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

REDUKCE EMISÍ ŠKODLIVÝCH LÁTEK U JEDNOTEK PRO TERMICKÉ ZPRACOVÁNÍ ODPADŮ

REDUCTION OF HARMFUL EMISSIONS IN UNITS FOR THERMAL PROCESSING OF WASTES

DISERTAČNÍ PRÁCE
PHD THESIS

AUTOR PRÁCE ING. TOMÁŠ PAŘÍZEK
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE DOC. ING. LADISLAV BÉBAR, CSc.
SUPERVISOR

BRNO 2009

LICENČNÍ SMLOUVA
POSKYTOVANÁ K VÝKONU PRÁVA UŽÍT ŠKOLNÍ DÍLO

uzavřená mezi smluvními stranami:

1. Pan/paní

Jméno a příjmení:	Tomáš PAŘÍZEK
Bytem:	Zemkova 14, Brno 61600
Narozen/a (datum a místo):	30. července 1980, Brno

(dále jen „autor“)

a

2. Vysoké učení technické v Brně

Fakulta strojního inženýrství

se sídlem Technická 2896/2, 616 69, Brno

jejímž jménem jedná na základě písemného pověření děkanem fakulty:

Prof. Ing. Petr Stehlík, CSc.

(dále jen „nabyvatel“)

Čl. 1
Specifikace školního díla

1. Předmětem této smlouvy je vysokoškolská kvalifikační práce (VŠKP):
   - ▪ disertační práce
   - □ diplomová práce
   - □ bakalářská práce
   - □ jiná práce, jejíž druh je specifikován jako .....

   (dále jen VŠKP nebo dílo)

Název VŠKP:	Redukce škodlivých emisí u termického zpracování odpadů
Vedoucí/ školitel VŠKP:	Doc. Ing. Ladislav Bébar, CSc.
Ústav:	Ústav procesního a ekologického inženýrství
Datum obhajoby VŠKP:	22. června 2009

VŠKP odevzdal autor nabyvateli v*:

- ▪ tištěné formě – počet exemplářů ……5…..
- ▪ elektronické formě – počet exemplářů ……2…..

* hodící se zaškrtněte

2. Autor prohlašuje, že vytvořil samostatnou vlastní tvůrčí činností dílo shora popsané a specifikované. Autor dále prohlašuje, že při zpracovávání díla se sám nedostal do rozporu s autorským zákonem a předpisy souvisejícími a že je dílo dílem původním.
3. Dílo je chráněno jako dílo dle autorského zákona v platném znění.
4. Autor potvrzuje, že listinná a elektronická verze díla je identická.

Článek 2
Udělení licenčního oprávnění

1. Autor touto smlouvou poskytuje nabyvateli oprávnění (licenci) k výkonu práva uvedené dílo nevýdělečně užít, archivovat a zpřístupnit ke studijním, výukovým a výzkumným účelům včetně pořizovaní výpisů, opisů a rozmnoženin.
2. Licence je poskytována celosvětově, pro celou dobu trvání autorských a majetkových práv k dílu.
3. Autor souhlasí se zveřejněním díla v databázi přístupné v mezinárodní síti
   - □ ihned po uzavření této smlouvy
   - □ 1 rok po uzavření této smlouvy
   - ▪ 3 roky po uzavření této smlouvy
   - □ 5 let po uzavření této smlouvy
   - □ 10 let po uzavření této smlouvy

   (z důvodu utajení v něm obsažených informací)
4. Nevýdělečné zveřejňování díla nabyvatelem v souladu s ustanovením § 47b zákona č. 111/ 1998 Sb., v platném znění, nevyžaduje licenci a nabyvatel je k němu povinen a oprávněn ze zákona.

Článek 3
Závěrečná ustanovení

1. Smlouva je sepsána ve třech vyhotoveních s platností originálu, přičemž po jednom vyhotovení obdrží autor a nabyvatel, další vyhotovení je vloženo do VŠKP.
2. Vztahy mezi smluvními stranami vzniklé a neupravené touto smlouvou se řídí autorským zákonem, občanským zákoníkem, vysokoškolským zákonem, zákonem o archivnictví, v platném znění a popř. dalšími právními předpisy.
3. Licenční smlouva byla uzavřena na základě svobodné a pravé vůle smluvních stran, s plným porozuměním jejímu textu i důsledkům, nikoliv v tísni a za nápadně nevýhodných podmínek.
4. Licenční smlouva nabývá platnosti a účinnosti dnem jejího podpisu oběma smluvními stranami.

V Brně dne: …….

…….. ……
Nabyvatel Autor

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem disertační práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval.

V Brně 10.5.2009

Ing. Tomáš Pařízek

Bibliografická citace práce

Pařízek, T. *Redukce škodlivých látek u jednotek pro termické zpracování odpadů*. Brno, 2009. 136 s. Disertační práce na Vysokém učení technickém v Brně na Fakultě strojního inženýrství na Ústavu procesního a ekologického inženýrství. Vedoucí disertační práce doc. Ing. Ladislav Bébar, CSc.

Poděkování

Děkuji svému školiteli doc. Ing. Ladislavu Bébarovi, CSc. za odborné vedení, cenné rady a předávání zkušeností během mého doktorského studia. Dále děkuji prof. Ing. Petru Stehlíkovi, CSc. za poskytnutí kvalitního studijního zázemí, které mi pomohlo v realizaci disertační práce. Také bych rád poděkoval společnosti TERMIZO, a.s. Liberec, která poskytla množství cenných dat pro moji disertační práci, a kolegům z Ústavu procesního a ekologického inženýrství za vytvoření přátelské atmosféry pro moji činnost.

Abstrakt

Disertační práce je zaměřena na snižování koncentrace škodlivých látek (zejména PCDD/F a NO_x) vzniklých při termickém zpracování odpadů. V první části této práce jsou uvedeny příčiny vzniku těchto látek při spalovacích procesech a metody ke snížení koncentrací škodlivých látek ve spalinách na výstupu ze systému, anebo k úplné eliminaci těchto škodlivých látek. Další část práce je věnována provozním měřením, monitorování, analýze a vyhodnocení vybraných metod. Na základě tohoto přístupu byly provedeny návrhy zvýšení efektivity provozu vybraných technologií pro snížení koncentrací NO_x a PCDD/F. Součástí práce je rovněž řešení nových technologií pro dlouhodobé měření koncentrace dioxinů a technologické linky pro odstraňování dioxinů z tuhých zbytků vzniklých při spalování odpadů.

Klíčová slova termické zpracování odpadů, dioxiny, PCDD/F, SNCR

Abstract

PhD thesis is focused on reduction of concentration of harmful compounds (especially PCDD/F and NO_x) generated during thermal processing of waste. First chapter contains a description of origin of these compounds coming from incineration and methods of their reduction in off-gas leaving the process, and/or of their eliminating. The following part of thesis deals with experimental research based on measurements in full scale operation, monitoring, analysis of data and evaluation of selected methods. Based on this approach optimization of operation of selected technologies for reduction of concentration of PCDD/F and NO_x have been performed. Design of novel technology for long-term monitoring of dioxin concentration and an original unit for removing dioxins from solid particles (fly-ash) are described in the thesis.

Keywords thermal processing of waste, dioxins, PCDD/F, SNCR, off-gas cleaning

Obsah

1 Úvod 17

2 Tématické zaměření a cíle disertační práce 19

2.1 Škodlivé emise vznikající při termickém zpracování odpadů 20
2.2 Moderní technologie termického zpracování odpadů 21
2.3 Monitorování provozu za účelem dodržení emisních limitů a zvýšení efektivity provozu spalovenské linky 22
2.4 Specifikace řešených problémů v disertační práci 22

3 Vznik perzistentních látek při termickém zpracování odpadů a technologie pro jejich odstraňování 24

3.1 Perzistentní látky PCDD/F 25
3.2 Metody odstraňování dioxinů 29
3.2.1 Katalytická filtrace 31
3.2.2 Kombinace selektivní katalytické redukce NO_x a redukce dioxinů (DeNOx/DeDiox) 33
3.2.3 Adsorpční metody 34

4 Kritéria výběru vhodné metody 38

4.1 Analýza z hlediska investičních nákladů 40
4.2 Analýza z hlediska energetické náročnosti 41
4.2.1 Tepelné toky v jednotlivých částech spalovny 42
4.2.2 Analýza efektivity využití uvolněné energie 45
4.2.3 Výsledky analýz technologických alternativ bloku čištění spalin a jejich diskuse 46
4.3 Analýza z hlediska provozních nákladů 52
4.4 Analýza z hlediska účinnosti jednotlivých technologií 55
4.5 Hodnocení kritérií a pravidlo výběru metody 59

5 Podrobná analýza účinnosti technologie katalytické filtrace 60

5.1 Charakteristika technologie pro odstraňování dioxinů katalytickou filtrací 60
5.2 Výsledky monitorování účinnosti katalytické filtrace REMEDIA D/F™ 62
5.3 Diskuze výsledků monitorování 66

6 Metodika a aparatura pro dlouhodobé monitorování koncentrace dioxinů 67

6.1 Základní principy metod pro odběr vzorků 67
6.2 Popis technického řešení aparatury MONDIOX 71
6.3 Návrhy úprav odběrové aparatury a další vývoj aplikace 74
6.4 Ověření účinnosti odběrové aparatury 75
6.5 Vyhodnocení odběrové aparatury a další možný výzkum 76

7 Monitorování provozu technologické jednotky a analýza dat 77

7.1 Sledované parametry provozu dioxinového filtru 78
7.1.1 Teplota spalin vstupujících do dioxinového filtru 78
7.1.2 Obsah amoniaku ve spalinách v bloku dioxinového filtru 79
7.1.3 Filtrační rychlost a odpor dioxinového filtru 81
7.1.4 Sledování výpadků dioxinového filtru z provozu 83
7.2 Experimentální zkoušky a matematické modely 85
7.2.1 Experimentální provozní zkouška: zaprašování dioxinového filtru 85
7.2.2 Matematický model adsorpce a desorpce PCDD/F *(„memory effect“)* 89
7.3 Monitorování a analýza dalších provozních parametrů 98
7.3.1 Hodnocení zpracovatelského výkonu spalovny a určení výhřevnosti odpadů 98
7.3.2 Monitorování a analýza výstupních emisí 100
7.4 Zhodnocení monitorování provozních parametrů 103

8 Zvýšení účinnosti technologie DeNOx 104

8.1 Princip technologie DeNOx 104
8.2 Problematika snižování koncentrace NOx ve spalovně komunálních odpadů 107
8.3 Řešení zvýšení účinnosti technologie SNCR na dané spalovně 107
8.4 Návrhy úprav redukce NO_x metodou *SNCR* 108
8.4.1 Umístění dávkovacích trysek 109
8.4.2 Zvýšení turbulence nástřikem páry do spalovacího prostoru 110
8.4.3 Zvýšení účinnosti SNCR pomocí akustického snímání teploty 113
8.5 Zhodnocení potenciálu aplikace SNCR 114

9 Odstraňování dioxinů z popílku pomocí technologie CMD 115

9.1 Analýza současného stavu 117
9.2 Návrh nového experimentálního poloprovozního zařízení 119
9.2.1 Provozní soubory technologické linky MIREDI 121
9.3 Příklad zařazení jednotky MIREDI na bázi CMD do technologie spalovny komunálních odpadů 124
9.4 Zhodnocení aplikace nové technologie 126

10 Závěr 127

Literatura 129

Publikace autora 134

Seznam příloh 136

Seznam obrázků

Obr. 1 Spalovna komunálních odpadů TERMIZO, a.s., Liberec 21
Obr. 2 Schéma spalovny komunálních odpadů s vyznačenými oblasti řešení problémů redukce emisí škodlivých látek 22
Obr. 3 Zpřísnění emisních limitů pro emise škodlivých látek ze spaloven odpadů v České republice v roce 2002 [10] 24
Obr. 4 Detailní přehled hmotnostních toků PCDD/F v zemích Evropské unie [16] 26
Obr. 5 Produkce dioxinů v odpadovém hospodářství EU [16] 27
Obr. 6 Termické zneškodnění organických látek regulací spalovacího procesu [17] 27
Obr. 7 Vznik dioxinů při spalování odpadů 28
Obr. 8 Princip technologie katalytické filtrace REMEDIA D/F™ a pohled na filtrační rukávce 31
Obr. 9 Schéma jednotky pro termické zpracování odpadů s technologií katalytické filtrace REMEDIA D/F™ **(1A)** 31
Obr. 10 Keramické trubice [31] 32
Obr. 11 Princip katalytické filtrace 4D SYSTÉM [29] 32
Obr. 12 Schéma jednotky pro termické zpracování odpadů s technologií katalytické filtrace 4D SYSTÉM **(1B)** 32
Obr. 13 Schéma jednotky pro termické zpracování odpadů s technologií DeNOx/DeDiox umístěnou za jednotku chemického čištění spalin (mokrou vypírku) **(2A)** 33
Obr. 14 Schéma jednotky pro termické zpracování odpadů s technologií DeNOx/DeDiox umístěnou před jednotku chemického čištění spalin (mokrou vypírku) **(2B)** 34
Obr. 15 Schéma jednotky pro termické zpracování odpadů s kombinací technologie polosuchého čištění spalin a injektáže aktivního uhlí **(3A)** 35
Obr. 16 Schéma jednotky pro termické zpracování odpadů s kombinací technologie suchého čištění spalin a injektáže aktivního uhlí **(3B)** 36
Obr. 17 Princip technologie ADIOX® a ukázka adsorpčních tělísek, která zvětšují adsorpční plochu celého filtru [42] 37
Obr. 18 Schéma jednotky pro termické zpracování odpadů s technologie ADIOX© **(3C)** 37
Obr. 20 Srovnání investičních nákladů u technologií pro odstraňování dioxinů 40
Obr. 21 Hlavní vstupní a výstupní energetické toky na spalovně odpadů [43] 41
Obr. 22 Hlavní energetické toky bloku spalování odpadů a využití uvolněného tepla na spalovně TERMIZO, a.s., Liberec [49] 46
Obr. 23 Srovnání zjištěných hodnot ukazatelů efektivnosti výroby a využiti energie pro hodnocené technologie z hlediska uspořádání bloku čištění spalin 51
Obr. 24 Srovnání ročních provozních nákladů jednotlivých technologií pro odstraňování PCDD/F ze spalin 54
Obr. 25 Výsledky měření koncentrace dioxinů na spalovně komunálních odpadů TERMIZO 55
Obr. 26 Přehled účinnosti technologie 4D SYSTÉM v závislosti na použití sorbetu při teplotách spalin 240 až 280°C [30] 57
Obr. 27 Výsledky suché sorpce na keramických filtrech v závislosti na stechiometrickém poměru $Ca(OH)_2$ [30] 57
Obr. 28 Spalovna komunálních odpadů TERMIZO, a.s., Liberec 60
Obr. 29 Výsledky granulometrie popílku z DF [23] 62
Obr. 30 Efektivita odstraňování dioxinů v DF [23] 62
Obr. 31 Bilance jednotlivých dioxinů ve spalinách na základě měření na spalovně komunálních odpadů v roce 2006 [54] 65
Obr. 32 Efektivita odstranění jednotlivých kongenerů PCDD/F ze spalin v závislosti na jejich výskytu v plynné fázi[54] 65
Obr. 33 Schéma složení odběrové aparatury metody filtračně kondenzační [62] 68
Obr. 34 Záchyt analytu pomocí filtračně kondenzační metody v provozních podmínkách 69
Obr. 35 Schéma složení odběrové aparatury zřeďovací metody [62] 69
Obr. 36 Záchyt analytu pomocí zřeďovací metody v provozních podmínkách 70
Obr. 37 Schéma složení odběrové aparatury metody s chlazenou sondou [62] 70

Obr. 38 Záchyt analytu pomocí metody s chlazenou sondou aparaturou MONDIOX v provozních podmínkách 71
Obr. 39 Mrazící část s promývačkami a chladicím okruhem 72
Obr. 41 Návrh inovované měřicí aparatury MONDIOX 74
Obr. 42 Teplota spalin vstupujících do dioxinového filtru [56] 78
Obr. 43 Dlouhodobý průběh průměrné měsíční hodnoty tlakové diference v dioxinovém filtru v období 01/2004 až 09/2007 81
Obr. 44 Dlouhodobý vývoj odporu dioxinového filtru v období 01/2004 až 09/2007 82
Obr. 45 Schéma technologie pro termické zpracování odpadů TERMIZO, a.s., Liberec s vyznačením odběrového a dávkovacího místa 86
Obr. 46 Odběrové místo popílku z DF 86
Obr. 47 Dávkovací přípravek pro ruční dávkován zeolitu umístěný na vstupním spalinovodu do DF. 86
Obr. 48 Celkový vývoj odporu dioxinového filtru 87
Obr. 49 Dlouhodobý vývoj indexu odporu dioxinového filtru v období 13.4 2007 až 28.4. 2007 88
Obr. 50 Důkaz existence jevu „memory effect“ patrný z výsledků emisních měření koncentrace PCDD/F ve spalinách ze dne 2.11.2006 90
Obr. 51 Jednotka pro chemické čištění spalin (mokrá vypíráa) [80] 91
Obr. 52 Průřez válcovou stěnou mokré vypírky 92
Obr. 53 Schéma matematického modelu [80] a [85] 93
Obr. 54 Průběh koncentrace PnCDF v polypropylénu mokré vypírky na základě experimentálního výzkumu autora [85] (-- matematický model, o- naměřené hodnoty) 96
Obr. 55 Průběh koncentrace PnCDF v polypropylénu mokré vypírky s programu SCRUBBER 97
Obr. 56 Průběh koncentrace PnCDF ve výstupních spalinách při desorpci na základě experimentálního výzkumu autora [85] (-- matematický model, xx- naměřené hodnoty) 97
Obr. 57 Průběh koncentrace PnCDF ve výstupních spalinách při desorpci s programu SCRUBBER 97
Obr. 58 Trend vývoje průměrné výhřevnosti směsného komunálního odpadu spalovaného v TERMIZO, a.s, Liberec 100
Obr. 60 Srovnání průběhu reakcí u metody SNCR pro redukci NO_x při použití močoviny a amoniakové vody [89] 105
Obr. 61 Souvislost mezi redukcí a produkcí NO_x , amoniakovým skluzem „ammonia slip“ a teplotou reakce technologie SNCR [45] 106
Obr. 62 Koncentrace NO_x v koncových spalinách v roce 2005/2006 na dané spalovně komunálních odpadů 107
Obr. 63 Distribuce rychlosti (m/s) resp. rychlostní pole ve středovém řezu spalovacího zařízení 109
Obr. 64 Koncentrace NO_x v koncových spalinách v roce 2006/2007 na dané lince pro termické zpracování komunálních odpadů [56] 109
Obr. 65 Skupina dýz pro vstup recirkulovaných spalin (vlevo sedm dýz na straně bunkru, vpravo pět dýz na straně kotle) 111
Obr. 66 Schéma systému dávkování vodní páry 112
Obr. 67 Návrh homogenizační parní trysky pro dýzy recyklu spalin 112
Obr. 68 Princip měření teploty akustickým signálem [89] 113
Obr. 69 Princip přepínání trysek v závislosti na aktuální teplotě v spalovací komoře [89] 114
Obr. 70 Průběh detoxifikace popílku z běžných rukávcových filtrů v experimentálním míchaném reaktoru [67] 118
Obr. 71 Průběh detoxifikace popílku z dioxinového filtru v experimentálním míchaném reaktoru [67] 118
Obr. 72 Blokové schéma reaktoru s technologií MIREDI [98] 119
Obr. 74 Míchací systém reaktoru MIREDI 122
Obr. 75 3D model reaktoru technologické linky MIREDI 122
Obr. 76 Jednotka pro zpracování odplynů s využitím nové technologie na bázi zařízení „O-element“ [100] 123
Obr. 77 Schéma návrhu zařazení technologické jednotky MIREDI na bázi CMD do linky pro termické zpracování komunálních odpadů TERMIZO 125

Seznam tabulek

Tabulka 1 Platné emisní limity pro jednotky termického zpracování odpadů [5] 20
Tabulka 2 Přehled toxických ekvivalentů pro jednotlivé kongenery dioxinů [13, 14] 25
Tabulka 3 Přehled analyzovaných technologií pro odstraňování PCDD/F ze spalin 30
Tabulka 4 Základní provozní parametry výchozí linky pro termické zpracování odpadů (TERMIZO, a.s., Liberec) 38
Tabulka 5 Hlavní energetické toky bloku spalování odpadů a využití uvolněného tepla na spalovně TERMIZO, a.s., Liberec 47
Tabulka 7 Výsledky výpočtu ukazatelů efektivnosti výroby a využití energie pro hodnocené technologie z hlediska uspořádání bloku čištění spalin 51
Tabulka 8 Srovnání provozních nákladů u technologií pro odstraňování PCDD/F 53
Tabulka 9 Celkové hodnocení analyzovaných technologií pro odstraňování perzistentních látek PCDD/F 59
Tabulka 10 Přehled provozních podmínek technologie katalytické filtrace REMEDIA D/F™ 61
Tabulka 11 Koncentrace toxických kongenerů PCDD/F v surových a vyčištěných spalinách v dioxinovém filtru podle měření v roce 2006 na spalovně komunálních odpadů [54] 63
Tabulka 12 Bilance hmotnostních toků jednotlivých kongenerů PCDD/F [54] 64
Tabulka 13 Porovnání výsledků z validační zkoušky aparatury MONDIOX [67] 75
Tabulka 14 Rekapitulace výsledků měření obsahu amoniaku v bloku dioxinového filtru 80
Tabulka 15 Rekapitulace průměrných pracovních podmínek dioxinového filtru a určení filtrační rychlosti a odporu filtru za období 01/2004 až 09/2007 82
Tabulka 16 Rekapitulace četnosti a příčin výpadků dioxinového filtru v období 10/2004 až 09/2007 83
Tabulka 17 Analýza popílku z elektrofiltru a dioxinového filtru na obsah chlóru [48] 84
Tabulka 18 Ekonomická bilance ročních nákladů pro zaprašování DF zeolitem 89
Tabulka 19 Přehled vstupních a výstupních hodnot pro výpočet pomocí programu SCRUBBER 95
Tabulka 20 Difúzní a přechodový koeficienty pro jednotlivé kongenery PCDD/F [86] 95
Tabulka 21 Přehled výkonových parametrů jednotky pro termické zpracování odpadů TERMIZO, a.s., Liberec 99
Tabulka 22 Vyhodnocení průměrné výhřevnosti zpracovávaného odpadu 100
Tabulka 23 Srovnání průměrných koncentrací kontinuálně monitorovaných znečišťujících látek ve spalinách ze spalovny TERMIZO, a.s., Liberec za sledovaná období od 10/2006 do 09/2007 101
Tabulka 24 Bilance zbytkové koncentrace amoniaku ve spalinách za DeNOx při proměnném množství dávkované čpavkové vody 108
Tabulka 25 Emisní limity perzistentních organických látek dané Nařízením evropského parlamentu a Rady [6 až 8] 115
Tabulka 26 Výsledky analýz popílku z linky pro termické zpracování odpadů TERMIZO, a.s., Liberec 116
Tabulka 27 Výsledky laboratorních zkoušek technologie CMD na zkušebním vzorku [97] 117
Tabulka 28 Výsledky měření množství odlučovaných tuhých zbytků z jednotlivých sekcí technologie pro termické zpracování odpadů TERMIZO, a.s. Liberec 124

Seznam použitých zkratek a symbolů

SEZNAM ZKRATEK

Zkratka	Význam
4D SYSTÉM	katalytická filtrace pomocí keramických trubic
AC	aktivní uhlí (active carbon)
ADIOX	technologie pro odstraňování dioxinů pomocí adsorpce dioxinů na plasty
BAT	nejlepší dostupná technologie (Best Available Techniques)
BREF	referenční dokumenty obsahující BAT
CFD	výpočtová dynamika tekutin (Computational Fluid Dynamics)
CMD	technologie pro odstraňování dioxinů z tuhých zbytků (Copper Mediated Destruction)
CN	Crank-Nicolsonova metoda
DeDiox	technologie pro odstraňování dioxinů
DeNOx	technologie pro odstraňování dioxinů NO_x
DF	dioxinový filtr
ePTFE	expandovaný polytetrafluoretylen
ESP	elektrostatický filtr
FDG	odpor filtru
MIREDI	provozní linka na bázi CMD (MIxinig-REduction-DIoxin)
MONDIOX	aparatura pro dlouhodobé monitorování koncentrace dioxinů (MONitoring of DIOXins)
PAH	polyaromatické uhlovodíky
PCB	polychlorované bifenyly
PCDD/F	polychlorované dibenzo-dioxiny a polychlorované dibenzo-furany (zkráceně dioxiny)
POP	perzistentní organické polutanty (znečisťující látky)
PUF	polyuretanová pěna
REMEDIA D/F™	metoda katalytické filtrace na bázi ePTFE za účelem odstranění PCDD/F
SCR	selektivní katalytická redukce
SNCR	selektivní nekatalytická redukce
TCDD	tetrachlor dibenzo-dioxin
TEQ	množství 2,3,7,8 tetrachlordibenzo-p-dioxinu vyjadřující celkové množství toxických dioxinů (PCDD/F) vypočtené použitím faktorů toxických ekvivalentů
TOC	těkavé organické látky
TZL	tuhé znečišťující látky (prach)
WTE	systém energetického využití odpadů (Waste to Energy)

SEZNAM SYMBOLŮ

Zkratka	Význam	Jednotka
A	průtok spalin vstupující do dioxinového filtru	$m^3 \cdot min^{-1}$
A/C	filtrační rychlost (air-to-cloth-ratio)	$m^3 \cdot m^{-2} \cdot min^{-1}$
C	filtrační plocha dioxinového filtru	m^2
C	koncentrace difundující látky	ng/m_N^3
$cp_{stř}$	střední měrná tepelná kapacita spalin	$kJ/m_N^3 \cdot K$
D	difúzní součinitel	m^2/s
E_f	energie uvolněna spalováním podpůrného paliva	KWh/t
E_W	energie uvolněná spalováním odpadu	KWh/t
f_B	koeficient zohledňující tepelné ztráty zařízení a ztráty odvodem tuhých zbytků spalování	-
FDG	index odporu filtru	-
I_{circ}	energie cirkulovaná (elektrická i tepelná)	kWh/t
$i_{st\ hp\ net}$	entalpický rozdíl mezi vyrobenou párou a napájecí vodou	GJ/t
J	difúzní tok	$kg.m^{-2}.s^{-1}$
K	přechodový koeficient mezi koncentrací PCDD/F v plynu a polypropylénu	$\frac{ng}{m^3} / \frac{ng}{g_{pp}}$
LHV	výhřevnost odpadu	GJ/t
m_{pp}	hmotnost polypropylénu	kg
$m_{st,w}$	množství vyrobené páry z odpadu	t
m_w	množství zpracovaného odpadu	t
PI_{ef}	ukazatel efektivnosti výroby energie	-
$p_{sání}$	tlak na sání ventilátoru	Pa
Q	spotřeba tepla při zpětném ohřátí spalin na provozní teplotu technologie	kJ/t_{odpadu}
Q_{exp}	exportovaná energie (elektrická i tepelná)	kWh/t
Q_{gas}	průtok spalin	m_N^3/h
C_{in}^{gas}	vstupní koncentrace PCDD/F do mokré vypírky	$ngTEQ/m_N^3$
C_{out}^{gas}	výstupní koncentrace PCDD/F do mokré vypírky	$ngTEQ/m_N^3$
$Q_{prod.}$	vyrobená energie (elektrická i tepelná)	kWh/t
r	poloměr válce	mm
t	čas	s
T_b	teplota spalin na výstupu z kotle	°C
T_{vent}	teplota na sání ventilátoru	°C
VS	měrná tvorba spalin	m_N^3/kg_{odpadu}
x	prostorová souřadnice	m

Řecká abeceda

Zkratka	Význam	Jednotka
Δp	tlaková ztráta	Pa
ΔP_{vent}	příkon ventilátoru	kW_{he}/t_{odpadu}
ΔT	teplota ohřevu (rozdíl teploty spalin a teploty znovu ohřátých spalin)	°C
η_e	ukazatel efektivnosti využití energie (Energy Utilization Rate)	%
η_{vent}	účinnost ventilátoru	%

1 Úvod

Vlivem zvyšování životní úrovně obyvatelstva roste i produkce odpadů. I přes zavádění opatření pro maximalizaci recyklace odpadů v zemích Evropské unie má produkce komunálních odpadů stále mírně rostoucí tendenci. Od roku 1999, kdy byl průměr produkce komunálních odpadů na jednoho obyvatele 511 kg odpadu/rok, byla rostoucí tendence až do roku 2002, kdy dosáhla 527 kg odpadu/rok na jednoho obyvatele. Po roce 2002 celková hodnota produkce odpadu klesla díky vyššímu podílu recyklace odpadu, ale po roce 2005 tato hodnota opět roste. V roce 2007 produkce odpadu na jednoho obyvatele činí 522 kg/rok (Eurostat). V České republice je tato hodnota výrazně nižší (294 kg/rok) [1], přesto lze očekávat její další růst. Existuje řada způsobů, jak tento komunální odpad zpracovat:

- skládkování (v ČR 83%, v EU27 42%)
- termické zneškodňování
- termické zpracování s následným využitím odpadního tepla pro výrobu energie (včetně zplynování) (v ČR 13%, v EU27 20%)
- recyklace (v ČR 2%, v EU27 22%)
- ostatní metody (např. kompostování) (v ČR 1%, v EU27 17%)

Předmětná práce je zaměřena na termické zpracování odpadů s následným využitím odpadního tepla a redukcí škodlivých emisí včetně využití některých systému čištění spalin. Vzhledem k růstu celosvětové spotřeby energií a klesajícím zásobám paliv je tento způsob zpracování odpadů velmi efektivní. Spalování odpadů je považováno za jeden z možných alternativních zdrojů energie. Cílem spalování odpadů je zpracovat odpady tak, aby se snížil jejich objem a eliminovaly nebezpečné vlastnosti. Potenciálně škodlivé látky jsou buď zničeny, nebo zachyceny.

Během termického zpracování průmyslových a komunálních odpadů vznikají spaliny, které vedle finálních oxidačních produktů (CO_2 a H_2O) obsahují rovněž nežádoucí složky (NO_x, HCl, SO_2, tuhé znečisťující látky (TZL), látky organického (uhlovodíkového) charakteru, které zahrnují uhlovodíky a perzistentní organické látky (POP - Persistent Organic Pollutans) (do POP spadají polyaromatické uhlovodíky (PAH), polychlorované bifenyly (PCB) a dioxiny (PDCC/F)), jež je nutné před odvodem exhalací do atmosféry odstranit. Snížení obsahu většiny nežádoucích komponent lze dosáhnout běžně používanými technikami adsorpčního a absorpčního čištění plynů. Mezi nejtoxičtější složky obsažené ve spalinách vzniklých při termickém zpracování průmyslových a komunálních odpadů patří polychlorované dibenzo-dioxiny a polychlorované dibenzo-furany (PCDD/F), označované často souhrnným pojmem „dioxiny“. Surové spaliny z termického zpracování komunálních a průmyslových odpadů obsahují celé spektrum kongenerů sloučenin skupiny dioxinů vyznačujících se odlišnou toxicitou, jejíž ekvivalentní toxicita (po přepočtu na 2,3,7,8 TCDD) nabývá obvykle hodnoty v rozmezí 1 až 10 ng TEQ/m_N^3 [2, 3]. Silná toxicita této skupiny vyžaduje velmi účinné odstranění těchto látek a zredukování jejich zbytkové koncentrace na nejnižší možnou míru, která je v zemích Evropské unie od roku 1994 stanovena ve výši 0,1 ng TEQ/m_N^3 [4, 5]. Vzhledem ke skutečnosti, že při termickém zpracování komunálních i průmyslových odpadů emisní hodnoty dosahují výrazně vyšších hodnot v surových (nečištěných) spalinách, je nezbytné rozšíření technologie čištění spalin o operaci zajišťující snížení koncentrace PCDD/F pod hodnotu stanoveného emisního limitu.

