

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV PROCESNÍHO A EKOLOGICKÉHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PROCESS AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING

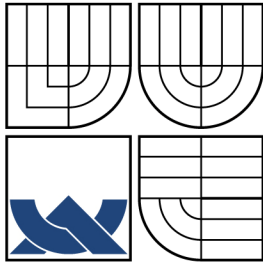
ZPŮSOBY ODSTRAŇOVÁNÍ PERZISTENTNÍCH LÁTEK (DIOXINŮ)

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

TOMÁŠ FERDAN

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV PROCESNÍHO A EKOLOGICKÉHO
INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PROCESS AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING

ZPŮSOBY ODSTRAŇOVÁNÍ PERZISTENTNÍCH LÁTEK (DIOXINŮ)

METHODS OF REMOVING PERSISTANT POLLUTANTS (DIOXINS)

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

TOMÁŠ FERDAN

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. TOMÁŠ PAŘÍZEK

Anotace

Bakalářská práce se zabývá vznikem dioxinů při energetickém využití odpadů ve spalovně komunálních odpadů a technologiemi pro jejich odstraňování. V první části je obecně pojednáno o charakteristice dioxinů, vlivu na životní prostředí a zdraví člověka. Dále jsou uvedeny způsoby vzniku dioxinů a emisní limity v koncových spalinách. Druhá část bakalářské práce obsahuje popis běžně používaných metod pro odstraňování dioxinů ze spalin. U jednotlivých technologií jsou uvedeny jejich hlavní výhody, nevýhody a je porovnána účinnost jednotlivých metod.

Klíčová slova

PCDD/F, dioxiny, odstranění, spalovna komunálních odpadů

Annotation

The bachelor's thesis deals with rise of dioxins in waste-to-energy system in municipal waste incinerator and with technologies for their removal. The thesis speaks commonly about characteristics of dioxins and about their influence on environment and health in the first part. Furthermore are outlined the ways of dioxins production and the emission limits for off-gas. The second part of the bachelor's thesis includes description of commonly used methods for removing dioxins from off-gas. There are mentioned their main advantages, disadvantages and compared efficiency of individual methods.

Keywords

PCDD/Fs, dioxins, removing, municipal waste incinerator

Bibliografická citace

FERDAN, T. *Způsoby odstraňování perzistentních látek (dioxinů)*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2008. 31 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Tomáš Pařízek.

Prohlášení

„Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího závěrečné práce. Veškeré prameny, literatura a další odborné zdroje použité v této práci jsou uvedeny v seznamu literatury.“

V Brně dne: _____

Tomáš Ferdan

Obsah

ANOTACE	3
OBSAH	5
SEZNAM ZKRATEK	6
1 ÚVOD	7
2 DIOXINY	8
2.1 Vliv na životní prostředí	8
2.2 Toxicita a vliv na zdraví člověka.....	9
2.3 Zdroje emisí.....	11
2.4 Způsoby vzniku dioxinů ve spalovně komunálních odpadů	11
2.5 Legislativa	13
3 SNIŽOVÁNÍ EMISÍ DIOXINŮ ZE SPALOVNY KOMUNÁLNÍCH ODPADŮ....	13
3.1 Technologie pro odstraňování tuhých znečišťujících látek.....	14
3.2 Technologie pro odstranění plynné fáze dioxinů ze spalin	16
3.2.1 Metoda DeNO _x /DeDiox.....	16
3.2.2 Adsorpční metoda.....	19
3.2.3 Katalytické rukávové filtry	22
3.2.4 ADIOX	24
4 ZÁVĚR	27
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	29

Seznam zkratek

2-3-7-8-TCDD	tetrachlordibenzo-p-dioxin
ADIOX [®]	metoda pro odstraňování dioxinů
CO	oxid uhelnatý
CO ₂	oxid uhličitý
DeDiox	technologie pro odstraňování dioxinů
DeNO _x	technologie pro odstraňování oxidů dusíku
ePTFE	expandovaný polytetrafluoretylen
ESP	elektrostatický odlučovač
FF	tkaninový filtr
HCL	chlorovodík
HF	fluorovodík
NO _x	oxidy dusíku
PCB	polychlorované bifenyly
PCDD	polychlorované dibenzo-p-dioxiny
PCDF	polychlorované dibenzofurany
PCDD/F	dioxiny (obecně celá skupina)
POP	perzistentní organické látky
REMEDIA D/F [®]	katalytický filtr
SCR	selektivní katalytická redukce
SO _x	oxidy síry
TEQ (=TEF)	toxický ekvivalent / faktor ekvivalentní toxicity
TZL	tuhé znečišťující látky

1 Úvod

V dnešní době s narůstajícím počtem obyvatel se také zvyšuje množství vyprodukovaného odpadu. V roce 2001 byla průměrná roční produkce komunálního odpadu v ČR na jednoho obyvatele 273 kg, v roce 2003 280 kg a v roce 2006 vzrostla na 296 kg [1]. S tímto růstem je spojen také rozvoj metod pro zpracování odpadů. Pro nakládání s odpady existují v zásadě tři následující způsoby:

- skládkování
- recyklace
- spalování

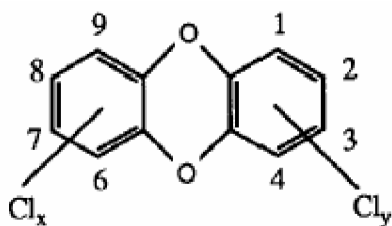
Tato práce se věnuje právě termickému zpracování komunálních odpadů. Spalování umožňuje snižování objemu odpadů na nepatrnou část, ale také je to zdroj řady škodlivých látek (např.: CO, NO_x, HCl, SO_x, HF, oxidy těžkých kovů, prach atd.), které se uvolňují do ovzduší. Proto jsou spalovny opatřeny účinnými jednotkami pro čištění spalin. Mezi nejtoxičtější látky, které vznikají při spalování, patří dioxiny.

PCCD/F (dioxiny) patří do skupiny perzistentních organických látek, které se vyznačují schopností dlouhou dobu setrávat v životním prostředí. Jsou to látky vznikající při veškerých termických procesech ať už přírodních nebo následkem lidské činnosti avšak k razantnímu zvýšení koncentrace dioxinů v ovzduší došlo až činností člověka, který je produkuje díky různým tepelným a chemickým pochodům v průmyslových zařízeních. Dioxiny patří díky svojí toxicitě k nejjedovatějším látkám, a proto je zapotřebí v co největší míře omezovat možnosti jejich vzniku, popřípadě je účinně odstraňovat. V řadě zemí byl proto zaveden emisní limit pro dioxiny a to 0,1 ngTEQ/m_N³. V evropské unii byl tento limit poprvé ustanoven v roce 1994 (nyní je v platnosti ustanovení z roku 2000) a v ČR je v platnosti od roku 2002 [2, 3].

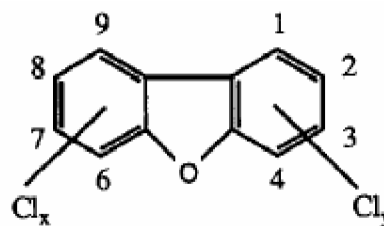
Předmětem této bakalářské práce je seznámení s problematikou perzistentních organických látek a s metodami na odstraňování těchto látek ze spalin vznikajících při spalování komunálních odpadů. Mezi běžně používané metody patří metoda adsorpční, DeNO_x/DeDiox, katalytická filtrace a ADIOX, které jsou v této práci podrobně popsány a následně srovnány z hlediska jejich účinnosti a provozních nákladů.

2 Dioxiny

Jako dioxiny souhrnně označujeme 210 chemických látek ze dvou skupin nazývaných polychlorované dibenzo-p-dioxiny (PCDD) a polychlorované dibenzo-p-furany (PCDF). Jsou to chlorované tricyklické aromatické uhlovodíky, které ve svých molekulách obsahují atomy uhlíku, kyslíku, vodíku a chloru. Molekulární stavba je znázorněna na obrázku 2.1 a 2.2 Existuje 75 kongonerů PCDD a 135 kongonerů PCDF. Díky svým fyzikálním a chemickým vlastnostem patří do kategorie POP (=perzistentní organické polutanty, nebo též perzistentní organické látky). Dioxiny jsou jedovaté mírně těkavé látky bez zápachu s teplotou tání v rozmezí od 190°C do 332°C pro PCDD a od 198°C do 258°C pro PCDF. Se zvyšujícím se obsahem chloru roste i teplota tání. Jsou dobře rozpustné v organických rozpouštědlech. Dioxiny jsou značně chemicky stabilní a termostabilní látky, které jsou odolné vůči kyselinám. PCDD i PCDF jsou jen málo rozpustné ve vodě a jejich rozpustnost klesá se vzrůstajícím obsahem chloru, hromadí se v tucích, ochotně sorbují na povrch pevných částic a pouze mírně podléhají rozpadu [4 až 8].



Obr. 2.1 Schéma struktury PCDD [6]



Obr. 2.2 Schéma struktury PCDF [6]

2.1 Vliv na životní prostředí

Jedná se o skupinu velmi nebezpečných látek pro životní prostředí, život organismů i život člověka.

