

## ODSTRAŇOVÁNÍ CHLOROVODÍKU ZE SPALIN PŘI ENERGETICKÉM ZPRACOVÁNÍ PLASTŮ

Kateřina Bradáčová, Pavel Machač, Helena Parschová, Petr Pekárek, Václav Koza

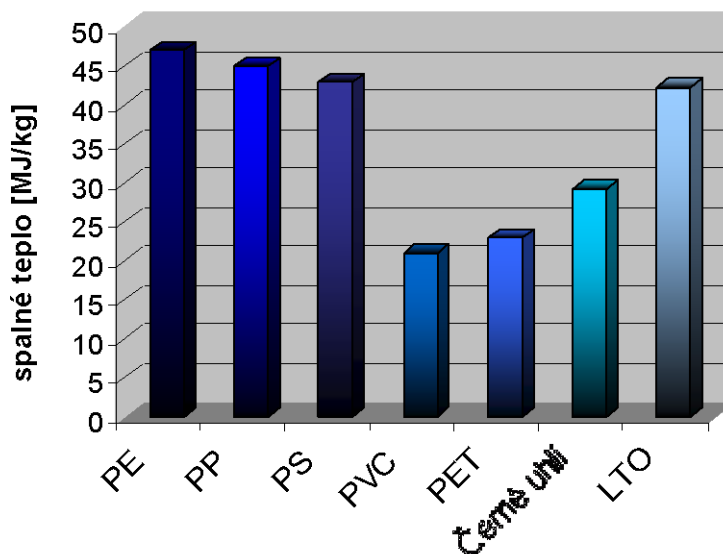
*Tento článek se zabývá čištěním spalin při energetickém zpracování odpadních plastů. Konkrétně se věnuje adsorpci chlorovodíku na pevných sorbentech, při teplotě 200 – 500°C. Pro měření byly použity vápenaté a komerčně vyráběné sorbenty a také sorbent z dřevěného popela, který byl vyvinut na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze.*

Klíčová slova: kyselina chlorovodíková

### ÚVOD

Množství vyráběných plastů se každým rokem zvyšuje (odhadovaná roční spotřeba plastů v Evropské unii v roce 2006 byla 49,5 mil. tun) a to má za následek i nárůst odpadních plastů v odpadovém hospodářství. Plastový odpad můžeme dělit na průmyslový a technologický, které se vrací zpět do výroby a na komunální plastový odpad, který se musí odstranit nebo využít jiným způsobem. V současné době se více než polovina komunálního odpadního plastu odváží na skládky a zbylá část se recykluje nebo energeticky zpracovává.

Energetické využití plastového odpadu můžeme řadit mezi možnosti náhrady fosilních paliv. Toto zpracování odpadních plastů představuje mnoho výhod. Za prvé se spálením podstatně sníží objem odpadu až o 95 %. Za druhé se využije vysoce výhřevná směs pro výrobu tepla a elektrické energie. (obr. 1.) Za třetí se ušetří neobnovitelné zdroje a životní prostředí. Nevýhodou je vznik škodlivých emisí – dioxiny, PCB a chlorovodík.



Obr. 1 Porovnání spalného tepla jednotlivých druhů plastů v komunálním odpadu se spalným teplem černého uhlí a lehkým topným olejem

### PLASTOVÝ ODPAD

Třídění odpadu je v Evropské unii na vysoké úrovni a třídění plastového odpadu není výjimkou. Tzv. žluté popelnice nacházíme na každém kroku, i když jejich obsah zcela neodpovídá tomu složení, které by v těchto nádobách mělo být. Základem je polyethylentereftalát (nápojové láhve), polyethylen (nákupní tašky a obaly od jídla), polypropylen (jogurtové kelímky, ubrusy), polystyren (nádoby na jídlo, kelímky na horké nápoje, izolační materiál) a bohužel i polyvinylchlorid, které do žlutých popelnic nepatří. Právě PVC je hlavní příčinou vzniku emisí.