Během termického zpracování odpadů také vznikají tuhé zbytky (škvára, popílek), které obsahují zvýšenou koncentraci perzistentních látek zastoupených převážně PCDD/F. Největší koncentrace těchto látek jsou především v jemném popílku, který je zachytáván na elektrofiltrech a v rukávcových filtrech. V roce 2007 vyšla první nařízení EU, která stanovují emisní limit (15 ng TEQ/g) pro koncentraci PCDD/F v odpadech vzniklých při termickém zpracování (viz [6 až 8]). Na základě stále většího důrazu na ochranu životního prostředí v EU lze předpokládat, že se v nejbližší době tato nařízení budou dále legislativně upravovat. V této práci je blíže popsána a analyzována metoda, která řeší problematiku odstraňování z tuhých zbytků s 98% účinnosti.

2 Tématické zaměření a cíle disertační práce

Jak již bylo uvedeno výše, při termickém zpracování odpadů vzniká řada škodlivých látek. Práce je zaměřena zejména na nejtoxičtější látky PCDD/F, jejich vznik ve spalovacím procesu a metody jejich odstranění. S odstraňováním dioxinů je úzce spojeno i odstraňování NO_x. Jednou z možností je odstraňování dioxinů a NO_x v jednom (společném) technologickém zařízení (selektivní katalytická redukce - SCR). Další možností jsou dvě samostatné technologie (např. selektivní nekatalytická redukce NO_x (SNCR) + katalytická filtrace (REMEDIA D/F™)), kde zbytkový čpavek z technologie SNCR může ovlivnit účinnost katalytické filtrace. Podrobnosti jsou obsaženy v dalších kapitolách.

Cílem disertační práce je monitorování a analýza vybraných technologií sloužících ke snižování škodlivých emisí (zejména PCDD/F a NO_x) vzniklých v jednotkách pro termické zpracování odpadů -spalovnách komunálních odpadů- a návrh zvýšení efektivity provozu. Budou zde porovnány jednotlivé technologie pro odstraňování škodlivých emisí z hlediska účinnosti, energetické náročnosti, životnosti, investičních a provozních nákladů. Dále budou shrnuty poznatky a vlastní zkušenosti z provozu technologie katalytické filtrace dioxinů (REMEDIA D/F™) a selektivní nekatalytické redukce NO_x (SNCR) založené na periodickém monitorování a podrobných analýzách.

Disertační práce obsahuje řešení problémů v následujících oblastech:

- technologie pro odstraňování perzistentních látek (PCDD/F) ze spalin ⇒ analýza průmyslově využívaných technologií DeDiox, zlepšení provozních podmínek
- nová technologie (resp. aparatura) pro dlouhodobé monitorování koncentrace dioxinů (MONDIOX) ⇒ vývoj zařízení pro dlouhodobé monitorování koncentrace dioxinů a získání dat, která mají větší vypovídající hodnotu o vzniku dioxinů a jejich odstranění při delším monitorování provozu spalovny
- posouzení možnosti zvýšení efektivity technologie SNCR (např. přemístění dávkovacích trysek, dávkování vodní páry do spalovacího komory, monitorování teploty pomocí akustických vln) ⇒ snížení koncentrace NO_x
- návrh technologické linky MIREDI pro odstraňování dioxinů z tuhých zbytků vzniklých při termickém zpracování odpadů technologií CMD ⇒ spolu s technologií katalytické filtrace vznikne technologický blok pro odstraňování dioxinů téměř bez odpadu kontaminovaného látkami PCDD/F

Disertační práce obsahuje podrobné zhodnocení a srovnání jednotlivých metod pro odstraňování PCDD/F a NO_x a výsledky s přínosem ke zvýšení účinnosti spalovacích linek na základě monitorování reálného provozu a analýzy získaných dat. Dalším přínosem disertační práce jsou strojně technologické návrhy jednotlivých aparátů, které přispějí k podrobnější analýze a vyšší účinnosti odstraňování uvedených škodlivých látek (NO_x, PCDD/F).

Specifikace cílů a zaměření této disertační práce jsou patrné z níže uvedených kapitol.

2.1 Škodlivé emise vznikající při termickém zpracování odpadů

Vzniklé spaliny při termickém zpracování odpadů obsahují mimo hlavních produktů oxidačních jevů (CO_2, H_2O) též škodlivé plynné emise z hlediska životního prostředí; jsou to zejména oxidy dusíku (NO_x), oxid uhelnatý (CO), oxidy síry, chlorovodík (HCl) a fluorovodík (HF), tuhé znečisťující látky (TZL), těkavé organické látky (TOC) (mezi které spadají i POP), sloučeniny nebo páry těžkých kovů a dioxiny (PCDD/F). Pro zabránění nadměrnému znečišťování atmosféry nebo životního prostředí a nekontrolovatelným emisím jsou stanoveny emisní limity vycházející z „BAT - Best Available Techniques“ (nejlepší dostupná technologie) dle platné legislativy [4, 5], která definuje mj. emisní limit pro jednotlivé spalovenské linky z hlediska druhu paliva a jejich výkonu.

Tabulka 1 *Platné emisní limity pro jednotky termického zpracování odpadů [5]*

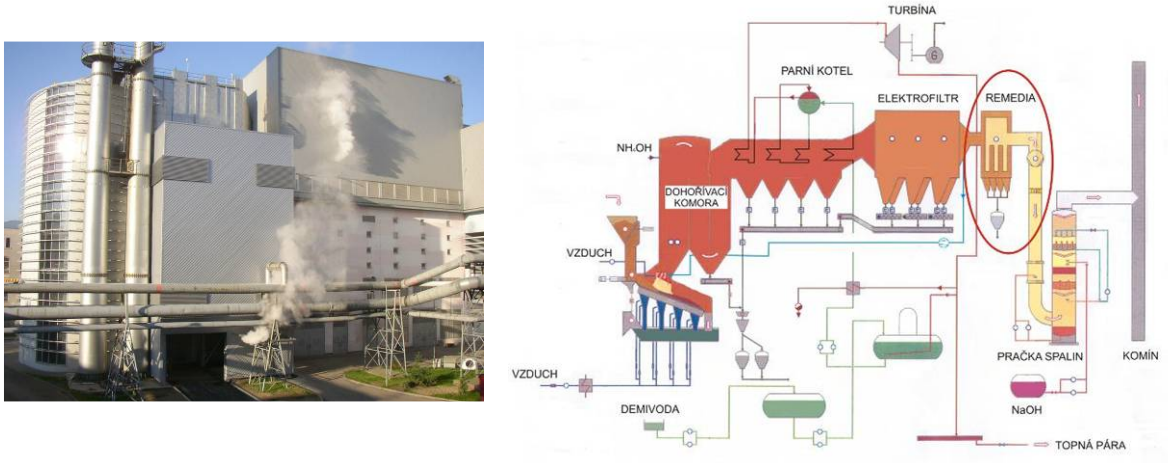
znečisťující látka	emisní limit (mg/m_N^3)
CO	100
TZL	10
TOC	10
SO_2	50
NO_2	200
HCl	10
HF	1
PCDD/F	0.1 ng/m_N^3

Z důvodu splnění daných emisních limitů musí být spalovna optimálně řízena a vybavena blokem čištění spalin, který je většinou tvořen následujícími technologiemi:

- **technologie selektivní katalytické a nekatalytické filtrace (SCR a SNCR)** - odstraňování NO_x
- **mechanické čištění** (elektrostatické filtry, rukávcové filtry, cyklóny) – odprášení spalin, tj. odstranění TZL
- **technologie pro odstraňování dioxinů** (katalytická filtrace REMEDIA D/F™, 4D SYSÉM (keramické trubice), kombinované odstraňování dioxinů a NO_x (DeNOx/DeDiox), adsorpční čištění pomocí aktivního uhlí či metodou ADIOX®) – umístění jednotky záleží na použité technologii; může být umístěna před, nebo za jednotkou chemického čištění spalin
- **chemické čištění spalin** (suchá, polosuchá či mokrá vypírka) – odstraňování HCl, HF, SO_2 a těžkých kovů

2.2 Moderní technologie termického zpracování odpadů

Převážná část disertační práce je opřena o reálná provozní data, jež byla získána či naměřena autorem v moderní spalovně komunálních odpadů o kapacitě 96 tis. tun za rok (TERMIZO, a.s., Liberec), která je včetně zjednodušeného technologického schématu znázorněna na obr. 1. Tato zpracovatelská linka byla použita i jako modelové zařízení pro porovnání dostupných metod redukce perzistentních látek.

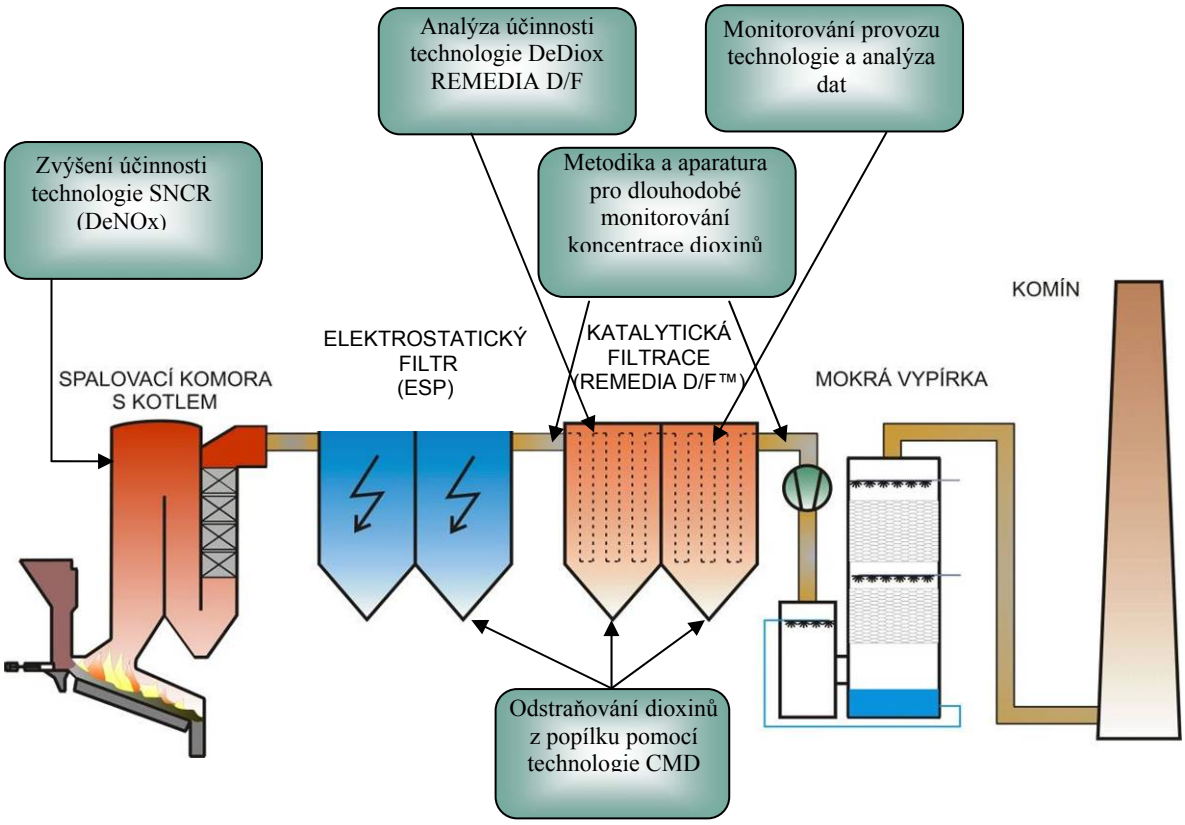


Obr. 1 *Spalovna komunálních odpadů TERMIZO, a.s., Liberec*

Termické zpracování odpadu o množství přibližně 12 t/h probíhá ve spalovací komoře, opatřené pohyblivými rošty při teplotách v rozmezí přibližně 850 až 1000°C. Tepelný obsah vznikajících spalin je v kotli na odpadní teplo využíván k výrobě přehřáté páry o tlaku 4 MPa a teplotě 400°C. V kotli dochází k ochlazení spalin na teplotu přibližně 250 až 280°C a současně k odloučení převážné části jemného popílku, který je spalinami strháván ze spalovacího prostoru. Odstranění zbytkového množství jemného popílku ze spalin na úroveň zhruba 20 až 50 mg/m_N^3 je dosahováno v elektrofiltru. Část vznikajících spalin (8000 až 10000 m_N^3/h) je po průchodu elektrofiltrem vracena zpět do spalovací komory pomocí recyklačního ventilátoru, zbývající množství spalin (přibližně 60000 m_N^3/h) je vedeno do moderního technologického bloku pro katalytické odstraňování dioxinů a jemného prachu systémem katalytické filtrace (REMEDIA D/F™ viz kap 3.2.1). Tato technologie má nejen velkou účinnost, ale i velkou výhodu v umístění filtračního bloku do proudu chemicky nepřečištěných (surových) spalin, čímž se výrazně snižují její provozní náklady. Spaliny dál proudí do technologické části mokrého čištění spalin. Kontaktem spalin s vodným absorpčním roztokem, jehož alkalita je upravována dávkováním hydroxidu sodného, je dosahováno odstranění nežádoucích kyselých složek (HCl, HF, SO_2) a oxidů těžkých kovů vznikajících spalováním odpadů. Tímto řešením je dosahováno vyčištění spalin na úroveň stanovenou předpisy platnými v České republice [9, 10] pro emise z linek pro termické zpracování odpadů.

2.3 Monitorování provozu za účelem dodržení emisních limitů a zvýšení efektivity provozu spalovenské linky

Na obr. 2 je zjednodušeně znázorněna část technologické linky, jejíž provoz byl periodicky monitorován. Zjištěné údaje umožňují zvýšení efektivity provozu a slouží jako důležitá data pro výzkum účinnosti.



Obr. 2 *Schéma spalovny komunálních odpadů s vyznačenými oblasti řešení problémů redukce emisí škodlivých látek*

2.4 Specifikace řešených problémů v disertační práci

Oblasti řešených problémů v disertační práci jsou přehledně vyznačeny ve vztahu k technologickému schématu na obr. 2 a lze je specifikovat následovně:

- **Analýza účinnosti technologie DeDiox (katalytické filtrace REMEDIA D/F™)**
  - porovnání technologií pro odstranění dioxinů z hlediska energetické náročnosti, investičních a provozních nákladů
  - měření a následné vyhodnocení účinnosti katalytické filtrace REMEDIA D/F™ během čtyř let jejího provozu
  - porovnání technologií pro odstranění dioxinů na základě hodnocení účinnosti získané pomocí provozních měření

- **Metodika a aparatura pro dlouhodobé monitorování koncentrace dioxinů**

- metody odběru vzorků a jejich využití
- nová aparatura pro zajištění dlouhodobého odběrů vzorků dioxinů ze spalin
- návrh úprav aparatury pro trvalé použití

- **Monitorování provozu jednotky pro termické zpracování odpadů a analýza dat**

- monitorování a analýza provozních dat (teplota, obsah amoniaku ve spalinách, filtrační rychlost a tlaková ztráta filtru, výpadky technologie)
- experimentální zkoušky a matematický model adsorpce dioxinů (vytvoření nového programu SCRUBBER)
- monitorování a analýza emisních dat (NO_x, CO, SO_2, HCl, HF a dioxinů) na spalovně komunálních odpadů

- **Zvýšení účinnosti technologie selektivní nekatalytické redukce SNCR ($DeNO_x$)**

– monitorování a analýza koncentrací NO_x ve spalinách při termickém zpracování komunálních odpadů
– návrh a realizace variant pro zlepšení (resp. optimalizaci) stávající technologie

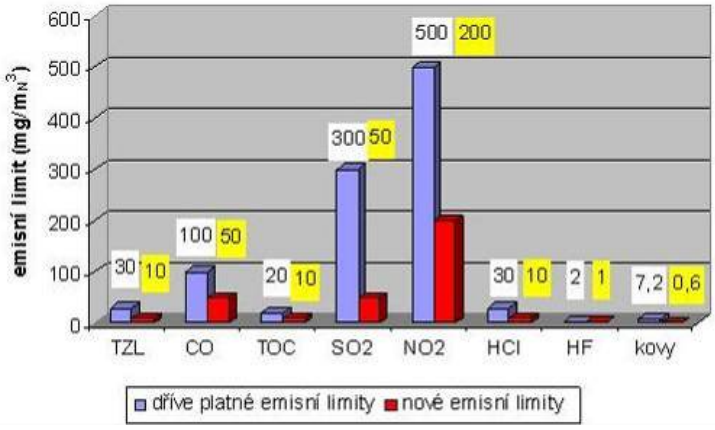
- **Odstraňování dioxinů z tuhých zbytků spalování odpadů pomocí technologie *CMD***

- návrh provozní linky MIREDI pro aplikaci nové technologie CMD (Copper Mediated Destruction)
- konstrukční řešení základního aparátu - reaktoru - pro technologii rozkladu dioxinů obsažených v popílku CMD

3 Vznik perzistentních látek při termickém zpracování odpadů a technologie pro jejich odstraňování

Při termickém zpracování odpadů vzniká řada škodlivých emisí (CO, SO_2, NO_x, HCl, TZL, látky organického (uhlovodíkového) charakteru). Skupinu organických látek tvoří rovněž perzistentní organické látky (POP), kam patří PCDD/F (polychlorované dibenzodioxiny a polychlorované dibenzofurany (obecně nazývané „dioxiny"), polychlorované bifenyly (PCB) a polyaromatické uhlovodíky (PAH). Perzistentní organické látky (POP) jsou látky, které setrvávají dlouhodobě v prostředí v různých formách, což je jejich hlavní charakteristikou. Poločas rozpadu těchto látek je několik měsíců až let. Další vlastností těchto látek je snadná rozpustnost v tucích (např. v mateřském mléce) a díky jejich perzistenci (trvanlivosti) schopnost přenosu v atmosféře na velmi dlouhé vzdálenosti. Již při malých dávkách způsobují hormonální poruchy a ohrožují reprodukci živočichů včetně člověka. Některé zvlášť nebezpečné látky mohou způsobit rakovinu [11]. Z těchto závažných důvodů je nutné omezit vznik perzistentních látek.

Vzhledem ke zvyšování zájmu o ochranu životního prostředí a díky ustanovením Evropského společenství [4, 5] v roce 2002 došlo v ČR v oblasti termického zpracování odpadů k výraznému zpřísnění emisních limitů pro všechny znečišťující látky, což se týká jak plynných exhalací, tak kapalných a tuhých zbytků spalování a zpracování. Změny v této legislativě jsou graficky znázorněny na obr. 3. [9, 10, 12]. V této legislativě byl stanoven emisní limit i pro maximální obsah dioxinů ve spalinách odváděných do atmosféry ve výši 0,1 ng TEQ/m_N^3 (TEQ – toxický ekvivalent viz kap. 3.1).



Obr. 3 *Zpřísnění emisních limitů pro emise škodlivých látek ze spaloven odpadů v České republice v roce 2002 [10]*

Z důvodů, které jsou uvedené v této kapitole, je zřejmé, že požadované úrovně koncentrace dioxinů nelze dosáhnout pouhou optimalizací procesu spalování, takže k jejímu snížení na úroveň podle platné legislativy musí být použita další technologická opatření. Z těchto důvodů je nutné doplnit linku pro termické zpracování resp. energetické využití odpadů o zařízení pro odstraňování dioxinů.

V této části disertační práce, týkající se problematiky perzistentních látek, jsou vyhodnocovány způsoby, jimiž je možné dosáhnout podstatného snížení emisí perzistentních organických látek (POP) k dodržení stanovených emisních limitů. Jsou posouzeny technologie založené na adsorpci nežádoucích látek s použitím aktivního uhlí, technologie DeNOx/DeDiox, technologie ADIOX® , tzv. 4D SYSTÉM (keramické trubice) a technologie katalytické filtrace REMEDIA D/F™, která byla v poslední době v řadě případů úspěšně použita k řešení problematiky odstraňování perzistentních organických látek.

3.1 Perzistentní látky PCDD/F

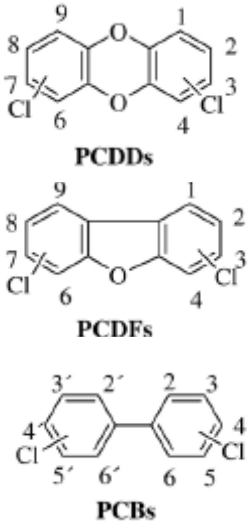
Perzistentní organické látky se vyskytují všude kolem nás. Vznikají buď v přírodě nebo při řadě různých technologických postupů. Hlavní vlastnosti z hlediska nebezpečnosti těchto látek jsou:

- **toxicita -** vlastnost chemických sloučenin spočívající ve vyvolání otravy osob nebo zvířat, které látku požily, vdechly nebo absorbovaly přes kůži
- **perzistence -** schopnost látky zůstat v prostředí po dlouhou dobu beze změny
- **ostatní vlastnosti** – bioakumulace, produkce v určitém množství, dálkový transport, vliv na životní prostředí atd.

Jedny z nejvíce škodlivých a nežádoucích látek spadajících do skupiny perzistentních organických látek jsou zejména polychlorované dibenzodioxiny (PCDD) a polychlorované dibenzofurany (PCDF) (nazývané souhrnně dioxiny). Do této skupiny látek patří 75 kongenerů PCDD a 135 kongenerů PCDF, z nichž 17 je toxikologicky významných. Skupinu POP tvoří také různé polychlorované bifenyly s dioxinovým efektem (PCB). Součet všech látek v těchto skupinách činí 406 kongenerů. Avšak z této velké skupiny je jen 30 kongenerů, které jsou pro člověka zdravotně nebezpečné. Z hlediska toho, že se tyto látky vyskytují ve směsi, byl zaveden toxický ekvivalent TEQ (označovaný též TE), vyjadřující toxicitu jednotlivých kongenerů vzhledem k TCDD (viz tabulka 2) [13,14].

Tabulka 2 *Přehled toxických ekvivalentů pro jednotlivé kongenery dioxinů [13, 14]*

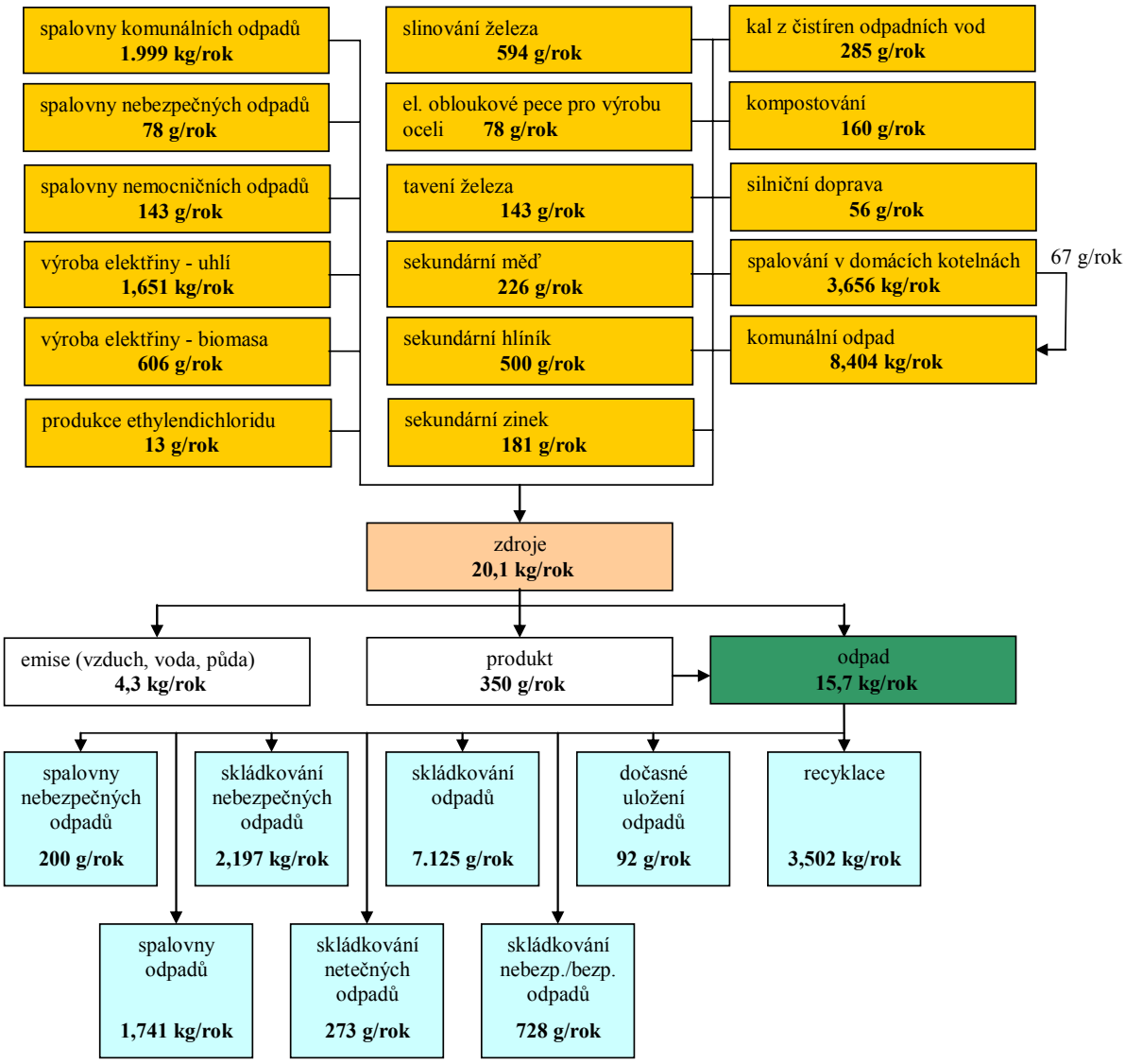
Kongener	Koeficient ekvivalentu toxicity (TE)	Kongener	Koeficient ekvivalentu toxicity (TE)	Kongener	Koeficient ekvivalentu toxicity (TE)
polychlorované dibenzo-dioxiny PCDD		**polychlorované dibenzo-furany PCDF**		**polychlorované bifenyly (PCB)**	
2,3,7,8 TCDD	1	2,3,7,8 TCDF	0,1	3,3´,4,4´ tetrachlorbifenyl	0,0001
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	3,4,4´,5 tetrachlorbifenyl	0,0001
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	2,3,3´,4,4´ pentachlorbifenyl	0,0001
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	2,3,4,4´,5 pentachlorbifenyl	0,0005
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	2,3´,4,4´,5 pentachlorbifenyl	0,0001
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	2´,3,4,4´,5 pentachlorbifenyl	0,0001
OCDD	0,001	1,2,3,6,7,8,9-HxCDF	0,1	3,3´,4,4´,5 pentachlorbifenyl	0,1
-	-	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	2,3,3´,4,4´,5 hexachlorbifenyl	0,0005
-	-	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	2,3,3´,4,4´,5´ hexachlorbifenyl	0,0005
-	-	OCDF	0,001	2,3´,4,4´,5,5´ hexachlorbifenyl	0,00001
-	-	-	-	3,3´,4,4´,5,5´ hexachlorbifenyl	0,001
-	-	-	-	2,2´,3,4,4´,5,5´ heptachlorbifenyl	0,00001
-	-	-	-	2,3,3´,4,4´,5,5´ heptachlorbifenyl	0,0001



Přítomnost těchto látek byla ve stopových koncentracích prokázaná téměř všude (např. v cigaretovém kouři, v tkaninách, v dopravě). Zdroje produkce dioxinů lze rozdělit na dvě skupiny [15]:

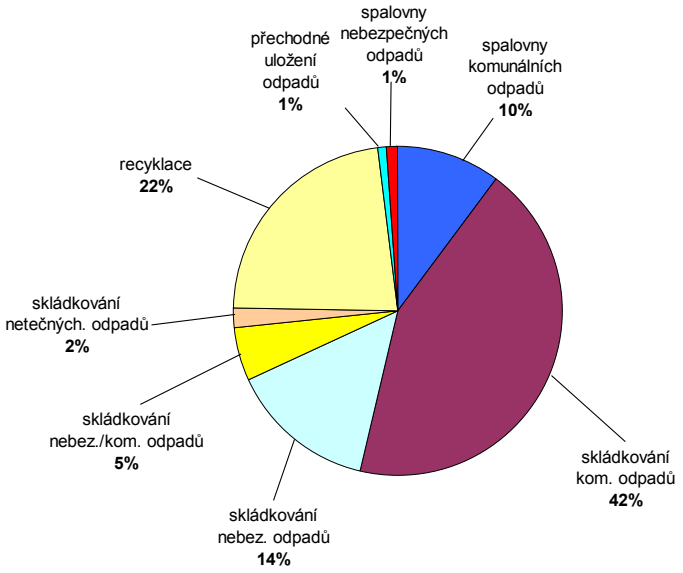
- **přírodní procesy** (zejména lesní požáry a erupce sopek)
- **průmyslové procesy** (spalovací procesy, výroba herbicidů, bělení papíru)

V roce 2005 se z iniciativy Evropské komise provedla podrobná analýza všech hmotnostních toků dioxinů na území Evropské unie [16]. Na obr. 4 je podrobně zdokumentován celkový hmotnostní tok dioxinů při činnostech člověka v Evropské unii. Z analýzy lze stanovit celkovou produkci dioxinů v EU, která činí 20,1 kg/rok. Z celkové produkce dioxinů je 75% (15,7 kg/rok) v odpadech a 25% (4,3 kg/rok) uvolněných do ovzduší, půdy a vod. Největším zdrojem dioxinů je spalování fosilních paliv (3,656 kg/rok) a spalování komunálního odpadu (8,404 kg/rok) v domácích kotelnách. Jedním z důležitých zdrojů dioxinů jsou i termické zpracování odpadů (spalovny) (1,999 kg/rok) a uhelné elektrárny (1,651 kg/rok).



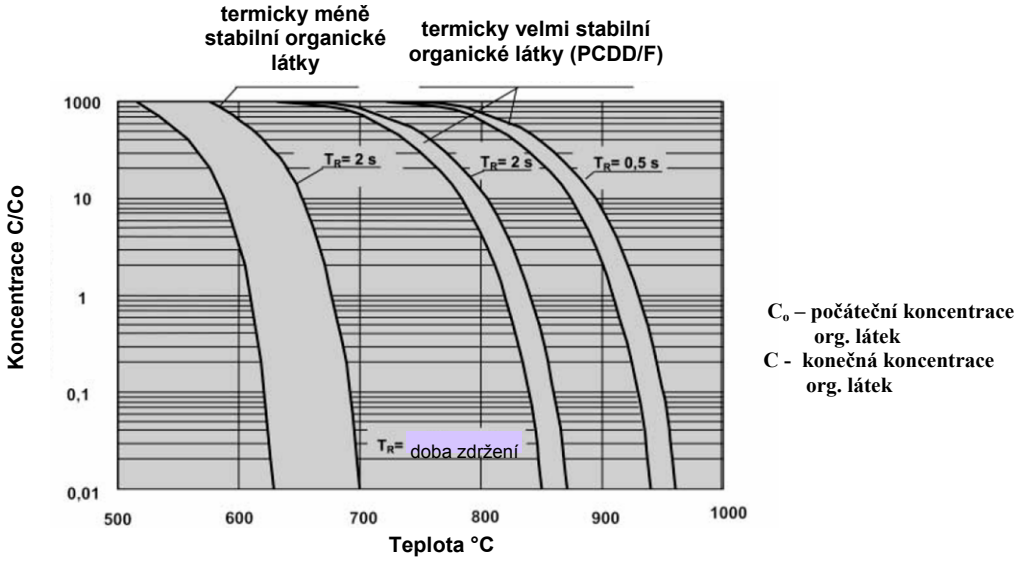
Obr. 4 *Detailní přehled hmotnostních toků PCDD/F v zemích Evropské unie [16]*

Pokud se soustředíme jen na zpracování odpadů (viz obr. 5), lze stanovit, že největším zdrojem dioxinů je skládkování odpadů. Termické zpracování odpadů se podílí na produkci dioxinů jen z 11%. Uvolňování dioxinů z odpadu uloženého na skládkách nemůžeme ovlivnit, ale při termickém zpracování odpadů existují účinné metody k redukci těchto látek, kterými se budeme níže zabývat.