Dioxiny v životním prostředí existují jak v plynné fázi, tak navázané na malých částicích. Dále se mohou ukládat do země a na rostliny. Vzhledem ke svým vlastnostem mohou být dioxiny z půdy jen těžce vymývány. V půdách a sedimentech se rozkládají velice pomalu a mohou zde být uloženy po velmi dlouhou dobu (viz tab. 2.1). Značné nebezpečí znamená spad dioxinu z ovzduší na vegetaci, především na krmné traviny. Takto znečištěné trávy mohou být poté požitý dobyt看, čímž dojde ke kontaminaci masa a mléka a vnesení do potravního řetězce. PCDD/F se také usazují na dně vodních ploch a skrz potravní řetězec se dostávají až k rybám, které poté mohou být konzumovány člověkem [4, 7].

U pokusných zvířat, která byla vystavena působení látek s dioxinovým efektem, byla zaznamenána řada toxikologických projevů. K těmto patřily hlavně [7]:

- poruchy růstu
- poškození imunitního systému
- zvýšený výskyt rakoviny
- poškození reprodukčních funkcí

Jak již bylo řečeno, dioxiny jako perzistentní látky v přírodě degradují po velmi dlouhou dobu. Díky tomu mohou být v ovzduší přenášeny na velké vzdálenosti a dostávat se do uzemí daleko od místa svého vzniku. Následkem procesů v atmosféře jsou dioxiny přemísťovány z teplejších oblastí do oblastí studenějších (např.: Arktida), kde byly objeveny v tammích živočišných. Proto jsou dioxiny velmi nebezpečné nejen v oblastech jejich vzniku a produkce, ale pro celý ekosystém [4, 6, 7].

Tab. 2.1 Poločasy rozpadů dioxinů v různých prostředích [9]

skupina dioxinů	Poločas rozpadu dioxinů v prostředí			
	vzduch	voda	půda	sedimenty
PCDD	2 dny až 3 týdny	2 dny až 8 měsíců	2 měsíce až 6 roků	8 měsíců až 6 roků
PCDF	1 až 3 týdny	3 týdny až 8 měsíců	8 měsíců až 6 roků	2 až 6 roků

2.2 Toxicita a vliv na zdraví člověka

Dioxiny patří mezi velmi jedovaté látky, které jsou životu nebezpečné již v koncentracích jedna ku miliardě (ve srovnání s kyanidem draselným jsou asi sedmdesátkrát jedovatější) [9]. Z počtu 210 izomerů má toxické vlastnosti pouze sedmnáct. Toxické působení bylo zjištěno u těch dioxinů, které jsou chlorované v polohách 2, 3, 7, 8 a případně v dalších (viz obr. 2.1 a 2.2), přitom toxikologicky nejzávažnější je 2, 3, 7, 8-tetrachlor-dibenzo-p dioxin (2, 3, 7, 8-TCDD). Naopak PCDD/F, které obsahují 1 až 3 atomy chloru, nejsou považovány za nebezpečné [6, 7, 9].

Vzhledem k těmto faktům nemůže být správně odhadnuto zdravotní riziko pro člověka při zastoupení všech kongenerů. Proto byl zaveden tzv. „toxický ekvivalent“ (TEQ=TEF), který udává koncentraci jednotlivých sledovaných látek přepočtenou na ekvivalentní množství 2, 3, 7, 8-TCDD. Výsledná hodnota obsahu dioxinů v exhalacích je potom přepočtena na obsah 2, 3, 7, 8-TCDD pomocí faktorů ekvivalentní toxicity (TEQ), viz obrázek 2.2 [4, 6, 7].

Tab. 2.2 Faktory pro výpočet TEQ (Toxicity Equivalency Factors) [6]

PCDD	TEQ	PCDF	TEQ
2,3,7,8 –TCDD	1,0	2,3,7,8 – TCDF	0,1
1,2,3,7,8 – PeCDD	0,5	1,2,3,7,8 – PeCDF	0,05
1,2,3,4,7,8 – HxCDD	0,1	2,3,4,7,8 – PeCDF	0,5
1,2,3,6,7,8 – HxCDD	0,1	1,2,3,4,7,8 – HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9 –HxCDD	0,1	1,2,3,6,7,8 – HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8 –HpCDD	0,01	1,2,3,7,8,9 – HxCDF	0,1
1,2,4,6,7,8,9 – OCDD	0,001	2,3,4,6,7,8 – HxCDF	0,1
		1,2,3,4,6,7,8 – HpCDF	0,01
		1,2,3,4,7,8,9 – HpCDF	0,01
		1,2,3,4,6,7,8,9 – OCDF	0,001

I když se jednotlivé druhy dioxinů samostatně i ve směsi liší ve svém účinku na zdraví člověka, je možné zjednodušeně říci, že působení dioxinů je komplexní [6, 7]:

- vyvolávají nádorová i nenádorová onemocnění
- jsou to látky teratogenní (schopné poškozovat nenarozený plod)
- narušují tukový i sacharidový metabolismus
- způsobují respirační a močové potíže
- způsobují zvláště hepatotoxické efekty (poškozují játra)
- způsobují také neurotické a psychiatrické narušení a mají negativní účinek na imunitní systém

Krátkodobá expozice člověka vysoké dávce se projevuje poškozením kůže známým jako chlorakné (tvorba tmavých skvrn na kůži) a negativně je ovlivněna i činnost jater. Dlouhodobé vystavení látkám s dioxinovým efektem vede k poškození imunitního systému, nervového systému, endokrinního systému (zejména štítné žlázy) a reprodukčních funkcí [5]. Dalším důsledkem působení dioxinů je možnost vzniku nádorových onemocnění a to zejména vnitřních orgánů a plic. U mužů mohou dioxiny poškozovat strukturu varlat a mohou vést ke zmenšení pohlavních orgánů. Ženy mohou trpět poruchami funkce vaječnicků a vážnými onemocněními dělohy. U dětí vedou například k vývojovým vadám a poškození nervového systému. Z epidemiologických studií vyplývá, že u vysoce exponovaných skupin populace se vyskytuje vyšší úmrtnost na srdeční a cévní choroby. Avšak každý organismus reaguje na tyto látky odlišně [4 až 7].

2.3 Zdroje emisí

Zdroje emisí PCDD/F je možné rozdělit na antropogenní (důsledek činnosti člověka) a přírodní. Dioxiny obecně vznikají při nekontrolovaném hoření rozličných materiálů, kde největší nebezpečí představuje spalování materiálů obsahujících chlor [7].

Mezi přirozené emise se řadí erupce sopek nebo lesní požáry. Antropogenní zdroje se dají dále rozdělit na vedlejší produkty průmyslových procesů a na produkty termálních procesů. Dioxiny nebyly nikdy záměrně vyráběny a používány (výjimku tvoří malá množství pro analytické a experimentální účely), ale jako vedlejší produkty vznikají při výrobě trichlorfenolu, kyseliny trichlorfenylové, hexachlorbenzenu, polychlorovaných bifenyly (PCB), ale i při bělení papíru, nebo při metalurgické výrobě [4 až 7].

V současné době jsou však dioxiny nejvíce produkovány ze spalovacích procesů. Mezi tyto zdroje můžeme zařadit [4, 7]:

- spalovny komunálních, nemocničních a průmyslových odpadů
- průmyslové závody, kde probíhají tepelné procesy, jako jsou například ocelárny, železárny, cementárny, teplárny
- výroba energie (spalování uhlí, dřeva, ropy)
- krematoria
- domácí topeniště
- spalování paliv v motorových vozidlech
- cigaretový kouř

Dalšími zdroji mohou být různé havárie a úniky dioxinů ze skládek odpadů a těchto látek.

2.4 Způsoby vzniku dioxinů ve spalovně komunálních odpadů

Dioxiny a furany hrají již řadu let hlavní roli v debatě o spalování odpadů. Dříve patřily spalovny k významným zdrojům těchto nebezpečných látek. Dnes jsou vybaveny moderním řízením spalovacích procesů a kvalitním systémem čištění spalin, a tak dosahují velmi nízkých limitních hodnot emisí.

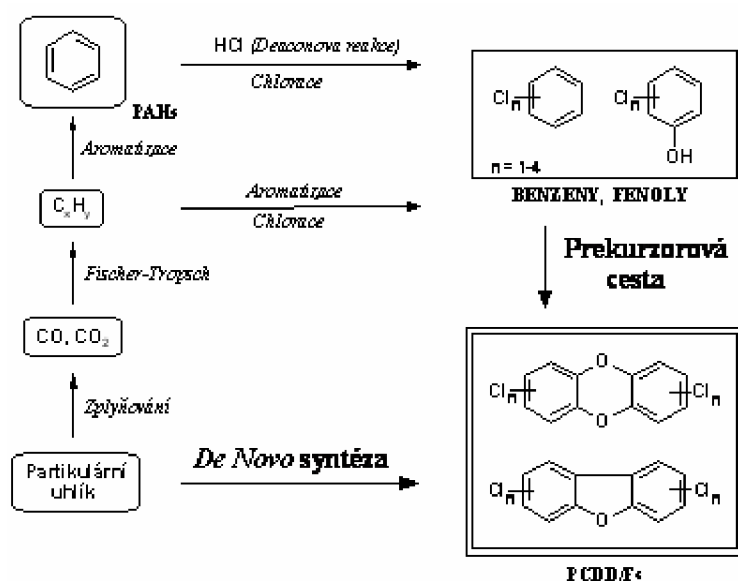
PCDD/F mohou být obsaženy jak v palivu (komunální, průmyslový, zdravotnický odpad), tak ve výstupních produktech (odcházející vzduch, odpadní voda a zbytky) spaloven. Většina ze vstupujících látek je během spalovacího procesu zničena, mohou však být také znovu vytvořeny. Ve spalovnách existují v zásadě tři způsoby vzniku dioxinů (viz obrázek 2.3), nebo lépe tři způsoby jak se dioxiny mohou dostávat do exhalací a to [4, 9]:

- z původního materiálu, pokud se za podmínek spalování nerozložily
- při spalování odpadů obsahujících prekurzory
- syntézou de-novo

Dioxiny jsou po teplotní stránce látky velmi stálé (až do teplot dosahujících hodnot 900°C), a proto musí být spalované nad touto mezní hodnotou a to po určité době. Pro spolehlivý rozklad dioxinů je zapotřebí teploty 1050°C po dobu alespoň dvou sekund. Pokud teplota spalování není dostatečně vysoká a doba zdržení spalin v spalovacím prostoru není dostatečně dlouhá, mohou se nerozložené dioxiny dostávat do spalin [4].