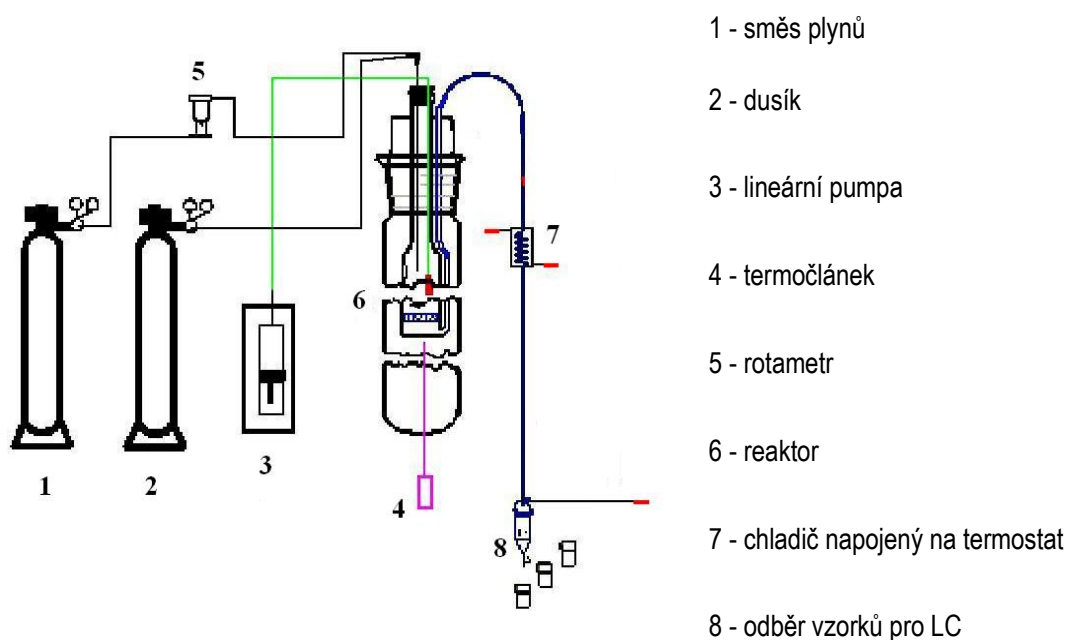
Spaliny vzniklé energetickým zpracováním plastového odpadu se skládají především z  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$  a sazí a z již zmiňovaných dioxinů, PCB a chlorovodíku.

## VLASTNOSTI A VOLBA SORBETŮ

Tato práce se zabývá sorpcí  $\text{HCl}$  na vhodných sorbentech ze spalin. Z toho vyplývá, že volba testovaného materiálu bude především záviset na jeho afinitě k  $\text{HCl}$ . Většinou se nejedná o čistou chemisorpci a z tohoto důvodu je také záchyt nežádoucích složek ovlivněn pórovitostí materiálu. Další vlastností, na které závisí využití sorbentu je mechanická odolnost. Nemělo by docházet k jeho rozpadu, protože malé částičky by mohly zanést fritu ve zkušební aparatuře a tím zamezit průchodu plynné směsi. V neposlední řadě je volba daného materiálu ovlivněna i jeho cenou, která se pohybuje u přírodních materiálů (dolomit, vápenec) okolo 40 euro za tunu a u komerčně vyráběných katalyzátorů řádově v desítkách euro za kilogram, což má zásadní vliv na ekonomiku celého provozu.

## APARATURA

Měření probíhala na laboratorní aparatuře, která je znázorněna na obrázku 2. Základem aparatury je křemenný reaktor uložený v peci s regulovatelným třípásmovým topným systémem. Na lože reaktoru se umísťuje vrstva testovaného sorbentu. Přeš sorbent prochází plynná směs, která vznikne smícháním směsi plynů z tlakové láhve (1) a vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové, který se po vstupu do reaktoru vypaří a tím vznikne plynná směs reprezentující spaliny po spálení plastového odpadu. Plynná směs, prošlá přes adsorbent, vychází hlavou reaktoru a pokračuje do chladiče (7), kde je ochlazená na teplotu, při které dochází ke kondenzaci kyselin (přibližně  $40^\circ\text{C}$ ). Teplota kondenzace je udržována pomocí termostatu zapojeného k chladiči. Pro zlepšení odvodu kondenzátu do odběrového zařízení pro kapalinovou chromatografii se aplikuje proplach destilovanou vodou, která se vstříkuje v místě mezi reaktorem a chladičem.