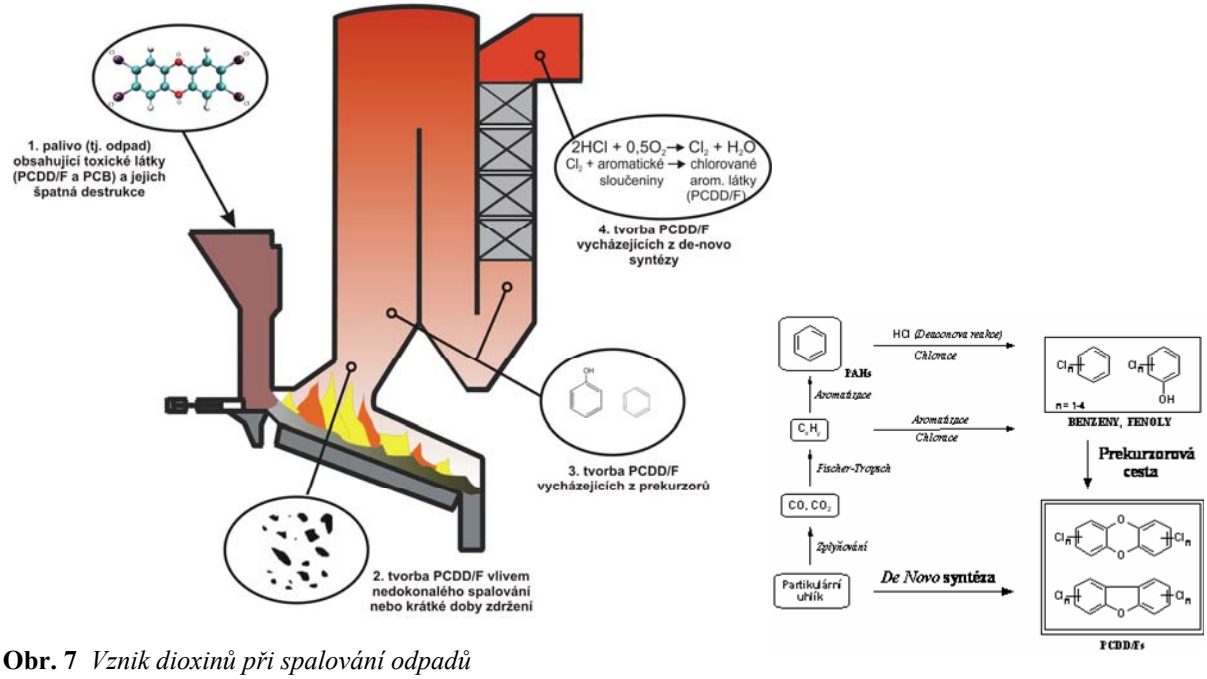
Obr. 5 *Produkce dioxinů v odpadovém hospodářství EU [16]*

Při prvních měřeních koncentrace dioxinů ve výstupních spalinách u spaloven komunálních odpadů byla zjištěna velká koncentrace dioxinů. Převážná část těchto toxických látek vznikla přímo ve spalovací komoře. Na základě dat získaných z reálného provozu byla provedena analýza, jak navrhnout a řídit provoz spalovny (teplota a doba zdržení spalin ve spalovací komoře), aby se tyto látky ve spalovací komoře co nejvíce odstranily. Na obr. 6 jsou graficky znázorněna teplotní okna a doby zdržení, ve kterých dojde k termickému zneškodnění organických látek. Navržené postupy sice výrazně snížily obsah PCDD/F ve spalinách, ale výsledné naměřené hodnoty stále ukazovaly koncentrace, které jsou pro člověka zdravotně nebezpečné [17].



Obr. 6 *Termické zneškodnění organických látek regulací spalovacího procesu [17]*

Ačkoliv úplný mechanismus vzniku dioxinů při spalování odpadů není ještě zcela objasněný, jsou známy čtyři příčiny (viz [15, 17 až 19] a obr. 7):



Obr. 7 *Vznik dioxinů při spalování odpadů*

Tyto příčiny lze popsat následujícím způsobem (viz obr. 7) :

i) Zpracování paliva (tj. odpadu) obsahujícího toxické látky (PCDD/F, PCB)
Jedná se o koncentraci škodlivin, které jsou již obsaženy ve vstupním palivu.

ii) Tvorba PCDD/F vlivem nedokonalého spalování nebo krátké doby zdržení
Většina takto vzniklých látek je odstraněna přímo ve spalovací komoře při teplotách nad 800°C a době zdržení minimálně 2s.

iii) Tvorba PCDD/F vycházejících z prekurzorů
Zde se jedná o vznik PCDD/F řadou chemických reakcí v chladnějších částech spalovací komory a prostoru za spalovací zónou při teplotách 300 až 800 °C. Dioxiny jsou tvořeny na základě spalovací reakce z tzv. prekurzorů (pre-dioxinů), tj. chemických sloučenin, ze kterých dioxiny vznikají. Mezi prekurzory patří například polychlorované benzeny, fenoly a jiné chlorované sloučeniny. Tyto chemické reakce probíhají na částicích popílku [17].

iv) Tvorba dioxinů vycházející z de-novo syntézy
Tento způsob tvorby dioxinů nastává zejména u moderních spaloven odpadů, kde se využívá odpadní teplo obsažené ve spalinách pro výrobu tepelné a elektrické energie. Jedná se totiž o heterogenní katalytickou reakcí mezi uhlíkem, kyslíkem a chlórem v teplotním intervalu 250 až 450 °C, která probíhá v prostoru za spalovací zónou. Díky přítomnosti chlóru nebo HCl, uhlíku a kyslíku dochází k takzvané Deaconově reakci resp. rekombinaci. Jeden z možných mechanizmů vzniku dioxinu popisují následující rovnice:

$$2HCl + 0{,}5\ O \longrightarrow Cl_2 + H_2O \qquad (3.1)$$

Chlór pak vstupuje do reakce s kondenzovanými aromatickými strukturami:

$$Cl_2 + \text{aromatické sloučeniny} \longrightarrow \text{chlorované aromatické látky (PCDD/F)} \qquad (3.2)$$

U dříve realizovaných spaloven, které nevyužívají odpadní teplo, se předcházelo této příčině rychlým zchlazením spalin na bezpečnou teplotu kolem 200 °C (tzv. quench).

Závěrem lze konstatovat, že poslední dvě příčiny (iii) a (iv) nejvíce způsobují vznik dioxinů při spalování odpadů. Velikost jejich vzájemného poměru závisí na použité technologii spalování. Jiná situace bude např. u moderních spaloven, kde vznik dioxinů bude z velké část zapříčiněn de-novo syntézou na rozdíl od starých spaloven, kde bude vznik dioxinů převládat z prekurzorů.

Na základě těchto poznatků lze výrazně omezit vznik dioxinů. Výsledná hodnota koncentrace dioxinů se u spaloven komunálních odpadů pohybuje v rozmezí 1 až 10 ng TEQ/m_N^3, což nevyhovuje dnešní legislativě platné v zemích EU, která předepisuje maximální množství PCDD/F v koncových spalinách pro spalovny komunálních odpadů (se zpracovatelským výkonem nad 6 t odpadu/hodinu) 0,1 ng TEQ/m_N^3. Z tohoto důvodu je zapotřebí zařadit do spalovenské linky účinnou technologii pro odstraňování dioxinů.

3.2 Metody odstraňování dioxinů

Pro podstatné snížení emisí POP a dodržení stanovených emisních limitů jsou v praxi nejrozšířenější technologie, které jsou založeny na principech adsorpce nežádoucích látek s použitím technologie katalytické filtrace REMEDIA D/F™ a tzv. 4D SYSTÉM (keramické trubice), technologie DeNOx/DeDiox a adsorpčních metod (aktivní uhlí, ADIOX®) [20 až 24].

V tabulce 3 je uveden přehled technologií pro odstraňování dioxinů (s jejich stručnou charakteristikou a označením), které byly v rámci této disertační práce analyzovány.

Tabulka 3 *Přehled analyzovaných technologií pro odstraňování PCDD/F ze spalin*

	Technologie	Název technologie	Základní prvek	Provozní teplota	Princip
KATALYTICKÁ FILTRACE	1A	Katalytická filtrace (REMEDIA D/F™)	membránové rukávce	200 až 230°C	Využití látkových hadic se speciální menbránou GORE-TEX© a s implementovanou katalytickou vrstvičkou (viz kap. 3.2.1)
	1B	Katalytická filtrace (4D SYSTÉM)	keramické trubice	240 až 280°C	Využití keramických trubic TopKat s implementovanou katalytickou vrstvičkou (viz kap 3.2.1)
KOMBINACE SELEKTIVNÍ KATALYTICKÉ REDUKCE NOx A REDUKCE DIOXINŮ	2A	DeNOx/DeDiox (za vypírkou)	katalytické sypané lože	200 až 250°C	Katalytický rozklad dioxinů probíhá současně se selektivní katalytickou redukcí (SCR) NO_x. Jednotka je umístěna přímo za mokrou vypírku ⇒ nutný ohřev spalin (viz kap. 3.2.2).
	2B	DeNOx/DeDiox (před vypírkou)	katalytické sypané lože	200 až 250°C	Katalytický rozklad dioxinů probíhá současně se selektivní katalytickou redukcí (SCR) NO_x. Jednotka je umístěna přímo za elektrostatický filtr (viz kap. 3.2.2)
ADSORPČNÍ METODA	3A	Adsorpce I (aktivní uhlí)	sypaný sorbent	150 až 200°C	Sorbent na bázi aktivního uhlí je dávkován do spalin za polosuchou vypírkou. Na sorbent se adsorbují částice dioxinů, které jsou následně separovány v lákovém filtru (viz kap. 3.2.3)
	3B	Adsorpce II (aktivní uhlí + $NaHCO_3$)	sypaný sorbent	240 až 260°C	Sorbent na bázi aktivního uhlí je dávkován do spalin spolu s ostatními sorbenty v suché vypírce. Na sorbent se adsorbují částice dioxinů, které jsou následně separovány v látkovém filtru (viz kap. 3.2.3)
	3C	Adsorpce III (ADIOX©)	adsorpční lože	60 až 90°C	Technologie je založena na principu adsorpce dioxinů na povrch plastů či gumy (viz kap. 3.2.3)

V následujících kapitolách je přehledně znázorněno umístění analyzovaných technologií resp. metod ve schématu jednotky pro termické zpracování odpadů vycházející s případnými modifikacemi z obr. 2.

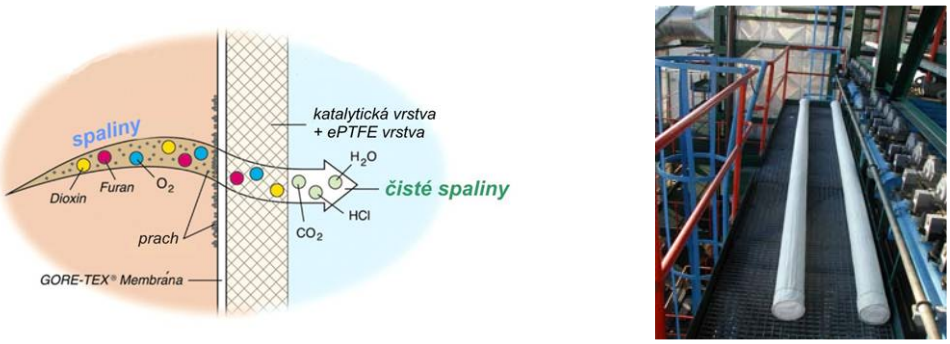
3.2.1 Katalytická filtrace

Katalytická filtrace REMEDIA D/F™ (1A)

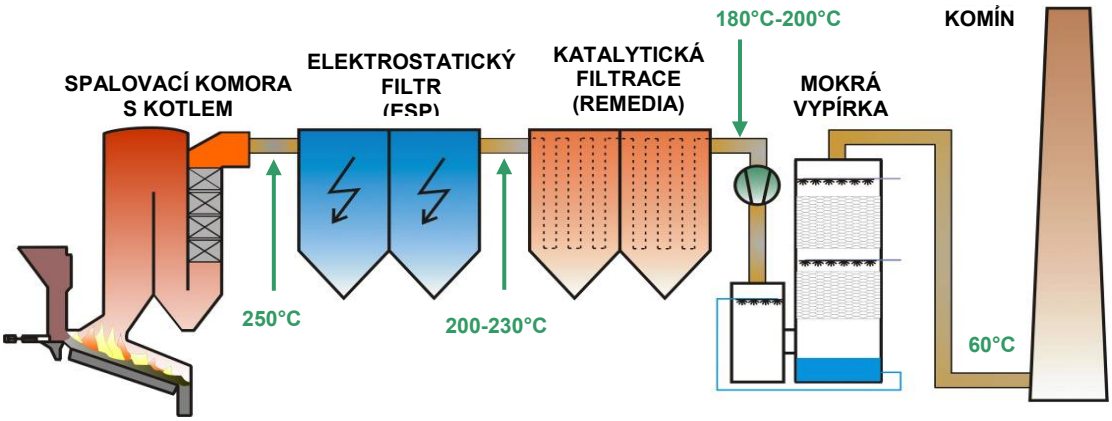
Pro dosažení maximálního stupně odstranění perzistentních organických látek spadajících do skupiny dioxinů je velmi účinné použití technologie katalytické filtrace probíhající v dioxinovém filtru. Princip technologie katalytické filtrace REMEDIA D/F™ spočívá v použití speciální tkaniny pro filtrační hadice látkového filtru (na bázi všeobecně známého materiálu GORE-TEX®), v níž probíhá současně účinné odloučení tuhých částic jemného popílku i rozklad dioxinů přítomných ve filtrovaném plynu (viz obr. 8). Filtrační materiál je zhotoven ze dvou vrstev expandovaného polytetrafluoretylenu (ePTFE), z nichž vnitřní vrstva obsahuje implementovanou katalytickou složku urychlující rozklad dioxinů. Při kombinované filtraci spojené s rozkladem dioxinů probíhá odloučení zbytkových podílů jemného popílku (až na výstupní obsah tuhých látek 1 až 2 mg/m_N^3) na vnější filtrační ploše vytvořené PTFE membránou. Vlastní rozklad dioxinů přítomných v surových spalinách nastává ve vnitřní filtrační vrstvě, v níž je implementován katalyzátor způsobující žádaný účinek.

Schopnost technologie katalytické filtrace REMEDIA D/F™ dosahovat rozkladu dioxinů se jeví jako výrazná přednost při řešení problematiky odstraňování dioxinů, neboť zajišťuje přímo rozklad těchto látek a nikoli pouze záchyt na adsorbentu.

Příklad zařazení technologie REMEDIA D/F™ do technologické linky spalovny komunálních odpadů je schematicky znázorněn na obr. 9. Technologie katalytické filtrace se umísťuje hned za jednotku mechanického čištění spalin. Toto umístění je velmi výhodné z hlediska snížení provozních nákladů díky absenci předehřevu spalin a kratší potrubní trase.



Obr. 8 *Princip technologie katalytické filtrace REMEDIA D/F™ a pohled na filtrační rukávce*



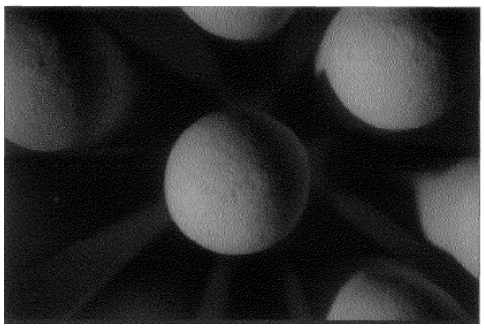
Obr. 9 *Schéma jednotky pro termické zpracování odpadů s technologií katalytické filtrace REMEDIA D/F™ (1A)*

Na základě analýzy praktických aplikací bylo zjištěno, že technologie odstraňování dioxinů cestou katalytické filtrace REMEDIA D/F™ [25, 26, 27] je i po deseti letech stále vysoce účinná, tudíž se velmi výrazně snižují celkové převedené náklady.

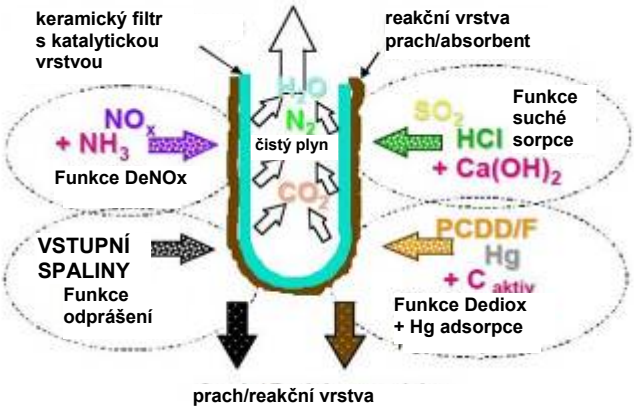
4D SYSTÉM (keramické trubice)(1B)

Filtrační multifunkční systém označený 4D SYSTÉM ((De-dust, De-NOx, De-Diox, De-SOx) byl vyvinut firmou BWF (Bayerische Woll-Filz Fabrik). Tato metoda čištění spalin je již známá od roku 1980 a je založena na principu využití keramického materiálu s nízkou hustotou (Pyrotex®, TopKat viz [24]) jako filtračního materiálu s katalytickou vrstvou. Filtr s keramickými trubicemi je konstrukčně podobný filtru s běžnými látkovými rukávci. Samotné keramické trubice jsou samonosné (bez filtračního koše) a uchycené ve speciálních přírubách (viz obr. 10). Regenerace (odprášení) těchto filtrů se provádí tlakovým vzduchem tzv. metodou „pulse-jet“.

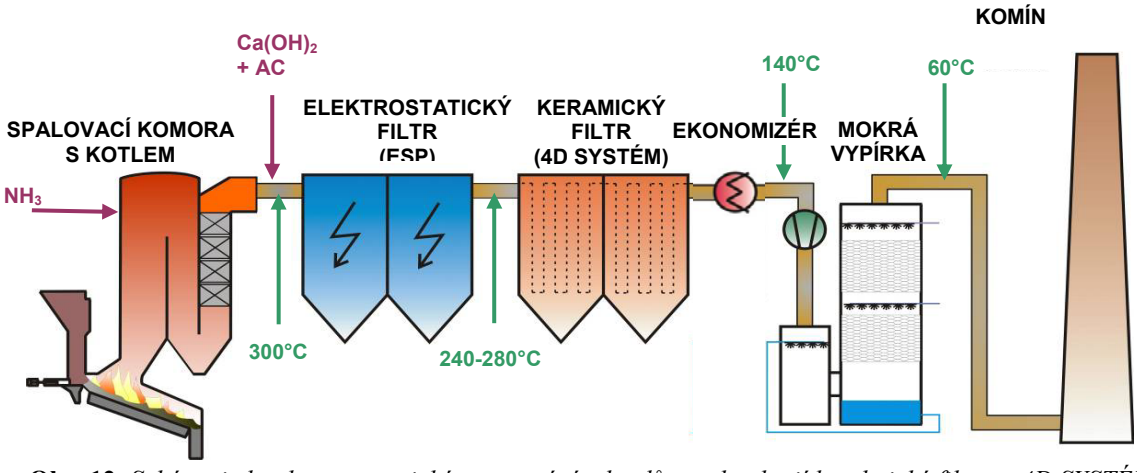
Díky zvolenému filtračnímu materiálu je filtr odolný proti vysokým teplotám. Běžná provozní teplota se pohybuje kolem 240 až 280°C. Proto je ideální pro zařízení, které se provozují při vyšších teplotách (např. spalovny odpadů, tavba drahých kovů, sekundární tavba železných kovů, tavba skla). Před keramickým filtrem je umístěno dávkování amoniaku NH_3 (DeNOx), hydroxidu vápenatého $Ca(OH)_2$ (suchá sorpce – odstranění SO_2 a HCl) a aktivního uhlí AC (DeDiox + adsorpce rtuti) (viz obr. 11 a obr. 12) . Všechny tyto složky vytvoří na filtrační ploše keramických trubic reakční vrstvu, která spolu s katalytickou vrstvou tvoří efektivní metodu čištění spalin [28 až 31]



Obr. 10 *Keramické trubice [31]*



Obr. 11 *Princip katalytické filtrace 4D SYSTÉM [29]*



Obr. 12 *Schéma jednotky pro termické zpracování odpadů s technologií katalytické filtrace 4D SYSTÉM* ***(1B)***

3.2.2 Kombinace selektivní katalytické redukce NO_x a redukce dioxinů (DeNOx/DeDiox)

Jako účinné řešení pro odstraňování dioxinů se jeví jejich katalytický rozklad probíhající současně s katalytickou redukcí oxidů dusíku (SCR) účinkem amoniaku [32] podle stechiometrických rovnic:

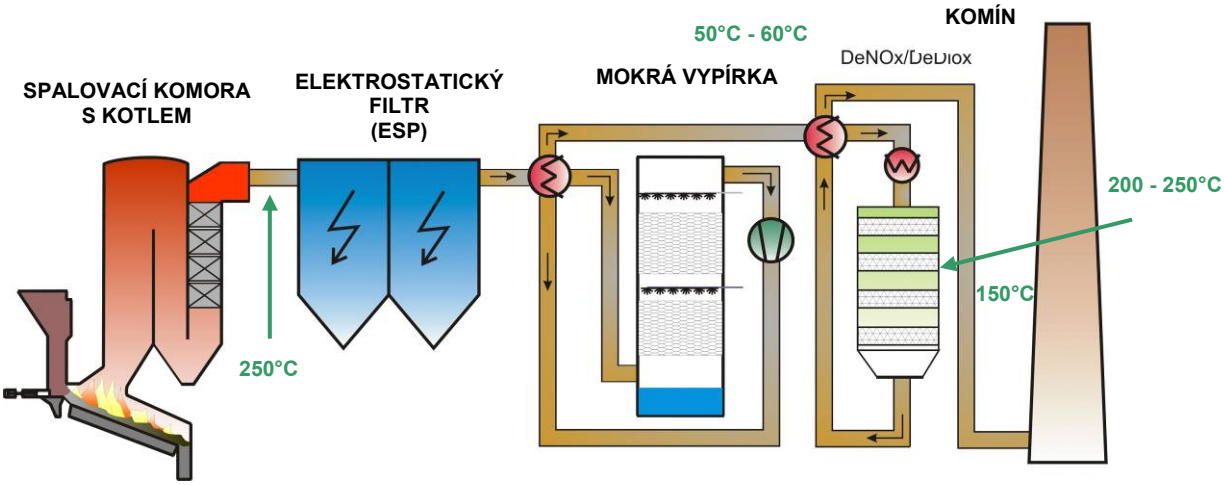
$$4\,NO + 4\,NH_3 + O_2 \rightarrow 4\,N_2 + 6\,H_2O \tag{3.3}$$

$$C_{12}H_nCl_{8-n}O_2 + (9 + 0{,}5n)\,O_2 \xrightarrow{TiO_2} (n-4)\,H_2O + 12\,CO_2 + (8-n)\,HCl \tag{3.4}$$

DeNOx/DeDiox za vypírkou (2A)

Přeměny vedoucí k současnému odstranění oxidů dusíku a dioxinů (DeNOx/DeDiox) se uskutečňují v katalytickém reaktoru v teplotním rozmezí cca 200 až 300°C [33]. Účinnost odstranění oxidů dusíku a dioxinů je při katalytickém způsobu vysoká, nicméně určitou nevýhodou je citlivost katalyzátoru na znečisťující látky (SO_2, těžké kovy, prach), které mohou výrazně ovlivnit účinnost a životnost katalyzátoru. Z těchto důvodů se obvykle zařazení tohoto katalytického stupně zařazuje v technologické lince spalovny až poté, kdy jsou spaliny zbaveny prachu, což v praxi znamená zařazení reaktoru až za aparáty mechanického i chemického čištění (viz obr. 13).

Spaliny po chemickém čištění se výrazně ochladí na teplotu 50 až 60°C, proto tato konfigurace vyžaduje opětovné ohřátí spalin na teplotu, která je požadována z hlediska reakcí probíhajících v reaktoru DeNOx/DeDiox. Ve svém důsledku to znamená podstatné zvýšení energetické náročnosti celé technologické linky.

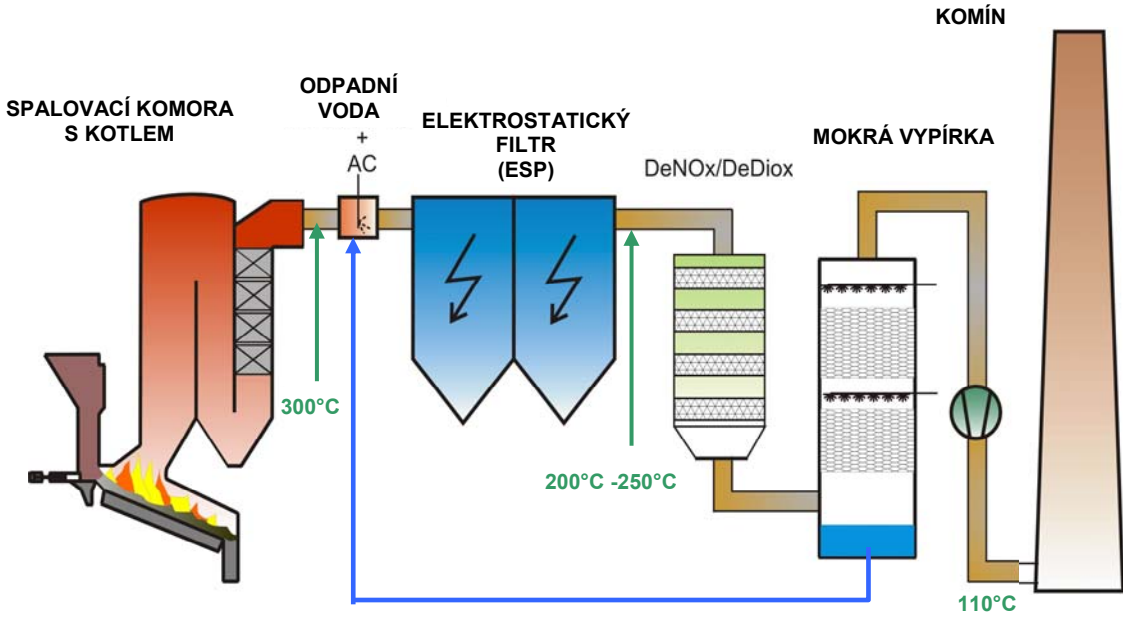


Obr. 13 *Schéma jednotky pro termické zpracování odpadů s technologií DeNOx/DeDiox umístěnou za jednotku chemického čištění spalin (mokrou vypírku)* ***(2A)***

DeNOx/DeDiox před vypírkou (2B)

Výše popsaným problémům se snaží vyhnout způsob čištění spalin s umístěním reaktoru technologie DeNOx/DeDiox přímo za elektrostatický filtr, jak je znázorněno na obr. 14. Výhody této varianty jsou uvedeny v [34]. Výsledky emisních měření po ročním provozu, ukazují, že lze takto efektivně odstraňovat dioxiny. Další významnou předností je absence zpětného ohřevu spalin, tím výrazně se sníží provozní náklady.

Tato technologická varianta je jedním z prvních případů pro řešení bloku čištění spalin uvedeným způsobem a je umožněna jednak dosahovanou vysokou účinností elektroodlučovače při odstraňování zbytků popílku ze spalin a souvisí zřejmě s pokrokem ve vývoji katalyzátorů pro technologii DeNOx/DeDiox. Určitou otázkou je životnost katalytického lože, která může být v tomto případě nižší.



Obr. 14 *Schéma jednotky pro termické zpracování odpadů s technologií DeNOx/DeDiox umístěnou před jednotku chemického čištění spalin (mokrou vypírku)* ***(2B)***

3.2.3 Adsorpční metody

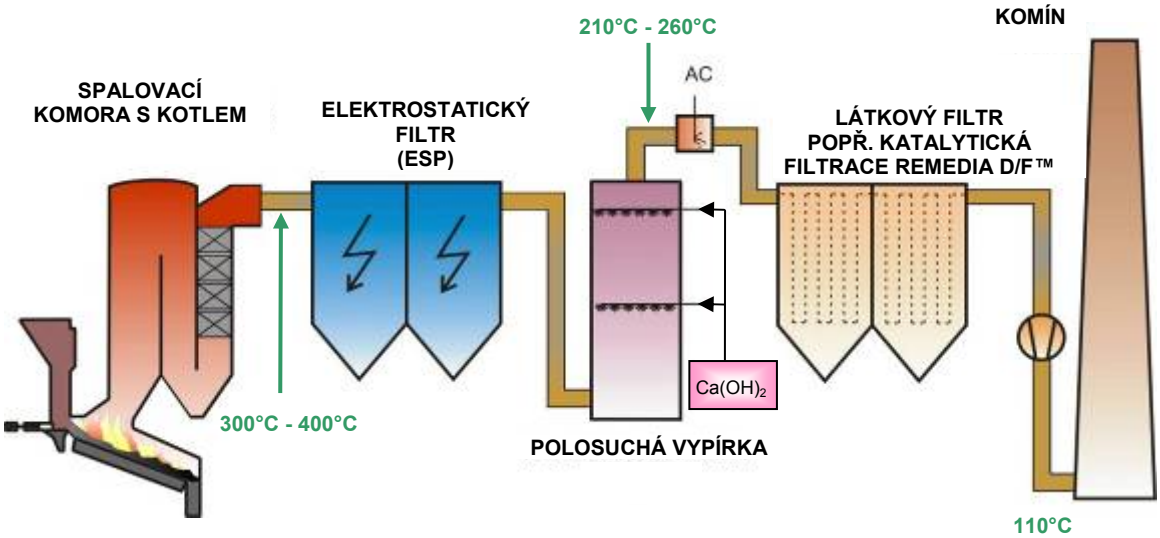
Jako jedna z nejpřístupnějších metod pro odstraňování dioxinů ze spalin se jeví adsorpční metoda založená na principu injektáže aktivního uhlí přímo do proudu spalin nebo průchodem pevným či pohybujícím se ložem sorbentu. Jako sorbent může být použito aktivní uhlí (AC - active carbon) nebo jeho směs spolu s vápnem (89% vápno + 11%) (SORBALIT) [35] anebo různé uhlíkaté substráty. Tyto materiály se vyznačují vysokým měrným povrchem až 900 m^2/g, porositou (cca 3,5 cm^3/g) a širokým spektrem pórů [36, 37].

Příznivé výsledky se též dosahují použitím bikarbonátu sodného $NaHCO_3$ (proces NEUTREC®), kdy se využívá jeho termického rozkladu vedoucího ke vzniku Na_2CO_3 s vysokým měrným povrchem, jenž může být použit v širokém teplotním rozmezí, tj. v intervalu 150 až 400°C [37, 38].