Dále mohou dioxiny vznikat při samotném procesu spalování, a to při spalování odpadů obsahujících prekurzory tvorby dioxinů. Tyto látky mohou být například pentachlorfenol, PCB, ale třeba i PVC apod. Obecně jsou jimi látky obsahující chlor. Dioxiny se z prekurzorů vytvářejí povrchovými katalyzovanými reakcemi na částicích popílku, na nichž pak zůstávají. Organicky vázaný chlor přechází při spalování na chlorovodík, ten poté na chlor, který se váže na dibenzodioxiny a dibenzofurany [4]. Tyto reakce probíhají při zahřívání chlorovaných látek na teplotu od 300°C do 600°C [10].

Poslední možností, která způsobuje vznik dioxinů ve spalovnách odpadů, je tzv. syntéza de-novo. Je to mechanismus reakcí mezi částicemi uhlíku, které vznikají nedokonalým spalováním, molekulami kyslíku a chloridů. Při těchto reakcích hrají podstatnou roli katalyzátory ve formě přechodných sloučenin kovů (především měď). Při zplyňování uhlíku dochází mimo jiné k rozložení uhlíkaté struktury sazí a začíná tvorba aromatických sloučenin, přitom jistá část molekul vytváří dioxinové a furanové struktury [9]. Syntéza dioxinů de-novo se uskutečňuje v rozmezí teplot od 200°C do 400°C při splnění určitých podmínek, které jsou dostatečné množství chloru a dostatečné množství částic uhlíku. Tato syntéza má za následek, že v zařízeních, která pracují nad teplotou 200°C, dochází k opětovné tvorbě již jednou rozložených dioxinů. Syntéza de-novo značně ovlivňuje množství dioxinů po spalovacím procesu. Toto množství může dokonce převýšit množství dioxinů před spalováním. Největší nárůst koncentrace dioxinů je zaznamenán v teplotním intervalu 250°C až 450°C [4, 9, 10, 11].



Obr. 2.3 Vznik dioxinů při spalovacím procesu [11]

2.5 Legislativa

Spalování v průmyslových spalovacích zařízeních podléhá v poslední době stále přísnější kontrole v podobě striktnějších emisních limitů. Je to díky snaze o omezení vzniku škodlivých látek (jako např. persistentních organických látek, rtuti, oxidů dusíku, oxidu uhelnatého, chlorovodíku atd.) a jejich následnému uvolňování do ovzduší. Pro dioxiny a furany je přípustná koncentrace, která je vypočtena s použitím koeficientu ekvivalentní toxicity, stanovena na $0,1 \text{ ng TEQ/m}_N^3$ pro emise do ovzduší. Poprvé byl pro členské státy EU tento limit dán směrnicí v roce 1994. Nyní je v platnosti evropská směrnice 2000/76/EC z roku 2000 [2], která udává tentýž limit. Tato směrnice zároveň udává i limity pro vypouštění odpadních vod z procesů čištění odpadních plynů a to pro dioxiny na $0,3 \text{ ng TEQ/m}^3$. Cílem této směrnice je předcházet negativním účinkům spalování a spoluspalování odpadu na životní prostředí, nebo tyto účinky aspoň v co největší míře omezit. Především se jedná o znečišťování ovzduší, půdy a vod a z toho plynoucích důsledků na lidské zdraví [2, 3].

Všechny členské státy se zavázaly, že do 28. prosince 2002 vydají nezbytné právní opatření, která budou obsahovat odkaz na tuto směrnici. Dále se zavázaly, že stanoví sankce aplikovatelné při porušení jednotlivých nařízení, která budou účinná, přiměřená a odrazující. Směrnice EU je pro stávající zařízení účinná od 28. prosince 2005 a pro nová zařízení od 28. prosince 2002 [2].

Pro Českou Republiku jsou tyto předpisy stanoveny zákony a to hlavně nařízením vlády 350 až 356/2002 Sb., vydány v roce 2002. Tyto nařízení k zákonu č.86/2002 Sb. o ochraně ovzduší a související předpisy sjednocují evropské a české předpisy pro emise nejen ze spaloven, ale i zařízení pro spoluspalování odpadů a paliv za účelem získání tepelné nebo elektrické energie [3].

3 Snižování emisí dioxinů ze spalovny komunálních odpadů

Dioxiny jsou, jak již bylo řečeno, velmi nebezpečné látky pro člověka a životní prostředí vůbec. Z těchto důvodů je zapotřebí omezit jejich emise do ovzduší z rozličných provozoven. Spalovny komunálních odpadů patří mezi často zmiňované zdroje těchto látek. V současnosti není možné vyhovět limitům pro vypouštění dioxinů do ovzduší pouze správně vedeným režimem spalování (tzn. optimální teplota spalování a doba zdržení) a proto je zapotřebí dalších opatření, která snižují emise těchto nebezpečných látek na co nejmenší dávky.

Technická řešení k odstranění PCCD/F můžeme rozdělit [9, 12]:

- primární (tedy ta, která se všeobecně vztahují ke spalování)
- sekundární (tedy ta, která se přímo týkají odstraňování dioxinů ze spalin)

Hlavním primárním opatřením proti tvorbě dioxinů je dobře regulovaný proces spalování. Mezi technické postupy, které jsou použitelné pro zlepšení aspektů spalování a tím i ke zlepšení emisí škodlivých látek (včetně dioxinů), patří [12]:

- seznámení se s kvalitou (složením) odpadu
- třídění a předběžné zpracování odpadu
- výběr spalovací technologie a její optimalizace atd.

Tyto postupy vedou ke zlepšení vlastností spalování a znalostí odpadu a tím přispívají ke zlepšení následné regulace spalování. Správná regulace a řízení spalovacího procesu vede k rozkladu PCCD/F a jejich prekurzorů, které mohou být obsaženy v odpadu a zabraňuje jejich tvorbě. Přesto nelze vznik dioxinů během spalovacího procesu potlačit úplně a k dosažení takových hladin emisí, aby splňovala zákonem dané limity, je zapotřebí dalších stupňů následného čištění – sekundárních opatření [9, 12].

3.1 Technologie pro odstraňování tuhých znečišťujících látek

Dioxiny a furany se ve spalinách ze spalovacích zařízení vyskytují ve dvou formách (fázích). Menší část dioxinů se vyskytuje v plynné fázi a převažující část dioxinů je adsorbována na prachové částice. Obecně platí, že se stupněm odprášení spalin se zvyšuje efekt odstranění dioxinů [9].

K hrubému předčištění spalin od tuhých znečišťujících látek dochází již v kotli, kde se využívá odpadní teplo vzniklé při spalování odpadů pro výrobu přehřáté páry, která se dále může využít k získávání tepelné nebo elektrické energie. Kotel se skládá z ekonomizéru, výparníku a přehříváku. Je to soustava trubek, na kterých ulpívají největší částice. Toto hrubé předčištění však zdaleka nevyhovuje daným emisním limitům pro koncentrace TZL v koncových spalinách a to 10 mg/m^3 pro spalovny komunálních odpadů. Z tohoto důvodu je potřeba zařazení dalších technologií, pro odprášení spalin. Existuje řada technologií, které se liší svojí účinností a jsou to zejména [12, 13]:

- a) elektrostatické odlučovače (ESP- ElectroStatic Precipitator)
- b) cyklony a multicyklony
- c) keramické filtry
- d) tkaninové filtry (FF)
- e) ionizační mokré pračky (skrubry)

ad a) Elektrostatické odlučovače

Jinak též známé pod názvem elektrostatické filtry. Fungují na principu elektrostatického nabíjení částic a elektrostatické přitažlivosti. Účinnost odstranění popílku v ESP je nejvíce ovlivněna měrným elektrickým odporem popílku. ESP je provozován v rozmezí teplot 160 až 260°C. V současnosti se používají k zachytu velkých částic, neboť pro submikronové částice mají malou účinnost [12].

ad b) Cyklony a multicyklony

K odstranění prachových částic využívají působení odstředivých sil. Multicyklony se od cyklonů liší tím, že se skládají z většího počtu cyklonových jednotek. Proud plynu vstupuje kolmo do separátoru a vystupuje středem, přičemž jsou tuhé látky odstředivě hnány na stěny cyklonu, kde se odlučují. Cyklony pracují v širokém rozmezí teplot a mají spolehlivou účinnost pro větší částice [12, 13].

ad c) Keramické filtry

Umožňují filtraci i při vysokých teplotách plynů, které vycházejí přímo ze spalovacího prostoru. Stejně jako ESP se používají pro odstraňování velkých částic, kvůli malé účinnosti při odstraňování mikročástic [13].

ad d) Tkaninové filtry

Také známé pod názvem rukávové filtry, jsou často používány v zařízeních ke spalování odpadů. Tato technologie snižuje emise prachu na velmi nízké hodnoty s vysokou účinností pro širokou škálu velikosti částic. Filtrační médium musí mít vhodné vlastnosti jako tepelnou, fyzikální a chemickou odolnost. Během provozu postupně narůstá tlaková ztráta na filtru díky usazování částic, což je odstraňováno při tzv. „regeneraci filtru“ (tlakovým pulsem vzduchu, nebo mechanicky oklepáním). Výměna filtru se provádí tehdy, když je dosaženo konečné životnosti nebo v případě poškození (např. neodstranitelné usazeniny jemného prachu na materiálu filtru zvyšující tlakovou ztrátu). Pro kontrolu životnosti rukávového filtru se používá několik parametrů: odchylka poklesu tlaku, vizuální kontrola, mikroskopická analýza atd. Možné netěsnosti v rukávovém filtru se také dají zjistit díky zvýšeným emisím [12, 13].

ad e) Ionizační mokré pračky

Skrubr spojuje následující principy:

- elektrostatické nabíjení částic, elektrostatická přitažlivost a usazování aerosolových částic (menších než 5 μm)
- vertikální usazování hrubých, kapalných a pevných částic (menších než 5 μm)
- absorpce nebezpečných, korozivních a zápachajících plynů.