Obr. 2 Schéma testovací aparatury

## VÝSLEDKY

Zvolené sorbety byly vybrány podle výsledků měření v dusíkové atmosféře.

Testovali jsme sorbenty na bázi  $\text{CaO}$ , komerčně vyráběný sorbent SC 1T a sorbent s pracovním názvem Phoenix (na bázi popela ze spalování dřeva). Jednalo se o válečky o rozměrech  $5 \times 5 \text{ mm}$  (SC 1T  $5,2 \times 3,2 \text{ mm}$ ). Měření

byla prováděna v oxidační atmosféře, kdy prozatím byly použity modelové spaliny pro uhlí s vysokým podílem síry. (CO<sub>2</sub> 13 %, O<sub>2</sub> 7 %, H<sub>2</sub>O 13%, SO<sub>2</sub> 3000 ppm, HCl 150 ppm a zbytek tvořil dusík). Jako limitní koncentrace HCl byla zvolena hodnota 5 ppm.

### CS - CaO (94,5 %) a stearan vápenatý (5,5 %)

Pro tvorbu válečků u tohoto sorbentu byl použit stearan, který se vyznačuje nízkou tepelnou stabilitou a při teplotách vyšších než 350°C docházelo k uvolňování stearanu, který ucpával aparaturu. Z tohoto důvodu se válečky žihaly v peci při teplotě 500°C po dobu tří hodin, dokud docházelo k hmotnostnímu úbytku (odstranění stearanu). Tato úprava zvýšila mechanickou pevnost sorbentu a zlepšila sorpční kapacitu válečků, protože se v důsledku odstranění stearanu zvýšil také celkový objem pórů.

S klesající teplotou se sorpční kapacita válečků zvyšovala jak při měření v dusíkové tak v oxidační atmosféře. Pro měření v oxidační atmosféře byla testována i teplota 200°C, kdy došlo ke změně stávajícího trendu a sorpční kapacita se viditelně snížila, nejspíše z důvodu přednostního zachytu vodní páry (Obr.3).

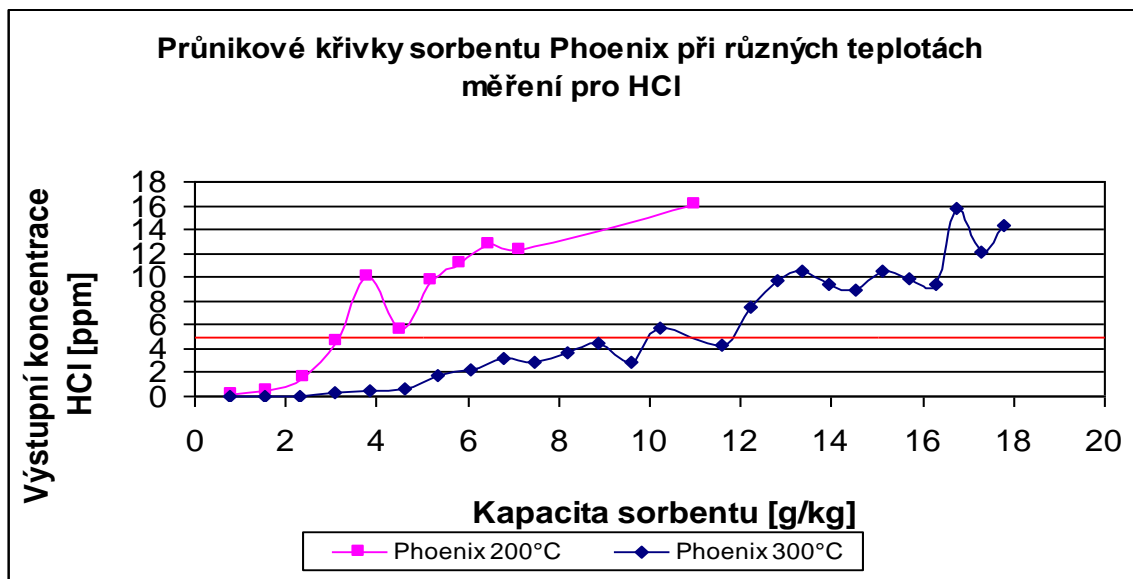
Tab. 1 Výsledky měření CaO – Stearan v oxidačním prostředí