Adsorpce I (aktivní uhlí) (3A)

Injektáž aktivního uhlí (AC) je možné kombinovat s dalšími technologiemi pro redukci nežádoucích látek ze spalin. V prvním případě je zde uvedena kombinace s jednotkou pro chemické čištění spalin tzv. polosuchou vypírkou. Pří polosuchém čištění spalin je použito sorpční činidlo na bázi bezvodého hydroxidu vápenatého $Ca(OH)_2$, které je dávkováno přímo do horkých spalin a následné částečně odpařeno. Touto metodou lze účinně redukovat kyselé složky spalin (SO_2, SO_3, HCl, HF) [39].

U metody injektáže aktivního uhlí se sorpční materiál se dávkuje samostatně (podávacím šnekem) nebo spolu s vápennou suspenzí (tryskami) za technologickou části utilizace tepla, za elektrofiltrem (ESP) a nebo jako v našem případě za jednotku chem. čištění spalin (viz obr. 15) [38]. Na povrchu sorpčního materiálu dochází k záchytu nežádoucích vysokomolekulárních složek (polyaromatických sloučenin, dioxinů apod.) a rovněž těžkých kovů (zejména rtuti). Důležitou podmínkou k efektivní sorpci nežádoucích látek této technologie je promíchání materiálu se spalinami. Z těchto důvodů se v některých případech do tratě spalinovodu přidává reaktor, který zaručí jejich homogenizaci. Záchyt dávkované směsi práškových sorbentů a dočištění spalin od převážné části jemného popílku se uskutečňuje v tkaninovém filtru. Po důkladném promíchání se sorbent oddělí od čistých spalin pomocí látkového filtru.

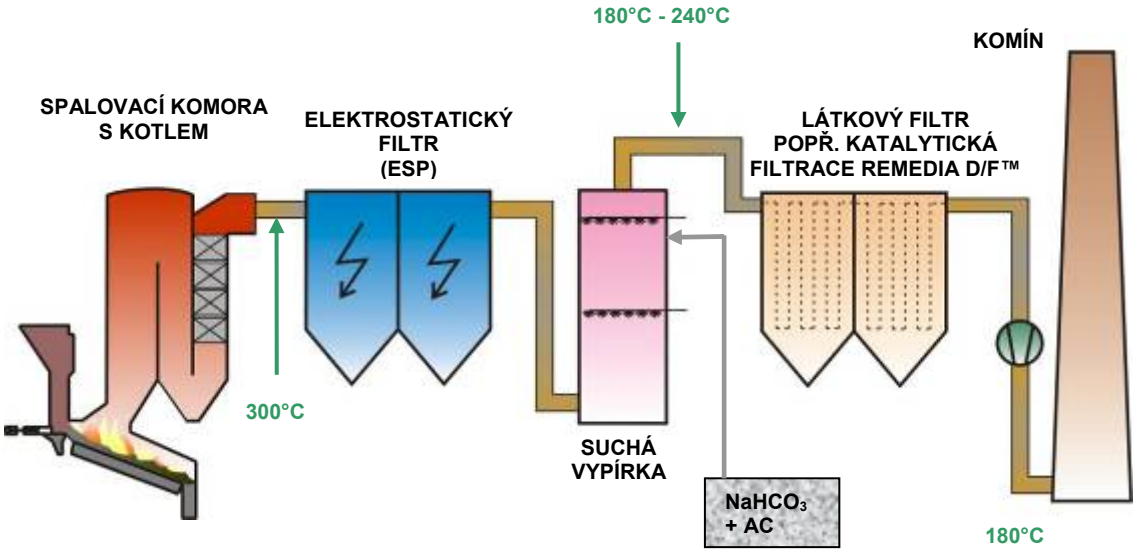


Obr. 15 *Schéma jednotky pro termické zpracování odpadů s kombinací technologie polosuchého čištění spalin a injektáže aktivního uhlí* ***(3A)***

Látkový filtr je možné alternativně osadit hadicemi z multifunkčního filtračního materiálu katalytické filtrace REMEDIA D/F pro rozklad zbytkových podílů dioxinů, v tomto případě je nutné uvažovat pracovní teplotu na filtru 200 až 240°C.

Adsorpce II (aktivní uhlí + $NaHCO_3$) (3B)

Varianta založená na bázi injektáže aktivního uhlí s další technologií pro redukci nežádoucích látek ve spalinách je kombinace s chemickým čištěním spalin tzv. suchou metodou. U tohoto principu se používá sorbent v suchém stavu. Aktivním sorpčním činidlem se vedle jemně mletého sorbetu bikarbonátu sodného $NaHCO_3$ (hydrogenuhličitan sodný) přidá také uhlíkatý sorbent aktivní uhlí (AC). $NaHCO_3$ separuje především kyselé složky spalin a uhlíkatý sorbent separuje těžké kovy a perzistentní látky (PCDD/F) (viz obr. 16). Hlavní výhodou tohoto zařízení jsou poměrně nízké investiční náklady plynoucí z jednoduché konstrukce celého technologického zařízení. Nevýhodou této metody je nižší účinnost čištění spalin než u ostatních metod (mokré, polosuché čištění spalin) a také poměrně vysoká spotřeba sorbentu, čímž vzniká i vyšší množství separovaného nebezpečného odpadu [38].



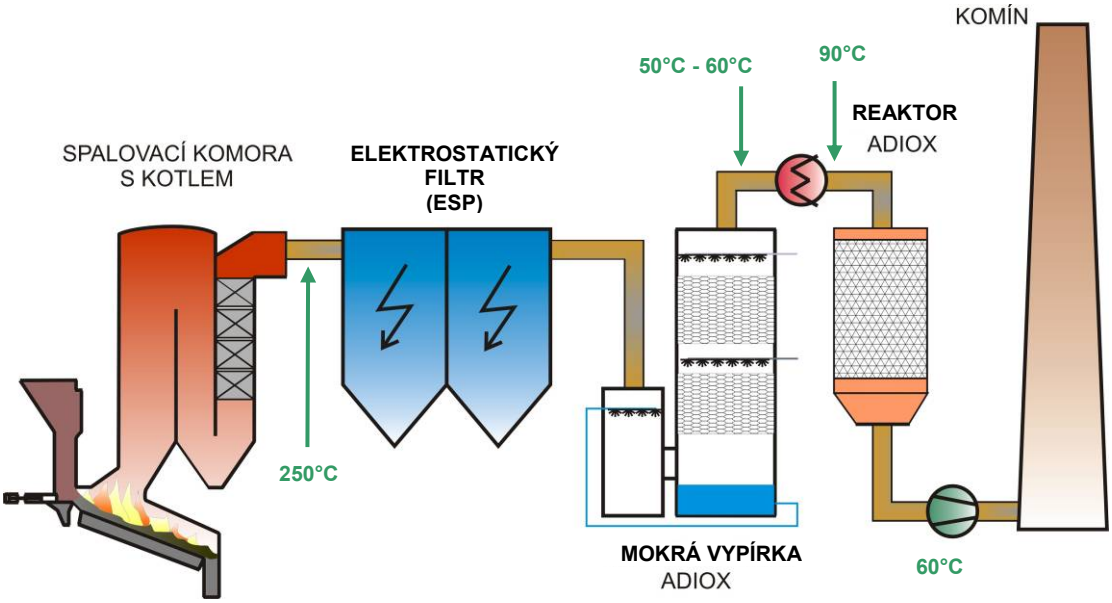
Obr. 16 *Schéma jednotky pro termické zpracování odpadů s kombinací technologie suchého čištění spalin a injektáže aktivního uhlí* ***(3B)***

Adsorpce III (ADIOX©) (3C)

Principy adsorpce využívá i nová metoda založena na technologii ADIOX® [40], která využívá principu adsorpce dioxinů na povrchu plastů či gumy (tzv. „memory effect“; bližší specifikace toho jevu je v kapitole 7.2.2) .

Aplikace metody ADIOX® ve spalovnách odpadů probíhá ve skandinávských zemích od roku 2001. Adsorpční lože je zhotoveno ze směsí aktivního uhlí a materiálu ADIOX® (polypropylén) (viz obr. 17). Lože může být uloženo buď v aparátu mokré vypírky, nebo v samostatném adsorbéru [41, 42]. Jedno z možných uspořádání bloku čištění spalin zahrnujících proces ADIOX® je znázorněno na obr. 18.

Obr. 17 *Princip technologie ADIOX® a ukázka adsorpčních tělísek, která zvětšují adsorpční plochu celého filtru [42]*



Obr. 18 *Schéma jednotky pro termické zpracování odpadů s technologie ADIOX© **(3C)***

Uvedenou metodou lze snížit koncentraci dioxinů pod emisní limit, který činí 0,1 TEQ ng/m_N^3, ale ne výrazně. Navíc tato metoda nezajišťuje úplné odstranění dioxinů, pouze jejich adsorpci, a tím vzniká velké množství kontaminovaného odpadu. Životnost materiálu ADIOX® závisí na koncentraci dioxinů ve vstupních spalinách, obvykle se pohybuje kolem dvou až čtyř let. Po skončení životnosti materiálu ADIOX® (dosažení maximální adsorpce dioxinů) musí být tento materiál dekontaminován (chemicky či termicky) anebo uložen na skládku nebezpečného odpadu.

4 Kritéria výběru vhodné metody

Z předchozí kapitoly je zřejmé, že existuje několik technologií pro odstraňování perzistentních organických látek (dioxinů) ze spalin vzniklých při termickém zpracování komunálních odpadů. Výběr vhodné metody pro danou linku pro termické zpracování odpadů záleží na mnoha faktorech, k nimž náleží především:

- provozní podmínky
- investiční a provozní náklady
- energetická náročnost technologie
- životnost použitých materiálů
- účinnost dané technologie

Mezi faktory, které ovlivňují výběr vhodné metody, patří také okolní podmínky, tzn. zda technologie pro odstraňování dioxinů bude včleněna do stávajícího zařízení, nebo zda bude součástí projektu nové linky pro termické zpracování odpadů. Zejména pak v prvním případě je dále rozhodující technická náročnost začlenění této technologie, aby došlo co nejmenšímu výpadku provozu celé linky.

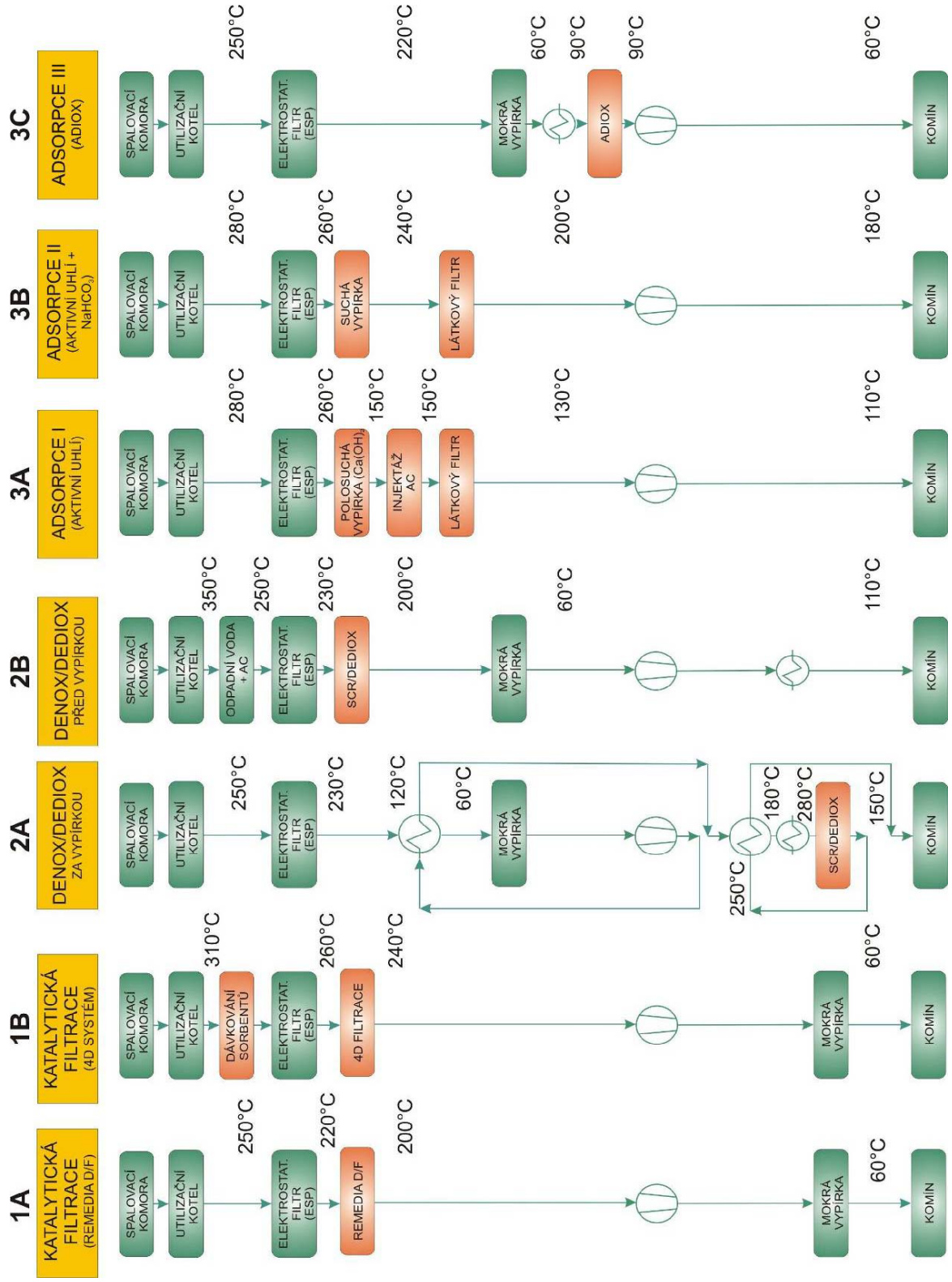
Hlavním cílem této části práce je analyzovat jednotlivé metody pro odstraňování dioxinů a následně je porovnat podle výše uvedených kritérií. Konkrétní srovnání lze realizovat na základě výběru konkrétní technologické linky s dostupnými provozními daty jako jednotného základu. Za tímto účelem byla vybrána spalovna odpadu TERMIZO, a.s., Liberec – dále jen TERMIZO na jejíž monitorování, sběru a vyhodnocování naměřených dat a úpravách se autor práce výraznou měrou podílel. Tato linka již obsahuje moderní a účinnou technologii pro odstranění dioxinů katalytickou filtrací REMEDIA D/F™, přesto se zde pokusíme navrhnout alternativy náhrady této technologie jinou dostupnou metodou a porovnat, zda by některá z vybraných alternativ byla pro celou spalovenskou linku výhodnější. Základní provozní parametry linky pro termické zpracování odpadů, které jsou důležité pro návrh technologie pro odstraňování dioxinů, jsou uvedeny v tabulce 4. Výstupní teplota spalin z utilizačního kotle se u jednotlivých metod liší, tuto změnu lze docílit změnou nastavení spalovacího procesu a procesu využití tepla.

Tabulka 4 *Základní provozní parametry výchozí linky pro termické zpracování odpadů (TERMIZO, a.s., Liberec)*

Parametr	Jednotka	Hodnota
zpracovatelský výkon	t_{odpadu}/rok	96000
výhřevnost odpadů	GJ/t_{odpadu}	10,4
průtok spalin za ESP	m_N^3/h	65000
teplota spalin za ESP	°C	190 - 250
hustota spalin za ESP	kg/m^3	0,684
měrná tepelná kapacita spalin	J/kg·K	1400
roční fond pracovní doby	h	8000

Na obr. 19 jsou schématicky znázorněny uvažované varianty technologie pro odstraňování dioxinů (viz kap. 3), které budou dále analyzovány podle výše uvedených kritérií. V přehledu technologií pro odstraňování dioxinů jsou uvedeny i jejich provozní teploty, které výrazně ovlivňují energetickou a následovně i ekonomickou bilanci.

Záměrem této části práce je podat ucelený přehled nejpoužívanějších metod pro odstraňování dioxinů, který může pomoci provozovateli spalovny komunálních odpadů při výběru nové technologie pro odstraňování dioxinů.



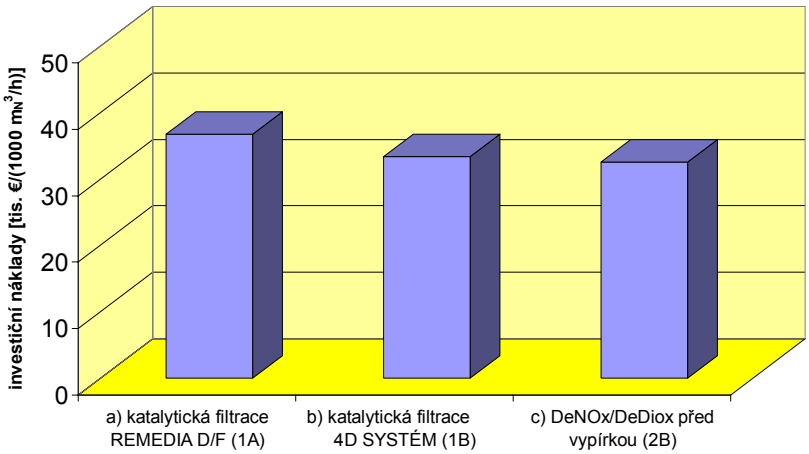
Obr. 19 *Přehled možností zařazení technologií pro odstraňování PCDD/F do linky pro termické zpracování odpadů*

4.1 Analýza z hlediska investičních nákladů

Stanovení výše investičních nákladů u jednotlivých technologií pro čištění spalin je velmi obtížné z důvodů existence mnoha faktorů, které tyto náklady mohou ovlivnit. Mezi ně zejména patří:

- typ linky pro termické zpracování odpadů (množství spalin, složení spalin, provozní teploty atd.)
- aktuální cena filtračního materiálu
- aktuální cena konstrukčního materiálu
- aktuální výše mezd (inženýrů, konstruktérů, montérů, svářečů atd.)
- okolní podmínky (vzdálenost od výrobních závodů, dostupnost inženýrských sítí atd.)
- nabídka realizační firmy

Z výše předložených faktorů nelze jednoznačně odvodit konkrétní výši investičních nákladů. Pro základní představu o výši investičních nákladů byl sestaven graf (viz obr. 20), kde se porovnávají jednotlivé metody pro odstraňování dioxinů na základě hrubého odhadu investičních nákladů. Porovnání investičních nákladů je vztaženo na jednotný průtok spalin 1000 m_N^3/h. Výsledná pořizovací cena je jen orientační a vychází z investičních nákladů, vyhodnocených na základě dat získaných od provozovatelů technologií na území ČR (sloupce a) a b)) a EU (sloupec c)). Srovnání metod může sloužit případnému zákazníkovi či provozovateli spalovny pro představu, v jakých hodnotách se investiční náklady budou pohybovat.



Obr. 20 *Srovnání investičních nákladů u technologií pro odstraňování dioxinů*

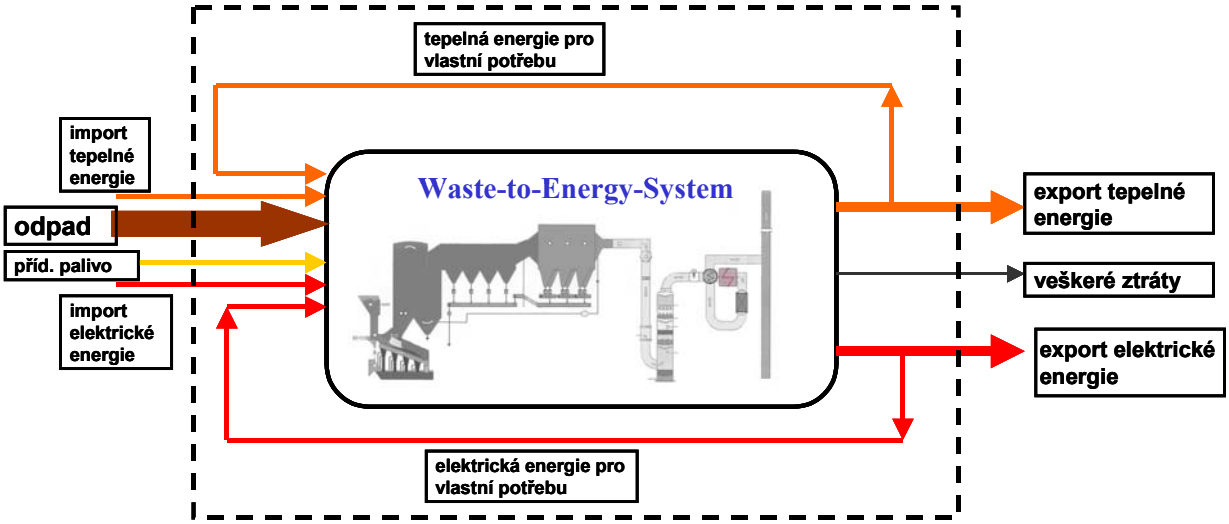
Investiční náklady jednotky pro odstraňování dioxinů se pohybují od 33,3 do 36,5 tis EUR/1000 m_N^3 u srovnávaných metod lze tak stanovit, že hodnota jednotlivých technologií není výrazně odlišná. U metody injektáže aktivního uhlí budou náklady nižší, avšak metoda musí být doplněná o další zařízení jako např. látkový filtr, technologie pro odstraňování NO_x, SO_2, HCl, HF atd., které výslednou hodnotu investičních nákladů značně zvýší. Náklady technologie DeNOx/DeDiox jsou uváděny pro variantu zařazení technologie před vypírkou. Pro druhou variantu (zařazení technologie za vypírku) by se investice zvýšily o instalací zařízení zpětného ohřevu spalin na reakční teplotu.

Katalytické filtrace REMEDIA D/F a 4D SYSTÉM mají téměř shodné investiční náklady, pro výběr vhodné metody zde budou hrát velkou roli další parametry, které jsou uvedeny v následujících kapitolách.

4.2 Analýza z hlediska energetické náročnosti

Spalovny komunálních a průmyslových odpadů mají primární funkci snížit objem vzniklých odpadních materiálů, které již nelze recyklovat za účelem jejich materiálového využití, protože by negativně ovlivnily životní prostředí. V poslední době je stále větší tendence využívat alternativní zdroje energie. Závod pro termické zpracování odpadů, který disponuje značným množstvím uvolněné energie při spalování odpadů, se stává nejen zpracovatelským závodem, ale i producentem tepelné či elektrické energie. Tato sekundární úloha spaloven odpadů stále více získává na důležitosti.

Komunální odpad jako palivo s výhřevností v rozmezí 7 až 14 MJ/kg představuje nezanedbatelný zdroj energie. Efektivní energetické využití odpadů může představovat určitý příspěvek ke zmírnění dosud trvalého nárůstu spotřeb primárních energetických zdrojů, a tudíž oprávněně je na odpady z tohoto hlediska pohlíženo jako na obnovitelný zdroj energie a na spalovny odpadů jako na zařízení zabezpečující určitou formou návrat energie, která byla vložena do výroby spalovaných předmětů. Tento přístup (WTE - Waste to Energy) může být efektivní pouze v případě, že získaná suma energie, která je exportována z termického procesu, je vyšší než veškerá suma energie přivedené do celého technologického procesu pro zabezpečení jeho průběhu při splnění všech kritérií pro konečné exhalace a další zbytky zpracování (viz obr. 21). Je evidentní, že různá technologická řešení spaloven se budou od sebe lišit. Změny se týkají zejména způsobu a úrovně využití tepla uvolněného při spalování odpadů a plnění primárního požadavku na zneškodnění odpadu a ekologických kritérií. Hledisko hospodaření s energiemi bude pak představovat jeden z klíčových momentů návrhu a provozu určité technologie [43].



Obr. 21 *Hlavní vstupní a výstupní energetické toky na spalovně odpadů [43]*

Většina závodů pro termické zpracování odpadů není přímo zaměřena na získávání energie, proto mají i menší účinnost získání energie než u běžných zdrojů energie. Jejich primární úlohou je zpracování odpadů za splnění daných kritérií a legislativních ustanovení platných pro zpracování odpadů a kvalitu exhalací, tuhých i kapalných produktů [5, 44]. Pro tento účel spalovenská linka obsahuje řadu provozních souborů resp. subsystémů jako například:

- manipulace se surovými odpady (jeřáby, drtiče atd.)
- spalování odpadů (spalovací komora, dohořívací komora)
- využití uvolněného tepla (utilizační kotel, předehřev spalovacího vzduchu atd.)
- blok čištění spalin (DeNOx, DeDiox, odprášení spalin, chemické čištění spalin)

Existuje řada technologií, které lze zařadit do daných provozních souborů, proto účinnost zpracování odpadů i efektivita získání energie z odpadů se u jednotlivých spalovenských linek může lišit. Teplo uvolněné spalováním odpadu není beze zbytku využitelné pro export k potenciálnímu odběrateli, nejdříve z této celkové uvolněné energie se musí odečíst všechny energetické ztráty a energie spotřebovaná pro provoz vlastního technologického celku, kde energetická náročnost zvolených technologií hraje důležitou úlohu.

Tato část disertační práce je zaměřena na analýzu postupů ověřujících, jakým způsobem lze ovlivnit účinnost získání energie z odpadů při výběru technologie pro odstraňování dioxinů.

4.2.1 Tepelné toky v jednotlivých částech spalovny

V následující kapitole jsou uvedeny a diskutovány faktory, které ve větší či menší míře ovlivňují celkovou efektivitu linky pro termické zpracování odpadů pro výrobu elektrické či tepelné energie.

Výhřevnost odpadů

Vnesené teplo do vlastního procesu spalování odpadů je dáno především kalorickým obsahem spalovaného odpadu, množstvím spalovaného přídavného paliva, eventuálně proudy předehřátého spalovacího vzduchu nebo části recyklovaných spalin.

Určování výhřevnosti odpadů je poměrně složité a nespolehlivé; jde totiž o velmi nehomogenní materiál. Výhřevnost lze určit z předpokládaného druhového složení (velmi nepřesné) a nebo zpětným určením výhřevnosti zpracovaného materiálu na základě dosahovaných výkonů výroby páry, resp. ohřevu dalších technologických proudů podle metodiky BREF (referenční dokumenty) založené na bilanci uzlu spalování a využití tepla vzniklých spalin v kotli [45, 46].

Výhřevnost komunálních odpadů se pohybuje v EU v rozmezí 7,2 až 14,9 GJ/t [47]. Podobné výsledky byly zjištěné i na moderní spalovně komunálních odpadů TERMIZO v letech 2004 až 2007, kde výhřevnost určena zpětnou metodou při hodnocení provozu spalovny [48, 49, 50]. Hodnoty výhřevnosti se pohybovaly v rozmezí 10,4 až 11,3 GJ/t (viz kapitola 7.3).

Import tepelné a elektrické energie

Snahou při návrhu technologie moderních spaloven je, aby převážná část technologických ohřevů, včetně vytápění objektů, byla zajištěna vlastním produkovaným teplem a přívod energií z vnějších sítí byl minimalizován a využíván pouze ve fázích najíždění či odstavení spalovny z provozu nebo při vzniku nouzových provozních situací.

Položka vyjadřující importovanou tepelnou energii obvykle zahrnuje entalpický tok v proudu upravené napájecí nebo technologické vody pro blok využití tepla. V závislosti na řešení technologické linky může do položky importované tepelné energie spadat dodávka dalších ohřevných medií (pára, termoolej, zemní plyn apod.) pro další technologické ohřevy [43, 45].

Množství importované elektrické energie potřebné pro provoz technologie se stejně jako u tepelné energie snaží moderní spalovny minimalizovat. Kogenerační využívání tepla spalin u těchto spaloven umožňuje, aby ve fázích ustáleného provozu byla vyrobená elektrická energie využita pro provoz spalovny.

Snahou provozovatelů spaloven je tedy, aby se importovaná energie využívala pouze ve fázích odstávek z provozu, najíždění nebo při vzniku nouzových provozních situací.

Spalovací vzduch a teplo vnesené předehřátým spalovacím vzduchem

Při spalování komunálních odpadů se možnost předehřevu spalovacího vzduchu obvykle využívá ke zkrácení doby pro započetí hoření paliva od momentu nadávkování a současně i ke zvýšení teploty ve spalovacím prostoru. Zvýšení teploty ve spalovací komoře je sice spojeno se zvýšenou tvorbou oxidů dusíku, ale uvážíme-li, že pro odstranění oxidů dusíku u velkokapacitních spaloven (nad 6 t/h) je nezbytné použít buď nekatalytický nebo katalytický proces pro redukci vznikajících oxidů dusíku, je předehřev spalovacího vzduchu na teploty na úrovni přibližně 200°C výhodný.

Z hlediska tepelné bilance celého uzlu spalování a využití tepla na spalovně je důležité, zda k předehřevu spalovacího vzduchu je využíváno vysokopotenciální teplo spalin nebo vyrobené páry nebo teplo v proudech na nižší teplotní hladině. Je zřejmé, že první uváděná možnost je z hlediska energetického nevýhodná a může připadat v úvahu pouze tehdy, je-li nezbytné předřazeným aparátem teplotně ochránit hlavní zařízení sloužící pro získání energie ze spalin. Pro předehřev spalovacího vzduchu lze tudíž s výhodou využít kontakt s tuhými zbytky spalování odváděnými ze spalovacího prostoru.

Tepelné ztráty spalovacího zařízení

Uvážíme-li, že komunální odpady obsahují zhruba 30% nespalitelných podílů, potom tepelné ztráty v proudu tuhých zbytků při teplotě spalování na roštu mohou představovat zhruba 5% z tepla uvolněného ve spalovací komoře. Tyto ztráty lze výhodně minimalizovat přívodem části spalovacího vzduchu pod rošt, kde se využije zjevné teplo tuhých zbytků ze spalování paliva.

Snížení tepelných ztrát tělesa spalovací komory lze výrazně omezit oplášťováním. Moderní spalovny mají oplášťovanou spalovací komoru, kde pláštěm spalovací komory proudí část spalovacího vzduchu, čímž se zamezí nežádoucímu sálání tělesa komory do okolí.

Uvedenými opatřeními se dosahuje snížení tepelných ztrát spalovací komory na přibližně 2 až 3% z velikosti tepla uvolněného ve spalovací komoře [47, 50].

Teplo odváděné ve spalinách

V materiálové a tepelné bilanci uzlu spalování a využití tepla na spalovně odpadů představuje významnou položku proud vznikajících spalin. Množství vzniklých spalin úzce souvisí s podmínkami, za jakých je veden spalovací proces.

Při spalování paliv jsou navzájem ovlivněny a svázány vnější projevy spalovacího procesu, jimiž je složení a výhřevnost paliva, přebytek spalovacího vzduchu, měrná tvorba spalin a jejich teplota. Spalovny komunálního odpadu jsou charakteristické tím, že část tepla vyvinutého ve spalovacím prostoru se předává do instalovaného teplosměnného trubkového systému pro výrobu tepla. Na základě zpracování provozních dat ze spalovny komunálních odpadů TERMIZO, se dospělo k poznatku, že v dané spalovně činil podíl tepla absorbovaného tímto vestavěným teplosměnným systémem zhruba 20% z tepla uvolněného spalováním odpadu [51].

Teplo předané v soustavě zařízení pro využití energie spalin

Nejčastějším způsobem využití tepelného obsahu vzniklých spalin je výroba syté nebo přehřáté páry v kotli na odpadní teplo a její další využití k výrobě elektrické energie nebo k dodávce do sítě centrálního zásobování teplem v komunální energetice. Méně častým případem je ohřev cirkulující vody použité následně k otopným účelům. Energeticky nejméně efektivním způsobem samozřejmě je ochlazování vzniklých spalin přímým vstřikem vody

Přímý vstřik kapaliny do spalin je využit v případech, kdy vstupující spaliny vzniklé při spalováním odpadů obsahují vysokou koncentraci prachu, jež má za následek zanášení teplosměnných ploch. Dále se dá ochlazení spalin využít jako ochrana vzniku perzistentních organických látek tzv. de-novo syntézy (viz kap. 3.1). Existuje také možnost kombinace částečného využití tepla spalin s ochlazením spalin v kotli odpadovou vodou z jednotky chemického čištění (mokré vypírky) na teplotu, která je bezpečná z hlediska nového vzniku dioxinů. Toto opatření využívají linky pro termické zpracování odpadů i na území ČR. Takto lze dosáhnout bezodpadovou technologii z hlediska produkce odpadních kapalných proudů z technologií chemického čištění spalin, ovšem za cenu určitého snížení účinnosti ve využití uvolněného tepla.