System je kombinací elektrostatického filtru a skrubru. Pro jejich provoz je zapotřebí málo energie a účinnost usazování částic menších než mikrony (i velikosti mikronů) je vysoká [12].

3.2 Technologie pro odstranění plynné fáze dioxinů ze spalin

Jak již bylo řečeno, ne všechny dioxiny jsou navázané na pevných částech, ale určitá část je obsažená ve spalinách v plynné fázi a také vzniká i při samotném procesu čištění (např.: syntéza de-novo). Systémy na odprašování spalin nemohou dosáhnout emisních limitů, protože v systémech na odstranění tuhých látek nedojde k likvidaci plynné fáze PCDD/F. Z těchto důvodů musí být aplikované další čistící stupně. Pro další zneškodnění dioxinů v plynné fázi byla proto vypracována řada metod [14] např.:

- selektivní katalytická redukce NO_x spolu se selektivní oxidací dioxinů (tzv. DeNO_x/DeDiox)
- adsorpční metody (nástrík sorbentu do spalin nebo použití pevného lože se sorbentem)
- katalytická filtrace REMEDIA D/F[®]
- ADIOX[®]
- opětovné spalování adsorbentů
- alkalická mokrá vypírka
- polosuchá alkalická vypírka s textilním filtrem atd.

Z těchto technologií se pro svoji dobrou účinnost nebo finanční nenáročnost v současné době nejvíce používají technologie, založené na principech DeNO_x/DeDiox, adsorpce na aktivním uhlí, katalytická filtrace a ADIOX[®] které budou v následujícím textu blíže vysvětleny.

3.2.1 Metoda DeNO_x/DeDiox

Systémy SCR jsou především používány pro snižování oxidů dusíku cestou selektivní katalytické redukce, ale současně s tímto dějem je možné odstraňovat i dioxiny a furany prostřednictvím katalytické oxidace. K zajištění těchto funkcí je potřeba do trasy systému čištění spalin zavést oddíl se dvěma typy katalyzátorů. Jeden vhodný pro redukci oxidů dusíku a druhý pro oxidaci dioxinů.

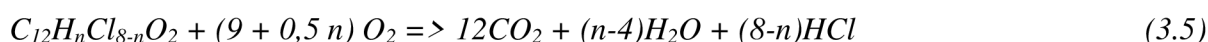
Selektivní katalytická redukce je katalytický proces, během kterého se amoniak ve směsi se vzduchem (redukční činidlo) přidává do spalin a prochází přes katalyzátor, obvykle jde o kovovou konstrukci s otvory. Katalyzátory jsou vyráběny např. z platiny, rhodia, TiO₂, zeolitů (pro rozklad dioxinů se většinou používá TiO₂). Amoniak s oxidy dusíku prochází katalyzátorem a následnou reakcí vzniká dusík a vodní páry. Rozklad dioxinů a furanů je doprovázen vznikem minimálního množství chlorovodíku, ale toto množství je zanedbatelné a tak není zapotřebí vkládat speciální čistící zařízení na HCl [9, 12, 14, 15].

Odstraňování oxidů dusíku se provádí podle následujících stechiometrických rovnic [12]:

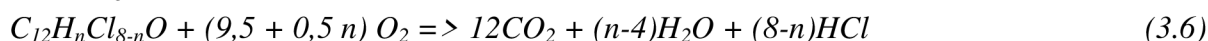


PCCD/Fs jsou na katalyzátoru rozkládány na prvky CO_2 , H_2O a HCl podle následujících rovnic [12]:

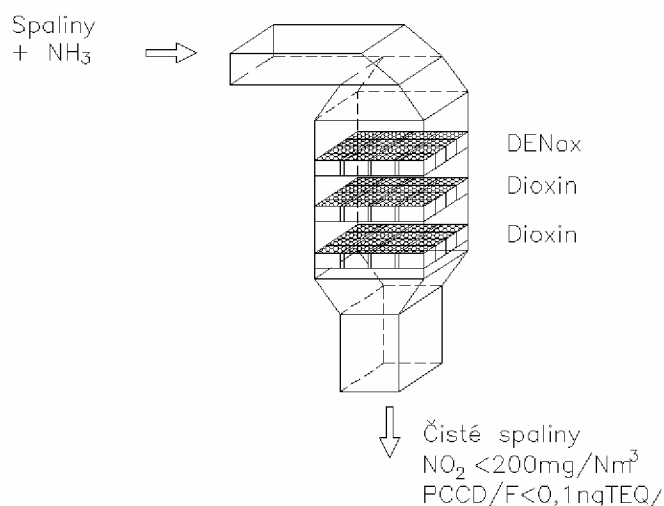
rozklad dioxinů:



Rozklad furanů:



Aby bylo zajištěno společné snižování NO_x a PCCD/Fs, jsou obvykle požadovány dvě až tři vrstvy katalyzátorů viz obr. 3.1.



Obr. 3.1 Reaktor DeNOx/DeDiox [9]

Ke správnému provozu katalyzátoru a k dosažení dostatečné účinnosti, je zapotřebí teplota v rozmezí 180 až 450°C. V současnosti většina systémů ve spalovnách pracuje pro katalyzátory v teplotním intervalu 230 až 350°C. Platí, že čím nižší provozní teplota tím více je zpomalen snižování NO_x a dioxinů a také je možný únik amoniaku. Naopak vyšší teploty mají za následek zkrácení životnosti katalyzátoru a mohou vést až k produkci NO_x . V některých případech je teplota katalyzátoru řízena pomocí obchvatů, aby se zamezilo poškození jednotky SCR [12].

Tato technologie umožňuje značné snížení emisí NO_x (běžné procentuální vyčištění od oxidů dusíku se pohybuje kolem 90%) a stejně tak má, při správném navržení, vysokou

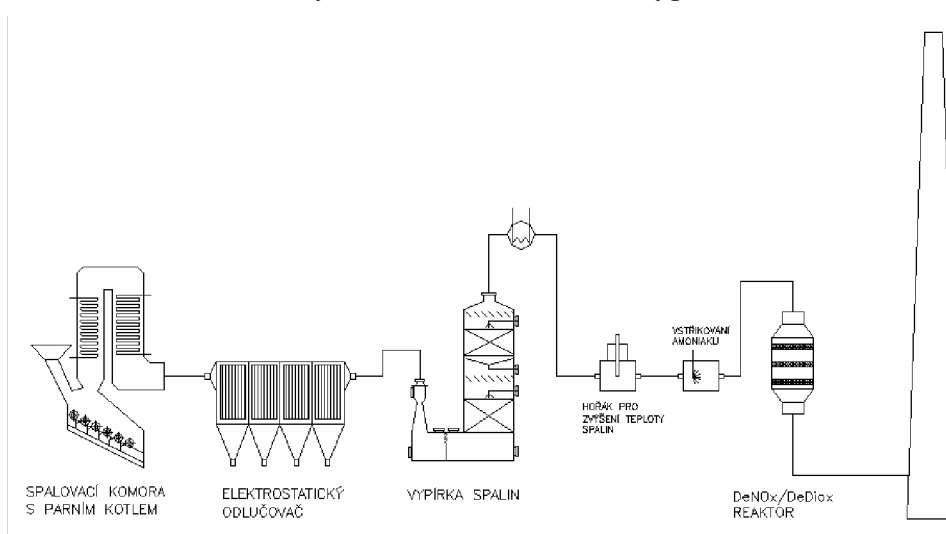
efektivitu odstranění PCCD/F a to mezi hodnotami 98 až 99%, čímž je umožněno splnění emisních limitů pro dioxiny [9, 12].