Vzorek	Navážka	T <sub>kalcinace</sub> °C	T <sub>pokusy</sub> °C	Kapacita HCl	
				do průniku g/kg	do konce g/kg
CS	15,41 g, 3 cm	N	500	0,70	2,88
CS	16,12 g, 3 cm	N	400	1,35	4,82
CS	15,38 g, 3 cm	N	300	19,69	21,00
CS	15,69 g, 3 cm	N	200	0,76	6,12

U sorbentu CS byla také měřena mechanická pevnost, která se překvapivě s rostoucí teplotou měření zvyšovala. Při měření při teplotě 300°C a 200°C nemohla být změřena pevnost sorbentu, protože z větší části došlo k jeho rozpadu na malé části. Tento rozpad válečků je ovlivněn obsahem vody v plynné směsi, kdy při teplotě pod 380°C dochází k objemové dilataci CaO a to má za následek rozpad válečků.

Tab. 2 Mechanická pevnost CaO – Stearan (před měřením, po úpravě a po měření)

Vzorek	Teplota [°C]	Pevnost [N]	
		průměr	stat.průměr
CS	500	258,6	259,6
CS	400	112,4	108,4
CS	300	-	-
CS	200	-	-
CS	upravený	113,2	106,2
CS	-	49,2	48,1



Obr. 3 Grafické znázornění průnikových křivek pro sorbent CS

**SC 1T – ZnO (46 %), CuO (33 %) a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (21 %)**

Jako další byly testovány komerční sorbenty na bázi oxidů zinku a mědi na alumině. Podle zkušeností z předchozích měření (program GFC) byla vynechána teplota 500°C, protože při teplotách nad 500°C dochází k redukci ZnO na elementární zinek, který může následně ucpávat laboratorní aparaturu.

Z výsledků v tabulce č.III. je patrné, že s klesající teplotou se sorpční kapacita testovaného sorbentu zvyšuje a při teplotě 200°C vykazoval nejlepší výsledky (Obr.4.).

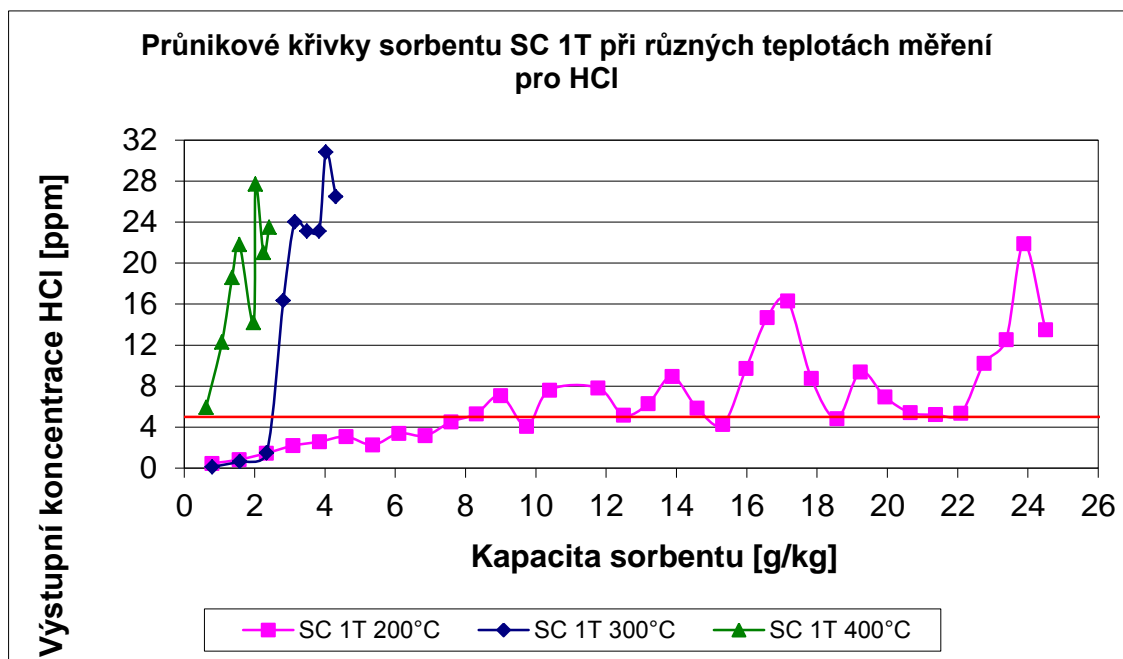
Tab. 3 Výsledky měření sorbentu SC 1T v oxidačním prostředí

