



národní
úložiště
šedé
literatury

Vliv typu sorbentu na dehalogenaci redukčního plynu bez kondenzujícího podílu

Šrámek, Vít
2021

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-508479>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 02.05.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní nusl.cz .



Vliv typu sorbentu na dehalogenaci redukčního plynu bez kondenzujícího podílu

Vít ŠRÁMEK^{1,2}, Siarhei SKOBLIA¹, Marek STAF¹, Zdeněk BEŇO¹,
Michael POHOŘELÝ^{1,2*}

¹ Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší & Ústav energetiky, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28
Praha 6

Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Rozvojová 135/1, 165 02 Praha 6

* **Email:** michael.pohorely@vscht.cz

Produkce plastového odpadu každoročně stoupá a přináší nové problémy v oblasti s jeho nakládáním. V současnosti neexistuje vysoce racionální řešení zpracování vyříděného odpadního plastu. Jedno z možných řešení by mohla být tzv. chemická (surovinová) recyklace, která by zvýšila množství recyklovaného plastového odpadu. Při chemické recyklaci dochází k přeměně odpadu na základní uhlovodíkovou surovinu, kterou lze následně použít v rafinérských nebo petrochemických procesech. Hlavním technologickým problémem jsou halogeny, které se v plastech vyskytují jako součást samotného polymerního řetězu (atomy chloru v PVC) nebo jako aditiva/ zpomalovače hoření (v případě bromovaných látek). Při chemické recyklaci prostřednictvím pyrolýzy mohou halogenované látky přecházet do produktů a způsobit tak problémy v navazujících technologiích (koroze, otrava katalyzátorů apod.). Proto je nutné sloučeniny obsahující halogeny při pyrolýze odstranit. Jednou z cest by mohlo být jejich vysokoteplotní odstraňování z primárního pyrolýzního plynu na sorbentech před jeho kondenzací, což by mohlo vést k zabránění přechodu halogenovaných látek do pyrolýzního oleje a plynu. Aby bylo možné tento způsob realizovat, bylo nutné provést laboratorní experimenty s modelovými halogenovanými sloučeninami a různými anorganickými sorbenty při teplotách nad rosným bodem. Modelové nekondenzující složky tvořil plynný uhlovodík (metan) v kombinaci s plynným HCl v požadované koncentraci. Pracovní teplota byla cca 550 °C. Výsledkem měření byla časová závislost výstupní koncentrace HCl na době adsorpce. Získané výsledky umožnily zúžit okruh sorbentů vhodných k vysokoteplotní sorpci HCl z primárního pyrolýzního plynu vznikajícího při pyrolýze plastů.

Klíčová slova: pyrolýza, dehalogenace, redukční plyn, plasty



1 Úvod

Celosvětová produkce plastů v průběhu posledních desetiletí neustále stoupá. Pouze za rok 2019 bylo celosvětově vyprodukováno 368 milionů tun plastů, z čehož 16 % pochází z výroby v Evropě. Dlouhodobě se množství plastového odpadu vznikajícího v Evropě nesnižuje. Dle evropských směrnic postupně narůstají požadavky na větší podíl recyklovaného plastového odpadu a rovněž od roku 2030 nastane zákaz skládkování veškerého recyklovatelného odpadu. Zároveň se snižuje objem exportu plastového odpadu, což dále klade nárok na recyklační kapacity v rámci EU [1]. V současné době je zavedeným způsobem, jak recyklovat plastové odpady tzv. mechanická (fyzikální) recyklace, pro kterou je všeobecně předpokladem uniformita a určitá čistota materiálu. Odpadní plast je tedy nutné roztřídit na jednotlivé druhy (PP, PE, PET apod.) a následně jej vyčistit od zbylých příměsí tak, aby byly zaručeny odpovídající parametry výsledného recyklovaného plastového výrobku, jinak jeho kvalita nebude dosahovat kvality původního plastového výrobku vyrobeného z fosilních zdrojů. Chemická recyklace oproti tomu dokáže zpracovávat i směsné plasty a není tak citlivá na čistotu vstupního materiálu. Produktem chemické recyklace však zpravidla nejsou jednotlivé plasty (PP, PE, PET), ale základní suroviny, které mohou být použity pro výrobu zcela nových produktů v kvalitě srovnatelné s původními materiály (plasty, paliva apod.). Produkty tak mohou nalézt uplatnění v rafinérském nebo petrochemickém průmyslu a nahradit tak nové fosilní zdroje. Mezi procesy chemické recyklace lze zařadit procesy pyrolýzy, zplyňování, hydrotermálního štěpení nebo chemické depolymerizace (solvolýza) [2].