Lze jednoduše stanovit, že pro odpaření odpadní vody z technologie chemického čištění spalin v množství 0,1 m^3/t odpadu je potřeba dodat teplo ve výši zhruba 0,25 GJ/t_{odpadu} (70 kWh/t_{odpadu}), což pro obvyklé pracovní podmínky spaloven znamená zvýšení výstupní teploty spalin z kotle asi o 25 až 40°C.

Reimann [47, 52] při hodnocení provozu 97 spaloven odpadů provozovaných v EU vyhodnotil účinnost kotlů pro využití tepla produkovaných spalin v rozmezí 75 až 91 %, průměrně 82 %. Hodnocení ročního provozu spalovny TERMIZO [49], vedlo k výsledku tepelné účinnosti kotle 79,9% z celkového tepla přivedeného do spalovací komory.

4.2.2 Analýza efektivity využití uvolněné energie

Pro porovnání efektivity výroby energie v různých spalovnách jsou používána kritéria vyjadřující relace mezi úhrnnou velikostí energetických vstupů a výstupů z procesu.

Ukazatel efektivnosti využití energie (Energy Utilization Rate, η_e) vyjadřuje podíl využité energie a celkové energie uvolněné spalováním odpadu a přídavného paliva. Podle metodiky BREF/BAT [44, 45] je tento parametr definován vztahem (4.1):

$$\eta_e = \frac{Q_{prod} - (E_f + I_{imp})}{f_B \cdot (E_w + E_f)} \tag{4.1}$$

Dalším parametrem hodnocení je ukazatel efektivnosti výroby energie (Plant Efficiency Factor, PI_{ef}):

$$PI_{ef} = \frac{Q_{exp} - (E_f + I_{imp})}{E_f + I_{imp} + I_{circ}} \tag{4.2}$$

Význam jednotlivých symbolů v uvedených vztazích je následující:

η_e	ukazatel efektivnosti využití energie (Energy Utilization Rate)
PI_{ef}	ukazatel efektivnosti výroby energie (Plant Efficiency Factor)
Q_{prod}.	vyrobená energie (elektrická i tepelná)
Q_{exp}	exportovaná energie (elektrická i tepelná)
E_f	energie uvolněna spalováním podpůrného paliva
E_W	energie uvolněná spalováním odpadu
I_{circ}	energie cirkulovaná (elektrická i tepelná), která je nutná pro proces (pohon elektromotorů, ohřev spalovacího vzduchu, ohřev napájecí vody apod.)
I_{imp}	importovaná energie (tepelná i elektrická) do technologie, vyjma E_w a E_f
f_B	koeficient zohledňující tepelné ztráty zařízení a ztráty odvodem tuhých zbytků spalování (f_B=0,97)

Aktuálně používané vyjádření ukazatele efektivnosti výroby energie vychází pouze z údajů o velikosti tepelné a elektrické energie určené pro export. Jelikož spalovna při kogeneračním způsobu využívání tepla je producentem jak tepelné tak elektrické energie, je nutné pro srovnatelnost výpočtů respektovat některá smluvní ustanovení. V případě importu elektrické energie se musí uvažovat, že účinnost přeměny tepelné energie pomocí turbíny či parního motoru je smluvně stanovena na 38%, tudíž přepočet elektrických jednotek práce (např. kWh_e) na jednotky tepelné (např. kWh_h) se provádí pomocí koeficientu „2,6316“. Obdobně je v tepelné bilanci předpokládáno, že získání tepelné energie v jiném externím zdroji by probíhalo s účinností 91 %, z tohoto důvodu se v novějších vyjádřeních smluvně zvýhodňuje „export tepelné energie“ koeficientem „1,0989“ [47].

Uvedená kritéria jsou používána jako pomocné ukazatele pro hodnocení způsobu termického zpracování odpadů ve smyslu „*odstraňování*“, resp. „*energetického využívání*“ odpadů. Aby provozní soubor spalování odpadů mohl být zařazen do kategorie *energetického využívání odpadů*, má být dosažená hodnota ukazatele η_e vyšší než 0,6, u zařízení schválených pro uvedení do provozu po 31.12. 2008 má být tato hodnota vyšší než 0,65 [52]. Současně má být dosaženo hodnoty ukazatele $PI_{ef} > 1,0$.

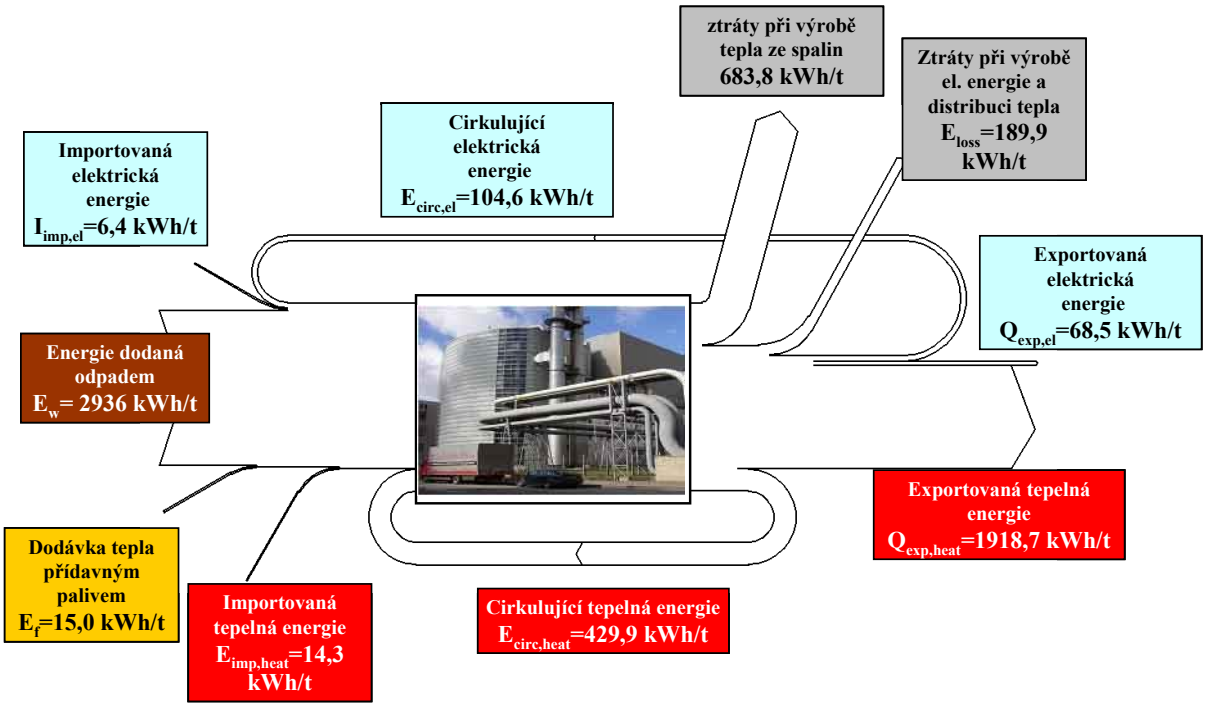
Pro účely analýzy energetické náročnosti technologií pro odstraňování dioxinů byla posuzována technologická řešení čištění spalin vedoucích k účinnému odstranění dioxinů ve spalovnách komunálních odpadů. Tyto technologie byly již podrobně představeny v kapitole 3.2.

V úvodu kapitoly 4 na obr. 19 jsou schématicky znázorněny jednotlivé alternativy odstraňování dioxinů zařazeny do modelové jednotky pro termické zpracování odpadů TERMIZO. Uvedené metody se jednak liší umístěním technologie do spalovenské linky jednak pracovní teplotou. Tyto rozdíly se mohou ve větší či menší míře podílet na celkové energetické bilanci. V následující kapitole jsou tyto vlivy podrobně analyzovány.

4.2.3 Výsledky analýz technologických alternativ bloku čištění spalin a jejich diskuse

Pro variantní technologická řešení bloku čištění spalin byla posouzena energetická náročnost z hlediska produkce a spotřeby tepelné a elektrické energie. Spalovna jako celek slouží jako producent energie, ovšem její velikost závisí na stupni využití tepla uvolněného spalováním odpadů a na vlastní spotřebě energie pro zajištění provozu celého technologického souboru. Dopad technologického řešení na spotřebu energií byl hodnocen ve srovnání se základní alternativou odpovídající řešení spalovny TERMIZO, která je po stránce zásobování energiemi prakticky soběstačná,

Na základě provedeného hodnocení ročních výrobních výsledků této spalovny za rok 2005 [49] jsou hlavní energetické toky bloku spalování odpadů a využití uvolněného tepla kogeneračním způsobem znázorněny na obr. 22 a číselně jsou uvedeny v tabulce 5.



Obr. 22 *Hlavní energetické toky bloku spalování odpadů a využití uvolněného tepla na spalovně TERMIZO, a.s., Liberec [49]*

Tabulka 5 *Hlavní energetické toky bloku spalování odpadů a využití uvolněného tepla na spalovně TERMIZO, a.s., Liberec*

Položka		jednotka	hodnota
Vstupní tepelné toky do bloku spalování a výroby tepla	Teplo uvolněné spalováním odpadu (E_w)	kWh_h/t_{odpadu}	2936,1
	Teplo dodané přídavným palivem * (E_f)		15,0
	Importované teplo do procesu výroby páry		14,3
	Cirkulovaná tepelná energie		429,9
	Celková dodávka tepla do bloku výroby páry		3395,4
Výroba páry v kotli	**Výroba tepla v kotli**		**2711,6**
	Účinnost využití dodaného tepla	%	79,9
	Ztráty tepla při výrobě páry	kWh_h/t_{odpadu}	683,8
		%	20,1
Elektrická energie	Výroba elektrické energie	kWh_e/t_{odpadu}	173,2
	z toho: export el.energie		68,5
	cirkulující el. energie **		104,6
	Import elektrické energie		6,4
	Celková spotřeba el. energie		**111,0**
Tepelná energie	Tepelná energie v páře po expanzi	kWh_h/t_{odpadu}	2348,6
	z toho export tepelné energie		1918,7
	cirkulovaná tepelná energie		429,9
	Importované teplo do procesu výroby páry		14,3
	Celková spotřeba tepelné energie		**444,3**
	Ztráty při výrobě elektřiny a distribuci tepla	kWh_h/t_{odpadu}	189,8
		%	7,0
Čistý zisk energie	Celkový export energie	kWh_h/t_{odpadu}	1987,2
		%	67,7
	Celkové importy energií	kWh_h/t_{odpadu}	35,8
	Čistý export energie ***	kWh_h/t_{odpadu}	1951,5
		GJ/t_{odpadu}	7,03
	Účinnost výroby energie +	%	66,5

poznámky:
* …... přídavné palivo (ZP) používáno jen za nestandardních provozních situacích
** ….. import.el. energie se nepodílí na výrobě tepla, využívána v nestandardních provozních situacích
***…. sníženo o importy energií
+ …...vztaženo na teplo uvolněné spalováním odpadu

kWh_h – vztaženo k tepelné energii, kWh_e – vztaženo k elektrické energii

Pro srovnatelnost výsledků se vycházelo ze stejné velikosti tepla uvolňovaného ve spalovacím prostoru spalováním odpadu o výhřevnosti 10,57 MJ/kg. Využití uvolňovaného tepla bylo ve všech případech uvažováno shodně s výše popsaným řešením na spalovně TERMIZO, tedy výrobou přehřáté páry (4 MPa, 400°C) a její následnou expanzí v protitlaké turbině vyrábějící elektrickou energie. Výroba elektrické energie v základní variantě činí 173 kWh_r/t zpracovaného odpadu, přičemž na krytí energetických nároků celého zpracovatelského komplexu odpadů se využívá asi 60 % vyráběné elektrické energie. Převyšující výroba elektřiny v průměrné výši 69 kWh_e/t_{odpadu} je odváděna do vnější sítě. Pára po expanzi na tlak 1,0 MPa je použita zčásti (asi 18,3 %) pro krytí nároků na spotřebu tepla celého komplexu, přebývající množství tepla ve výši 8,45 GJ/t_{odpadu} je exportováno do vnější sítě pro zásobování města Liberec teplem. Již uvedené výkonností a spotřební charakteristiky ukazují, že spalovna komunálních a živnostenských odpadů TERMIZO může být považována za představitele moderních spaloven odpadů sloužících nikoli jen k odstranění odpadů, ale k jejich energetickému využití.

Uvedené výrobní parametry nemohou být brány jako univerzálně platné hodnoty a jejich velikost se liší v závislosti na konkrétním technologickém a strojním řešení určité spalovny.

Aby mohla být provedena analýza alternativních metod pro odstraňování PCDD/F, vycházelo se ze základní energetické bilance linky pro termické zpracování odpadů TERMIZO, která byla upravena dle energetické náročnosti jednotlivých metod. Energetickou náročnost výrazně ovlivňovala pracovní teplota a umístění technologie. Energie, která je potřeba k zpětnému ohřátí spalin (viz technologie 2B a 3C), je dána následující rovnicí:

$$Q = VS \cdot 1000 \cdot c_{p\,stř} \cdot \Delta T \quad \left[kJ / t_{odpadu}\right] \tag{4.3}$$

kde

Q	spotřeba tepla při zpětném ohřátí spalin na provozní teplotu technologie [kJ/t_{odpadu}]
VS	měrná tvorba spalin [m_N^3/kg_{odpadu}]
$C_{pstř}$	střední měrná tepelná kapacita spalin = 1,4 [kJ/m_N^3·K]
ΔT	teplota ohřevu (rozdíl teploty spalin a teploty znovu ohřátých spalin)

Významnou hodnotou v energetické bilanci je i celková tlaková ztráta technologie, která ovlivňuje příkon spalinového ventilátoru a tedy i celkovou spotřebu elektrické energie spalovenské linky. Vztah tlakové ztráty a příkonu ventilátoru je dán rovnicí:

$$\Delta P_{vent} = VS \cdot \frac{T_{vent} + 273}{273} \cdot \frac{101{,}325}{p_{sání}} \frac{1}{3600} \cdot \Delta p \cdot \frac{1}{\eta_{vent}} \cdot \frac{1}{1000} \quad \left[kWh_e / t_{odpadu}\right] \tag{4.4}$$

kde

ΔP_{vent}	příkon ventilátoru [kWh_e/t_{odpadu}]
VS	měrná tvorba spalin [m_N^3/g_{odpadu}]
T_{vent}	teplota na sání ventilátoru [°C]
$p_{sání}$	tlak na sání ventilátoru [Pa]
Δp	tlaková ztráta [Pa]
η_{vent}	účinnost ventilátoru

Výsledky hodnocení produkce a spotřeby tepelné a elektrické energie pro jednotlivé alternativy čištění spalin jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 6 *Výroba a spotřeba energie pro jednotlivé alternativy čištění spalin*

		Technologie						
		1A	1B	2A	2B	3A	3B	3C
položka	jednotka	Katalytická filtrace (REMEDIA D/F)	Katalytická filtrace (4D SYSTÉM)	DeNox/DeDiox za vypírkou	DeNox/DeDiox před vypírkou	Adsorbce I (aktivní uhlí)	Adsorbce II (aktivní uhlí + $NaHCO_3$)	Adsorbce III (ADIOX)
Výhřevnost odpadu	GJ/t_{odpadu}	10,6						
Teplo uvolněné spalováním odpadu	MWh/t_{odpadu}	2936						
Přebytek spalovacího vzduchu	-	2,0						
Měrná tvorba spalin	m_N^3/t_{odpadu}	5533						
Teplota spalin za kotlem	°C	250	310	250	350	280	280	280
Výroba páry v kotli	t/t_{odpadu}	3,025	2,879	3,025	2,781	2,952	2,952	2,952
Výroba tepla v kotli	kWh_h/t_{odpadu}	2712	2581	2712	2493	2646	2646	2646
Výroba elektrické energie	kWh_{el}/t_{odpadu}	173	165	173	159	169	169	169
Vlastní spotřeba elektrické energie	kWh_{el}/t_{odpadu}	105	106	117	110	110	108	112
Export elektrické energie	kWh_h/t_{odpadu}	69	59	56	49	59	61	57
Vlastní spotřeba tep. energie	kWh_h/t_{odpadu}	430	430	559	537	430	430	494
Export tepelné energie	kWh_h/t_{odpadu}	1919	1806	1790	1622	1862	1862	1798
Učinnost využití dodaného tepla v kotli	%	79,9	76,0	79,9	73,4	77,9	77,9	77,9
Účinnost využití energie (produkce energie/suma vstupů energie)	%	66,6	62,5	61,9	56,0	64,4	64,5	62,2

Poznámka: Specifikace a popis jednotlivých technologií jsou uvedeny v kap. 3 a na obr. 2.

Alternativní konfigurace bloku čištění spalin se promítají do změny požadavků na pracovní teploty v aparátech pro využití tepla spalin, resp. pro jejich čištění. Těmito parametry je následně ovlivněna výše tepla, jež je možné získat v utilizačním kotli a tím i výše produkované elektrické i tepelné energie. Při posuzování jednotlivých alternativ bylo uvažováno s výstupní teplotou spalin z utilizačních kotlů v rozmezí 250 až 350°C, což se promítlo do výše vyráběné přehřáté páry v rozmezí 2,78 až 3,03 t/t_{odpadu} i do velikosti generované elektrické energie za jinak stejných podmínek ve výši 159 až 173 kWh/t_{odpadu}.

U výchozí varianty katalytické filtrace REMEDIA D/F™ (viz varianta 1A) činí vlastní spotřeba tepla 430 kWh/t_{odpadu} (1,55 GJ/t_{odpadu}). Toto teplo se využívá především k ohřevu části spalovacího vzduchu a napájecí vody pro kotel.

U metody katalytické filtrace 4D SYSTÉM (viz varianta 1B) je možnost využití teploty spalin za keramickým filtrem, která činí 240 °C. Po přidání například ekonomizéru pro teplou užitkovou vodu lze získat další zdroj energie, který by kladně ovlivnil celou energetickou bilanci.

Vycházíme-li ze základní varianty, kdy nejsou vyžadovány žádné zpětné ohřevy proudu spalin (viz varianta 1A, pak umístění kombinovaného katalytického odstraňování oxidů dusíku a dioxinů (DeNOx/DeDiox) na konci technologické linky (viz varianta 2A) představuje zvýšení nároků na spotřebu tepelné energie asi o 0,46 GJ/t_{odpadu}, což je přibližně asi 30 % původní hodnoty.

Nejnižší využití tepla spalin k výrobě energie vykazuje konfigurace s technologií DeNOx/DeDiox umístěná před vypírkou (viz varianta 2B), což může být dáno relativně vysokou výstupní teplotou spalin z utilizačního kotle (350°C). Pokud teplota spalin bude mít takto vysoké hodnoty může se využít tepelného potenciálu spalin pro odpaření vody z absorpčního roztoku i dalších vznikajících proudů odpadní vody. Snížení velikosti využívaného tepla spalin může tudíž souviset s jiným opatřením snižujícím ekologickou zátěž okolního prostředí.

Vlastní spotřebu tepelné energie ve variantě DeNOx/DeDiox umístěné před vypírkou lze snížit vyloučením posledního ohřevu spalin před jejich odvodem do atmosféry, tento ohřev je však akceptovatelný při existenci nízkopoteciálního tepelného proudu, pro nějž by bylo obtížné jiné využití.

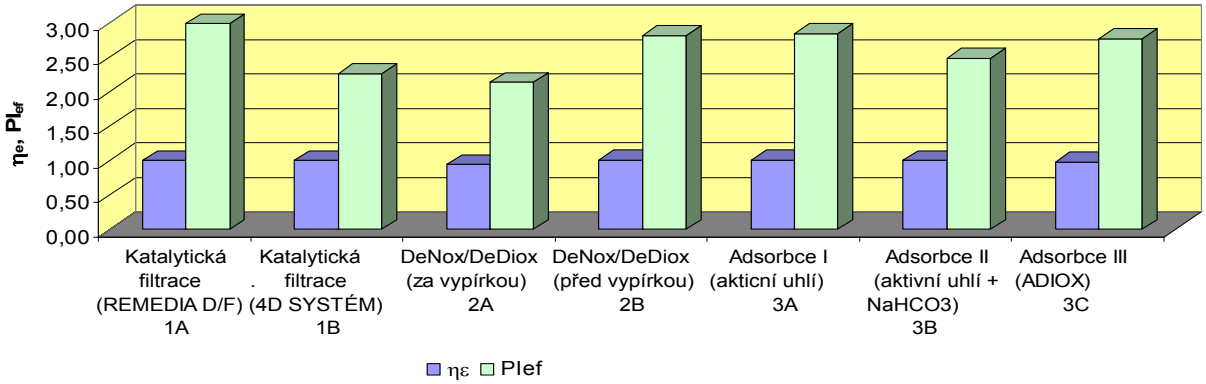
Zvýšená vlastní spotřeba tepelné energie je patrná i u metody adsorpce III (ADIOX®) (viz varianta 3C), kde část tepelné energie se spotřebuje na zpětné ohřátí spalin na reakční teplotu. Snížení spotřeby tepelné energie lze docílit umístěním technologie přímo do mokré vypírky. Takto umístěná technologie, ale vyžaduje výraznou úpravu mokré vypírky či její úplnou výměnu.

Vlastní spotřeba elektrické energie se v posuzovaných variantách pohybovala v rozmezí 105 až 117 kWh/t zpracovaného odpadu. Hlavním spotřebičem elektrické energie je obvykle spalinový ventilátor. Zařazení aparátů pro zpětný ohřev spalin i rekuperaci tepla koncových spalin i katalytického reaktoru pro technologii DeNOx/DeDiox je spojeno se zvýšením tlakových ztrát na trase dopravy a spalin. Odhadované zvýšení tlakových ztrát se v alternativních řešeních bloku čištění spalin projevilo na měrné spotřebě elektrické energie méně výrazným způsobem, než se očekávalo.

Pro posuzované možnosti čištění spalin byly stanoveny hodnoty ukazatelů efektivnosti výroby a využiti energie podle výše komentovaných vztahů (4.1) a (4.2). Výsledky výpočtu těchto charakteristik jsou uvedeny v tabulce 7 a v grafické formě jsou znázorněny na obr. 23.

Tabulka 7 *Výsledky výpočtu ukazatelů efektivnosti výroby a využití energie pro hodnocené technologie z hlediska uspořádání bloku čištění spalin*

		Technologie						
		1A	1B	2A	2B	3A	3B	3C
		Katalytická filtrace (REMEDIA D/F)	Katalytická filtrace (4D SYSTÉM)	DeNox/DeDiox (za vypírkou)	DeNox/DeDiox (před vypírkou)	Adsorbce I (akticní uhlí)	Adsorbce II (aktivní uhlí + $NaHCO_3$)	Adsorbce III (ADIOX)
ukazatel efektivnosti využití energie (Energy Utilization Rate)	η_e	1,00	1,00	0,94	1,00	1,00	1,00	0,98
ukazatel efektivnosti výroby energie (Plant Efficiency Factor)	PI_{ef}	2,98	2,26	2,13	2,81	2,84	2,49	2,77



Obr. 23 *Srovnání zjištěných hodnot ukazatelů efektivnosti výroby a využiti energie pro hodnocené technologie z hlediska uspořádání bloku čištění spalin*

Je patrné, že pro všechny hodnocené alternativy čištění spalin byly stanoveny hodnoty používaných charakteristik vyšší, než jsou považovány za limitní pro možnost posuzování způsobu zpracování odpadů ve smyslu energetického využívání. Hodnota „PI_{ef}“ se pohybovala v rozmezí cca 2,1 až 3,0, hodnota „η_e“ byla zjištěna v rozmezí 0,94 až 1,00.

Z uvedených hodnot je patrné, že všechny metody odstraňování dioxinů zařazené do technologické linky pro termické zpracování odpadů s využitím odpadního tepla pro výrobu tepelné či elektrické energie s dostatečnou rezervou plní daná kritéria.

Toto zjištění vede k názoru, že ukazatele efektivnosti výroby a využití produkované energie nejsou zcela výstižnými charakteristikami pro posuzování úrovně technologie termického zpracování odpadů. Tato kritéria se jeví jednak jako příliš „měkká“, avšak na druhé straně nevystihují všechny faktory, které by se měly brát v úvahu při hodnocení různých technologických variant čištění spalin.

Z hlediska posuzování energetické efektivnosti při alternativních způsobech čištění spalin se zřetelněji projevuje vyčíslení poměru mezi čistou výší exportované tepelné a elektrické energie k energetickému obsahu zpracovávaného odpadu. Výsledky takto hodnocené účinnosti procesu jsou uvedeny v tabulce 6 a pohybovaly se v rozmezí 56 až 66,6%. Jako nejvýhodnější uspořádání se jevilo řešení technologické linky se zařazením technologie katalytické filtrace REMEDIA D/F™ (1A).

4.3 Analýza z hlediska provozních nákladů

V rámci analýzy provozních nákladů základních technologií pro odstraňování dioxinů můžeme vycházet z analýzy energetické náročnosti z předešlé kapitoly, která úzce souvisí s provozními náklady. Všechny technologie jsou konstruovány tak, aby byl zajištěn plně automatický provoz. Provozní náklady tedy tvoří cena za tepelnou či elektrickou energii potřebnou pro provoz technologie, dále je z hlediska čištění spalin výrazně ovlivňuje cena filtračního média a jeho životnost. V neposlední řadě se do nákladů musí započítat i náklady na jeho regeneraci a spotřebu elektrické energie spalinového ventilátoru, který je ovlivněn tlakovou ztrátou zařízení (viz kap. 4.2.3). Na základě těchto kritérií byl vytvořena ekonomická bilance provozních nákladů všech základních metod pro odstraňování dioxinů ze spalin pro konkrétní provoz termického zpracování odpadů (viz úvod kapitoly 4) [53].

Pro zpracování ekonomické bilance je možné využít vytvořeného programového systému pro simulační výpočty [55], mezi jehož výstupy patří hodnoty energetických toků. Bilanční modely použité v simulačním systému umožňují analýzu různých provozních stavů. Z údajů o tlakové ztrátě jednotlivých technologií, které byly zjištěny buď přímo od výrobce nebo na základě provozních měření, bylo určeno množství energie, které je potřeba na zvýšení výkonu spalinového ventilátoru [24, 25, 37].

Návrh jednotlivých technologií vycházel z provozních parametrů modelové linky pro termické zpracování odpadů TERMIZO. Na základě těchto základních parametrů lze zjistit jaký význam má výběr a umístění technologie pro odstraňování dioxinů na provozní náklady (viz tabulka 8).

Velikost filtračních ploch či množství katalyzátoru byly určeny na základě zadávacích údajů modelové spalovny a podkladů od dodavatelů filtračních materiálů za podpory bilančních a návrhových výpočtů.

Ceny jednotlivých energií a materiálů (filtračních rukávců, katalyzátorů, sorbentů atd.) byly určeny na základě průměrné aktuální ceny na trhu ČR či na základě podkladů dodavatelů těchto technologií.

Technologie adsorpce ADIOX® do této analýzy nebyla zahrnuta z důvodů nedostatků informací. Tato technologie není tolik běžná v zemích střední a západní Evropy, většina aplikací je ve skandinávských zemích. V současné době však probíhají analýzy možnosti zařazení i této technologie.

Tabulka 8 *Srovnání provozních nákladů u technologií pro odstraňování PCDD/F*

		položka	jednotka	hodnota	jednotková cena [Kč/jednotka]	celková cena [mil.Kč]	roční náklady [mil.Kč/rok]
Katalytická filtrace (REMEDIA) 1A	filtrační materiál	životnost filtračních hadic	rok	9	-	-	-
		filtrační plocha	m^2	1800	7500	13,50	1,50
	výkon ventilátoru	tlaková zráta filtru	kPa	2	-	-	-
		zvýšená spotřeba ventilátoru	kW	94	2,0	-	1,50
	regenerace	spotřeba tlakového vzduchu	m^3/h	31	-	-	-
		tlak vzduchu	MPa	0,5	-	-	-
		spotřeba el. energie kompresorem	kW	5,5	2,0	-	0,09
	zaprašování	počet zaprašování	1/rok	700	-	-	-
		měrná spotřeba zeolitu	$kg/100m^2$	20	-	-	-
		spotřeba zeolitu	t/rok	326	2000	-	0,652
	Celkové roční provozní náklady		**mil. Kč/rok**	**3,74**			
Katalytická filtrace (4D filtrace) 1B	filtrační materiál	životnost keramických hadic	rok	5	-	-	-
		filtrační plocha	m^2	1770	7600	13,45	2,69
	výkon ventilátoru	tlaková zráta filtru	kPa	2	-	-	-
		zvýšená spotřeba ventilátoru	kW	94	2,0	-	1,50
	regenerace	spotřeba tlakového vzduchu	m^3/h	31	-	-	-
		tlak vzduchu	MPa	0,5	-	-	-
		spotřeba el. energie kompresorem	kW	5,5	2,0	-	0,09
	Celkové roční provozní náklady		**mil. Kč/rok**	**4,28**			
DeNox/DeDiox (za vypírkou) 2A	filtrační materiál	garanční životnost katalyzátoru	rok	7	-	-	-
		prostorová rychlost	$m_N^3/m^3.h$	2300	-	-	-
		objem katalyzátoru	m^3	28	300000	8,40	1,20
	výkon ventilátoru	tlaková zráta filtru	kPa	6	-	-	-
		zvýšená spotřeba ventilátoru	kW	218	2,0	-	3,49
	regenerace	spotřeba páry	m^3/h	31	-	-	-
		tlak vzduchu	MPa	0,5	-	-	-
		spotřeba el. energie kompresorem	kWh	5,5	2,0	-	1,5
	znovuohřátí spalin na teplotu reakce	výstupní taplota z vypírky	°C	60	-	-	-
		vstupní teplota do reaktoru	°C	250	-	-	-
		spotřeba páry	t/h	1,09	600	-	5,23
		ztráta tepla	GJ/h	3,92	150	-	4,70
	Celkové roční provozní náklady		**mil. Kč/rok**	**14,62**			
DeNox/DeDiox (před vypírkou) 2B	filtrační materiál	garanční životnost katalyzátoru	rok	6	-	-	-
		prostorová rychlost	$m_N^3/m^3.h$	2300	-	-	-
		objem katalyzátoru	m^3	28	300000	8,40	1,40
	výkon ventilátoru	tlaková zráta filtru	kPa	6	-	-	-
		zvýšená spotřeba ventilátoru	kW	218	2,0	-	3,49
	regenerace	spotřeba páry	m^3/h	31	-	-	-
		tlak vzduchu	MPa	0,5	-	-	-
		spotřeba el. energie kompresorem	kW	5,5	2,0	-	1,5
	Celkové roční provozní náklady		**mil. Kč/rok**	**6,39**			
Adsorpce 3A, 3B	sorbent	spotřeba sorbentu	$kg/1000m^3$	0,1	12,5	-	0,68
		spotřeba el. energie dávkovacím mechanismem	kW	50	2,0	-	0,8
		objem odpadu pro uložení na skládku	t	56	4500	-	0,25
	Celkové roční provozní náklady		**mil. Kč/rok**	**1,73**			

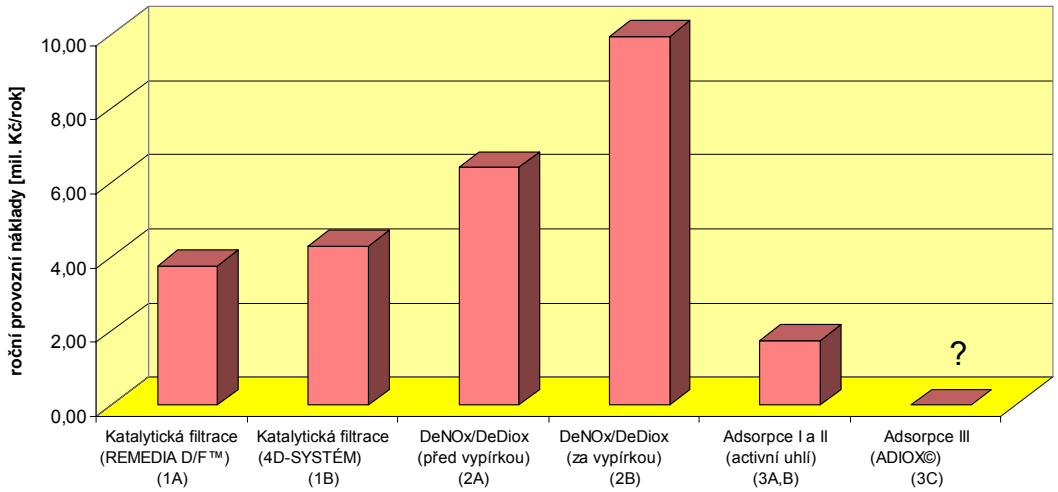
Z uvedené tabulky 8 a obr. 24 se jeví z hlediska provozních nákladů injektáž aktivního uhlí do spalin (3A a 3B) jako na první pohled nejvýhodnější, avšak tato analýza nebyla vztažena na náklady spojené s přídavnými zařízeními. Mezi přídavná zařízení patří například látkový filtr, který se svými provozními náklady bude v relaci s filtrem pro katalytickou filtraci REMEDIA D/F™ (kromě filtračního materiálu) anebo suchá či polosuchá vypírka. Doprovodná zařízení byly záměrně vyřazeny z této analýzy, protože jsou závislá na konkrétním technologickém uspořádaní spalovenské linky.