Vzorek	Navážka	T <sub>kalcinace</sub> °C	T <sub>pokusu</sub> °C	Kapacita HCl	
				do průniku g/kg	do konce g/kg
SC 1T	15,35 g, 3 cm	N	400	0,62	2,41
SC 1T	15,32 g, 3 cm	N	300	2,34	4,31
SC 1T	15,43 g, 3 cm	N	200	9,74	24,50

Zkouška pevnosti byla provedena před měřením a po všech pokusech a jejich výsledky v porovnání s ostatními testovanými sorbenty byly viditelně lepší. Při teplotách 300°C a 200°C dosáhla velmi dobrých výsledků.

Tab. 4 Mechanická pevnost sorbentu SC 1T (před měřením a po měření)

Vzorek	Teplota [°C]	Pevnost [N]	
		průměr	stat.průměr
SC 1T	400	85,2	75,1
SC 1T	300	212,7	190,1
SC 1T	200	200	179,9
SC 1T	-	152,1	149,6



Obr. 4 Grafické znázornění průnikových křivek pro sorbent SC 1T

**Phoenix – K<sub>2</sub>O (48,5 %), CaO (36,5 %), MnO<sub>2</sub> (4,5 %), MgO (3,3 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 %), SiO<sub>2</sub> (1,5 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,7 %) a grafit (3 %)**

Sorbent Phoenix byl vyvinut na půdě VŠCHT Praha a jedná se o popel ze spalování dřeva. Jako pojivo byl použit grafit, který se vyznačuje vysokou tepelnou stabilitou pohybující se kolem 800°C. Mezi jednu z výhod tohoto sorbentu patří jeho nízká cena, protože se jedná o popel, což je materiál, který v současné době nemá využití a můžeme jej řadit mezi odpad.

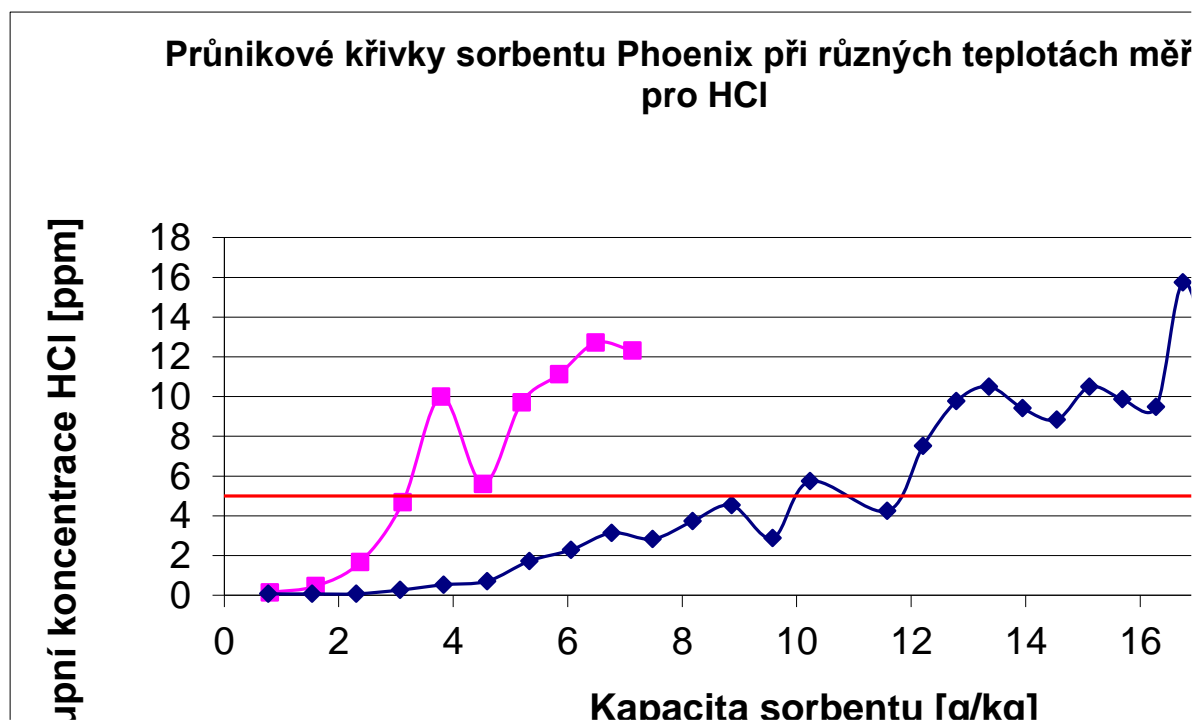
Tab. 5 Výsledky měření sorbentu Phoenix v oxidačním prostředí