Při pyrolýze plastů jsou problematické zejména halogenované sloučeniny. Hlavním zdrojem halogenovaných sloučenin v plastech je především polyvinylchlorid (PVC), u kterého je atom chloru přímo součástí polymeru. Mezi další plasty patří například polytetrafluorethylen (PTFE) obsahující fluor. Významný podíl mají rovněž aditiva obsahující brom, které slouží jako zpomalovače hoření [3]. Halogenované sloučeniny mohou přecházet během pyrolýzy do produktů – pyrolýzního oleje a plynu a způsobovat problémy v následných technologiích (otrava katalyzátorů, koroze, znehodnocení produktů apod.). Snížení obsahu halogenovaných látek, které se v pyrolýzních produktech vyskytují ve formě anorganických těkavých sloučenin (HCl, HBr, HF) nebo halogenovaných uhlovodíků, je důležitým krokem procesu chemické recyklace [4].

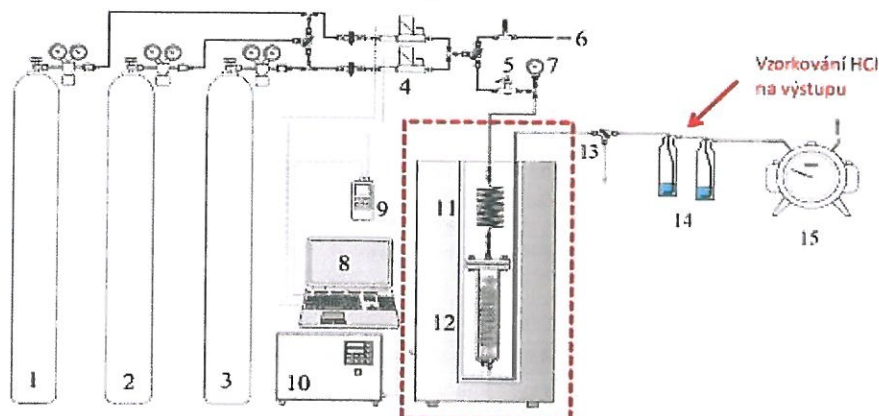
Jedním ze způsobů, jak odstranit halogenované sloučeniny, je vysokoteplotní sorpce na pevných sorbentech přímo z primárního pyrolýzního plynu [5]. Primární pyrolýzní plyn obsahuje veškeré kapalné a plynné produkty pyrolýzy v parní případně plynné fázi. Při odstranění halogenovaných sloučenin z primárního pyrolýzního plynu za vysoké teploty by nemělo docházet k jejich přenosu do kapalných a plynných produktů po jejich ochlazení a případné kondenzaci.

V této práci byla použita laboratorní aparatura, ve které byly testovány různé sorbenty v prostředí nekondenzujících uhlovodíků a HCl. Jednalo se zejména o sorbenty na bázi alkalických kovů (Na, K) a kovů alkalických zemin (Ca, Mg) a oxidů železa.



2 Experimentální část

Cílem laboratorních experimentů bylo otestování různých potenciálně vhodných sorbentů pro vysokoteplotní dehalogenaci. Za tímto účelem byla zkonstruována aparatura, jejíž schéma je uvedeno na Obr. 6. Základem aparatury je elektricky vyhřívaná pec, ve které je umístěn nerezový reaktor (SS316). Do reaktoru byl vložen sorbent o definovaném množství a objemu. Pomocí hmotnostních průtokoměrů bylo nastaveno požadované složení plynu a jeho průtok reaktorem. Vedení plynu v aparatuře je zajištěno ocelovými kapilárami a celou aparaturu je možné inertizovat plynným dusíkem. Výstup z reaktoru je odváděn do digestoře, nebo v případě zjišťování obsahu HCl je zapojen přes promývací lahve s fritou, které jsou naplněné demineralizovanou vodou. Přesný objem plynu prošlého přes promývací lahve je zjišťován pomocí bubnového plynoměru. Teplota vrstvy sorbentu je snímána termočlánkem umístěným v jímce ve spodní části reaktoru a kontinuálně zaznamenávána pomocí digitálního teploměru. Teplota pece s umístěným reaktorem byla během experimentů nastavena na 550 °C. Modelová směs byla tvořena nekondenzujícím plynným uhlovodíkem (methanem) a plynným HCl, který byl zředěn dusíkem. Obsah HCl na vstupu se pohyboval v rozmezí 100–2000 ppmv.



