



# TECHNOLOGIE OCHRANY OVZDUŠÍ

## Přednáška č. 9

- Přednášející: Ing. Marek Staf, Ph.D.

tel. 220 444 458; e-mail [marek.staf@vscht.cz](mailto:marek.staf@vscht.cz)

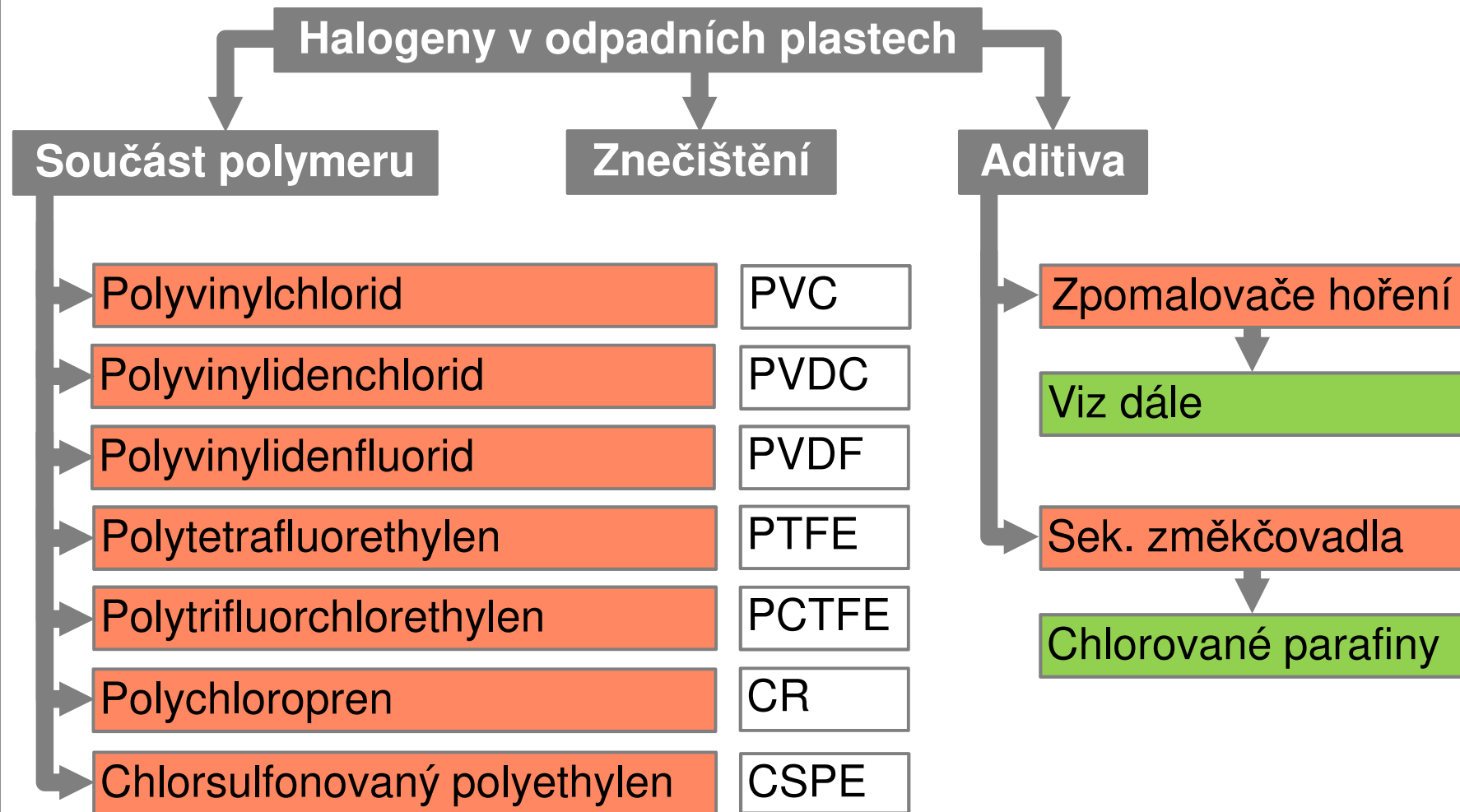
budova A, ústav 216, č. dveří 162

# Osnova přednášky

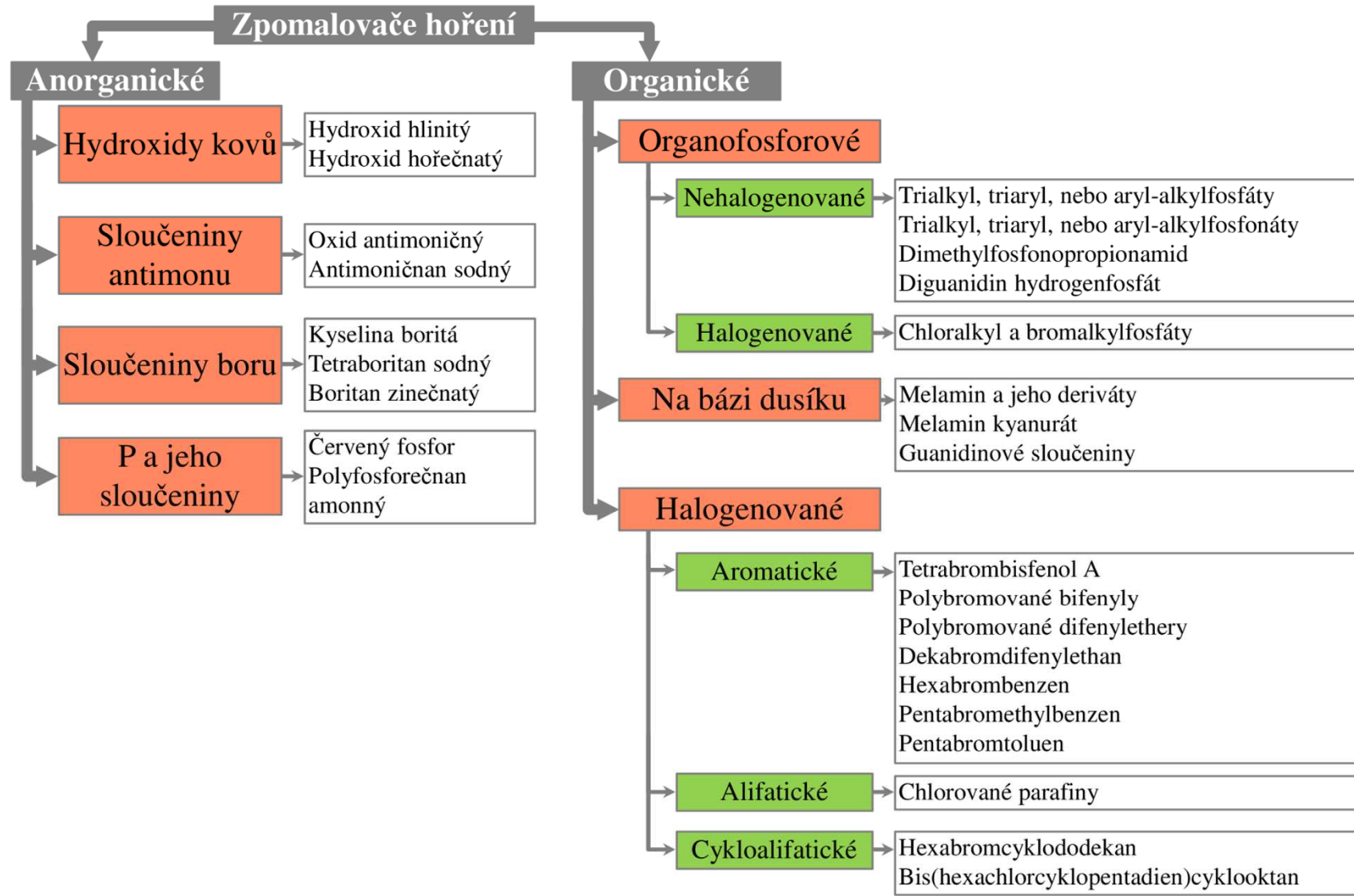


- Původ halogenů v odpadních plastech
- Zpomalovače hoření jako problematická složka
- Mechanismus účinku zpomalovačů hoření
- Zdravotní a environmentální rizika retardantů v plastech
- Možnosti a úskalí nakládání s plastovými odpady
- Výskyt halogenovaných retardantů ve výrobcích z recyklátu
- Pyrolýza jako jedno z možných východisek

# Původ halogenů v plastech



# Hlavní typy zpomalovačů hoření



# V jaké formě je BFR v plastu



- Monomery míchané do nebromovaných monomerů před zahájením polymerace:

bromovaný styren + styren

- Reaktivní přísady, které se chemicky váží na makromolekulu polymeru

- Aditiva netvořící s plastem žádnou vazbu:

polybromované difenylethery (PBDE)

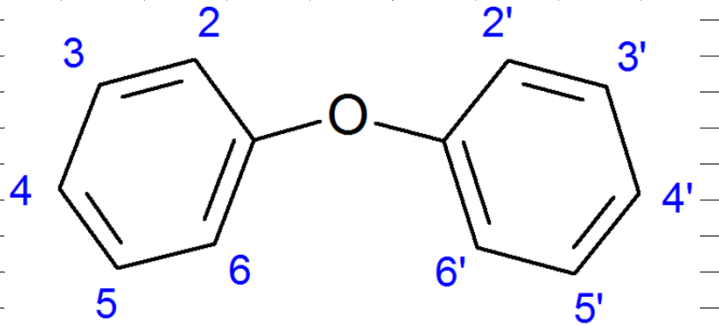
# Počet kongenerů PBDE



Pozice	Počet atomů Br v molekule																			
	1	2	3	4	23	24	25	26	34	35	234	235	236	245	246	345	2345	2346	2356	23456
2	1	2																		
3	1	2	2																	
4	1	2	2	2																
23	2	3	3	3	4															
24	2	3	3	3	4	4														
25	2	3	3	3	4	4	4													
26	2	3	3	3	4	4	4	4												
34	2	3	3	3	4	4	4	4	4											
35	2	3	3	3	4	4	4	4	4	4										
234	3	4	4	4	5	5	5	5	5	5	6									
235	3	4	4	4	5	5	5	5	5	5	6	6								
236	3	4	4	4	5	5	5	5	5	5	6	6	6							
245	3	4	4	4	5	5	5	5	5	5	6	6	6	6						
246	3	4	4	4	5	5	5	5	5	5	6	6	6	6	6					
345	3	4	4	4	5	5	5	5	5	5	6	6	6	6	6	6				
2345	4	5	5	5	6	6	6	6	6	6	7	7	7	7	7	7	8			
2346	4	5	5	5	6	6	6	6	6	6	7	7	7	7	7	7	8	8		
2356	4	5	5	5	6	6	6	6	6	6	7	7	7	7	7	7	8	8	8	
23456	5	6	6	6	7	7	7	7	7	7	8	8	8	8	8	8	9	9	9	10
Pozice	-	2	3	4	23	24	25	26	34	35	234	235	236	245	246	345	2345	2346	2356	23456