V technologii čištění spalin je většinou reaktor DeNO_x/DeDiox zařazen v prostoru vyčištěného plynu tedy až za systém odprašování, čištění od kyselinových par a katalytických jedů. Je to z důvodu, že katalytické jedy mohou vést k poškození katalyzátoru jeho deaktivací, čímž značně sníží jeho dobu životnosti [9, 16]. Další vlivy, které se podílejí na zkrácení doby životnosti katalyzátoru, jsou [12]:

- otrava – aktivní místo katalyzátoru je blokováno pevně vázanou látkou
- zanesení – póry jsou blokovány malými částicemi kondenzovaných solí – tomuto se dá zamezit snížením vstupních koncentrací SO_x
- sintrování – mikrostruktura katalyzátoru zničena příliš velkými teplotami
- eroze – fyzické zničení způsobené pevnými částicemi

Z důvodu toho, že je katalytický reaktor zařazen až za předcházející systémy čištění, tak se musí spaliny opětovně ohřívat. To je dosaženo zařazením dalších prvků na dodatečný ohřev spalin do trasy čištění. Výstupní teploty u čištění spalin jsou 50 až 70°C pro mokré vypírky a 120 až 180°C pro většinu rukávových filtrů. Z těchto teplot je zapotřebí spaliny zahřát na teplotu kolem 300°C a tím je značně zvýšena energetická náročnost systému čištění. K jejímu snížení je možné použít tepelného výměníku, který na ohřev do vstupu SCR využívá teplo z ukončené selektivní katalytické redukce. Další zvýšení energetické náročnosti plyne z nutnosti přidat ventilátor do trasy spalin, protože dochází ke zvýšení tlakové ztráty a to přímo průchodem jednotlivými vrstvami katalyzátoru a také samotným prodloužením dopravní trasy [9, 12, 15].

Na obr. 3.2 je názorně zobrazena linka pro čištění spalin a se zařazením reaktoru DeNO_x/DeDiox za elektrostatický odlučovač i za mokrou vypírku.



Obr. 3.2 Aplikace technologie DeNO_x/DeDiox v procesu čištění spalin [9]

V některých zařízeních v Evropě i na světě se používá umístění katalytického reaktoru DeNO_x/DeDiox hned za horký systém na odprašování, tedy mezi elektrostatický odlučovač (ESP) a vypírku spalin. V České republice je tento způsob instalace použit v pražské spalovně komunálních odpadů Malešice. Toto umístění může odstranit jakoukoliv potřebu dalšího (opětovného) ohřívání spalin v průběhu linky a má tedy příznivý vliv na energetickou náročnost. Značnou nevýhodou tohoto uspořádání jsou velké nároky na ESP, ten musí mít vysokou účinnost odprašování, aby nedocházelo k rychlému zanesení katalyzátoru prachem. Další nevýhodou je, že životnost katalyzátoru je v tomto umístění kratší [9].

3.2.2 Adsorpční metoda

Adsorpční metoda spočívá v přidávání látek (činitel/sorbentu), na které se dioxiny (a některé další nebezpečné látky např.: rtuť) váží a potom jsou pomocí zachycení na filtru odstraněny z proudu spalin. Optimální využití adsorpčních činitel je závislé na dvou základních předpokladech [13]:

- vysoká adsorpční kapacita, která odpovídá velikosti aktivního povrchu dané látky
- konstrukční parametry zařízení by měly umožňovat dosažení vysokých hodnot mezifázového rozhraní

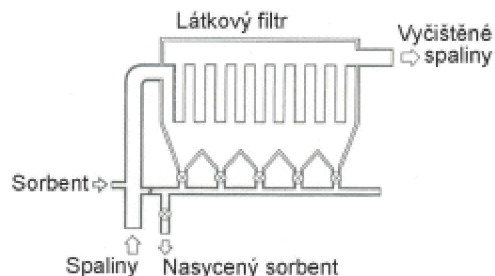
Přitom se používá mnoho druhů účinných adsorpčních látek. Nejčastěji se používají: aktivní uhlí, aktivní koks, lignitový koks a směsný sorbent známý pod obchodním názvem SORBALIT, což je směs vápenného hydrátu a aktivního uhlí v hmotnostním poměru například 85:15. Jako neutralizační látky se používají: oxid nebo hydroxid vápenatý, oxid hořečnatý, uhličitán vápenatý, někdy i povrchově aktivní soda. V současnosti se nejvíce využívají dvě základní metody adsorpce pro čištění spalin ve spalovnách a těmi jsou [13]:

- a) injektáž sorbentu do proudu spalin
- b) adsorpční čištění průchodem skrz filtr s pohyblivým ložem sorbentu

ad a) Injektáž sorbentu do proudu spalin

Při této metodě je aktivní uhlí vstřikováno přímo do proudu spalin, kde dochází k turbulenci se spalinami. Obvykle se aktivní uhlí vstřikuje společně s neutralizačním činidlem (vápenné mléko), méně často je uhlí vstřikováno samostatně. Nežádoucí látky (jako polyaromatické sloučeniny, dioxiny, rtuť, atd.) jsou zachyceny na povrchu aktivního uhlí. V přítomnosti alkalicky reagující příměsi dochází k navázání kyselých složek (např.: SO₂, HCl, HF atd.). Následně je aktivní uhlí, společně s produkty reakcí a zásaditým činidlem odstraňováno z proudu spalin v odlučovači prachu, nejčastěji v rukávovém filtru viz obrázek 3.3 [9]. Adsorpce PCDD/F probíhá v proudu plynu a také na vrstvě usazenin, která se vytváří na rukávovém filtru. Na takto vzniklé vrstvě probíhají dokončující reakce, které vedou ke konečnému odstranění nežádoucích složek ze spalin. Takto nahromaděný materiál na povrchu filtru je průběžně odstraňován buď tlakovým pulsem vzduchu, nebo mechanicky oklepáním

(tzv. regenerace filtru). Převážná část sorbentu (až 90%) se recykluje, tedy je opětovně používá pro injektáž do spalin a další část je určena ke skládkování a dalšímu zpracování. Za účelem zajištění náležité doby kontaktu spalin se sorbentem, která je důležitá pro účinnost metody a měla by se pohybovat v rozmezí od 1 do 5 sekund, může být do trasy čištění přidán kontaktor (např.: cyklon) [9, 12, 14, 17].



Obr. 3.3 Schéma adsorpční technologie na principu injektáže akt. uhlí do proudu spalin [17]

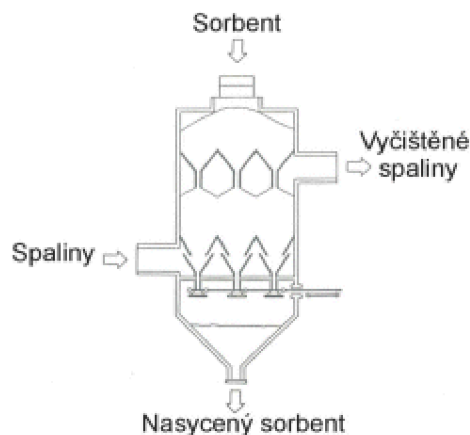
Dávky sorbentu obvykle leží v rozmezí 50 až 100 mg/m³ čištěných spalin, přitom spotřeba uhlíku pro spalovnu komunálních odpadů je udávána mezi 0,35 až 3 kg/t odpadu. Spotřeba sorbentu je závislá na složení odpadu a z toho plynoucím očekávaném obsahu polutantů a také na teplotě. Teplota by v zásadě měla být mezi 150 až 220°C. Spodní hranice je dána rosným bodem spalin obsahujících kyselý plyn, protože by mohlo dojít k zaplavení kanálků aktivního uhlí vodou a výrazně by se tím snížila účinnost adsorpce dioxinů. Naopak při překročení horní hranice je možný vznik děje desorpce (tedy opětovné uvolňování navázaných látek) a navíc je zde nebezpečí vzplanutí uhlíkatého sorbentu [12, 14].

ad b) Adsorpce PCDD/F na pevném loži

Tato metoda spočívá v průchodu spalin skrz vrstvu sorbentu. Pohyblivého lože je tvořeno aktivním uhlím, hnědouhelným polokoksem, nebo lignitovým koksem. Při spalování odpadů se využívají mokrá a suchá lože s koksem. Při použití mokrých loží je přidáván protiproud vody, kterým se koks promývá. Takto je dosaženo snížení teploty reaktoru a vymývání některých znečišťujících látek z filtru. Vstupní teploty se liší v závislosti na použité metodě. Teplota pro suché lože se obvykle nachází v intervalu 80 až 150°C a pro mokré lože je to potom 60 až 70°C. Pokud je použit aktivní lignit, nemusí být spaliny na vstupu přehřívány na teplotu nad rosným bodem kyseliny a dokonce může být tento proces používán s tzv. mokřými spalinami [9, 12].

Podstatnou skutečností systému s pohyblivým ložem je vysoká účinnost snížení všech emisí, a to díky velkému objemu aktivního koksu. Moderní systémy používají velmi pomalu se pohybující lože sorbentu, přes které křížovým nebo protiproudovým tokem proudí čištěné spaliny. V aparátu se sorbent zatížený látkami obsaženými ve spalinách pohybuje směrem dolů z adsorberu a shora se nahrazuje čerstvým sorbentem (viz obr. 3.4) [17]. Zvláště pak u systémů se suchým ložem je zapotřebí zajištění rovnoměrné distribuce spalin, z důvodu snížení rizika vzniku ohně. Rovnoměrného rozdělení spalin může být docíleno průchodem

spalin přes rozdělovací lože, které se skládá z mnoha trychtýřů. Naopak mokré filtry mají mnohem menší riziko vzplanutí ohně a není potřeba zvláštní požární ochrana [12, 14].



Obr. 3.4 Schéma adsorberu s pohyblivým ložem [17]

Poměrně velká nevýhoda použití této metody spočívá ve vzniku tlakové ztráty, která vzniká zařazením tohoto aparátu do proudu spalin. Je tedy zapotřebí dodatečné zařazení spalinového ventilátoru a tím dochází k nárůstu energetické náročnosti a s tím spojených provozních nákladů [9].