Obr. 6 Schéma experimentální aparatury (1 – tlaková lahev s CH_4 ; 2 – tlaková lahev s N_2 ; 3 – tlaková lahev se zředěným HCl (9500 ppmv v N_2); 4 – průtokoměry; 5 – pojistný ventil; 6 – vzorkování vstupu do reaktoru; 7 – manometr; 8 – PC pro sběr dat; 9 – teploměr napojený na termočlánek; 10 – regulátor pece; 11 – elektricky vyhřívaná pec; 12 – reaktor; 13 – bypass; 14 – promývací lahve pro vzorkování na výstupu z reaktoru; 15 – bubnový plynoměr)

Na začátku experimentu byla nejprve aparatura inertizována plynným dusíkem a následně došlo k ohřevu reaktoru se sorbentem při současném průtoku dusíku. Po ustálení teploty byl nastaven průtok nekondenzujícího uhlovodíkového plynu a plynného zředěného HCl v požadovaném poměru. Plynná směs o požadovaném vstupním obsahu HCl a celkovém průtoku byla následně vedena přes reaktor, kde docházelo k zachytávání HCl na testovaném sorbentu. V určitých časových intervalech od zahájení adsorpčního experimentu byl na výstupu z reaktoru odebrán vzorek plynu do promývacích lahví pro stanovení obsahu HCl ve výstupním plynu. Při předpokládaném průniku HCl na výstupu z reaktoru byl experiment ukončen vypnutím ohřevu pece a proplachem reaktoru plynným dusíkem. Vzorky plynu odebrané do promývacích lahví s demineralizovanou vodou jsou následně analyzovány iontovou chromatografií pro stanovení koncentrace HCl (ve formě chloridových iontů).



3 Výsledky a diskuze

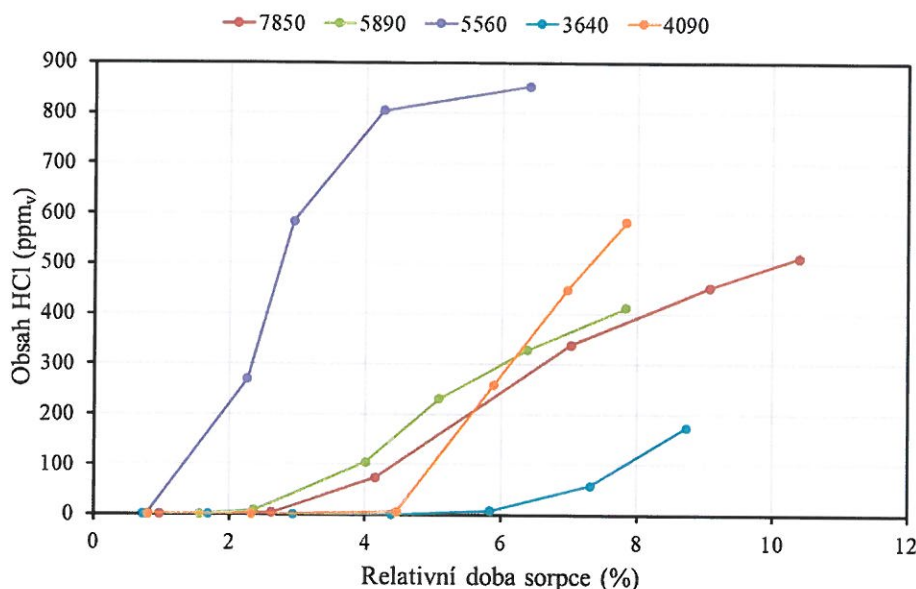
Na základě získaných výsledků (obsah HCl v plynu za reaktorem a průtok plynu přes reaktor u všech testovaných sorbentů) byla stanovena sorpční kapacita sorbentu pro určitou limitní hodnotu HCl ve výstupním plynu.

Byly zkoumány sorbenty obsahující zejména alkalické kovy a kovy alkalických zemí (Ca, Na, K, Mg) a dále materiály obsahující oxidy železa. Jednalo se o různé typy vápenců, hydroxid vápenatý, uhličitan sodný nebo odpadní materiály obsahující oxidy železa. Přehled testovaných vzorků a jejich parametry jsou uvedeny v Tab. 3. Kapacita sorbentu je vyjádřena v množství sorbentu potřebného k odstranění 1 g HCl pod výstupní obsah 10 ppm_v. Vybraný sorbent na bázi uhličitanu sodného byl zkoumán při různých hodnotách zatížení, respektive při různých prostorové rychlosti. Obsah HCl ve výstupním plynu, v závislosti na relativní době sorpce je uveden na Obr. 7. Ze záznamu je patrné, že při zvyšující se prostorové rychlosti (zatížení sorbentu), dochází ke snížení doby průniku HCl nad zvolenou maximální hodnotu (10 ppm_v) při stejném vstupním obsahu HCl (1000 ppm_v).