Celkem	209		
Monobromované	3	Hexabromované	42
Dibromované	12	Heptabromované	24
Tribromované	24	Oktabromované	12
Tetrabromované	42	Nonabromované	3
Pentabromované	46	Dekabromované	1



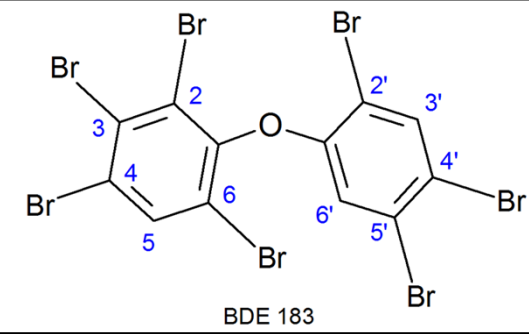
# Názvosloví kongenerů PBDE



Pozice	Numerický kód BDE																			
	1	4																		
2																				
3	2	6	11																	
4	3	8	13	15																
23	5	16	20	22	40															
24	7	17	25	28	42	47														
25	9	18	26	31	44	49	52													
26	10	19	27	32	46	51	53	54												
34	12	33	35	37	56	66	70	71	77											
35	14	34	36	39	58	68	72	73	79	80										
234	21	41	55	60	82	85	87	89	105	108	128									
235	23	43	57	63	83	90	92	94	107	111	130	133								
236	24	45	59	64	84	91	95	96	110	113	132	135	136							
245	29	48	67	74	97	99	101	102	118	120	138	146	149	153						
246	30	50	69	75	98	100	103	104	119	121	140	148	150	154	155					
345	38	76	78	81	122	123	124	125	126	127	157	162	164	167	168	169				
2345	61	86	106	114	129	137	141	143	156	159	170	172	174	180	182	189	194			
2346	62	88	109	115	131	139	144	145	158	161	171	175	176	183	184	191	196	197		
2356	65	93	112	117	134	147	151	152	163	165	177	178	179	187	188	193	201	200	202	
23456	116	142	160	166	173	181	185	186	190	192	195	198	199	203	204	205	206	207	208	209
Pozice	-	2	3	4	23	24	25	26	34	35	234	235	236	245	246	345	2345	2346	2356	23456

Ballschmider-Zelluv (BZ) systém

Hlavních kongenerů	11		
Monobromované	1	Hexabromované	2
Dibromované	1	Heptabromované	1
Tribromované	1	Oktabromované	0
Tetrabromované	1	Nonabromované	0
Pentabromované	3	Dekabromované	1



# Mechanismus účinku retardantů

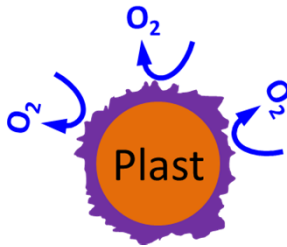


## Potlačení hoření

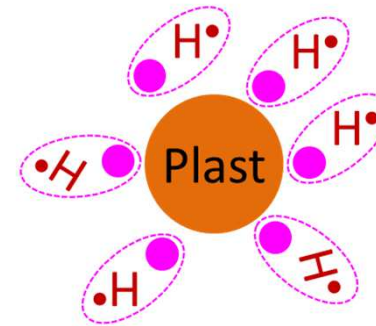
### Fyzikální princip

### Chemický princip

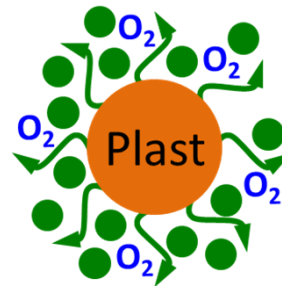
Tvorba povrchové bariéry



Odstranění iniciátorů hoření



Vývin nehořlavých plynů



Endotermní rozklad





# Mechanismus účinku retardantů



## ■ Fyzikální potlačení hoření:

- tvorba bariéry na povrchu plastu bránící přenosu tepla a kyslíku,
- uvolňování nehořlavých plynů ředících směs palivo/vzduch,
- silně endotermní průběh pyrolýzy retardantu snižující teplotu.

## ■ Chemické potlačení – typické pro halogenované retardanty:

- zásadní oxidant při spalování je  $\bullet\text{OH}$  vznikající z  $\bullet\text{H}$ ,
- retardant  $\text{R-Cl}$  nebo  $\text{R-Br}$  se termicky rozkládá za vzniku  $\bullet\text{Cl}$ ,  $\bullet\text{Br}$ ,
- $\bullet\text{Cl}$ ,  $\bullet\text{Br}$  reaguje s  $\bullet\text{H}$  za vzniku  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr} \Rightarrow$  hoření se zastaví,
- teplota rozkladu retardantu musí být nižší, než u plastu, do něhož je přidáván (minimálně o  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ),
- termická stabilita klesá v řadě: chlorované aromatické > bromované aromatické > chlorované alifatické > bromované alifatické