Jako další výhodná metoda se jeví katalytická filtrace REMEDIA D/F™ (1A), která se chová v provozu jako látkový filtr. Vyšší cena filtračních hadic je vykompenzovaná velkou životností, jejíž doba životnosti nebyla dosud konečně stanovena. Jak již bylo uvedeno výše, první instalace proběhla v Belgii (IVRO [26, 27]) v roce 1998, přičemž je tato technologická linka bez výměny filtračních rukávců v dioxinovém filtru stále v provozu. I po deseti letech se její účinnost v odstraňování dioxinů pohybuje kolem 94 %.

Výsledky získané z provozu technologie založené na katalytické filtraci REMEDIA D/F™ ukazují její vysokou účinnost, tj. schopnost snížit hodnotu koncentrace dioxinů výrazně pod dané emisní limity. Provozní náklady jsou díky reálné životnosti filtračních hadic o 70,5% nižší než u technologie s katalyzátorem na pevném nosiči technologie DeNOx/DeDiox.

Velmi zajímavé výsledky této analýzy vykazuje metoda katalytické filtrace 4D SYSTÉM (1B), jejíž provozní náklady jsou jen o 14% vyšší než u varianty IA. Navíc tato technologie dokáže účinně odstranit škodlivé látky jako jsou například NO_x, HCl, SO_2.

Provozní náklady u katalytické filtrace DeNOx/DeDiox se výrazně liší z hlediska zařazení technologie do spalovenské linky. Umístění technologie DeNOx/DeDiox za mokrou vypírku (2A) sice výrazně zvýší životnost katalyzátoru, ale zároveň dojde ke zvýšení provozních nákladů z hlediska spotřeby energie potřebné k ohřátí spalin z teploty 60°C na teplotu reakce 250°C.



Obr. 24 *Srovnání ročních provozních nákladů jednotlivých technologií pro odstraňování PCDD/F ze spalin*

4.4 Analýza z hlediska účinnosti jednotlivých technologií

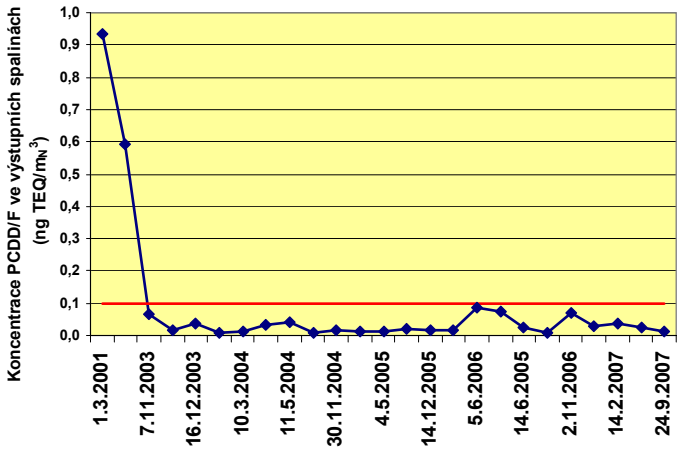
Prověření účinností jednotlivých technologií lze provést na základě zpracování a analýzy dat z řady provozních měření. Tato měření jsou však velice časově i finančně nákladná. V rámci disertační práce se z uvedených důvodů analýza provedla pouze u technologie katalytické filtrace REMEDIA D/F™ na spalovně komunálních odpadů TERMIZO, která je podrobně popsána v kapitole 5. Stručně srovnání je uvedeno níže.

Katalytická filtrace REMEDIA D/F (1A)

Na obr. 25 je v grafické formě uveden přehled výsledků dosud uskutečněných měření koncentrace dioxinů ve spalinách odváděných do atmosféry ze spalovny TERMIZO od uvedení do provozu technologie katalytické filtrace REMEDIA D/F™ [48, 49, 56]. Z grafu lze určit, že se jedná o velmi účinnou technologii, která zaručuje snížení obsahu dioxinů bezpečně pod emisní limit (0,1 ng TEQ/m_N^3). Naměřené hodnoty koncentrací, které se blíží tomuto limitu jsou způsobené jevem, který se nazývá „memory effect“, kdy surové spaliny při výpadku dioxinového filtru vstupují do bloku chemického čištění(mokré vypírky). Tam se adsorbují na polypropylénové stěny. Při znovu obnovení provozu dioxinového filtru se tyto látky ze stěn uvolňují a dochází tak z kresleným výsledkům účinnosti dioxinového filru (viz kap. 7.2.2). nedojde k znehodnocení účinnosti dioxinového filtru. „Memory effect“ nejlépe dokumentují první data z měření po instalaci technologie v roce 2003, ale i později se tento efekt projevil.

Například 23.5. 2006 došlo k půlhodinovému výpadku elektrické sítě, kdy se v rámci ochrany filtračních hadic dioxinového filtru se otevřela obtoková klapka. Surové spaliny pak proudily přímo do technologie pro chemické čištění spalin, kde došlo ke kontaminaci dioxiny na plastové a gumové časti technologie. Těsně po této události byla provedena řada krátce po sobě jdoucích měření. Dne 5.6.2006 byla naměřena na výstupu z komínu koncentrace dioxinů 0,088 ng TEQ/m_N^3 po týdnu tato koncentrace klesla na hodnotu 0,074 ng TEQ/m_N^3 a po další dvou dnech 14.6.2006 se hodnota ustálila na koncentraci 0,024 ng TEQ/m_N^3. Přitom hodnoty těsně za technologií se od začátku měření pohybovaly kolem 0,001 až do 0,003 ng TEQ/m_N^3 (viz obr. 25).

Zároveň též s vysokou účinností odprášení spalin tato technologie díky speciální membráně zhotovené ze dvou vrstev expandovaného polytetrafluoretylenu (ePTFE) má vysokou účinnost záchytu zbytkového popílku ze spalin, kde výstupní hodnoty koncentrace tuhých látek z DF se pohybují v rozmezí 1 až 2 mg/m_N^3.



Obr. 25 *Výsledky měření koncentrace dioxinů na spalovně komunálních odpadů TERMIZO Liberec*

Pro efektivní odstraňování dioxinů není jen podstatný pouze výběr účinné technologie, ale i zajištění optimálního provozu celé technologické linky pro termické zpracování odpadů. V rámci disertační práce byla provedena řada provozních měření technologie katalytické filtrace REMEDIA D/F™ pro odstraňování PCDD/F nejen na spalovně komunálních odpadů v TERMIZO, ale i na menších spalovnách nebezpečného odpadu. V jednom konkrétním případě se jednalo o spalovnu průmyslových odpadů s rotační spalovací komorou se zpracovatelským výkonem 200 kg/h. V roce 2004 byla vybavena technologií katalytické filtrace REMEDIA D/F™. Během kontrolních měření v roce 2006 koncentrace dioxinů ve spalinách za mokrou vypírkou činila 0,028 ng TEQ/m_N^3 při vstupní koncentraci 1,68 ng TEQ/m_N^3, což odpovídá 98% účinnosti odstraňování dioxinů. O rok později proběhla další kontrolní měření, kde byly zjištěny hodnoty koncentrace dioxinů na vstupu do dioxinového filtru až 169,7 ng TEQ/m_N^3 (suché spaliny, 11% O_2), na výstupu z dioxinového filtru byla zjištěna koncentrace PCDD/F 58,1 ng TEQ/m_N^3 a za mokrou vypírkou 57,5 ng TEQ/m_N^3. Tyto hodnoty koncentrací PCDD/F nejenže výrazně překračují emisní limit, ale i provozní podmínky dioxinového filtru, kde provozní limit koncentrace PCDD/F činí na vstupu do dioxinového filtru 10 ng TEQ/m_N^3. Po analýze výsledků z těchto měření se provedla podrobná revize celého spalovacího zařízení a byl zjištěn havarijní stav celé spalovací komory (zborcené přepážky, nefunkční regulace atd.). Na základě této revize musel provozovatel ukončil provoz této spalovenské linky. Po konečné odstávce proběhla analýza účinnosti filtračních hadic dioxinového filtru v laboratořích výrobce filtračního materiálu, kde byla zjištěna zbytková účinnost filtračních rukávců po tříletém provozu jen kolem 30%. Z této zkušenosti lze vyvodit závěr, že je velmi důležité dodržovat optimální provozní podmínky technologie pro odstraňování dioxinů, aby byla dosažena co největší efektivita odstraňovaní dioxinů při co nejdelší životnosti filtračního materiálu (katalyzátoru).

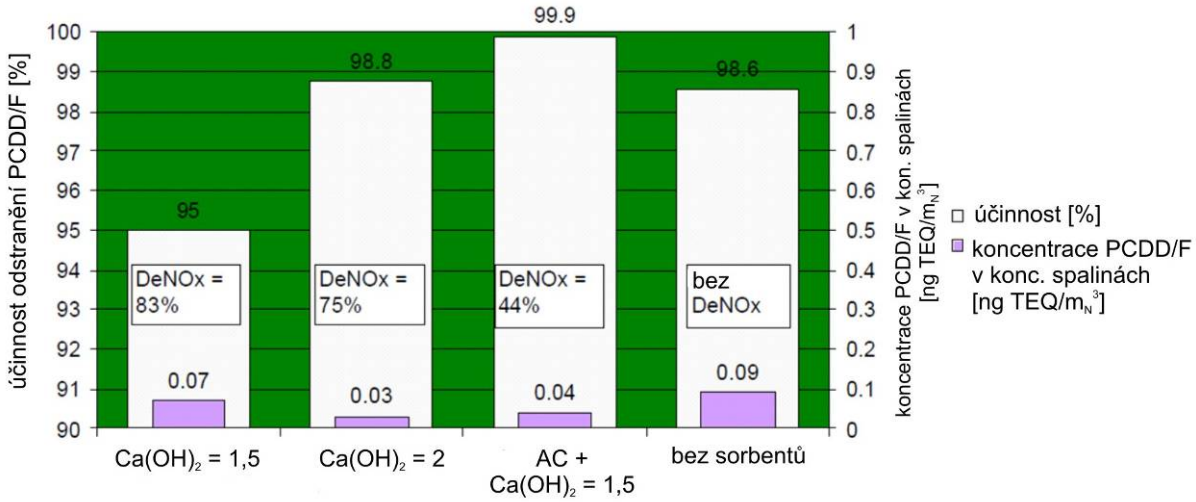
Katalytická filtrace 4D SYSTÉM (1B)

Tato metoda je sice známá již od roku 1980, ale ve větší míře se zatím do spalovenských linek nerozšířila, proto výsledky účinnosti jsou převzaté z odborných článků, jejichž autoři se zabývali podrobným výzkumem této technologie [24].

Odstraňování dioxinů a dalších škodlivých látek u keramických filtrů může probíhat následujícími čtyřmi způsoby [28, 29, 30], z nichž první tři jsou založeny na dávkování směsi amoniaku (SNCR) a sorbentů a čtvrtý pouze na samotných keramických filtrech, tj.:

- amoniak NH_3 + sorbent hydroxid vápenatý $Ca(OH)_2$ při stechiometrickém poměru 1,5
- amoniak NH_3 + sorbent hydroxid vápenatý $Ca(OH)_2$ při stechiometrickém poměru 2
- amoniaku NH_3 + sorbent aktivní uhlí + hydroxid vápenatý $Ca(OH)_2$ při stechiometrickém poměru 1,5
- samotné keramické trubice s katalytickou vrstvou $TiO_2 – V_2O_5$

Účinnosti odstraňování dioxinů jednotlivých možností jsou uvedeny graficky na obr. 26.

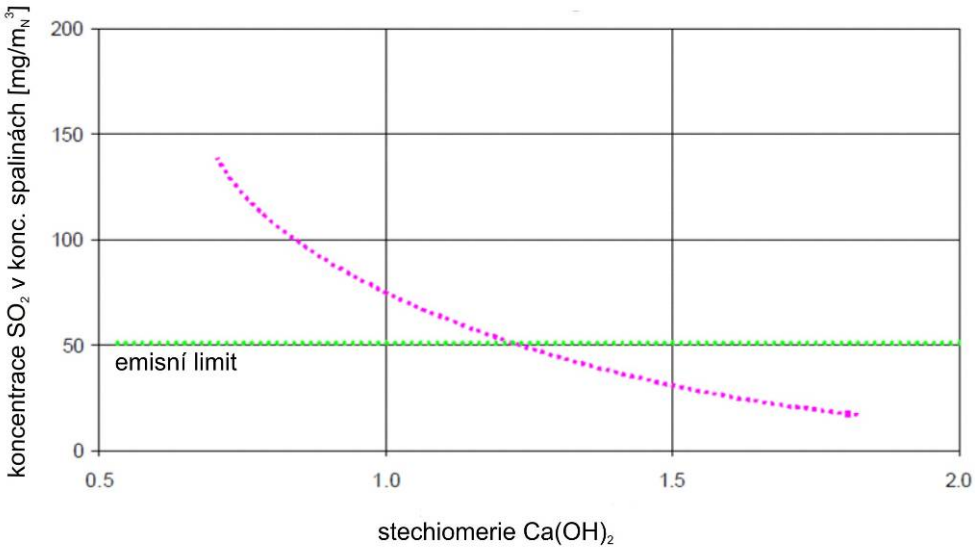


Obr. 26 *Přehled účinnosti technologie 4D SYSTÉM v závislosti na použití sorbetu při teplotách spalin 240 až 280°C [30]*

Z obrázku 26 lze určit, že účinnost této technologie pro odstraňování dioxinů je vysoká a dosahuje hodnoty až 99 %.

Souběžně s odstraňováním dioxinů lze účinně odprašovat spaliny, díky dávkování amoniaku odstraňovat NO_x a dávkováním hydroxidu vápenatého snižovat koncentraci SO_2, HF, HCl pod jejich emisní limity. Účinnost odstraňování NO_x je závislé na množství dávkovaného amoniaku, obyčejně je tedy koncentrace NO_x snižována pod emisní limit (200 mg/m$_N^3$) na hodnotu kolem 150 mg/m$_N^3$ se zbytkovým obsahem NH_3 ve spalinách do 5 mg/m$_N^3$. Touto metodou lze však dosáhnout hodnot až 50 mg/m$_N^3$. Na

obr. *27* je graficky znázorněna účinnost odstraňování SO_2 v závislosti na stechiometrickém poměru $Ca(OH)_2$. Z grafu lze stanovit, že dávkováním $Ca(OH)_2$ se sníží koncentrace SO_2 ve spalinách výrazně pod její emisní limit (50 mg/m$_N^3$) [24, 30].



Obr. 27 *Výsledky suché sorpce na keramických filtrech v závislosti na stechiometrickém poměru $Ca(OH)_2$ [30]*

Kombinace selektivní katalytické redukce NOx a odstraňování dioxinů systém DeNOx/DeDiox (2A, 2B)

Provozní účinnost metody DeNOx/DeDiox lze sledovat na technologii pražské spalovny komunálních odpadů ZEVO Malešice, instalované před jednotku chemického čištění spalin v roce 2007 (viz obr. 14). Dosud zveřejněné výsledky ukazují, že použitím této technologie lze dosáhnout hodnot zbytkové koncentrace PCDD/F v koncových spalinách kolem 0,035 až 0,01 ng TEQ/m_N^3. Technologie nejen účinně odstraňuje dioxiny, ale zároveň snižuje koncentrace NO_x v koncových spalinách na hodnotu kolem 150 mg/m_N^3. Vzhledem ke skutečnosti, že tato instalace je celkem nová, a provoz se stále optimalizuje za účelem dosažení co nejlepších výsledků z hlediska emisních hodnot při co nejmenších provozních nákladů [34, 57], nelze zatím učinit závěr a odhadnout účinnost po delší době provozu.

Adsorpce injektáže aktivního uhlí (3A a 3B)

Účinnost injektáže aktivního uhlí bylo možné posoudit hned u dvou spaloven komunálních a živnostenských odpadů a to v SAKO Brno a ZEVO Praha-Malešice (před instalací technologie DeNOx/DeDiox). V obou těchto provozech se dávkovalo aktivní uhlí přímo do spalin.

Touto metodou bylo dosaženo výrazného snížení koncentrace dioxinů oproti původnímu stavu na hodnoty v rozmezí 0,098 až 0,054 ng TEQ/m_N^3 [57, 58], tj. pod emisní limit, ne však výrazně. Navíc tato metoda nezajišťuje úplné odstranění dioxinů, pouze jejich adsorpci, a tím vzniká velké množství kontaminovaného odpadu. Proto je nutné uvedené provozy pro termické zpracování odpadů v rámci renovace spalovenských linek doplnit o tzv. dioxinový stupeň se záměrem snížit emise dioxinů hluboko pod emisní limit 0,1 ng TEQ/m_N^3.

Adsorpce III (ADIOX®) (3C)

Metoda ADIOX®, která využívá principu adsorpce pomocí tzv. „memory effect“ je využívána převážně ve skandinávských zemí, proto údaje přímo z provozu této technologie nejsou dostupné. Můžeme se jen opřít o údaje výrobce či odborné články týkající se této problematiky [40, 41]. Z těchto pramenů lze stanovit, že jde o velmi účinnou technologii, která snižuje koncentraci dioxinů výrazně pod emisní limit na hodnoty 0,02 až 0,002 ng TEQ/m_N^3.

Stejně jako u adsorpce na aktivním uhlí nejde přímo o odstranění dioxinů, ale o adsorpci do segmentů z polypropylénu, proto nastává problém se zpracováním takto kontaminovaného materiálu. Metodu ADIOX® lze aplikovat i do speciálních vypírek, kde dochází k odstraňování dalších nebezpečných látek jako jsou NO_x, SO_2, HCl, HF a prach výrazně pod jejich emisní limity.

4.5 Hodnocení kritérií a pravidlo výběru metody

Na základě uvedených kritérií se zdá, že je možné jednoduše porovnat možné technologie, tedy tzv. „oznámkovat“ a vybrat tu nejlepší. Podle daných kritérií by se jevila jako nejvýhodnější technologie katalytické filtrace REMEDIA D/F™ (1A), která má sice vyšší investiční náklady, ale díky vysoké účinnosti odstraňování dioxinů a dlouhé životnosti filtračních hadic, jako velmi účinná metoda z hlediska odstraňování dioxinů s nízkými provozními náklady. I další metody jako např. katalytická filtrace 4D SYSTÉM (1B) nebo technologie DeNOx/DeDiox (2B) mají v této analýze poměrně porovnatelné investiční a provozní náklady s vysokou účinností odstraňování dioxinů (viz tabulka 9). Výběr správné metody však nezávisí jen na výběru z hlediska nejmenších hodnot investičních či provozních nákladů, ale i na okolních podmínkách, jako jsou např. celková skladba technologické linky pro termické zpracování odpadů, daná nabídkou potenciálních dodavatelů, požadavky provozovatele a různé omezení.

Tabulka 9 *Celkové hodnocení analyzovaných technologií pro odstraňování perzistentních látek PCDD/F*

	Technologie	Název technologie	Výhody	Nevýhody
KATALYTICKÁ FILTRACE	**1A**	Katalytická filtrace (REMEDIA D/F™)	+ velmi nízká energetická náročnost technologie + nejnižší provozní náklady + vysoká účinnost odstraňování PCDD/F a prachu + vysoká životnost filtračních rukávců	- vyšší investiční náklady - nižší provozní teplota - samostatná jednotka neodstraňuje NO_x
	1B	Katalytická filtrace (4D SYSTÉM)	+ nízká energetická náročnost technologie + nízké provozní náklady + systém 4D (de-Dust, de-NO_x, de-Diox, de-SO_2) + vyšší provozní teplota	- křehký filtrační materiál - nutnost použití přídavných sorbentů
KOMBINACE SELEKTIVNÍ KATALYTICKÉ REDUKCE NOx A REDUKCE DIOXINŮ	**2A**	DeNOx/DeDiox (za vypírkou)	+ vysoká účinnost odstraňování PCDD/F a NO_x + vyšší životnost katalytického lože	- nutnost znovuohřátí spalin na reakční teplotu - nejvyšší provozní náklady - vysoká energetická náročnost
	2B	DeNOx/DeDiox (před vypírkou)	+ vysoká účinnost odstraňování PCDD/F a NO_x + nižší energetická náročnost	- nižší životnost katalytického lože - vyšší provozní náklady
ADSORPČNÍ METODA	**3A**	Adsorpce I (aktivní uhlí)	+ technicky nejjednodušší a nejlevnější technologie	- nízká účinnost - nejedná se o konečné odstraňování dioxinů, pouze o jejich adsorpci
	3B	Adsorpce II (aktivní uhlí + $NaHCO_3$)		
	3C	Adsorpce III (ADIOX©)	+ vysoká účinnost + technicky jednoduchá technologie	- nejedná se o konečné odstraňování dioxinů, pouze o jejich adsorpci

5 Podrobná analýza účinnosti technologie katalytické filtrace

Jak již bylo výše uvedeno, od roku 2002 je v ČR zaveden emisní limit 0,1 ng TEQ/m_N^3 pro obsah nejtoxičtějších perzistentních sloučenin řady polychlorovaných dibenzodioxinů a polychlorovaných dibenzofuranů (PCDD/F) ve výstupních spalinách.

Na základě stanovených hodnot emisních limitů a jejich spolehlivému plění byla na moderní spalovně komunálního odpadu (TERMIZO, a.s., Liberec) (viz obr. 28) realizována technologie založená na principu katalytické filtrace (REMEDIA D/F™ (viz varianta 1A)), jejíž nositelem je renomovaná světová firma W. L. Gore & Assoc., Inc. (USA). Tato technologie umožňuje výrazné snížení obsahu perzistentních organických látek a jemného popílku. Úspěšná realizace spojená s dalším výzkumem na plně provozním zařízení umožnila jedinečnou možnost systematického monitorování a analýzy této moderní technologie pro redukci dioxinů od její instalace. Vzhledem ke skutečnosti, že tato technologie byla první instalací v ČR, jedná se o velmi cenná data, která mohou být využita při optimalizaci v dalších instalacích.

5.1 Charakteristika technologie pro odstraňování dioxinů katalytickou filtrací

Zařazení této technologie do spalovny komunálních odpadů bylo uvedeno již v kapitolách 2 a 3 (jako varianta 1A). I když předřazený elektrostatický filtr má vysokou účinnost odstranění jemných částic popílku, ve kterých jsou obsaženy perzistentní organické látky, nejsou tyto látky plně odstraněny. Z těchto důvodů byla instalována přídavná technologie pro odstraňování dioxinů založená na principu katalytické filtrace REMEDIA D/FTM (viz kap. 3.2.1). Díky speciální membráně zhotovené ze dvou vrstev expandovaného polytetrafluoretylenu (ePTFE) má tato technologie vysokou účinnost odprášení zbytkového popílku ve spalinách. Výstupní hodnoty koncentrace tuhých látek se pohybují v rozmezí 1 až 2 mg/m_N^3. Zároveň s vysokou účinností odprášení spalin také velmi efektivně rozkládá plynné složky dioxinů pomocí implementované katalytické složky do vnitřní časti membrány (viz kap. 3.2.1). Při kombinaci těchto dvou filtračních procesů se jedná o velmi účinnou technologií z hlediska odstraňování dioxinů [59].

Obr. 28 *Spalovna komunálních odpadů TERMIZO, a.s., Liberec*

Dioxinový filtr na předmětné spalovně obsahuje 676 filtračních hadic s celkovou filtrační plochou 1800 m^2. Filtr je rozdělen do čtyř sekcí, jejichž regenerace (čištění) je prováděna v intervalech po 12 hodinách způsobem „off-line“ (tj. regenerace filtračních rukávců při zavřené sekci filtru). Filtr je navržen pro maximální průtok vstupních spalin 60000 m_N^3/h (viz tabulka 10).

Tabulka 10 *Přehled provozních podmínek technologie katalytické filtrace REMEDIA D/F™*

Parametr	Jednotka	Hodnota
filtrační plocha	m^2	1800
počet filtračních hadic	-	676
pracovní teplota filtru	°C	180 – 250
průtok suchých spalin	m_N^3/h	60 000
koncentrace O_2 ve spalinách	% obj.	6 – 10
koncentrace H_2O ve spalinách	% obj.	10 – 15
zbytková koncentrace NH_3 ve spalinách	mg/m_N^3	max. 10
koncentrace NO_x	mg/m_N^3	max. 200
tlaková diference dioxinového filtru	kPa	1,7
filtrační rychlost	$m^3/m^2 \cdot min$	cca 0,813
frekvence regenerace dioxinového filtru	-	1x za 12h

Provozní teplota této technologie je dána zejména materiálem filtračních hadic a teplotními podmínkami katalytické filtrace. Může se pohybovat v rozmezí 180°C až 250°C. Z hlediska nepříznivého vlivu vyšší teploty na zpětnou tvorbu dioxinů (de-novo syntézou) se doporučuje dlouhodobě udržovat pracovní teplotu filtru v oblasti do 220°C. Nízké hodnoty teplot mohou snižovat účinnost filtrace vlivem reakce zbytkového amoniaku, který je použit v technologii selektivní nekatalytické filtrace (SNCR) pro odstranění NO_x. Z těchto důvodů se pohybuje ideální pracovní teplota v rozmezí 200 až 220 °C [60].

Při nedodržení provozní teploty vstupních spalin či porušení jiných provozních podmínek (např. zvýšení tlakové ztráty či zvýšení koncentrace amoniaku) jsou spaliny z ESP přivedeny obtokovou klapkou přímo do prostoru mokré vypírky. Tato technologie je tvořena z plastových částí, které adsorbují dioxiny a po delší době je znovu uvolňují již do čistých spalin. Tento jev se nazývá „memory effect“ a může značně ovlivnit emisní měření. Po určité době provozu však tento stav pomine. Podrobně je tento jev popsán v kapitole 7.2.2.

Emise znečišťujících látek spadajících do skupiny těžkých kovů, anorganických sloučenin fluoru a perzistentních organických látek skupiny polychlorovaných dibenzodioxinů a dibenzofuranů (PCDD/F) jsou ve spalinách vznikajících provozem spalovny TERMIZO, zjišťovány jednorázovým měřením minimálně dvakrát ročně. Při těchto měřeních jsou stanoveny rovněž emisní koncentrace a toky znečišťujících látek, které jsou monitorovány kontinuálně (CO, prach (TZL), SO_2, NO_x, těkavé organické látky (TOC), HCl) (viz kap. 7).

5.2 Výsledky monitorování účinnosti katalytické filtrace REMEDIA D/F™

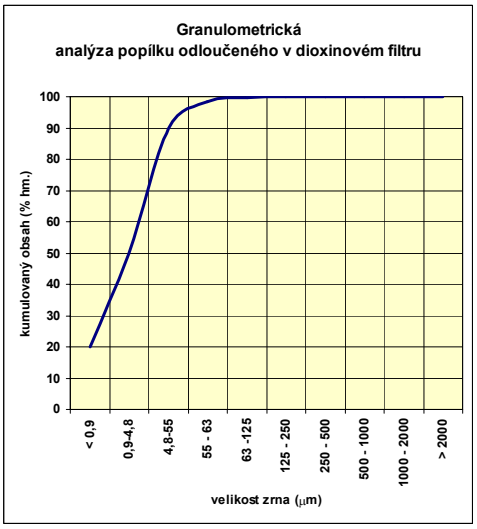
Ke zjišťování koncentrací dioxinů a stanovení účinnosti předmětné technologie, která umožnila systematický výzkum, byla využita data od akreditovaných měřicích skupin a z vlastních měření odběrovou aparaturou, kterou vlastní pracoviště autora práce. Ze získaných dat lze podrobně vyhodnotit účinnost této technologie během čtyř let jejího provozu.

Přehled výsledků dosud uskutečněných měření obsahu dioxinů ve spalinách v bloku dioxinového filtru a ve spalinách odváděných do atmosféry ze spalovny TERMIZO od zavedení technologie katalytické filtrace REMEDIA D/F™ již byl uveden v kapitole 4.4.

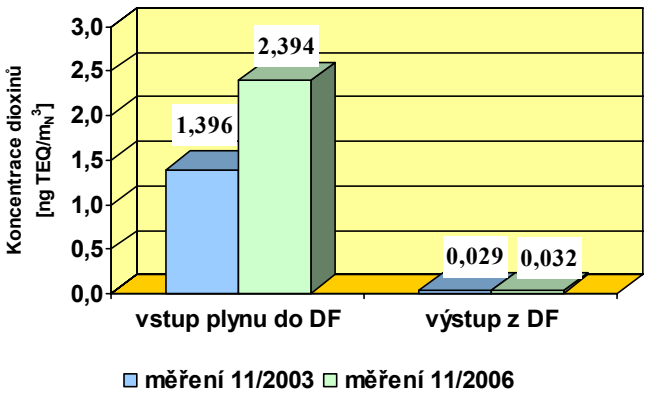
Z dosavadních výsledků během čtyřletého provozu spalovny lze stanovit, že kromě prvního měření, které proběhlo bezprostředně po ukončení rekonstrukce a zavedení technologie katalytické filtrace REMEDIA D/F™, se pohybuje koncentrace dioxinů ve spalinách odváděných do atmosféry bezpečně pod emisním limitem. Průměrná hodnota koncentrace dioxinů v koncových spalinách při čtyřletém provozu činí 0,036 ng TEQ/m_N^3, což činí 36 % emisního limitu.

V poslední době je kladen stále větší důraz na minimalizaci emisí prachu (tuhých znečisťujících látek - TZL) s ohledem na zdravotní hledisko. Z granulometrického rozboru popílku odloučeného v dioxinovém filtru lze stanovit, že účinnost odprášení spalin pomocí rukávců při katalytické filtraci je velmi vysoká. Popílek odloučený v dioxinovém filtru obsahuje 30 až 40 % podílů o velikosti částic pod 2,5 μm, a dokonce asi 20 % prachových částic o velikosti pod 0,9 μm (viz obr. 29).

