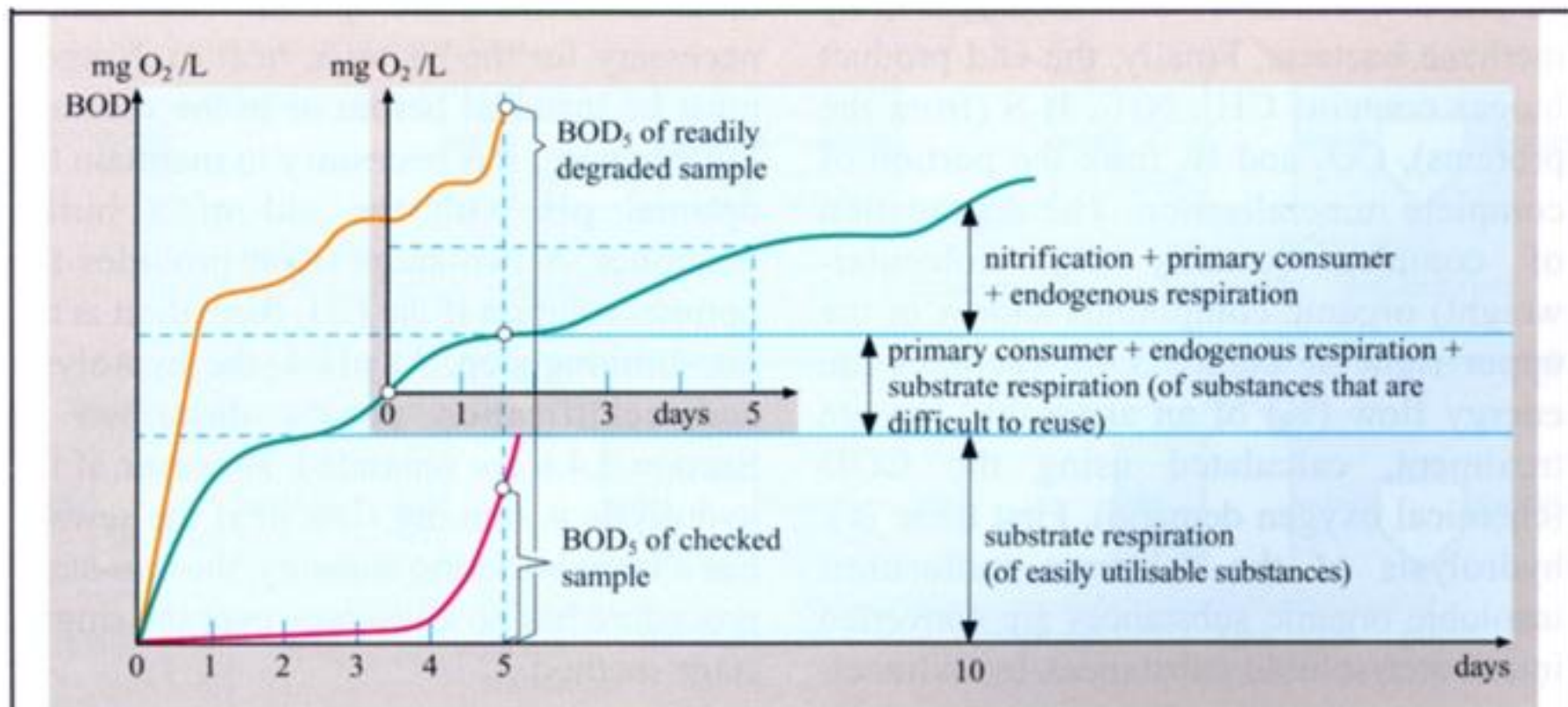


Figure 3.4.5 Biochemical oxygen demand, BOD

Splaškové a městské odpadní vody

Splaškové OV – z domácností, sociálních zařízení závodů
(kuchyně, záchody, umyvárny ...)