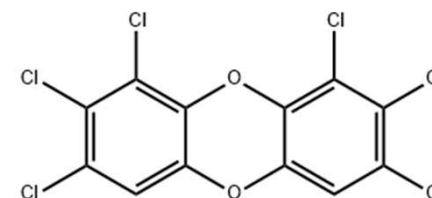
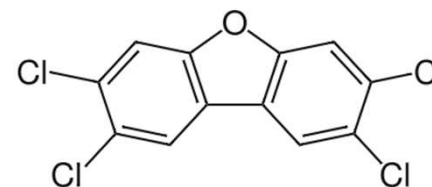
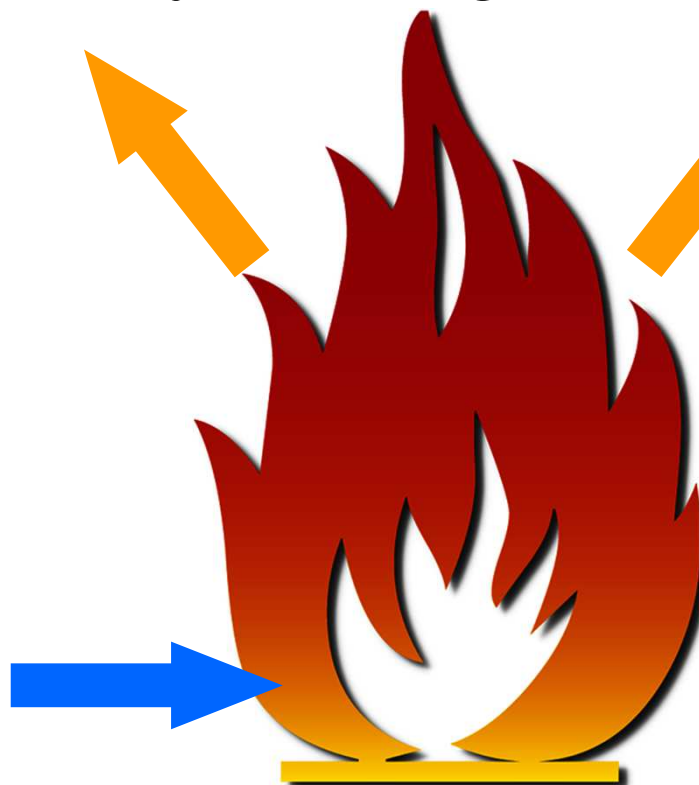
# Problém spalování plastů



halogenvodíky

organ. halogenderiváty

vstup plastu



# Nakládání s odpadními plasty



## ■ Využití/odstranění plastů obsahujících halogeny = problém

– skládkování:

**krajně nežádoucí**

od r. 2030 nemožné



– spalování s využitím energie (ZEVO):

čištění spalin – samostatná přednáška  
v ČR dosud nedostatečná kapacita



– materiálová recyklace (s výjimkou reuse):

downcycling = zhoršování vlastností  
riziko obsahu halogenů ve výrobcích



– chemická recyklace: termická depolymerace a chemolýza

# BDE: účinky na zdraví a ŽP



## ■ Fyzikálně-chemické vlastnosti

- lipofilní,
- odolné vůči: kyselinám, bázím, zvýšené teplotě, světlu, redukčním i oxidačním činidlům.

## ■ Hlavní biologická rizika (zejména penta- a deka-BDE)

- hepatotoxické,
- neurotoxické,
- hormonální disruptory – poškození endokrinního systému, zejm. funkci androgenního a ovariálního systému a štítné žlázy,
- expozice způsobuje hypertyreózu,
- prenatální a neonatální expozice ovlivňuje genovou expresi jaterních enzymů.