Použití adsorpční technologie sebou přináší ještě další úskalí a to že adsorpce je dějem exotermickým a i když nevzniká tolik tepla jako při běžných chemických reakcích, je zde hrozba vzplanutí vrstvy aktivního uhlí a to buď přímo v adsorberu (technologie se suchým pevným ložem) nebo v tkaninovém filtru (při použití technologie vstřikování) [9]. Aby bylo sníženo riziko vzplanutí je zapotřebí přesně monitorovat a regulovat teplotu. Toho lze dosáhnout doplněním bezpečnostního aparátu o čidla indikující zvýšený obsah CO ve vznikajících žhavých místech. Je zapotřebí mít nainstalované systémy pro uhašení možného požáru (vodní sprcha, inertní plyny atd.). Tato opatření mají za následek zvýšení investičních nákladů [12].

Pokud je zapotřebí aby byly spaliny čištěny při vyšších teplotách je nutností použít nebořlavý sorbent. Jedná se o teploty přesahující 200°C. V takovýchto případech je možné použít např. uhličitan sodný, avšak s nižší účinností zachytu dioxinů. Také se udává, že pro adsorpci PCDD/F je možné použít minerální sorbenty a to až do teploty 260°C bez rizika vzniku požáru. Mezi tyto sorbenty patří např. mordenit, zeolit, směs jílových minerálů a dolomit [9, 12].

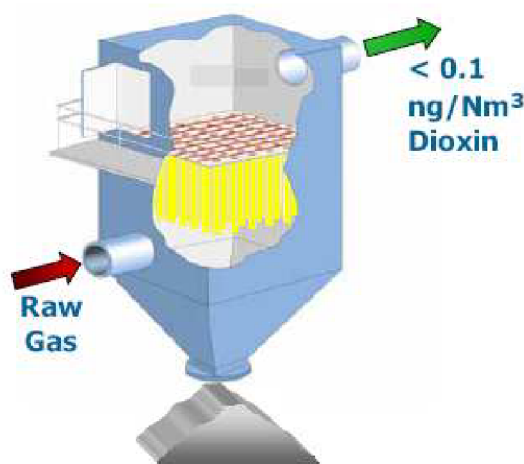
Aplikováním adsorpční metody je dosaženo emisních limitů pro vypouštění dioxinů do ovzduší, ale tato metoda nevede k přímé destrukci PCDD/F. Dioxiny jsou sice odstraněny ze spalin, ale zůstávají navázané na sorbentu a vzniká poměrně velké množství toxického odpadu. Navíc emisní limity jsou dosaženy jen těsně a to v rozmezí 0,098 až 0,054 ngTEQ/m_N³ a dokonce při některých měřeních byl emisní limit překročen [16].

3.2.3 Katalytické rukávové filtry

Katalytická filtrace je moderní metoda na odstraňování dioxinů ze spalin. Byla vyvinuta americkou firmou W.L.GORE & ASSOCIATES, Inc. a je známá pod obchodní značkou jako REMEDIA D/F[®] (dále jen REMEDIA). Poprvé byla tato technologie použita v roce 1997 v Belgii ve spalovně IVRO. Od té doby je tato metoda s velkými úspěchy používána na celém světě ve více jak 70 zařízeních na termickou úpravu nejen odpadu. V ČR je instalována od roku 2003 na spalovně komunálního odpadu TERMIZO v Liberci.

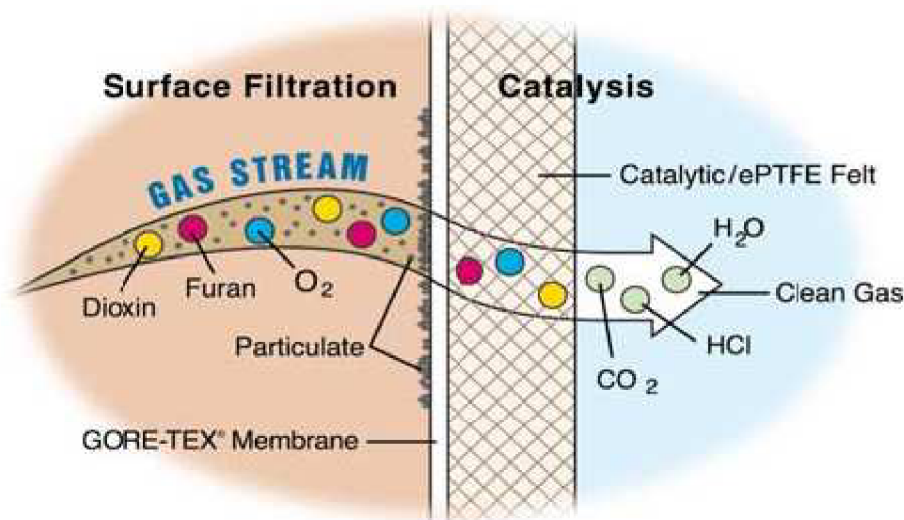
Katalytický filtr REMEDIA kombinuje metody povrchové filtrace a katalytického rozkladu. Katalytický filtr obsahuje membránu GORE-TEX[®] (široce využívaná k odstranění tuhých částic ve spalovacích zařízeních) s expandovaným polytetrafluoroetylenem (ePTFE), který je vrstvený s katalytickým plstěným substrátem, na němž je dosahován katalytický rozklad dioxinů [18, 19, 20].

Katalytický filtr funguje tak, že při průchodu přes filtrační tkaninu jsou nejprve zachyceny tuhé částice (jako prach, popílek atd.) na GORE-TEX[®] membráně. Filtrační plocha je pravidelně očišťována pulzním způsobem a odfiltrovaný popílek je shromažďován ve výsypce filtru obr 3.5.



Obr. 3.5 Schéma katalytického filtru [22]

Dále pak spaliny zbavené prachu a tuhých nečistot proudí skrz membránu do katalytického substrátu, ve kterém probíhá katalytický rozklad molekul PCCD/F na minimální množství molekul CO₂, H₂O a HCl [19, 20, 21]. Celý proces filtrace je znázorněn na obrázku 3.6.



Obr. 3.6 Princip katalytické filtrace [21]

surface filtration – povrchová filtrace

gas stream – proud spalin

particulate – pevné částice

catalysis – katalýza

catalytic/elfe felt – katalytický substrát

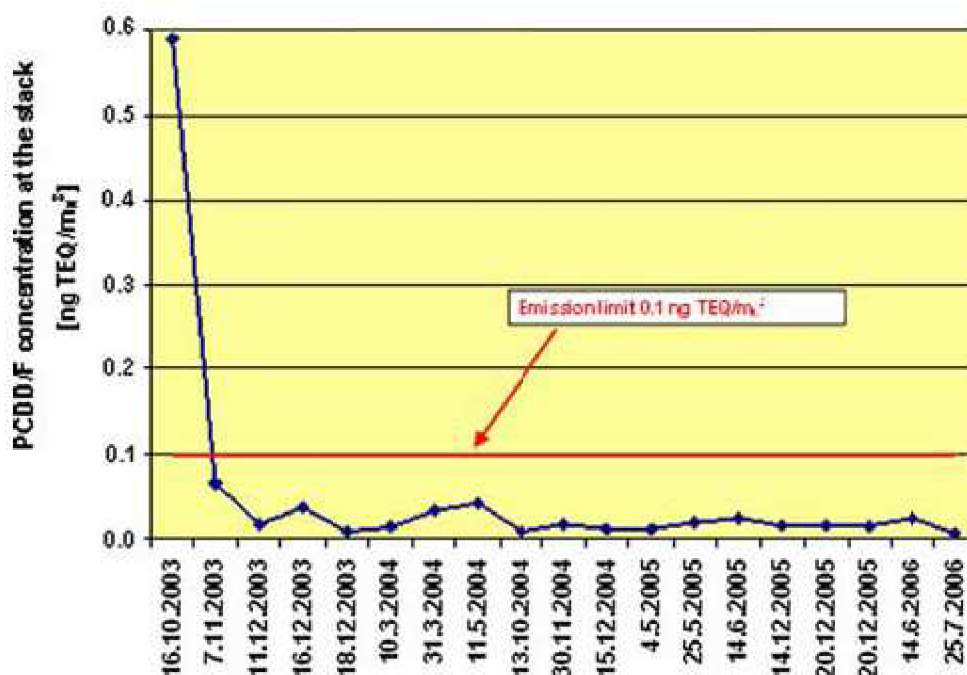
clean gas – vyčištěné spaliny

GORE-TEX® membrane – membrána GORE-TEX®

Provozní teplota katalytického filtru je v rozmezí 180 až 260°C, je to z důvodu zajištění účinného odbourání PCCD/F, k prevenci adsorpce PCCD/F na médium a také k zamezení syntézy de-novo. Rychlost filtrace se pohybuje v rozmezí 0,8 až 1,4 m³/m²·min. Negativním jevem doprovázejícím tuto technologii je, obdobně jako u všech rukávových filtrů, tlaková ztráta na filtrační tkanině, která se pohybuje v intervalu 1 až 2 kPa [18]. S touto ztrátou je svázána potřeba doplnit systém čištění o spalinový ventilátor s čímž je spojené zvýšení nákladů na provoz. Podle firemních podkladů je životnost membrány garantována na 5 let, ale z praxe jsou známy příklady, kdy katalytická filtrační membrána vydržela mnohem déle, až dvakrát takovou dobu než je prezentováno [12, 18, 21].