Tab. 3 Přehled vybraných zkoumaných sorbentů

Sorbent	Na ₂ CO ₃	NaHCO ₃	Ca(OH) ₂		Vápenec			Fe kat.	Popel SČK	Sorbent komerční		
			A	B	A	B	C			A	B	C
Specifický povrch (BET) (m ² .g ⁻¹)	0,88	9,97	19,9	46,7	14,9	0,64	0,94	25,4	4,49	119	218	527
Měrná spotřeba sorbentu vztahovaná na HCl (g.g ⁻¹)	13	16,4	8,4	13	32	> 75	60	40	> 820	38	62	30
Hlavní složky*	Obsah složek (hm. %)											
Na ₂ O	99,63	98,20	-	0,03	0,07	0,09	0,05	-	0,95	9,30	11,23	16,74
MgO	-	-	0,57	0,60	1,07	1,95	0,51	-	2,65	-	-	2,86
K ₂ O	-	0,02	-	-	1,58	0,11	0,01	0,20	1,62	0,70	-	0,23
CaO	0,04	1,01	99,20	99,04	63,32	95,62	98,87	3,10	10,22	-	0,07	0,87
Fe ₂ O ₃	0,01	0,05	0,06	0,07	2,52	0,28	0,17	91,30	10,76	-	0,02	0,97
Ostatní	0,32	0,72	0,17	0,26	31,44	1,95	0,39	5,4	73,8	90	88,68	78,33

*Analýza hlavních složek vyjádřená jako podíl oxidů příslušných prvků



Obr. 7: Závislost obsahu HCl v plynu za absorbérem při různých prostorových rychlostech modelového plynu pro případ sorbentu na bázi uhličitanu sodného

Na základě naměřených průnikových křivek byla vypočtena hodnota spotřeby sorbentu pro dosažení stanovené maximální cílové hodnoty v plynu za sorbentem 10 ppm_v, která je uvedena v Tab. 3.

Pokud mezi sebou porovnáme různé sorbenty, tak největší sorpční kapacitu vykazuje sorbent na bázi hydroxidu vápenatého a také sorbent na báze uhličitanu sodného (viz. Tab. 3). Jako zcela nevhodný se ukázal sorbent na bázi popele ze spalování čistírenského kalu i přes to, že obsahoval poměrně značné množství Fe₂O₃. Pokud se podíváme na výsledky použitého katalyzátoru na bázi oxidů železa (Fe kat), tak je u něj vypočtená spotřeba poměrně vysoká. Protože se však jedná o odpadní materiál, byly by náklady na jeho pořízení značně nižší. Z hlediska dalších materiálů by bylo možné použít některých druhů vápenců, které sice vykazují vyšší spotřebu, ale jsou cenově dostupnější než zmíněný hydroxid vápenatý nebo uhličitan sodný. Pokud se jedná o komerčně dostupné sorbenty, tak jejich spotřeba je poměrně vysoká, což může být dáno poměrně vysokými koncentracemi HCl na vstupu do reaktoru. Předpokladem jejich použití je spíše pro dočišťování primárního pyrolýzního plynu na velmi nízké koncentrace nežádoucích složek.

4 Závěr

V této práci byla testována vysokoteplotní dehalogenace nad rosným bodem v laboratorním měřítku za použití modelových sloučenin. Nejvyšších sorpčních kapacit dosahoval hydroxid vápenatý a uhličitan sodný. Z dalších možných materiálů lze uvažovat i o některých druzích vápenců, případně i o použitém katalyzátoru na bázi železa. Perspektivní sorbenty dále bude nutné podrobit dalším experimentům, při kterých bude zkoumána vysokoteplotní sorpce za přítomnosti vodní páry a organického kondenzujícího podílu.



Poděkování

Tato práce vznikla díky finanční podpoře projektu FW01010158 Technologické Agentury České republiky, projektu AV 21 – Účinná přeměna a skladování energie, a v rámci projektu Specifického vysokoškolského výzkumu – projekt č. A1_FT0P_2021_002.

Použitá literatura

- [1] PlasticsEurope. Plastics – The Facts 2020 (online). 2020. Zpřístupněno (14. Června, 2021). Dostupné z <https://www.plasticseurope.org/en/resources/market-data>
- [2] Ragaert K., Delva L., Van Geem K.: Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management* 2017, 69, 24-58.
- [3] Staf M., Šrámek V., Pohořelý M.: Halogenderiváty v pyrolyzovaných plastech. *Paliva* 2020, 12 (4), 136-148.
- [4] Shen Y., Zhao R., Wang J., Chen X., Ge X., Chen M.: Waste-to-energy: Dehalogenation of plastics-containing wastes. *Waste Management* 2016, 49, 287-303.
- [5] Pohořelý M., Svoboda K., Skoblia S., Jeremiáš M., Kameníková P., Šyc M., Cabáková G., Šustr V., Durda T., Beňo Z., Punčochář M.: Čištění plynu pro vysokoteplotní palivové články s tuhým elektrolytem. 2. mezinárodní chemicko-technologická konference, Program, Plenární přednášky, 85, pp. 1-5, Mikulov, Czech Republic, 7-9 April 2014.