# Směrnice a nařízení o BFR



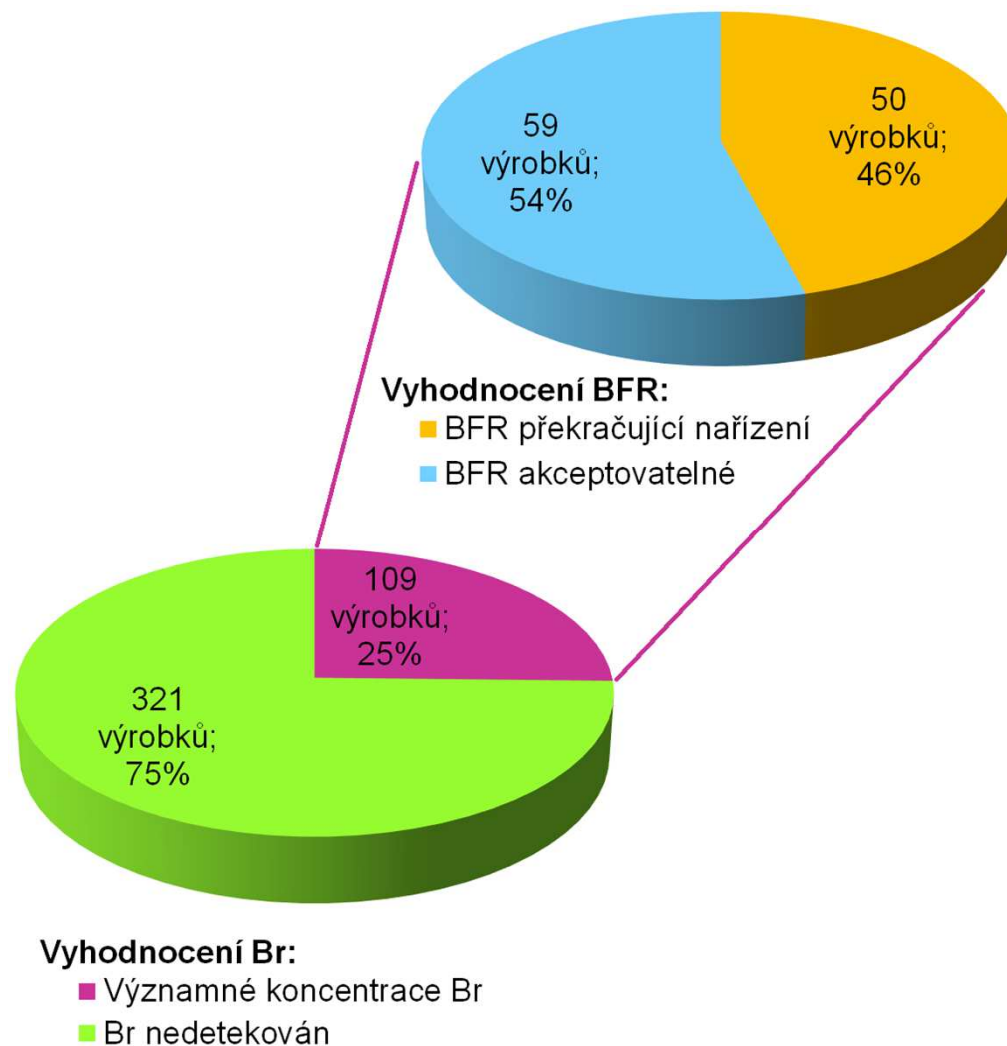
- **Stockholmská úmluva o persistentních organických polutantech (2001)**
- **Nařízení (EU) č. 757/2010, kterým se mění nařízení (ES) č. 850/2004 o perzistentních organických znečišťujících látkách:**
  - limity pro tetra-BDE + penta-BDE + hexa-BDE + hepta-BDE
  - max. 10 mg.kg<sup>-1</sup> v nových výrobcích
  - max. 0,1 hmot. % ve výrobcích zhotovených z recyklovaných materiálů

# Výskyt BFR v produktech



## ■ V roce 2018 publikovaly organizace Food Packaging Forum + Health and Environment Alliance:

- analýza 430 plastových dětských hraček, doplňků na úpravu účesu a kuchyňských potřeb
- náhodně zakoupeno v 19 evropských zemích
- ve 109 produktech zvýšené koncentrace Br
- v 50 produktech ze 109 koncentrace BFR překročila nařízení (ES) č. 850/2004 o POPs.



# Druhy BFR zjištěné ve výrobcích



- **Hlavní bromované sloučeniny detekované ve výrobcích:**

tetrabrombisfenol A (TBBPA)

tetrabrombisfenol A bis(2,3-dibrompropyl)ether (TBBPA-BDBPE)

dekabromdifenylether (deka-BDE)

dekabromdifenylethan (DBDPE)

- **Hlavní polymery, z nichž byly výrobky zhotoveny:**

polypropylen–polyethylen kopolymery (PP-PE)

akrylonitrilbutadienstyren (ABS)

# Výskyt BFR v produktech



## ■ Příklady výrobků s nadlimitním obsahem Br:

- prstový skate board
- Rubikova kostka (neoriginální)
- magická kostka “I Love You”
- termohrnek „Banquet Akcent Bike Travel“