Technologie REMEDIA odstraňuje s velkou účinností jak dioxiny v plynné fázi tak dioxiny vázané na pevné částičky. Pro vstupní koncentrace dioxinů okolo 10 ngTEQ/m_N³ účinnost odstranění ze spalin neklesá pod úroveň 99%. Tato metoda splňuje emisní limit 0,1 ngTEQ/m_N³ s dostatečnou rezervou když se výstupní koncentrace pohybují v rozmezí 0,06 – 0,03 ngTEQ/m_N³ [18, 19]. Hlavní výhodou je, že katalytický filtr obdobně jako systém DeNO_x/DeDiox dioxiny rozkládá na molekuly vody, oxidu uhličitého a chlorovodíku a tak vzniká jen minimum toxického odpadu při filtraci tuhých látek. Je udáváno, že přibližně 90% vstupního obsahu dioxinů je rozloženo. Mezi další výhody patří snížení pravděpodobnosti vzniku koroze díky poměrně nízkým provozním teplotám. Na rozdíl od adsorpčních metod zde také nehrozí riziko zahoření vrstvy zachycené na membráně, protože zde není přítomen

hořlavý uhlík [18 až 21]. Nevýhodou je možnost otravy jedné ze složky katalyzátoru V_2O_5 arsenem, což má za následek snížení účinnosti a životnosti. Mezi další vlivy, snižující životnost, patří zanesení filtru částicemi popílku, které proniknou do struktury ePTFE a také možnost mechanického poškození při regeneraci filtru. Další nevýhodou je neschopnost katalytického filtru zachytit rtuť, proto musí být instalovány přídatná zařízení na odstraňování rtuti [12, 14]. Systém REMEDIA je nenáročný na instalaci jak do nových, tak do stávajících provozoven. Pokud je navíc již použito látkových filtrů v procesu čištění spalin, stačí pouhá záměna filtračních hadic (nepotřebuje žádná další technologická zařízení) [18, 19]. V ČR byla tato technologie zavedena v roce 2003 v liberecké spalovně TERMIZO s výsledky, které s rezervou splňují daný emisní limit (viz obr. 3.7).



Obr. 3.7 Naměřené koncentrace dioxinů ve spalovně TERMIZO Liberec v průběhu tří let [16]

3.2.4 ADIOX

ADIOX[®] (dále jen ADIOX) je nová metoda pro efektivní a ekonomické snížení obsahu dioxinů pod emisní limity.

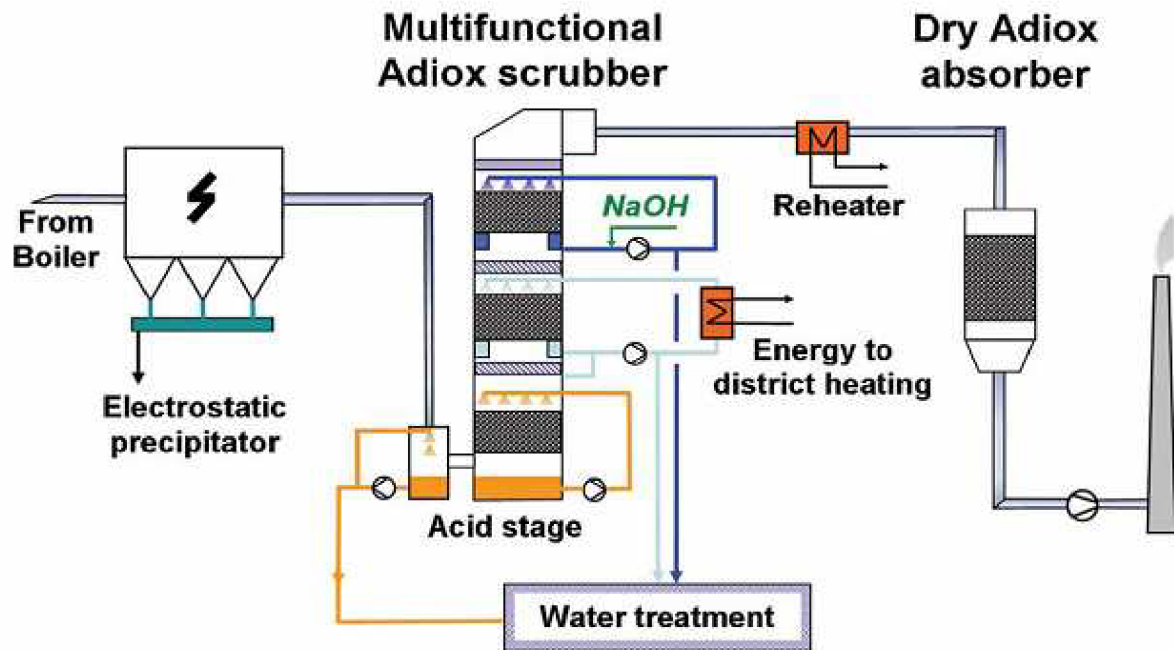
Podstatou této metody je schopnost plastů absorbovat poměrně velké množství dioxinů za teplot kolem 60 – 70°C, pokud ale teplota jen nepatrně vzroste nebo se sníží koncentrace dioxinů v plynu, absorbované PCCD/F se mohou opět uvolňovat – této schopnosti se říká „memory effect“ (paměťový efekt) [12]. Plasty jsou jako konstrukční materiál široce využívané pro stavbu zařízení na čištění spalin díky jejich ceně, materiálovým vlastnostem a hlavně výborné odolnosti vůči korozi, a proto hraje paměťový efekt významnou roli v procesu čištění spalin. Z tohoto důvodu byl vyvinut nový materiál, který právě paměťovému efektu

zabraňuje. Tento nový materiál se nazývá ADIOX a skládá se z polymerové matrice (polypropylenu), ve které jsou obsaženy částice uhlíku. V materiálu ADIOX jsou nejprve dioxiny adsorbovány v polymeru a poté difundují na povrch uhlíkatých částic, kde jsou již nenávratně navázány. Polymer navíc působí jako zábrana, která brání uhlíku adsorpci jiných látek, takže zůstává volný pro dioxiny [23, 25].

Materiál ADIOX může být použit jako výplň mokrých skrubrů a nebo také jako suchý absorbér. Použití ADIOX v mokřém skrubru umožňuje sestavit tzv. multifunkční „mokrou“ kolonu, kde mohou být zároveň odstraňovány dioxiny stejně tak jako HCl, HF, SO₂ a oxidy rtuť. ADIOX může být použit stejně dobře v nových jako v stávajících skrubrech. Instalace do stávajících skrubrů není nijak složitá a není potřeba žádných dalších zařízení. Po výměně materiálu za ADIOX je v prostoru skrubru dosažena účinnost odstranění dioxinů kolem 70% a je v průběhu času konstantní. Naproti tomu má ADIOX použitý jako suchý absorbér větší účinnost na stejné množství materiálu. Je to způsobeno vznikem vodního filmu v mokřém skrubru, který limituje adsorpci dioxinů [23, 26].

„Mokřý“ ADIOX je možné použít jako výplň skrubrů pro předběžný filtr na dioxiny před hlavním filtrem. Naopak „suchý“ ADIOX je využitelný jako bezpečnostní prvek na konci procesu čištění. Metoda ADIOX je také používána jako hlavní dioxinový filtr v kombinaci s elektrostatickým odlučovačem (ESP). Jako hlavní filtr byla poprvé technologie ADIOX zprovozněna na spalovně v Göteborgu viz obr 3.8. Toto zařízení se skládá z ESP, multifunkční „mokré“ kolony ADIOX, předehřivače a jako poslední je umístěn „suchý“ absorbér ADIOX. Dosažená účinnost odbourání dioxinů je v tomto případě 97,5% a emisní limit je s rezervou naplněn [12, 23, 26].

Předpokládaná životnost materiálu ADIOX je 2 až 4 roky. Závisí především na způsobu používání zařízení a na výši vstupní koncentrace PCCD/F ve spalinách. Nevýhoda použití materiálu ADIOX je, že použitá náplň je v některých případech skladována jako nebezpečný odpad, nebo je-li to možné je opětovně spalována ve spalovně, což vede k úplné destrukci dioxinů. Při použití technologie ADIOX nebyla zaznamenána žádná tlaková ztráta ani pokles v účinnosti [23 až 26].



Obr. 3.8 Schéma zařízení ADIOX ve spalovně Renova [26]
electrostatic precipitator – elektrostatický odlučovač (ESP)
multifunctional ADIOX scrubber – multifunkční skrubr ADIOX
dry ADIOX absorber – suchý absorbér ADIOX
acid stage – kyselá část
water treatment – úpravna vody
energy to district heating – tepelná energie pro vytápění
reheater – „opětovný“ ohříváč

4 Závěr

Bakalářská práce se věnuje problematice energetického využití komunálních odpadů při termickém zpracování a odstraňování škodlivých emisí (zejména dioxinů), které jsou uvolňovány během tohoto procesu. Prvním cílem bylo seznámení se s problematikou dioxinů, což je uvedeno v první části této práce. Jsou zde informace o obecném problému dioxinů, jejich vlastnostech, vlivu na životní prostředí a člověka. Z této části vyplývá, že dioxiny patří k velmi jedovatým látkám a že způsobují rozličné zdravotní problémy. Dále vyplývá, že dioxiny vznikají nejen při všech termických procesech, ale také jako vedlejší produkty chemického průmyslu. PCDD/F jsou látky se schopností dlouhou dobu setrvat v životním prostředí a kumulovat se (např.: v živočišných tucích), a proto je zapotřebí zavádět technologie, které omezí vznik dioxinů, popřípadě sníží jejich úniky do ovzduší z rozličných průmyslových zařízení.