Jak již bylo dříve uvedeno, účinnost odstraňování dioxinů je po celou dobu šestiletého provozu trvale vysoká a je dosahováno asi 98 až 99 % odstranění dioxinů že spalin (viz obr. 25). Tuto skutečnost dokumentuje rovněž obr. 30, uvádějící výsledky měření obsahu PCDD/F ve spalinách po čtyřletém provozu vstupujících do dioxinového filtru a bezprostředně za dioxinovým filtrem.



Obr. 29 *Výsledky granulometrie popílku z DF [23]*



Obr. 30 *Efektivita odstraňování dioxinů v DF [23]*

Pro detailnější posouzení odstraňování dioxinů v katalytickém filtru ve spalovně komunálního odpadu bylo provedeno rozšířené měření obsahu jednotlivých toxických kongenerů PCDD/F, a to jak ve vstupním surovém plynu (spalinách), tak ve vyčištěném plynu a v odloučeném popílku.

Analýzy vzorků odebraných v roce 2006 pro stanovení obsahu PCDD/F ve spalinách byly prováděny separátně v podílu zachyceném na filtru měřicí aparatury a v kondenzátu po záchytu podílů PCDD/F přítomných v plynné fázi nebo v adsorbované formě na submikronové částice prachu. Koncentrace toxických kongenerů PCDD/F ve vstupním a výstupním vyčištěném proudu spalin v bloku dioxinového filtru jsou podrobně uvedeny v tabulce 11.

Tabulka 11 *Koncentrace toxických kongenerů PCDD/F v surových a vyčištěných spalinách v dioxinovém filtru podle měření v roce 2006 na spalovně komunálních odpadů [54]*

Kongener		Koncentrace kongenerů v suchých čištěných spalinách (ng/m_N^3)					
		Vstup do DF			Výstup do DF		
		plynná forma	filtr (TZL)	celkový obsah ve spalinách	plynná forma	filtr (TZL)	celkový obsah ve spalinách
PCDD toxické kongenery	2,3,7,8 TCDD	0,324	0,016	0,340	0,003	0,000	0,003
	1,2,3,7,8 PeCDD	0,624	0,038	0,663	0,006	0,000	0,006
	1,2,3,4,7,8 HxCDD	0,204	0,020	0,225	0,002	0,000	0,002
	1,2,3,6,7,8HxCDD	0,246	0,041	0,287	0,006	0,000	0,006
	1,2,3,7,8,9 HxCDD	0,240	0,039	0,279	0,003	0,000	0,003
	1,2,3,4,6,7,8, HpCDD	1,080	0,594	1,675	0,035	0,003	0,038
	OCDD	1,080	2,041	3,121	0,151	0,017	0,168
	celkem PCDD toxické kongenery	**3,800**	**2,789**	**6,589**	**0,206**	**0,020**	**0,226**
PCDF toxické kongenery	2,3,7,8 TCDF	1,921	0,072	1,993	0,017	0,000	0,017
	1,2,3,7,8 PeCDF	1,561	0,144	1,705	0,030	0,000	0,030
	2,3,4,7,8 PeCDF	1,561	0,102	1,663	0,021	0,000	0,021
	1,2,3,4,7,8 HxCDF	1,561	0,162	1,723	0,030	0,000	0,030
	1,2,3,6,7,8HxCDF	1,321	0,150	1,471	0,032	0,000	0,032
	2,3,4,6,7,8HxCDF	0,084	0,019	0,103	0,002	0,000	0,002
	1,2,3,7,8,9 HxCDF	1,080	0,120	1,201	0,027	0,000	0,027
	1,2,3,4,6,7,8, HpCDF	4,322	0,840	5,162	0,082	0,003	0,085
	1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0,432	0,108	0,540	0,014	0,000	0,014
	OCDF	0,660	0,594	1,255	0,068	0,016	0,084
	celkem toxické PCDF kongenery	**14,503**	**2,312**	**16,815**	**0,323**	**0,019**	**0,342**
celkem toxické PCDD+PCDF kongenery		**18,302**	**5,102**	**23,404**	**0,529**	**0,039**	**0,568**
Equivalent toxicity							
PCDD koncentrace (ng TEQ/m_N^3)		0,72	0,05	0,77	0,0077	0,00004	0,0078
PCDF koncentrace (ng TEQ/m_N^3)		1,50	0,12	1,62	0,0236	0,00005	0,0237
PCDD/F koncentrace (ng TEQ/m_N^3)		**2,22**	**0,17**	**2,39**	**0,0314**	**0,00009**	**0,0315**
Hmotnostní tok PCDD/Fve spalinách (μg TEQ/h)		**128,32**	**10,03**	**138,35**	**1,815**	**0,005**	**1,821**

Obsah toxického ekvivalentu PCDD/F ve vstupním plynu odpovídal 2,39 ng TEQ/m_N^3, ve vyčištěném plynu poklesl obsah PCDD/F na 0,0315 ng TEQ/m_N^3, to znamená že technologie pro odstraňování dioxinů REMEDIA D/F™ odstranila 2,3585 ng TEQ/m_N^3, což odpovídá účinnosti odstranění dioxinů 98,7 % (viz zvýrazněné hodnoty v tabulce 11).

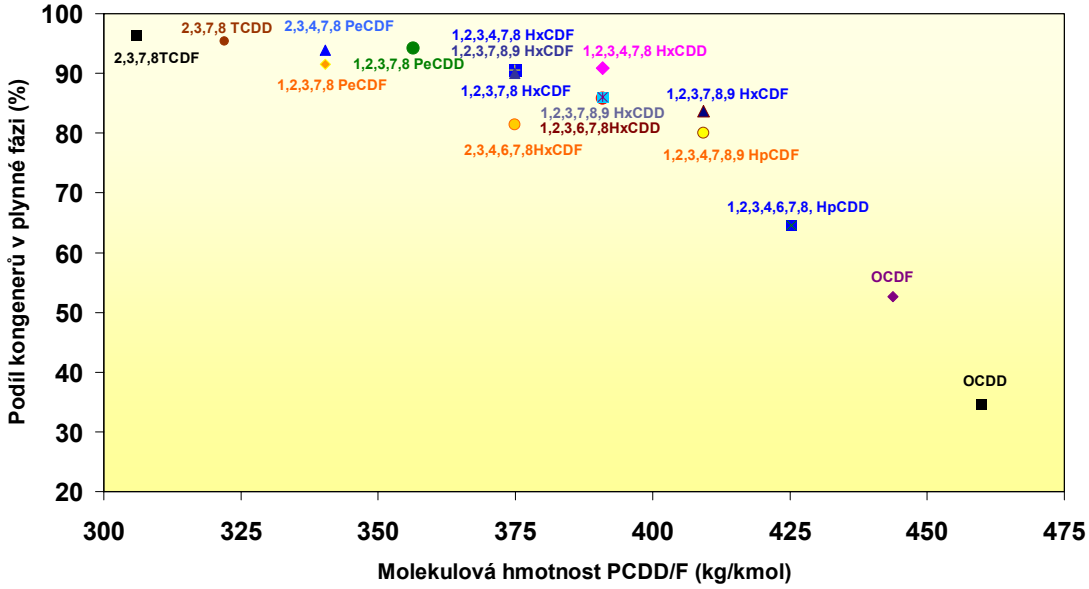
Porovnání zjištěné účinnosti odprášení spalin (90,3 %) a stupně rozložení dioxinů může vést k názoru, že existuje přímá souvislost mezi těmito dvěma charakteristikami. Vezmeme-li však v úvahu skutečnost, že k odprášení spalin dochází při kontaktu plynu s vnější filtrační membránou, ukazuje vysoký stupeň rozkladu dioxinů na okolnost, že při pracovních teplotách filtru je převážné množství dioxinů přítomno v plynné fázi, která je schopna filtrační membránou projít do vnitřní katalytické vrstvy.

Ze zjištěného obsahu tuhých látek ve spalinách na vstupu a výstupu dioxinového filtru (15,6 mg/m_N^3, resp. 0,5 mg/m_N^3) bylo stanoveno průměrné množství odlučovaného popílku v dioxinovém filtru ve výši 0,87 kg/h. Na základě analýzy vzorku popílku odebraného po skončení měření z dioxinového filtru byla pro jednotlivé toxické kongenery PCDD/F zpracována materiálová bilance. Z výsledků uvedených v tabulce 12 vyplývá, že s výjimkou 2,3,4,6,7,8 HxCDF se podařilo vyhodnotit množství jednotlivých rozložených kongenerů skupiny PCDD/F. Z celkového vstupního hmotnostního toku 1352,5 μg/h toxických kongenerů bylo v dioxinovém filtru rozloženo 73,4 %. Po přepočtu na toxický ekvivalent (TEQ) poklesla jeho hodnota ve vyčištěném plynu o 98,7 %. Byly potvrzeny dřívější poznatky, že odlučovaný popílek v dioxinovém filtru má vyšší obsah dioxinů, který v daném případě činil 9,6 ng TEQ/g. V této části bylo odváděno 326,3 μg PCDD/F, což po přepočtu na toxický ekvivalent představovalo 8,36 ng TEQ/h, tedy 6,0 % vstupní hodnoty.

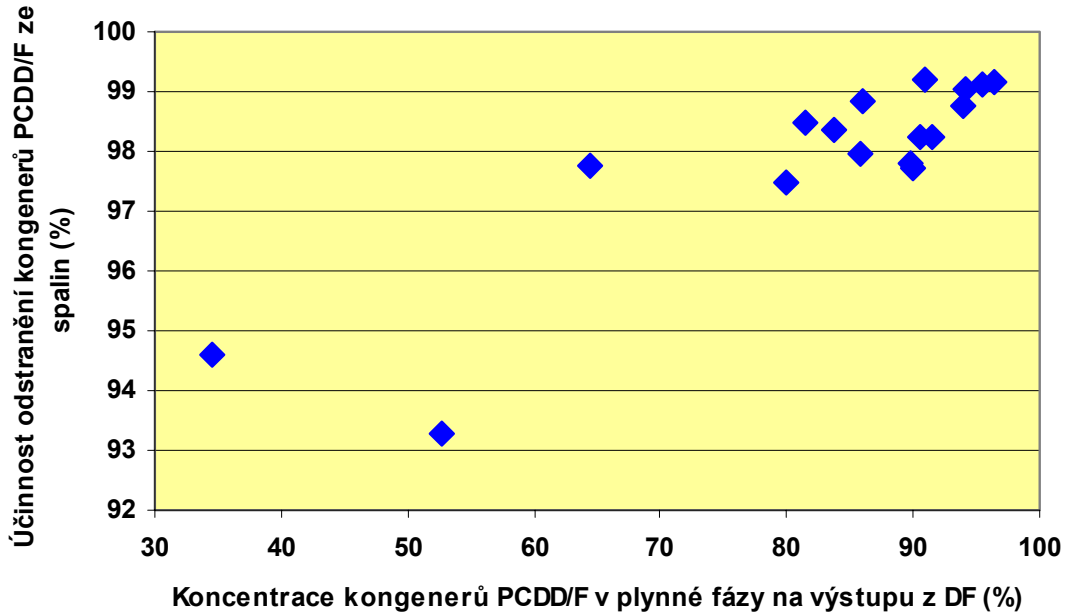
Tabulka 12 *Bilance hmotnostních toků jednotlivých kongenerů PCDD/F [54]*

Kongener	Hmotnostní tok PCDD/F (μg/h)				Odstranění PCDD/F	
	vstup do DF	výstup z DF	popílek z DF	Celkový výstup z DF	(μg/h)	(%)
2,3,7,8 TCDD	19,63	0,170	0,34	0,51	19,1	97,4
1,2,3,7,8 PeCDD	38,30	0,372	1,59	1,96	36,3	94,9
1,2,3,4,7,8 HxCDD	12,97	0,103	1,57	1,67	11,3	87,1
1,2,3,6,7,8HxCDD	16,58	0,337	4,35	4,69	11,9	71,7
1,2,3,7,8,9 HxCDD	16,13	0,190	2,42	2,61	13,5	83,8
1,2,3,4,6,7,8, HpCDD	96,78	2,179	74,12	76,30	20,5	21,2
OCDD	180,39	9,711	125,31	135,0	45,4	25,2
2,3,7,8 TCDF	115,17	0,990	1,86	2,85	112,3	97,5
1,2,3,7,8 PeCDF	98,52	1,742	3,45	5,20	93,3	94,7
2,3,4,7,8 PeCDF	96,09	1,188	4,19	5,37	90,7	94,4
1,2,3,4,7,8 HxCDF	99,56	1,742	5,48	7,22	92,3	92,7
1,2,3,6,7,8HxCDF	84,99	1,861	6,81	8,67	76,3	89,8
2,3,4,6,7,8HxCDF	5,97	0,091	10,99	11,08	-5,1	-
1,2,3,7,8,9 HxCDF	69,38	1,584	2,46	4,04	65,3	94,2
1,2,3,4,6,7,8, HpCDF	298,33	4,931	41,25	46,18	252,2	84,5
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	31,22	0,792	5,65	6,44	24,8	79,4
OCDF	72,50	4,859	34,44	39,30	33,2	45,8
celkem toxických kongenerů PCDD/F	1352,5	32,84	326,3	359,1	993,4	73,4

Dále je ze zjištěných dat zřejmé, že podíl jednotlivých kongenerů PCDD/F v plynné fázi a v adsorbované formě se mění zejména v závislosti na molekulové hmotnosti. Při vstupní teplotě plynů do dioxinového filtru 231°C byly oktasubstituované kongenery přítomny v plynné fázi pouze asi z 35 až 50%, zatímco deriváty s nižším počtem atomů chlóru se nacházely v plynné fázi ve větší míře, až z 95% (viz obr.31, obr. 32). Na obr. 32 je graficky znázorněn efektivita odstranění jednotlivých kongenerů PCDD/F ze spalin v závislosti na jejich výskytu v plynné fázi. Jednotlivé body byly získany díky detailní analýze, kde byl sledována koncentrace jednotlivých kongenerů PCDD/F v plynné a tuhé fázi.



Obr. 31 *Bilance jednotlivých dioxinů ve spalinách na základě měření na spalovně komunálních odpadů v roce 2006 [54]*



Obr. 32 *Efektivita odstranění jednotlivých kongenerů PCDD/F ze spalin v závislosti na jejich výskytu v plynné fázi[54]*

5.3 Diskuze výsledků monitorování

Uvedené výsledky a metody mohou být považovány za první krok v přesné předpovědi efektivity odstraňování dioxinů, aniž by se instalovalo zkušební či poloprovozní zařízení do provozní linky spalovny [61]. Technologie katalytické filtrace REMEDIA D/F™ realizovaná na spalovně komunálního odpadu dosahuje trvale velmi dobrých výsledků v odstraňování dioxinů ze spalin vznikajících spalováním komunálního odpadu. Dospělo se k potvrzení předpokladu, že různé kongenery se nerozkládají v dioxinovém filtru rovnoměrně a že stupeň jejich rozkladu závisí na jejich zastoupení v plynné fázi. To je silně ovlivněno jejich molekulovou hmotností. Tyto výsledky tedy mohou pomoci při návrhu technologie pro odstraňování dioxinů a přispět tak k zlepšení provozu celé technologie pro termické zpracování komunálních odpadů z hlediska čištění spalin.

Vzhledem k velkým nákladům na měření koncentrace dioxinů se lze v současné době opírat o jedno podrobné měření, další opakovaná měření umožní získat reprezentativnější výsledky.

6 Metodika a aparatura pro dlouhodobé monitorování koncentrace dioxinů

Pro optimalizaci procesu snižování koncentrace PCDD/F je nutné zaměřit výzkum na průběžné monitorování provozu technologické linky s cílem získat co nejvíce dat, provést jejich zpracování, analýzu a vyhodnocení.

Postup a podmínky stanovení koncentrace dioxinů ve spalinách jsou dány normou ČSN EN 1948-1 až 3 [62 až 64]. Česká legislativa stanovuje, že u zařízení pro termické zpracování odpadů, která zpracovávají více jak 10 t/den, musí proběhnout jednorázové měření pro stanovení koncentrace PCDD/F v koncových spalinách minimálně dvakrát ročně.

Komunální odpad je velmi různorodý, každá složka tohoto paliva má jinou výhřevnost a jiné chemické vlastnosti. Proto při spalování komunálních i průmyslových odpadů je snaha toto palivo (odpad) co nejvíce homogenizovat, aby se zabránilo co výkyvům v provozu celého spalovenského systému. I přes tuto snahu nelze tyto výkyvy zcela eliminovat.

Podle platné legislativy je doba jednorázového měření minimálně 6 hodin. Během této doby nemůže být provoz spalovny „zmapován“ s vypovídající schopností. Šestihodinový interval je tak krátký, že může dojít po měření k úplně jiným provozním podmínkám, kdy se hodnoty koncentrace dioxinů mohou lišit. Platí to např. pro situace kdy se těsně před měřením otevře obtoková klapka dioxinového filtru (tzv. by-pass) a surové spaliny proudí přímo do linky chemického čištění (viz výše). Do této části technologie se adsorbují dioxiny, které se pak dlouhodobě postupně uvolňují a výrazně tak mohou ovlivnit výslednou koncentraci dioxinů ve výstupních spalinách. Další nevýhodou krátkodobého měření je odběr velmi malého množství dioxinů, které může být někdy díky chybě měření nevěrohodné.

Z těchto důvodů je vhodné použití dlouhodobého měření dioxinů, které zajistí důvěryhodnější výsledky získané koncentrace dioxinů v koncových spalinách. Existují již měřicí systémy pro dlouhodobé odběry PCDD/F ze spalin, které mohou kontinuálně fungovat až dva týdny. Jedním z nich je např. aparát AMESA [65], který pracuje na principu adsorpce v pevném loži sorbentu umístěného ve výměnné patroně. Pořizovací náklady tohoto systému se však pohybují v řádech miliónů korun.

Za tímto účelem byla vyvinuta (v rámci projektu EUREKA za účasti partnerů: TERMIZO, a.s. Liberec, Ústav chemických procesů AV ČR, EVECO Brno, s.r.o., pracoviště autora (VUT Brno ÚPEI) a W.L. GORE & ASSOC.) a ověřena zcela nová a původní aparatura MONDIOX (MONitoring of DIOXins) pro dlouhodobé monitorování dioxinů. V této části disertační práce je uvedena strojně-technologické řešení této monitorovací jednotky za účelem přípravy podkladů pro širší využití v aplikační sféře. Jsou zde řešeny technické problémy, spojené se zajištěním co nejvyšší důvěryhodnosti naměřených hodnot.

6.1 Základní principy metod pro odběr vzorků

Stanovení koncentrace PCDD/F ve spalinách se skládá z několika základních kroků:

- vzorkování
- izolace měřeného prvku (analytu)
- zkoncentrování
- analýza

Běžným postupem aplikovaným při stanovení perzistentních organický látek je ověření účinnosti záchytu použitím vzorkovacích standardů (tzv. spikováním). Postupy vzorkování jsou podrobně popsány v daných normách [62 až 64].

U všech metod vzorkování je vzorek plynu či aerosolu odebírán odběrovou vyhřívanou sondou izokineticky, tzn. že rychlost odběru vzorku plynu v sondě pootočenou proti proudu spalin má být stejná jako rychlost proudění plynu okolím sondy v daném místě. Pro odběr o správné rychlosti spalin slouží vývěva, která je zařazena na konci odběrové soupravy a napojena na řídicí jednotku. Řídicí jednotka kontinuálně monitoruje průtok spalin ve spalinovodu a na základě aktuálních dat upravuje výkon vývěvy.

Vzorkovací tratě u všech tří níže uvedených metod musí být před použitím velmi pečlivě vyčištěny acetonem tak, aby neobsahovaly stopu měřeného prvku (analytu). Na druhé straně po ukončení vzorkování musí být celý postup extrakce zopakován, tentokrát za účelem kvantitativního vyjmutí analytů. Získaný extrakt se dále zpracovává, zpravidla pomocí chromatografických separačních metod [66].

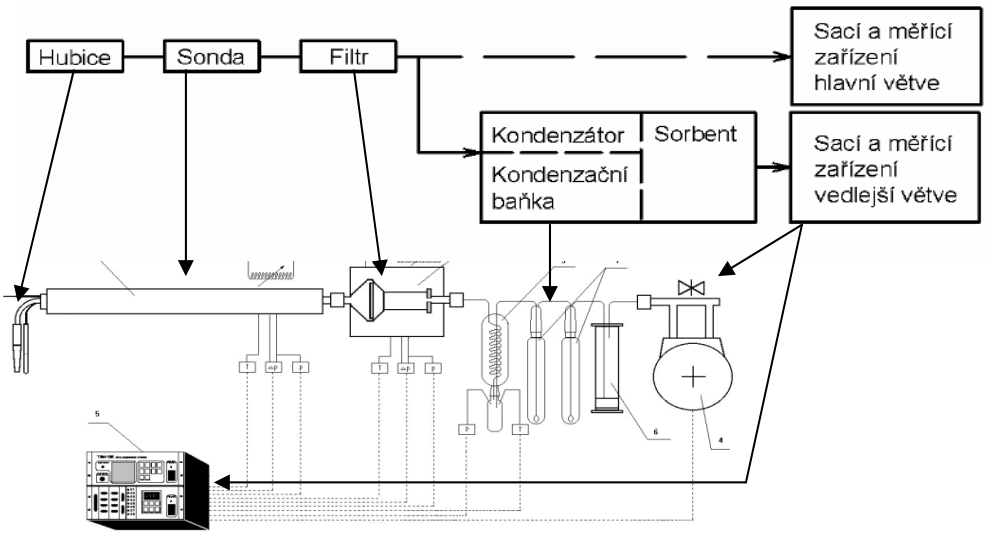
Na základě dané legislativy lze použít při odběru emisí určených pro analýzu dioxinů tři metody:

- *metoda filtračně kondenzační*

Princip filtračně kondenzační metody je založen na záchytu analytu pomocí dvou absorbéru (zvaných též promývačky). Vzorek plynu je odebrán hubicí, sondou a filtrem tuhých částic (teplota filtru je udržována pod 125 °C, ale nad teplotou rosného bodu spalin). Plyn prochází kondenzátorem, kde je vzorkovací plyn ochlazen vodou na teplotu 20°C a kondenzační baňkou. Za ní jsou umístěné dva skleněné absorbery, které obsahují směs ethylenglykolmonoethylether/voda v poměru (1:2). Vzorkovací plyn pak byl dál před vstupem do vývěvy vysušen. (viz obr. 33)

Po měření se analyzuje složený vzorek, který je tvořen ze tří částí:

- tuhých zbytků (uchycených na filtru)
- směsi roztoku promývaček a kondenzátu
- oplachu sondy (provádí se po ukončení měření)



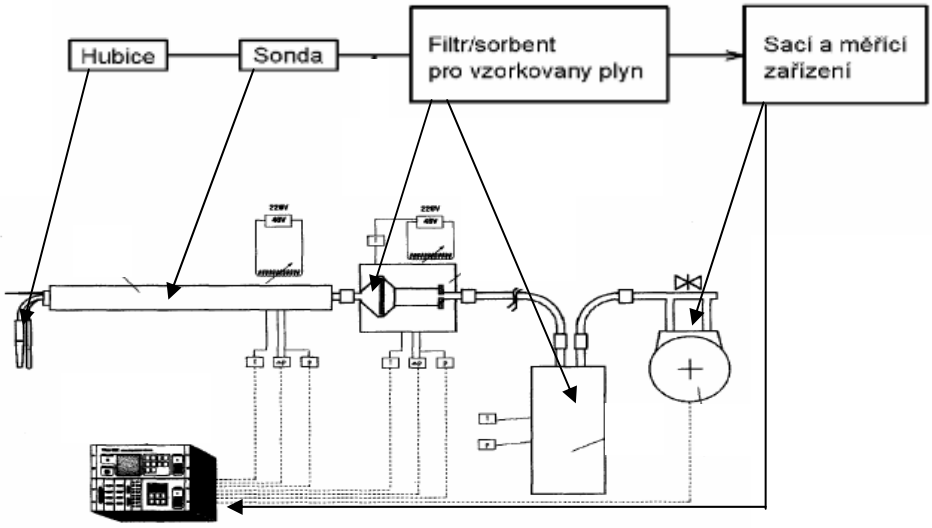
Obr. 33 *Schéma složení odběrové aparatury metody filtračně kondenzační [62]*

Filtračně kondenzační metoda byla prakticky využita v rámci disertační práce nejen při určování koncentrace látek PCDD/F ve spalinách, ale i pro stanovení těžkých kovů (viz obr. 34), kdy první absorbér obsahoval směs HNO_3 + H_2O_2 (pro záchyt těžkých kovů kromě Hg) a druhý obsahoval směs $K_2Cr_2O_7$+HNO_3 (pro zachycení Hg).

Obr. 34 *Záchyt analytu pomocí filtračně kondenzační metody v provozních podmínkách*

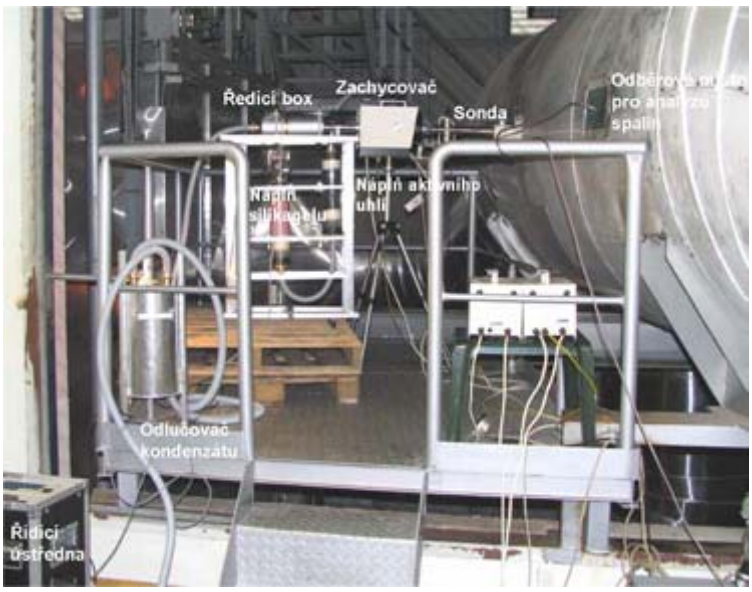
- *metoda zřeďovací*

Zřeďovací metodou probíhá odběr vzorku na extrahovaný filtr z polyuretanové pěny (PUF) a předřazený filtr (viz obr. 35). Ke vzorku stanovovaného plynu odebíraného izokineticky je v přebytku přisáván přes filtr chlazený suchý vzduch, který zaručí rychlé ochlazení pod 50 °C a zároveň udrží dílčí vzorek plynu nad rosným bodem vody a těkavých složek prostředí. Takto ochlazený plyn se zachytává na PUF. U PUF nedochází ke ztrátám ani při delším skladování exponovaných filtru.



Obr. 35 *Schéma složení odběrové aparatury zřeďovací metody [62]*

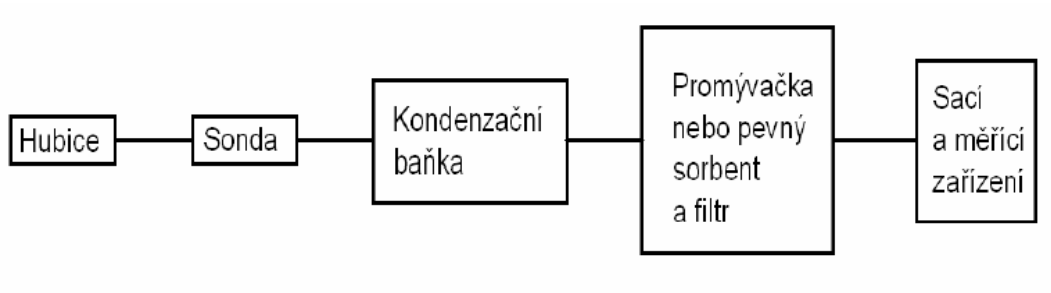
Zřeďovací metoda byla prakticky používána v rámci disertační práce v situacích, kdy bylo potřeba stanovit jen koncentraci PCDD/F a kdy byl předpoklad, že exponované filtry budou déle skladovány (viz obr. 36)



Obr. 36 *Záchyt analytu pomocí zřeďovací metody v provozních podmínkách*

- *metoda s chlazenou sondou*

Princip této metody s chlazenou sondou se liší od předchozích metod tím, že vzorek plynu prochází hubicí a sondou je hned ochlazen na teplotu 20 °C. Kondenzát je zachycován v kondenzační baňce. Dále jsou po směru toku plynu zařazeny promývačky k zachycení látek PCDD/F. Před posledním sorpčním prvkem je zařazen filtr k zachycení malých částic a aerosolu viz obr. 37 [62].



Obr. 37 *Schéma složení odběrové aparatury metody s chlazenou sondou [62]*

Metoda s chlazenou sondou byla prakticky využita při dlouhodobém odběru vzorku aparaturou MONDIOX (viz obr. 38, která je blíže popsána v následující kapitole).

Obr. 38 *Záchyt analytu pomocí metody s chlazenou sondou aparaturou MONDIOX v provozních podmínkách*

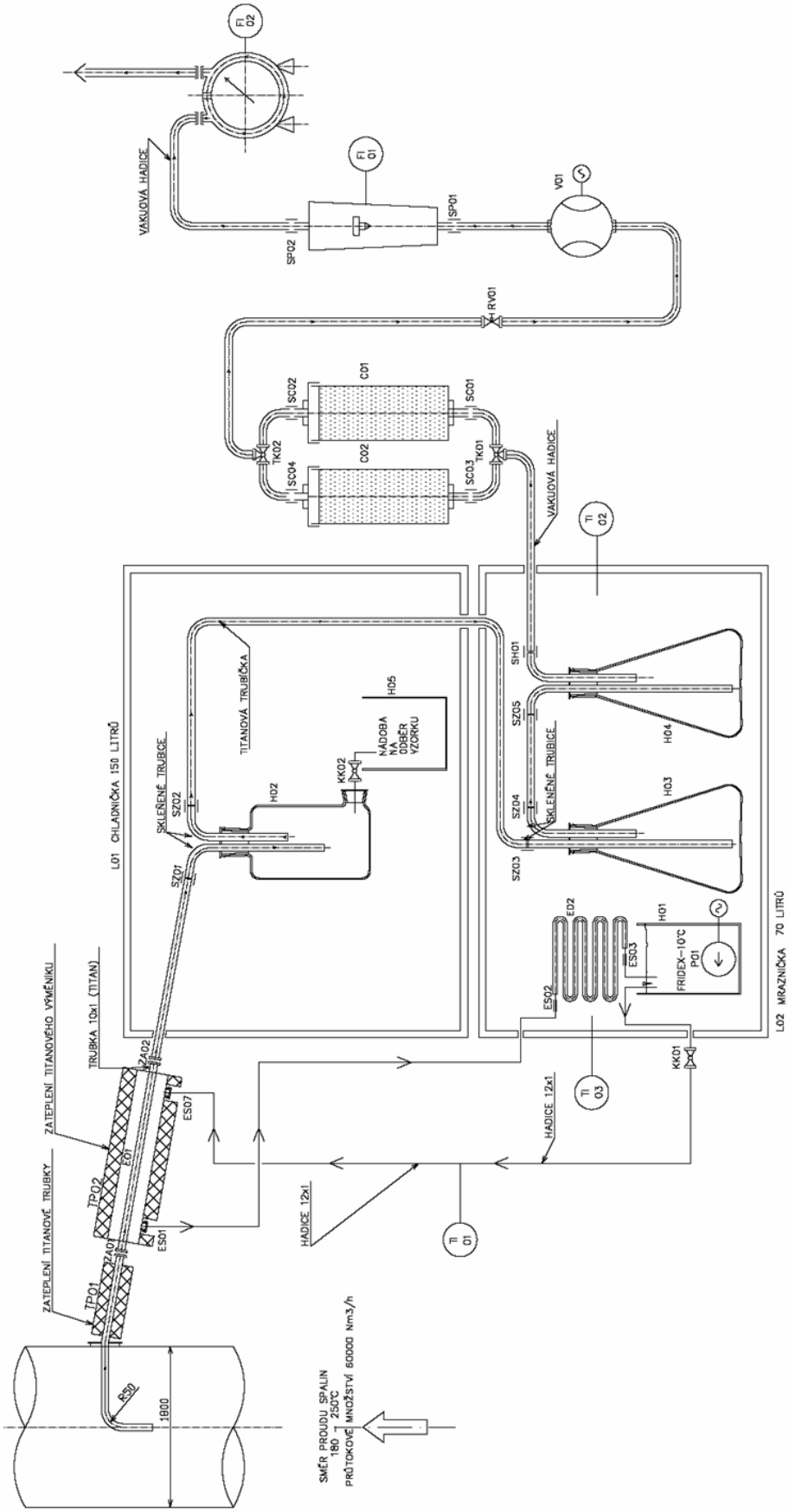
6.2 Popis technického řešení aparatury MONDIOX

Odběrová aparatura „MONDIOX“ (viz obr. 38) je určena pro dlouhodobý (přibližně 1 až 5 dnů) kontinuální odběr látek PCDD/F za účelem sledování vlivu technologických změn na účinnost odstraňování dioxinů danou technologií. K tomuto účelu byla zvolena kondenzační metoda ve variantě s chlazenou sondou. Celý systém je volen tak, aby se odběrová aparatura dala snadno přemístit na dané měřicí místo a libovolné místo odběru. Jedním z hlavních záměrů tohoto projektu bylo navrhnut odběrovou aparaturu pro dlouhodobý odběr vzorku s co nejmenšími investičními náklady. Z tohoto důvodu byla například použita jako chladicí jednotka vzorku běžně dostupná lednice s mrazákem (viz obr. 38 a obr. 39).