# Možnosti náhrady BDE



## ■ Halogenované zpomalovače s menším rizikem

- tribromneopentyl alkohol
- tris(1,3-dichlor-2-propyl)fosfát

## ■ Nehalogenované zpomalovače

- trifenylofosfát

# Základní idea nasazení pyrolýzy



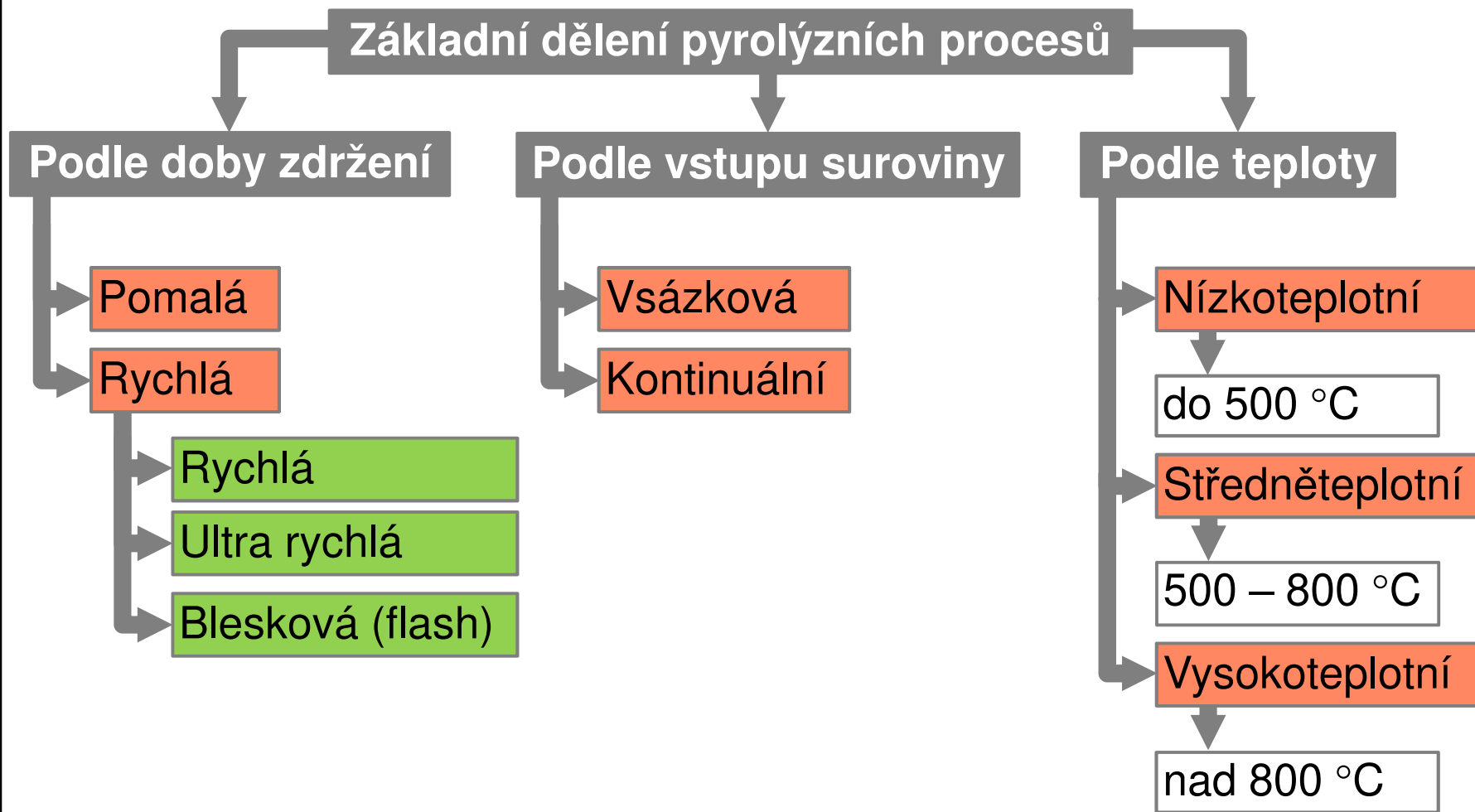
## ■ Sled možných kroků k řešení:

- oddělit potenciálně rizikovou část plastových odpadů a nahradit recyklaci pyrolýzou,
- pyrolýzou získat: organický kondenzát, pyrolýzní plyn, pevný zbytek,
- dehalogenovat kapalné a plynné produkty buď separátně nebo v jednom kroku,
- nalézt vhodné využití pro pevné zbytky (např. uhlíkaté adsorbenty),
- využít pyrolýzní plyn (např. jako energetický plyn s vysokou výhřevností),
- použít čisté kondenzáty jako surovinu pro chemický průmysl a syntézu polymerů.

# Varianty provedení pyrolýzy



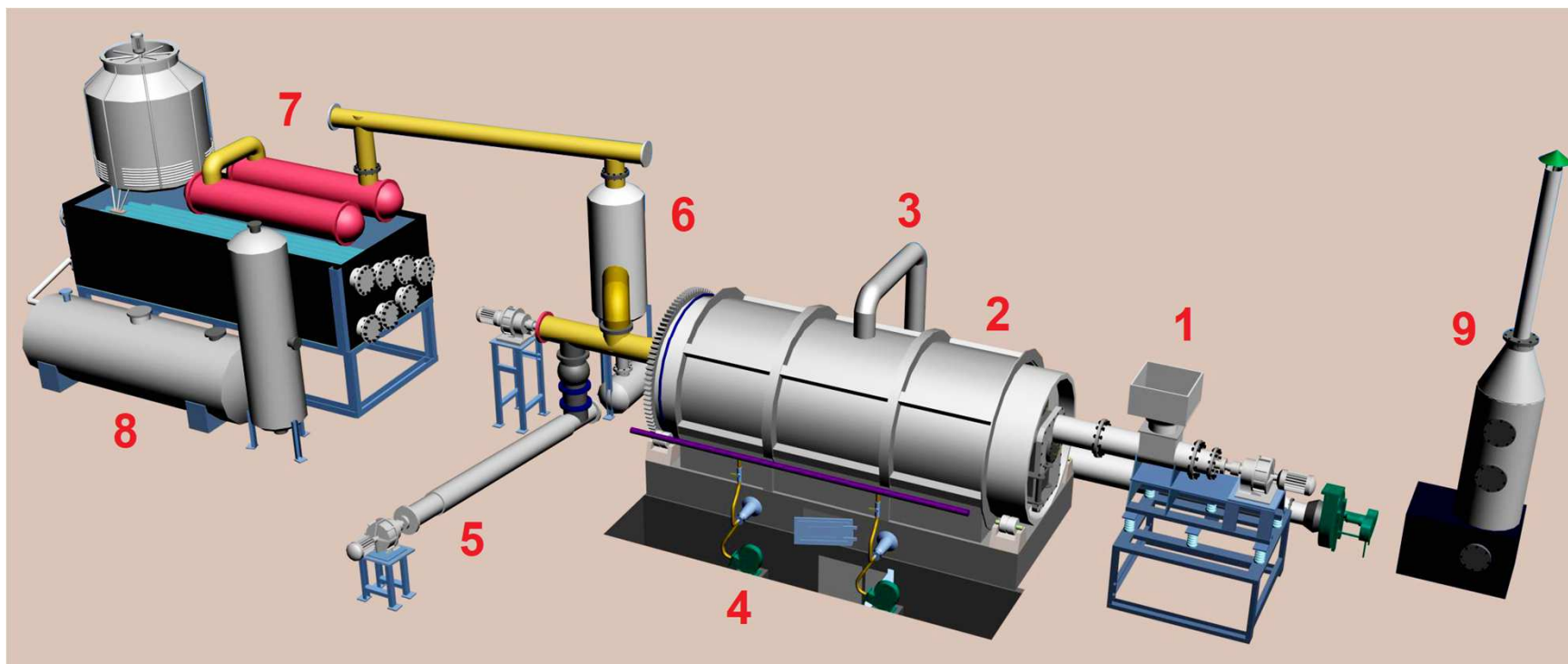
– Pozn. pyrolýzu lze realizovat jako prostou termickou i katalytickou