Dalšími cíly bylo seznámit se s technologiemi pro odstraňování dioxinů ze spalin vznikajících při spalování odpadů ve spalovnách komunálních odpadů a porovnání jejich účinností. Touto problematikou se zabývá druhá část bakalářské práce. Jsou zde podrobněji rozepsány nejběžnější metody, mezi které patří metoda adsorpční, DeNOx/DeDiox, REMEDIA katalytická filtrace a technologie ADIOX. Všechny tyto metody jsou schopny snížit emise dioxinů pod emisní limit $0,1 \text{ ngTEQ/m}_N^3$ daný příslušnou legislativou [2, 3]. Tyto metody se od sebe liší zejména svou účinností a ekonomickou a technickou náročností. Adsorpční metody (zejména technologie nástřiku do proudu spalin) jsou ekonomicky výhodné z hlediska investičních nákladů, a proto patří k běžně používaným. Tyto metody však neřeší konečné odstranění dioxinů ze spalin, pouze je adsorbují na uhlík a tím vzniká množství toxického odpadu. Svoji účinností je tato metoda schopná dosáhnout emisního limitu, ale pouze s malou rezervou (výstupní koncentrace v rozmezí $0,09$ až $0,06 \text{ ngTEQ/m}_N^3$). Metoda DeNOx/DeDiox má na rozdíl od adsorpčních metod vyšší investiční náklady. Provozní náklady jsou u této metody na poměrně vysoké úrovni díky potřebě opakovaného ohřevu plynu před vstupem do reaktoru. Tato metoda však dosahuje velmi vysoké účinnosti v odstranění dioxinů v rozmezí 98 až 99% a navíc je to metoda, která s konečnou likvidací dioxinů odstraňuje také NO_x . Další technologií je metoda REMEDIA D/F[®], která má poměrně vysoké investiční náklady, provozní náklady má však velmi nízké. Mezi provozní náklady patří pouze náklady na regeneraci filtru a automatický chod. Tato metoda s vysokou účinností až 99% odstraňuje dioxiny nejen z plynné fáze ale i ty dioxiny, které jsou navázané na pevné částice, a také produkuje jen malé množství kontaminovaného odpadu. Poslední metodou, o které je zde pojednáno, je technologie pod názvem ADIOX[®]. Tato metoda má vysoké investiční náklady (díky potřebě vystavět nákladný reaktor) a nízké provozní náklady. Účinnost této technologie je 97,5%, ale nedochází k vlastní destrukci dioxinů, ale jen k jejich adsorpci na plasty a tím vzniká kontaminovaný odpad, podobně jako u adsorpčních metod.

Z výsledků bakalářské práce vyplývá, že vhodné řešení odstraňování dioxinů ze spalin je metoda REMEDIA D/F[®]. Avšak k přesnějšímu vyhodnocení by bylo zapotřebí provést důkladný rozbor ekonomické a energetické bilance. V tomto směru leží další možnosti pokračování ve studiu této problematiky.

Seznam použité literatury

- [1] *Vybrané oblasti udržitelného rozvoje v Jihomoravském kraji*. Český statistický úřad, Brno 15. prosince 2007. ISBN 978-80-250-1539-1
- [2] *Nářizení vlády č. 352 – 354 ze dne 3. července 2002, kterým se stanoví emisní limity a další podmínky provozování spalovacích stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší, ostatních stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší a ze spaloven odpadů*, částka 127 [online]. [cit. 15. dubna 2008]. Dostupný z <<http://www.mvcr.cz/sbirka/2002/sb127-02.pdf>>.
- [3] *Směrnice 2000/76/EC Evropského Parlamentu a Rady ze dne 4. prosince 2000 o spalování odpadu* [online]. 2007 [cit. 15. dubna 2008] Dostupné z: <http://www.chmi.cz/uoco/emise/legislativa/doc/smernice_eu/2000-76.rtf>.
- [4] KALACĚ, P.: *Polychlorované dibenzo-p-dioxiny a dibenzo furany v životním prostředí*. 1. vyd. Praha: Český ekologický ústav a Odbor ekologických rizik a monitoringu MŽP ČR, 1995. ISBN 80-85087-36-7.
- [5] *Dioxiny, dibenzofurany a PCB s dioxinovým efektem* [online]. 2007 [cit. 10. dubna 2008]. Dostupné z: <<http://www.chpr.szu.cz/monitor/tds00c/7chem/8vysled00/org00/DIOXIN.pdf>>.
- [6] *Polychlorované dibenzo-p-dioxiny (PCDDs) a polychlorované dibenzo-p-furany (PCDFs)*[online]. [cit. 20.dubna 2008]. Dostupné z <uiozp.ft.utb.cz/uiozp/studmat/ean/PCDD-PCDF.doc>
- [7] *PCDD + PCDF (dioxiny + furany) (jako TEQ)* [online]. [cit. 15. dubna 2008]. Dostupné z <http://www.irz.cz/repository/latky/PCDD+_PCDF.pdf>
- [8] Wikipedie: *Dioxin* [online]. Poslední úprava 4. 4. 2008. [cit. 15. dubna 2008]. Dostupné z <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Dioxin>>.
- [9] BÉBAR, L., PUCHÝŘ, R.: *Dioxiny a technologie pro jejich odstraňování*. Skalský Dvůr, 2003, 16 s.
- [10] HRDLIČKA, J., KOUTSKÝ, B., HRDLIČKA, F.: *Problematika tvorby perzistentních organických látek při spalování biomasy*. In *Energie z biomasy*, seminář 2003.
- [11] *Výzkum možnosti vzniku PCDD/F syntetickými reakcemi z jejich surogátů*[online]. Poslední úprava 5. 6. 2007. [cit. 20.dubna 2008]. Dostupný z <<http://www.icpf.cas.cz/cirkva/Home%20page/EOC-PCDD.htm>>.
- [12] EVROPSKÁ KOMISE: *Integrovaná prevence a omezování znečištění, referenční dokument o nejlepších dostupných technologiích spalování*. Červenec 2005.

- [13] HOLOUBEK, I. A kol.: *Úvodní národní inventura perzistentních organických polutantů v České republice*. Projekt GF/CEH/01/003: Enabling Activities To Facilitate Early Action On The Implementation Of The Stockholm Convention On Persistent Organic Pollutants (Pops) In The Czech Republic. TOCOEN, s.r.o., Brno v zastoupení Konsorcia RECETOX - TOCOEN & Associates, TOCOEN REPORT No. 249, Brno, srpen 2003.
- [14] ŠYC, M., PEKÁREK, V., PUNČOCHÁŘ, M., FIŠEROVÁ, E.: *Metody destrukce chlorovaných aromatických uhlovodíků ze spalin*. In Energie z biomasy IV, seminář 2005.
- [15] GOEMANS, M., CLARYSSE, P., JOANNÈS, J., De CLERCQ, P., LENAERTS, S., MATTHYS, K., BOELS, K.: *Catalytic NOx reduction with simultaneous dioxin and furan oxidation*. In Chemosphere, Volume 54, Issue 9, March 2004, Pages 1357-1365.
- [16] PAŘÍZEK, T., BÉBAR, L., STEHLÍK, P.: *Persistent pollutants emission abatement in waste-to-energy systems*. Springer – Verlag 2007
- [17] *Separace dioxinů (PCDD/F)*[online].[cit 20.dubna 2008]. Dostupné z <<http://www.evecopraha.cz/vyroba/vp5.htm>>
- [18] ORAL, J., ŠIKULOVÁ, P., BÉBAR, L., STEHLÍK, P.: *Nová a účinná technologie pro bezpečné a spolehlivé snižování emisí dioxinů a furanů ze spaloven odpadů a dalších provozů*. In Dny spalování 2004, sborník příspěvků z mezinárodní konference. Brno 2004.
- [19] BONTE, J.L., FRITSKY, K.J., PLINKE, M.A., WILKEN, M.: *Catalytic destruction of PCDD/F in a fabric filter: experience at a municipal waste incinerator in Belgium*. In Waste Management, Volume 22, Issue 4, July 2002, Pages 421-426
- [20] PRANGHOFER, G., FRITSKY, K.J.: *Destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans on fabric filters: Recent experiences with catalytic filter system*, 3rd International Symposium on Incineration and Flue Gas Treatment Technologies, 2-4 July 2001, Brussels, Belgium
- [21] *REMEDIA™ D/F catalytic filter system*[online]. [cit 30.dubna 2008]. Dostupné z <www.jgoretex.co.jp/remedia/literature/pdf/us/brochure_us.pdf>
- [22] *Catalytic Filter for Dioxin Control - Experience and Case Studies* [online]. [cit 30.dubna 2008]. Dostupné z <www.ftis.org.tw/eta/train/PDF/2004092206.pdf>
- [23] ANDERSSON, S., KREISZ, S., HUNSINGER, H.: *Dioxin removal: Adiox for wet scrubbers and dry absorbers*. In Filtration & Separation, Volume 42, Issue 10, December 2005, Pages 22-25
- [24] ANDERSSON, S., KREISZ, S., HUNSINGER, H.: *Innovative material technology removes dioxins from flue gases*. In Filtration & Separation, Volume 40, Issue 10, December 2003, Pages 22-25

- [25] LINDGREN, P., ANDERSSON, S.: *Adiox® for dioxin removal in wet scrubbers and dry absorbers*. [online]. [cit 2. května 2008]. Dostupné z <www.ciw.com.co.uk/pmm/13061>
- [26] HANÁK, D.: *Odstraňování nebezpečných dioxinů ze spalin vycházejících ze spalovacích zařízení*. In *Energetika*, 2006, č.10.