Neobsahují OV průmyslové

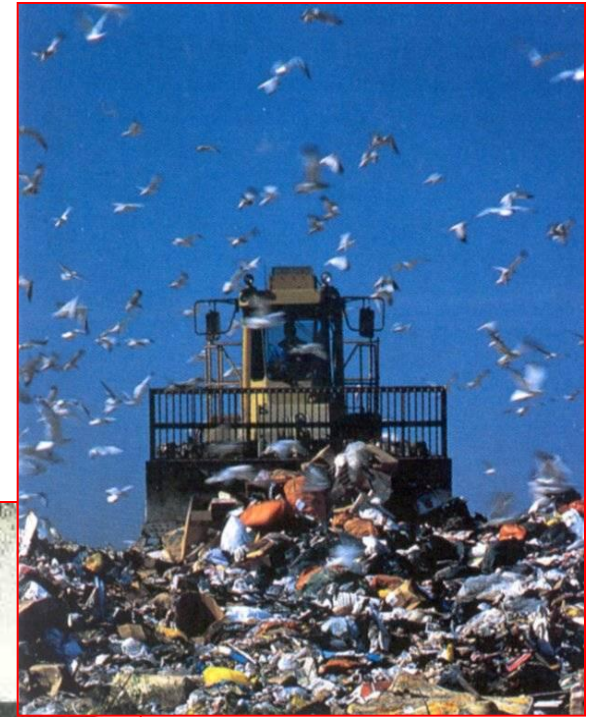
Městské OV – splaškové + průmyslové

Složení

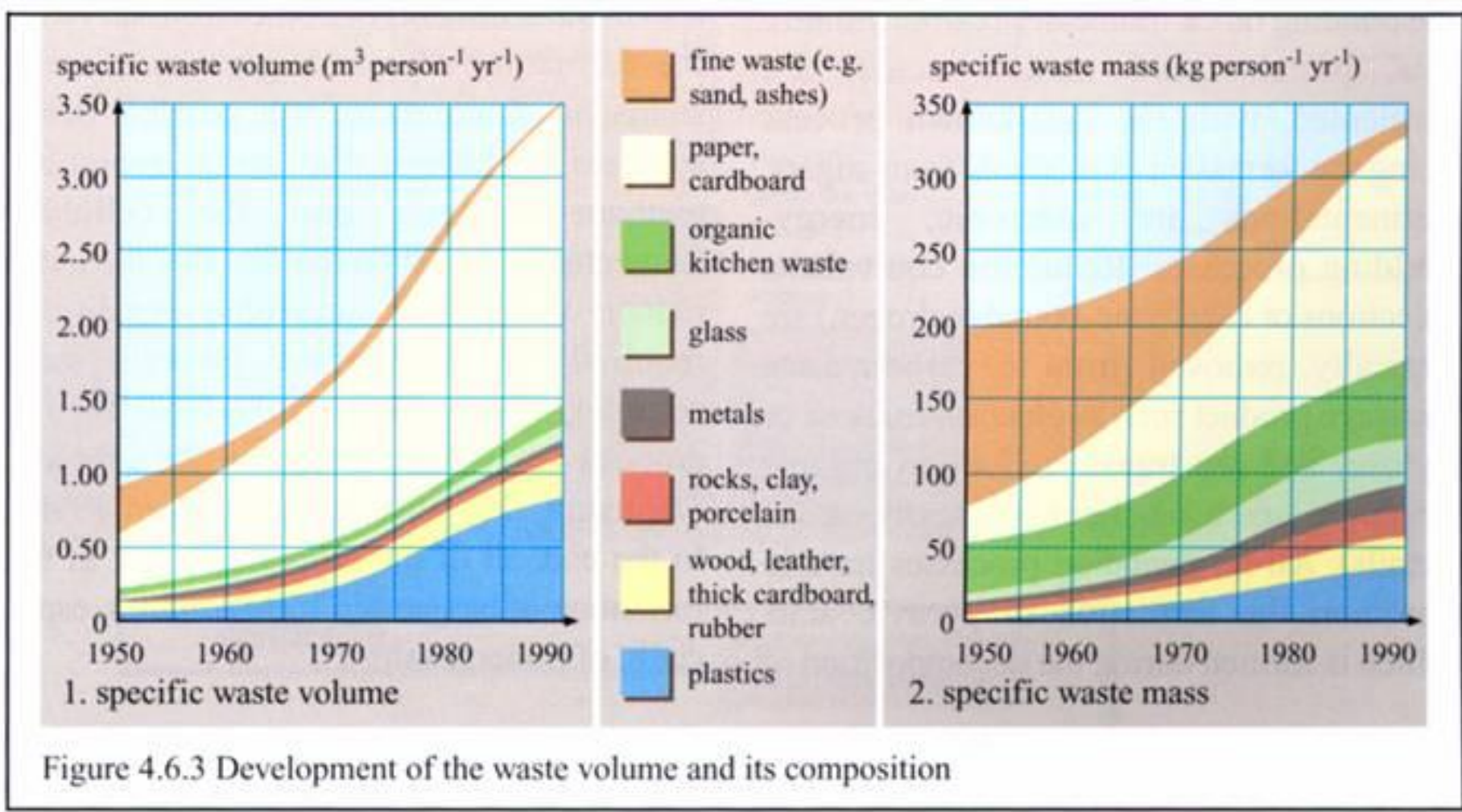
Splaškové – šedé –šedohnědé, silně zakalené 5-20°C, pH = 6,8 – 7,5

Městské – složení závisí na tom, zda se mísí splaškové vody s dešťovými a na těsnosti stokové vody (ředění podzemní vody)