# Vsázkové pyrolyzéry



- **Rotační válcový pyrolyzér s externím ohřevem plynovými hořáky**
  - pro netavitelné materiály (reaktoplasty, pneumatiky)



1 – vstup suroviny, 2 – reaktor, 3 – výstup spalin, 4 – hořáky na pyroplyn,  
5 – šnekový vynašeč zbytku, 6 – separátor vysokovroucího kondenzátu,  
7 – kondenzátor, 8 – nádrž kondenzátu, 9 – čištění spalin

# Vsázkové pyrolyzéry



## ■ Pyrolyzér retortového typu („kettle“) s pevným ložem

Rychlost ohřevu a složení produktů ovlivněno mj. velikostí a geometrií reaktoru;

Zařízení víceméně univerzální;

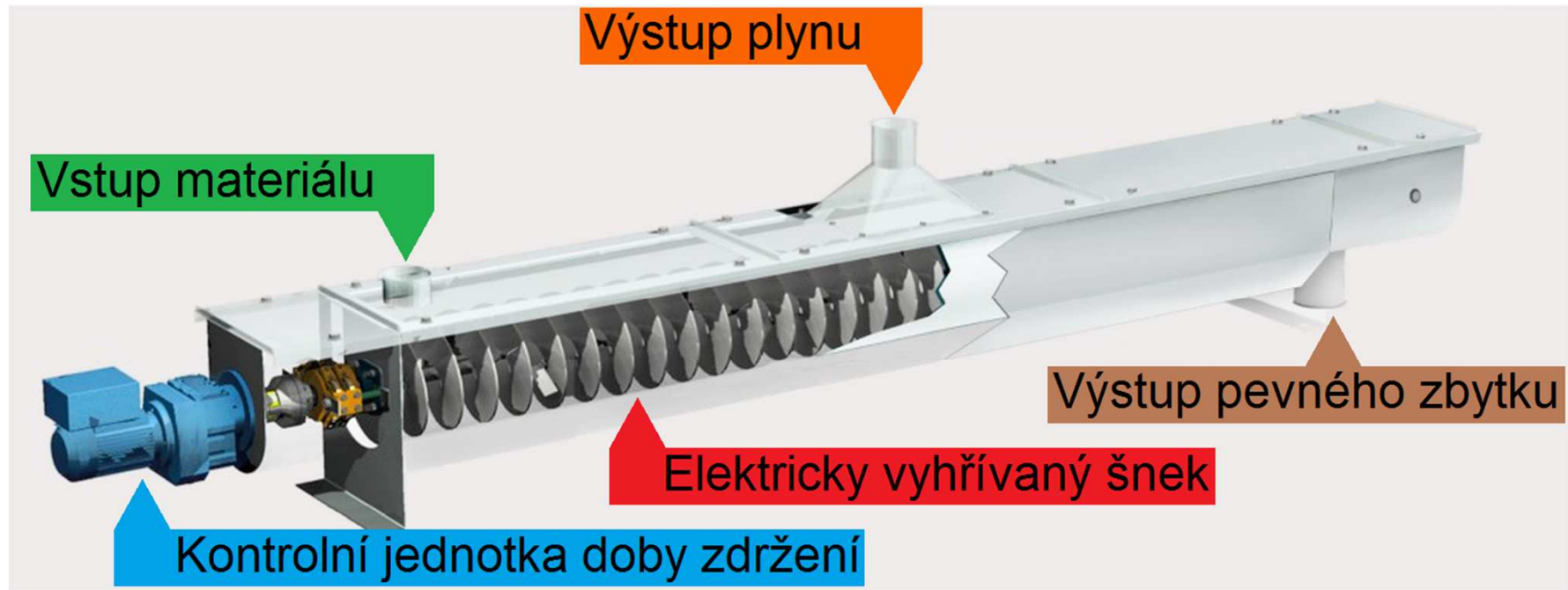
- 1 – reaktor s topným pláštěm
- 2 – pohon míchadla
- 3 – kondenzátor
- 4 – nádrž na kondenzát
- 5 – hladinoměr
- 6 – vynášení zbytku



# Kontinuální pyrolyzéry



- Šnekový pyrolyzér, kde zdrojem tepla je vyhříváný šnek
  - rychlost ohřevu a doba zdržení dány rychlostí průchodu pecí



# Dehalogenace pyrolýzních prod.



## ▪ Navrženo cca 6 základních způsobů dehalogenace:

- Optimalizace nekatalytické pyrolýzy
- Mísení vsázky s aditivy
- Pyrolýza s odděleným katalytickým ložem
- Pyrolýza s následnou sorpcí
- Pyrolýza následovaná katalytickým a poté sorpčním stupněm
- Hydrogenační krakování s následnou sorpcí (víceméně okrajová záležitost)

# Dehalogenace pyrolýzních prod.



## ■ Optimalizace nekatalytické pyrolýzy

- Relativně málo účinné metody
- Založeny na znalosti vlivu teploty, sekundárních přeměn pyrolýzních produktů v reaktoru aj.