Vzorek	Navážka	T <sub>kalcinace</sub> °C	T <sub>pokusy</sub> °C	Kapacita HCl	
				do průniku g/kg	do konce g/kg
Phoenix	15,34 g, 3 cm	N	300	11,58	17,78
Phoenix	15,16 g, 3 cm	N	200	3,12	7,72

Sorpční kapacita Phoenixu byla testována prozatím jen pro teploty 300°C a 200°C. Ze získaných výsledků je patrné, že při vyšší teplotě je sorpční kapacita vyšší a pevnost tohoto sorbentu je dvojnásobná oproti měření při teplotě 200°C a v obou případech měření byla mechanická pevnost mnohonásobně vyšší než před měřením.

Tab. 6 Mechanická pevnost sorbentu Phoenix (po měření)

Vzorek	Teplota [°C]	Pevnost [N]	
		průměr	stat.průměr
Phoenix	300	83,9	81,1
Phoenix	200	49,5	46,4
Phoenix	-	6,8	6,5



Obr. 5 Grafické znázornění průnikových křivek pro sorbent Phoenix

### ZÁVĚR A CÍLE

Sorpční kapacita a pevnost sorbentu byla měřena u třech typů materiálů (vápenatý sorbent CS, komerčně vyráběný sorbent SC 1T a sorbent Phoenix). V případě sorbentu CS se s klesající teplotou sorpční kapacita zvyšovala až při teplotě 200°C došlo k změně, kdy se sorpční kapacita snížila z důvodu přednostní sorpce vodní páry. Pevnost tohoto sorbentu se snižovala s klesající teplotou a při 300°C a 200°C došlo k rozpadu válečků, což zamezilo provedení této zkoušky. U sorbentu SC 1T se sorpční kapacita s klesající teplotou zvyšovala a nejlepších výsledků dosáhla při nejnižší testované teplotě. Pevnost tohoto materiálu byla v porovnání s ostatními sorbenty při nízkých teplotách měření velmi uspokojivá. Jako poslední byl zvolen sorbent Phoenix. Sorpční kapacita i mechanická pevnost při teplotě 300°C byla v porovnání s ostatními konkurence schopná a mezi jeho výhody patří, že je vyráběn z popela ze spalování dřeva, tudíž i jeho cena by měla být nízká, protože se jedná o „odpad“.

Z dosažených výsledků má nejlepší sorpční kapacitu sorbent CS při teplotě měření 300°C, v tomto případě, ale byla špatná mechanická pevnost. Jako druhý nejlepší byl sorbent Phoenix při teplotě 300°C a i pevnost tohoto sorbentu byla přijatelná, tudíž pro náš účel by tento sorbent byl nejvhodnější i z důvodu jeho nízké ceně.

### LITERATURA

- [1] Machač P., Koza V., Chalupa P., Piša J.: Vysokoteplotní sorpce H<sub>2</sub>S, COS, HCl a HF z energetického plynu, Projekt GFC - Šestý rámcový program
- [2] Bradáčová K.: Vývoj materiálů pro vysokoteplotní sorpci H<sub>2</sub>S, HCl a HF, diplomová práce, 2008
- [3] Svojtka J.: Nakládání, zpracování a využití odpadních plastů (PVC), [www.waste.cz](http://www.waste.cz)
- [4] [www.petrecycling.cz](http://www.petrecycling.cz)