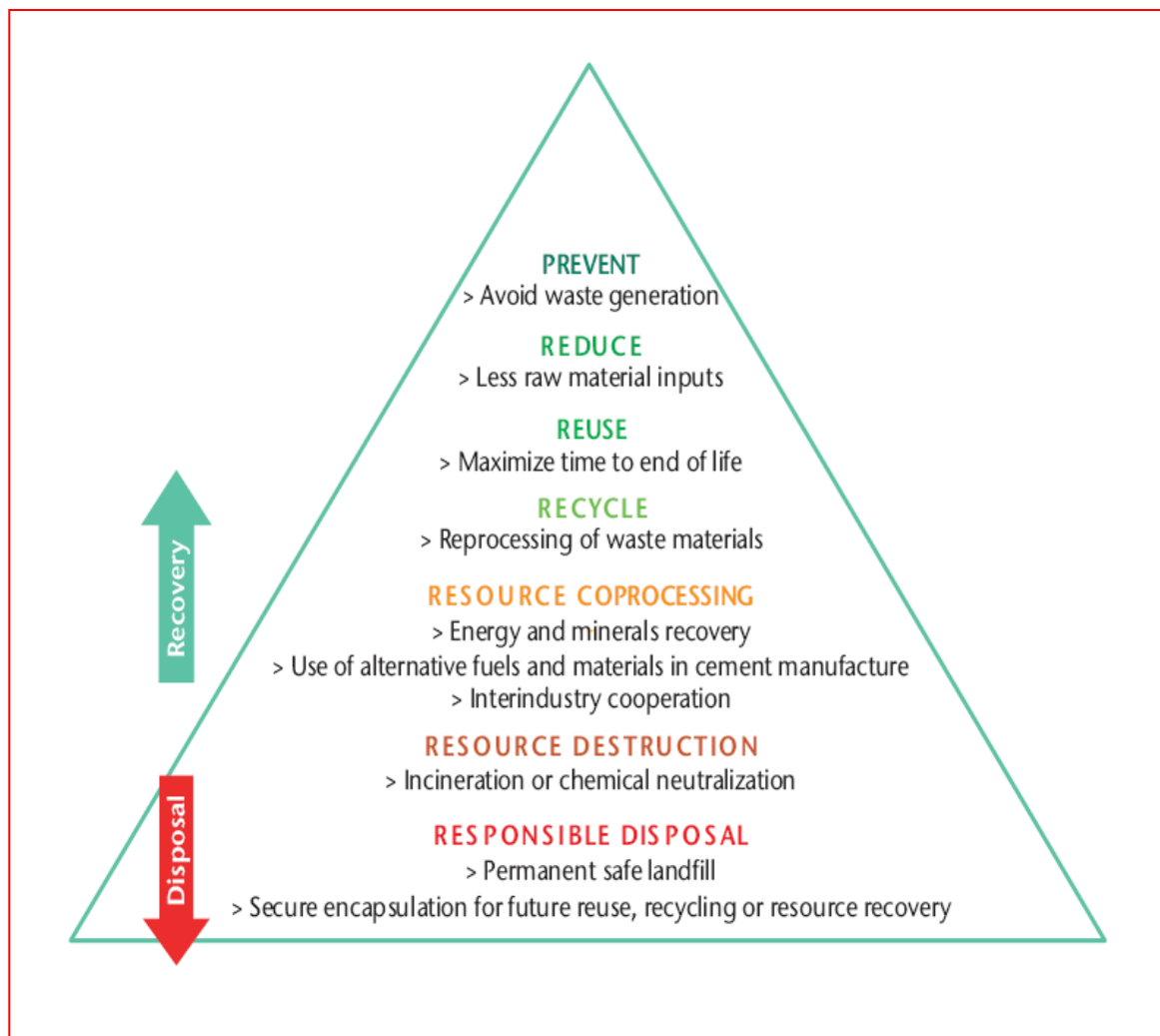
Odpady



Vývoj objemů odpadů a jejich složení



Hierarchie odpadů



Odpady - definice

ODPAD je movitá věc, která se pro vlastníka stala nepotřebnou a vlastník se jí zbavuje s úmyslem ji odložit nebo která byla vyřazena na základě zvláštního právního předpisu.

Okruh věcí, která se za dále stanovených podmínek považují za odpad, je uveden v příloze č. 1 zákona.

NEBEZPEČNÝ ODPAD je odpad, který má jednu nebo více nebezpečných vlastností uvedených v příloze č. 2 zákona.

Odpady - definice

KOMUNÁLNÍ ODPAD je veškerý odpad vznikající na území obce při činnosti fyzických osob, pro kterou nejsou právními předpisy stanovena zvláštní pravidla nebo omezení, s výjimkou odpadů vznikajících u právnických osob nebo fyzických osob oprávněných k podnikání.

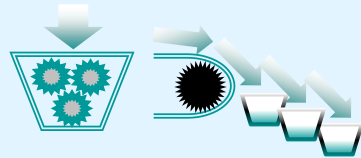
Komunální odpad je také odpad vznikající při čištění veřejných komunikací a prostranství, při údržbě veřejné zeleně včetně hřbitovů.

Hazards associated with the recycling chain

Recycling chain



Disassembly



Size reduction
and separation



Metallurgical
treatment



Final
treatment

Hazards

Removal of hazardous
components

Hg switches: Hg
Batteries: Cd, Pb, Hg
Gas discharge lamps:
Hg
CRTs: Pb, P

Shredding

Formation of dust
particles containing
plastics, metals,
ceramic and silica

Smelting

Emission of metal
fumes, mixed
chlorinated and
brominated dioxins
and furans
(PXDD/Fs)

Incineration and
landfilling

Emission of metal
fumes, PXDD/Fs
Leaching of heavy
metals and BFRs

Risks in the recycling and waste treatment process

Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

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