### vícefázové teplotní programy

obvykle při nižší teplotě separovány produkty bohaté na HCl

při vyšší teplotě pak produkty chudé na HCl

### nastavení složení vsázky

ovlivňování distribuce halogenů v plynné a kapalně fázi (např. studována kopyrolýza PVC s PET)



# Dehalogenace pyrolýzních prod.



## ■ Mísení vsázky s aditivy

- aditiva mohou: katalyzovat rozklad materiálu, sorbovat sloučeniny halogenů, nebo působit současně jako sorbent i katalyzátor

zeolity a molekulová síta

5A-Ca, 13X-Na, přírodní zeolity

elementární kovy

Al

oxidy a hydroxidy

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aj.

tzv. červený kal „red mud“

kal z výr. Al bohatý na Fe a NaOH

soli kovů

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$

# Dehalogenace pyrolýzních prod.



## ■ Pyrolýza s odděleným katalytickým ložem

- katalyzátor mimo vrstvu pyrolyzovaného materiálu, ale jeho teplota se víceméně shoduje s teplotou pyrolýzy
- katalyzátor snižuje obsah halogenů v kondenzátu vůči plynu a zbytku

zeolity a molekulová sítě



ZSM-5 , ZSM-5 dopovaný Co, Fe

element. kovy a oxidy kovů



$\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , směs Al-Zn, Al-Mg

kovy na vhodném nosiči



Pd na  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Mo na aktivním uhlí

běžné komerční katalyzátory



např. DHC-8

# Dehalogenace pyrolýzních prod.



## ■ Pyrolýza s následnou sorpcí HCl, HBr, HF

- sorbent mimo vrstvu pyrolýzovaného materiálu, ale jeho teplota se víceméně shoduje s teplotou pyrolýzy
- sorbent váže HCl, HBr převážně chemickou reakcí na halogenidy

reaktanty pro plynnou fázi

amoniak

kovy, oxidy a hydroxidy kovů

$\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}$  aj.

soli kovů

$\text{K}_2\text{CO}_3$ /akt. uhlí,  $\text{CaCO}_3$ , dolomit

tzv. červený kal „red mud“

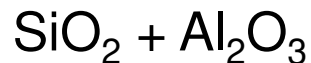
kal z výr. Al bohatý na Fe a NaOH

# Dehalogenace pyrolýzních prod.



## ■ Pyrolýza následovaná katalytickým a poté sorpčním stupněm

- nejúčinnější, ale též nejdražší postup
- vše probíhá v plynné fázi cca za teploty pyrolýzy
- trojstupňový reaktor: pyrolýzní + lože katalyzátoru + lože sorbentu
- navrženy různé kombinace dříve uvedených katalyzátorů a sorbentů:



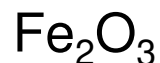
poté  $\alpha$ -FeOOH

DHC-8

poté červený kal

ZSM-5

poté červený kal



poté Ca na aktivním uhlí

# Literární zdroje



- Health and Environment Alliance: <https://www.env-health.org/european-study-exposing-toxic-e-waste-chemicals-in-childrens-products-spurs-calls-for-policy-to-end-recycling-exemptions-for-hazardous-waste-2/>.
- Food Packaging Forum: <https://www.foodpackagingforum.org/news/toxic-chemicals-in-recycled-plastics-products>.
- Samsoněk J., Puype F. Occurrence of brominated flame retardants in black thermo cups and selected kitchen utensils purchased on the European market. Food Additives & Contaminants: Part A 2013, 30(11), 1976-1986.
- Ecowaste Coalition: <http://ecowastecoalition.blogspot.com/2016/08/toxic-chemicals-from-e-waste-found-in.html>.
- Kuang J., Abdallah M., Harrad, S. Brominated flame retardants in black plastic kitchen utensils: Concentrations and human exposure implications, Science of the Total Environment 2018, 610-611, 1138-1146.
- European Food Safety Authority: Scientific Opinion on Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Food, 2011.
- Regulation (EC) No 850/2004 of the European Parliament and of the Council of 29 April 2004 on persistent organic pollutants
- Commission Regulation (EU) No 757/2010 of 24 August 2010 amending Regulation (EC) No 850/2004 of the European Parliament and of the Council on persistent organic pollutants as regards Annexes I and III.
- Stabilplastik: <https://www.stabilplastik.cz/vyroba.php>
- AVE: <https://www.ave.cz/cs/o-spolecnosti/novinky/zajima-vas-jak-je-to-s-koncem-skladkovani-v-evrope>
- Henan Realtop Machinery Co., Ltd.: <https://www.realtopenenergy.com/scrap-plastic-pyrolysis-machine/plastic-to-fuel-oil-machine.html>
- Biogreen: <http://www.biogreen-energy.com/spirajoule/>
- Beston Machinery Co., Ltd.: <https://bestonpyrolysisplant.com/batching-pyrolysis-plant/>