Obr. 39 *Mrazící část s promývačkami a chladicím okruhem*

Vzorek spalin je odebírán sondou, která je umístěna ve středu kouřovodu a otočena proti proudu analyzovaného plynu. Odebrané plyny jsou dále ochlazovány (viz obr. 40). Celý chladící systém je vyroben z vhodného materiálu, aby nedošlo vlivem kondenzace spalin ke korozi. Trubkový výměník **E01** je protiproudý se třemi přepážkami a zaručuje potřebné regulované dochlazení spalin na teplotu optimální pro odběr vzorku. Jako chladicí medium je použita směs fridexu (směs etylenglykolui a vody) . Chladicí kapalina prochází uvnitř mrazicí sekce ochlazovačem ještě před jejím výstupem do zásobní nádrže **H01** v chladicí části. Tím je zajištěna dostatečná teplosměnná plocha pro vychlazení chladicí kapaliny na potřebnou nízkou teplotu při dlouhodobém provozu. Kapalina má být vychlazena na teplotu přibližně -10 ^{o}C, jinak by se nedocílilo dostatečného ochlazení vstupních spalin na požadovanou teplotu přibližně 20 ^{o}C. Z důvodu proměnlivého množství odebíraných vzorků je na chladicím okruhu napojen kulový ventil, kterým je určován průtok chladicího média pro správné ochlazení spalin vstupujících do výměníku. Celý chladicí okruh je poháněn ponorným čerpadlem **P01** umístěným v chladicí nádrži.Ochlazené spaliny vycházejí z výměníku **E01** a vstupují do chladicí části **L01**, kde je přívodní trubka redukovaná na skleněný kulový zábrus do skleněné odběrové láhve **H02**. V této láhvi se odebírá vzorek kondenzátu, který lze za provozu pomocí ventilu odpouštět do vzorkovnice. Výstup z láhve **H02** je opatřen redukcí skleněného zábrusu na transportní trubici. Spaliny vycházejí z chladicí části aparatury **L01** a vstupují do spodní mrazicí části **L02** až ke skleněným promývačkám **H03** až **H04**, před kterými je opět provedena redukce na skleněný kulový zábrus. V promývačce se použije např. pro PCDD/F 2-ethoxyetanol k získání absorbentu. Pro jiné systémy lze použít jiná vhodná média (hexan, xylen atd).

Pro účinné získání absorbentu jsou zde použity dvě promývačky zapojené sériově (za sebou) a propojené skleněným kuželovým zábrusem pro lepší demontovatelnost. Před výstupem spalin z mrazicí části **L02** je na výstupu skleněný zábrus napojen na vakuovou hadici patřičného průměru a odolnou proti danému tlaku, aby zabezpečila transport vzdušiny vývěvou **V01**. Pokud je nutné vysušení spalin, provádí se ve dvou filtračních kolonách naplněných silikagelem **C01** až **C02**. Jelikož sorpční kapacita silikagelu k záchytu vodní páry je maximálně přibližně 18% hmot. (vztaženo na čerstvě aktivovaný produkt), je redukován průchod buď jednou nebo druhou filtrační kolonou pomocí třícestných ventilů umístěných pod a nad kolonou. Pro správnou regulaci požadovaného průtoku vzdušiny je zde navržena membránová vývěva **V01** s chemickou odolností, která má na výtlaku připevněn regulační ventil. Celý odběrový aparát ukončuje rotametr **FI01** s plynovými hodinami **FI02** pro správné určení okamžitého a celkového průtoku spalin z kouřovodu. Pro automatickou verzi lze použít automatickou regulaci nastaveného průtoku a sumační průtokoměr [67].



Obr. 40 *Základní schéma odběrové aparatury MONDIOX [67]*

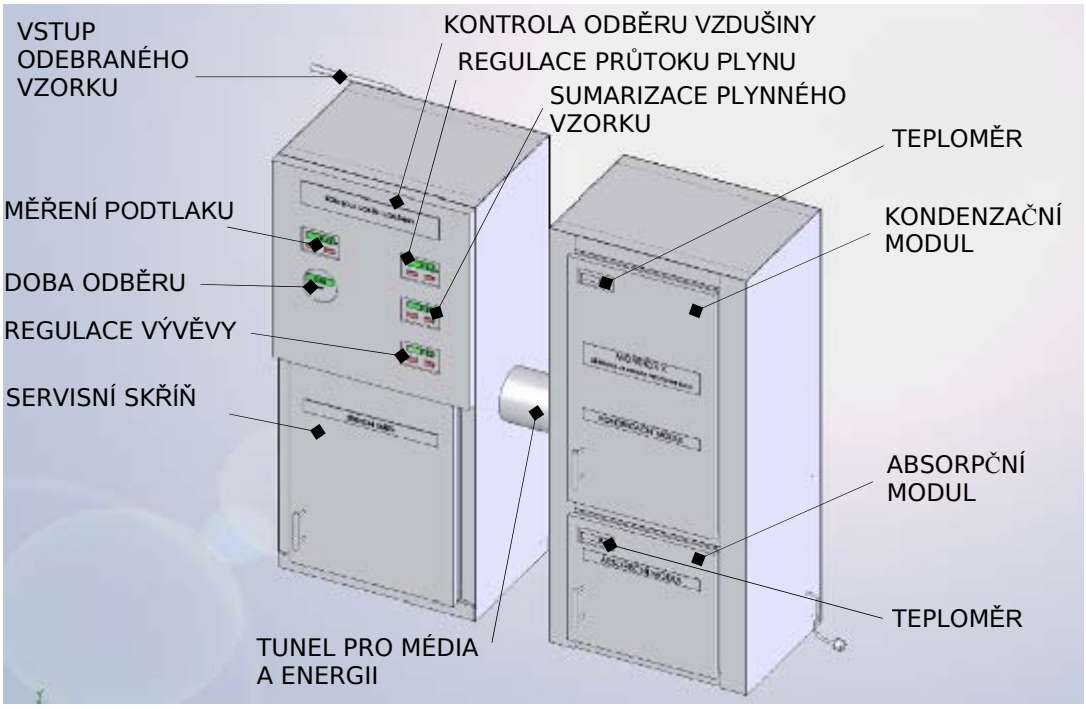
6.3 Návrhy úprav odběrové aparatury a další vývoj aplikace

Jedním z cílů této práce byla technická optimalizace odběrové aparatury MONDIOX pro dlouhodobý odběr vzorků ze spalin tak, aby se dosáhlo co nejpřesnějších výsledků analýzy koncentrace PCDD/F, včetně návrhu úprav stávající aparatury za účelem přípravy podkladů pro další využití v aplikační sféře.

První aplikace této odběrové aparatury byla realizována na spalovně TERMIZO za účelem kalibrace odběrové aparatury a dlouhodobého sledování provozní účinnosti stávající katalytické filtrace REMEDIA D/F™. Během prvních zkušebních provozních odběrů se provedla řada úprav za účelem zvýšení účinnosti odběru. Dané úpravy se týkaly především odběrové trasy. Jedním z faktorů ovlivňujících účinnosti odběru je výběr vhodného materiálu odběrové trasy. Vzhledem k agresivní charakteristice analyzovaných plynů a převážně nízké koncentraci PCDD/F v plynu musí být materiál korozivzdorný a zároveň nesmí adsorbovat perzistentní látky. Dalším ovlivňujícím faktorem je délka odběrové trasy (úsek „sonda-chladič“) a její správný ohřev. Pokud je totiž tento úsek velmi dlouhý a nedostatečně ohřívaný, dojde ke kondenzaci analyzovaného plynu. Vytvořené kapičky v tomto úseku odběrové trasy mohou adsorbovat část dioxinů z analyzovaného plynu, a tím zkreslit konečné výsledky měření.

Během prvních provozních odběrů byly vyzkoušeny různé druhy materiálu odběrové trasy a různé varianty ohřevu i délky odběrové trasy. Díky tomuto experimentálnímu výzkumu se dosáhlo velmi dobré přesnosti měření pomocí této aparatury. Podrobnosti jsou zpracované autorem této práce jsou obsaženy v publikacích [67 až 69].

Dalším krokem je inovace celé odběrové aparatury za účelem jejího využití i v jiných provozech. Jedná se o úpravy týkající se především automatizace odběru, kde analogové měřicí aparáty budou nahrazeny aparáty s digitálním výstupem pro řídicí jednotku, a modifikace konstrukce aparatury, kde je proveden nový konstrukční návrh celé aparatury založeném na stavebnicové systému pro snazší manipulaci a přepravu. Předběžný návrh nové odběrové aparatury MONDIOX je znázorněn na obr. 41.



Obr. 41 *Návrh inovované měřicí aparatury MONDIOX*

6.4 Ověření účinnosti odběrové aparatury

Dva vyzkoušené prototypy, umístěné stabilně před a za dioxinovým filtrem ve spalovně komunálních odpadů TERMIZO umožňují sledovat obsahy různých typů perzistentních organických látek (POPs).

Dle normy ČSN EN 1948-1 [62] je ověřovacím kritériem pro sorpční část nejméně 90% účinnost záchytu sledované látky v sorbentu. Zjišťování této účinnosti se provádí zdvojením
v sérii zapojených promývaček (impingerů) **H03** a **H04** (viz obr. 40). Jako účinný záchyt je brán ten, kdy je více jak 90 % sledované látky zachyceno v prvním z impingerů zapojených v sérii [62, 67 a 68].

Pro stanovení účinnosti odběru PCDD/F byla provedena provozní validační zkouška na spalinách vystupujících z dioxinového filtru aparaturou MONDIOX. Pro porovnání výsledků proběhl zároveň odběr autorizovanou odběrovou skupinou. Autorizovaný odběr proběhl metodou filtračně kondenzační v souladu s normou ČSN EN 1948. Oba vzorky byly následně analyzovány a vyhodnoceny. Hodnoty výsledných koncentrací PCDD/F jsou uvedeny v následující tabulce 13.

Tabulka 13 *Porovnání výsledků z validační zkoušky aparatury MONDIOX [67]*

	koncentrace [ng TEQ/m_N^3]	
umístění	**Za DF (MONDIOX)**	**Za DF (měř. skup.)**
datum	**22.3.2006**	
2378TCDD	0,005	0,005
12378PeCDD	0,005	0,006
123478HxCDD	0,001	0,001
123678HxCDD	0,001	0,001
123789HxCDD	0,001	0,001
1234678HpCDD	0,001	0
OCDD	ND	ND
TCDD	0,25	0,15
PeCDD	0,39	0,25
HxCDD	0,49	0,3
HpCDD	0,16	0,13
OCDD	0,09	0,07
Suma PCDD	**0,013**	**0,014**
2378TCDF	0,003	0,002
12378PeCDF	0,001	0,001
23478PeCDF	0,012	0,014
123478HxCDF	0,002	0,003
123678HxCDF	0,003	0,004
234678HxCDF	0,002	0,002
123789HxCDF	0,001	0,001
1234678HpCDF	0,001	0,001
1234789HpCDF	0	0
OCDF	0	0
TCDF	0,84	1,09
PeCDF	0,4	0,57
HxCDF	0,23	0,35
HpCDF	0,12	0,12
OCDF	0,04	0,05
Suma PCDF	**0,025**	**0,028**
Suma PCDD/F	**0,038**	**0,042**

Z tabulky 13 je zřejmé, že koncentrace PCDD zjištěné pomocí aparatury MONDIOX (0,013 ng TEQ/m_N^3) je oproti koncentrace PCDD zjištěné pomocí autorizovaného měření (0,014 ng TEQ/m_N^3) o 7,1 % nižší. I u koncentrací PCDF aparatury MONDIOX (0,025 ng TEQ/m_N^3) a autorizovaného měření (0,028 ng TEQ/m_N^3) je odchylka 10,7 %. V celkovém součtu tedy koncentrace PCDD/F zjištěná aparaturou MONDIOX je nižší o 9,5 %, než byla koncentrace zjištěna pomocí autorizované odběrové skupiny. Tyto odchylky mohou být způsobeny odlišnou metodou odběru, chyby odběru či analýzy. Zjištěné výsledky vypovídají o velmi vysoké účinnosti záchytu PCDD/F pomocí aparatury MONDIOX pro dlouhodobý odběr vzorku. V rámci ověření výsledků byla provedena řada dalších validačních zkoušek aparatury MONDIOX, které jsou uvedeny v [67 až 69].

6.5 Vyhodnocení odběrové aparatury a další možný výzkum

Validační zkouška prokázala vysokou účinnost záchytu PCDD/F odběrové aparatury MONDIOX, která je určena pro dlouhodobý (přibližně 1 až 5 dnů) kontinuální odběr látek PCDD/F za účelem sledování vlivu technologických změn na účinnost odstraňování dioxinů danou technologií. Zároveň také prokázala mechanickou funkčnost celé odběrové aparatury.

Mechanické a materiálové úpravy aparatury MONDIOX, které byly provedeny v rámci této práce byly úspěšné. Na základním principu této aparatury zde byl proveden návrh nové odběrové aparatury MONDIOX s automatickým provozem, který by mohl být instalován v dalších spalovenských zařízeních.

7 Monitorování provozu technologické jednotky a analýza dat

Pokud chceme dosáhnout optimálního provozu technologické linky (v našem případě jednotky pro termické zpracování odpadů – spalovny), je nezbytné získat co nejvíce naměřených údajů přímo z reálného provozu. Tato data se následně vyhodnotí a výsledky analýzy slouží k optimalizaci provozu, který je nutné monitorovat, abychom získali zpětnou vazbu pro další výzkum a jeho aplikaci.

V případě katalytické filtrace s využitím systému REMEDIA D/F™ bývá garantovaná životnost filtračních hadic obvykle čtyři roky. Jsou však známy případy (IVRO, Belgie [26, 27]), kdy technologie katalytické filtrace je provozována více než deset let bez výměny filtračních hadic, aniž by se snížila účinnost odstraňování perzistentních látek. Takovou účinnost lze dosáhnout při optimalizaci provozních podmínek. Vzhledem k poměrně vysoké pořizovací ceně filtračního systému se jeví jako účelné průběžné sledování a vyhodnocování provozních podmínek dioxinového filtru pro dosažení co nejdelší životnosti filtračních hadic.

V tomto směru jsou průběžně hodnoceny provozní podmínky filtru k získání informací o zbytkové životnosti filtračního materiálu. Pro hodnocení zbytkové životnosti filtračních hadic jsou brány v úvahy zejména následující pracovní parametry:

- objemový průtok spalin
- teplota vstupních spalin
- složení vstupních spalin
  - obsah CO_2, H_2O, N_2, O_2 a dalších látek
  - zbytkový obsah NH_3
  - obsah NO_x
- tlaková diference dioxinového filtru (tlaková ztráta filtru)

V rámci monitorování provozních podmínek byly zaznamenávány i další provozní parametry analyzované jednotky pro termické zpracování komunálního odpadu, např.:

- zpracovatelský výkon spalovny
- výstupní emise

Důležitým parametrem je rovněž sledování četnosti odstavení filtru z provozu (otevření obtoku). Důvodem pro minimalizaci doby, po kterou spalovna pracuje s obchvatem dioxinového filtru, je vlastnost skupiny perzistentních organických látek, zejména polychlorovaných dibenzodioxinů a dibenzofuranů, adsorbovat se na povrchu těles zhotovených z umělých hmot, gumy apod. V takových případech dochází ke kontaminaci zařízení nacházejícího se v technologické lince za technologickým stupněm určeným k odstraňování nebo rozkladu dioxinů. Toto konstatování platí i pro technologická řešení, kdy je pro záchyt dioxinů použito například adsorpční čištění kontaktem surových plynů s aktivním uhlím (alternativy ADSORPCE 3A, 3B viz kap. 3.2), resp. s polypropylénem - ADIOX® (ADSORPCE 3C) apod.

Při vyloučení aparátu sloužícího k odstraňování dioxinů z funkce (například při provozní poruše) dochází ke kontaminaci zařízení přicházejících do styku s nevyčištěnými spalinami. V důsledku toho i při regulérním provozu spalovny s funkční technologií určenou k odstraňování dioxinů dochází následně k postupnému uvolňování dříve adsorbovaných látek zpět z povrchu kontaminovaného zařízení do již vyčištěného plynu, což se projeví zvýšením koncentrace dioxinů v koncových spalinách. Tento jev je označován jako tzv. „memory effect“ a potlačuje příznivý účinek technologie určené k rozkladu a odstraňování dioxinů. Může se projevovat po relativně dlouhou dobu, představující i několik týdnů, než se po předchozí kontaminaci zařízení dosáhne opět vyčištění těchto kontaminovaných zařízení technologické linky a stabilizace provozu [70].

Na základě monitorování provozních dat se tedy nejen sledují provozní hodnoty katalytické filtrace REMEDIA D/F™, ale dále se na jejich základě navrhují způsoby zlepšení efektivity provozu dané technologie i jednotlivých aparátů spalovny (tzn. průběžná optimalizace provozu).

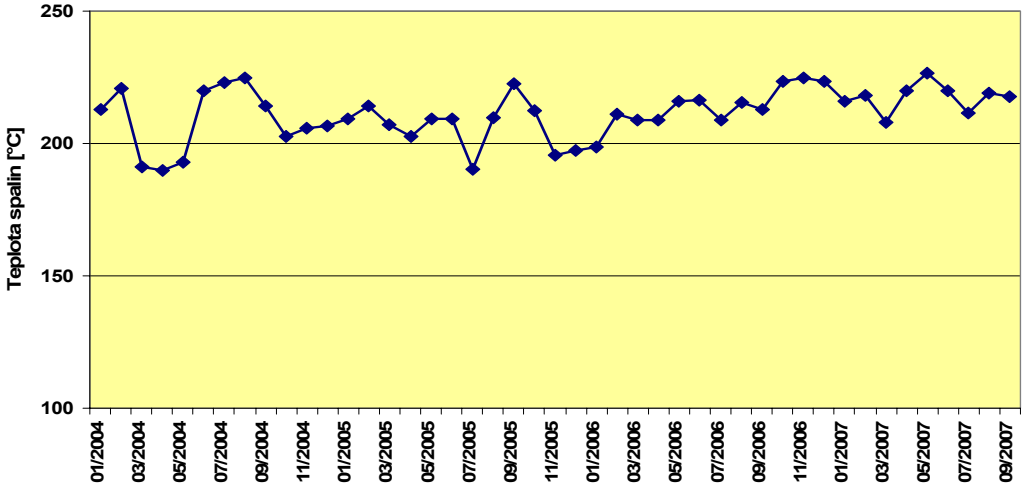
7.1 Sledované parametry provozu dioxinového filtru

Primárním úkolem monitorování provozu technologické linky bylo sledování klíčových hodnot určitých parametrů (zejména teploty spalin, koncentrace NO_x a NH_3 a tlakové ztráty), které zaručovaly garantovanou účinnost dioxinového filtru, hodnotu koncentrace dioxinů na výstupu z filtru a životnost filtračních hadic.

7.1.1 Teplota spalin vstupujících do dioxinového filtru

Teplota spalin na vstupu do dioxinového filtru byla kontinuálně monitorována ve dvou měřicích místech a během dosavadního provozu nevykazovala žádné výrazné kolísání a v dlouhodobých trendech se pohybuje obvykle v rozmezí 215 až 225°C. Dlouhodobý průběh vstupní teploty spalin do dioxinového filtru je znázorněn na obr. 42. Průměrná vstupní teplota spalin do dioxinového filtru v uplynulém hodnoceném období byla 219°C.

Požadavek dodavatele materiálu REMEDIA D/F™ pro katalytickou filtraci technologie (W. L. Gore & Assoc.) na udržování pracovní teploty filtru v rozmezí teplot 200 až 220°C provozovatel tedy plně respektuje [56].



Obr. 42 *Teplota spalin vstupujících do dioxinového filtru [56]*

Vzhledem ke skutečnosti, že každý provoz větší technologické linky, jakou je spalovna komunálních odpadů, je specifický, může jeho monitorování přinést poznatky zásadního charakteru. To platí i v případě sledované jednotky na spalovně komunálních odpadů TERMIZO, kde je systém katalytické filtrace zařazen před mokrou vypírku.

Při provozu se zjistilo, že dalším směrem výzkumu je zvýšení provozního teplotního rozsahu technologie REMEDIA D/F™, a to v oblasti nižších teplot. Při nízkých hodnotách teplot se může snižovat účinnost filtrace vlivem reakce zbytkového amoniaku (tzv. „amonia slip“), který je použit v SNCR technologii pro odstranění NO_x. Netypickým zařazením technologie REMEDIA D/F™ do linky se zjistilo, že tato látka filtračních hadic je odolná proti amoniaku a dokáže s odstraňováním dioxinů zároveň odstraňovat i NO_x. Nicméně na stávající technologii spalovny se v případě poklesu teploty spalin na vstupu pod 200°C (při najíždění linky nebo servisu) otevře obtoková klapka a surové spaliny vstupují přímo do části mokré vypírky, kde adsorpce dioxinů na plastech vytvoří „memory effect“ (viz výše). Aby se zvýšil teplotní rozsah filtru, provede se při poklesu teploty zaprášení hadic zeolitem. Zeolit je přírodní látka vulkanického původu, která se dávkuje do spalinovodu před dioxinovým filtrem. Práškový zeolit vytvoří ochrannou vrstvičku na filtračních hadicích, která by měla zabránit přímému kontaktu látky se zbytkovým amoniakem. Díky tomu je možné filtr provozovat i při teplotách kolem 180°C (kde dochází k zvýšení koncentrace zbytkového amoniaku) a nedochází k velkému zanášení dioxiny mokré vypírky dioxiny (viz kapitola 7.2.2).

7.1.2 Obsah amoniaku ve spalinách v bloku dioxinového filtru

Legislativně stanovenou maximální koncentraci oxidů dusíku ve výši 200 mg NO_2/m_N^3 v koncových spalinách velkokapacitních spaloven odpadů není obvykle možné dosáhnout bez dodatečných technologických opatření. Pro snížení obsahu oxidů dusíku ve vytvořených spalinách je na spalovně TERMIZO využívána selektivní nekatalytická redukce oxidů dusíku (SNCR), která probíhá po přidání amoniaku podle stechiometrické rovnice (7.01)

$$4\,NH_3 + 4\,NO + O_2 = 4\,N_2 + 6\,H_2O \qquad (7.01)$$

Nekatalytická redukce oxidu dusnatého, která probíhá v teplotním rozmezí cca 850 až 1000°C, může být doprovázena sekundárními reakcemi NH_3:

$$4\,NH_3 + 5\,O_2 = 4\,NO + 6\,H_2O \qquad (7.02)$$

$$4\,NH_3 + 3\,O_2 = 2\,N_2 + 6\,H_2O \qquad (7.03)$$

Reakce (7.02) a (7.03) mohou vést k nežádoucímu zvýšení množství oxidů dusíku nebo k neefektivní spotřebě vstřikovaného amoniaku vedoucí k rozkladu na molekulární dusík. Uvádí se [71, 72], že konkurenční reakce nabývají převahy zejména při teplotách nad 1000°C. Naopak vstřikování amoniaku do spalin při nižší teplotě (pod 850°C) je spojeno s citelným zpomalením všech reakcí, takže dochází ke zvyšování podílu nezreagovaného amoniaku ve spalinách.

Rozšíření technologie čištění spalin na spalovně TERMIZO o tzv. dioxinový stupeň využívající proces katalytické filtrace REMEDIA D/F™ vyvolalo nutnost přehodnocení řady vazeb mezi některými technologickými operacemi. Jedním momentem, na který je nutno za nově vzniklé situace brát zřetel, je požadavek dodavatele technologie, aby ve spalinách vstupujících do dioxinového filtru byl minimalizován obsah amoniaku (max. 10 mg NH_3/m_N^3). Důvodem pro tento požadavek je skutečnost, že amoniak může při kontaktu s implementovanou katalytickou složkou filtračních hadic dioxinového filtru (TiO_2, V_2O_5, WO_3) podporovat sice žádoucí, ale z hlediska odstraňování dioxinů konkurenční průběh selektivní redukce oxidu dusnatého.

V kapitole 8.3 je provedeno posouzení způsobu regulace dávkování amoniakálního vodného roztoku do proudu spalin z hlediska plnění požadavku na trvalé dosahování zbytkové koncentrace oxidů dusíku ve spalinách na úrovni stanovené předpisy pro provoz spaloven při současném respektování požadavku na minimalizaci zbytkového obsahu amoniaku ve spalinách vedených do dioxinového filtru.

Za účelem zjištění zbytkové koncentrace amoniaku ve spalinách v bloku dioxinového filtru a v rámci disertační práce bylo v období od 10/2003 do 09/2005 provedeno několik měření obsahu NH_3 ve spolupráci s autorizovanou měřicí skupinou pro měření emisí [50, 73, 74]. Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce 14.

Tabulka 14 *Rekapitulace výsledků měření obsahu amoniaku v bloku dioxinového filtru*

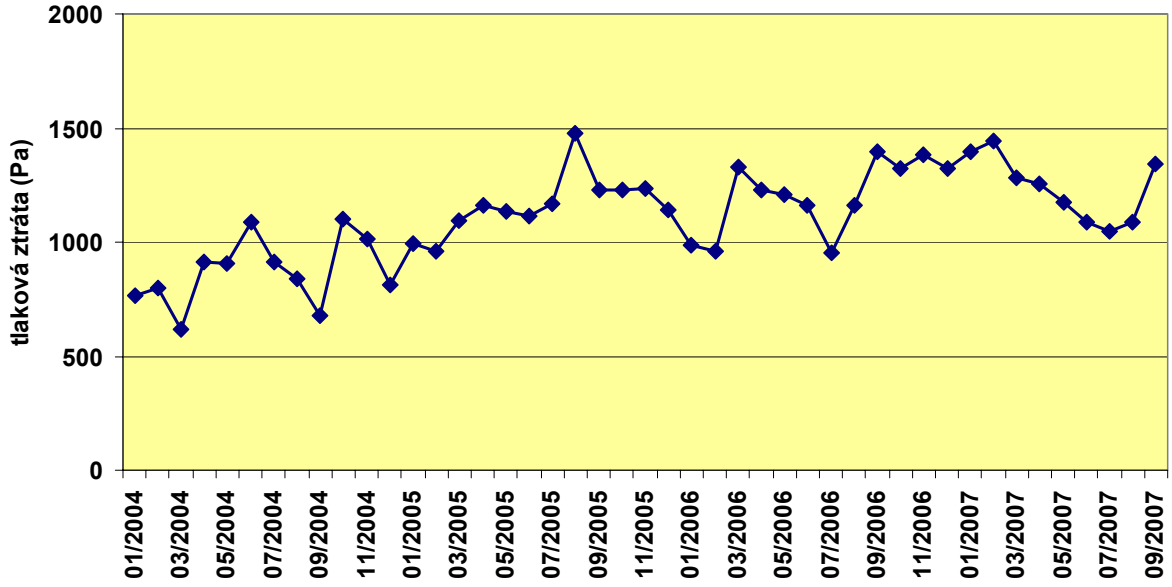
měření dne	odběr č.	koncentrace NH_3 (mg/m_N^3)	
		vstup do dioxinového filtru	výstup z dioxinového filtru
11.12.2003	1	6,06	3,3
	2	6,5	4,43
	3	6,09	3,69
16.12.2003	1	0,56	0,52
	2	0,66	0,35
	3	0,64	0,36
18.12.2003	1	2,37	1,25
	2	0,89	0,76
	3	0,73	0,29
11.5.2004	1	1,29	0,73
5.5.2005	1	5,7	-
	2	2,6	-
	3	3,2	-

Z tabulky 14 je zřejmé, že zbytková koncentrace NH_3 ve spalinách vstupujících do dioxinového filtru nepřekročila povolenou hodnotu (10 $mgNH_3$ mg/m_N^3) danou dodavatelem technologie. Srovnáme-li souběžně prováděné měření obsahu amoniaku na vstupu a výstupu z dioxinového filtru, je možné konstatovat, že ve všech případech byly výstupní koncentrace NH_3 ve spalinách mírně nižší než koncentrace výstupní. Z tohoto závěru by se mohlo konstatovat, že katalytická filtrace REMEDIA D/F™ úspěšně odbourává NH_3 i NO_x, avšak při experimentálním měření, kdy se krátkodobě zvýšila vstupní koncentrace NH_3, změna koncentrace na výstupu z dioxinového filtru byla minimální.

7.1.3 Filtrační rychlost a odpor dioxinového filtru

Údaje o průtoku spalin vstupujících do dioxinového filtru nejsou přímo dostupné, byl proto proveden výpočet této hodnoty s použitím kyslíkové bilance a údajů o koncentraci vodní páry [49, 56].

Dlouhodobý trend průměrných měsíčních hodnot tlakové ztráty v dioxinovém filtru byl v rámci disertační práce zaznamenáván a analyzován v období 01/2004 až 09/2007, tedy prakticky od uvedení dioxinového filtru v závodě pro termické zpracování odpadů TERMIZO, a.s., Liberec do provozu v 10/2003, je znázorněn na obr. 43.



Obr. 43 *Dlouhodobý průběh průměrné měsíční hodnoty tlakové diference v dioxinovém filtru v období 01/2004 až 09/2007*

Z uvedených dat je patrné, že prakticky od poloviny roku 2005 se tlaková ztráta dioxinového filtru udržovala v ustálených mezích. Z grafu lze stanovit, že tlaková ztráta dioxinového filtru má mírnou rostoucí tendenci, avšak současně je nutné respektovat, že došlo ke zvýšení průtoku spalin filtrem.

Z toho důvodu pro hodnocení permeability materiálu látkového filtru je samotná velikost tlakové ztráty filtru nedostatečným a zavádějícím kritériem. Firma W.L.GORE používá termín „Filter drag“, který definuje jako poměr tlakové diference a filtrační rychlosti.

$$FDG = \frac{\Delta p}{A / C} \tag{7.04}$$

Kde

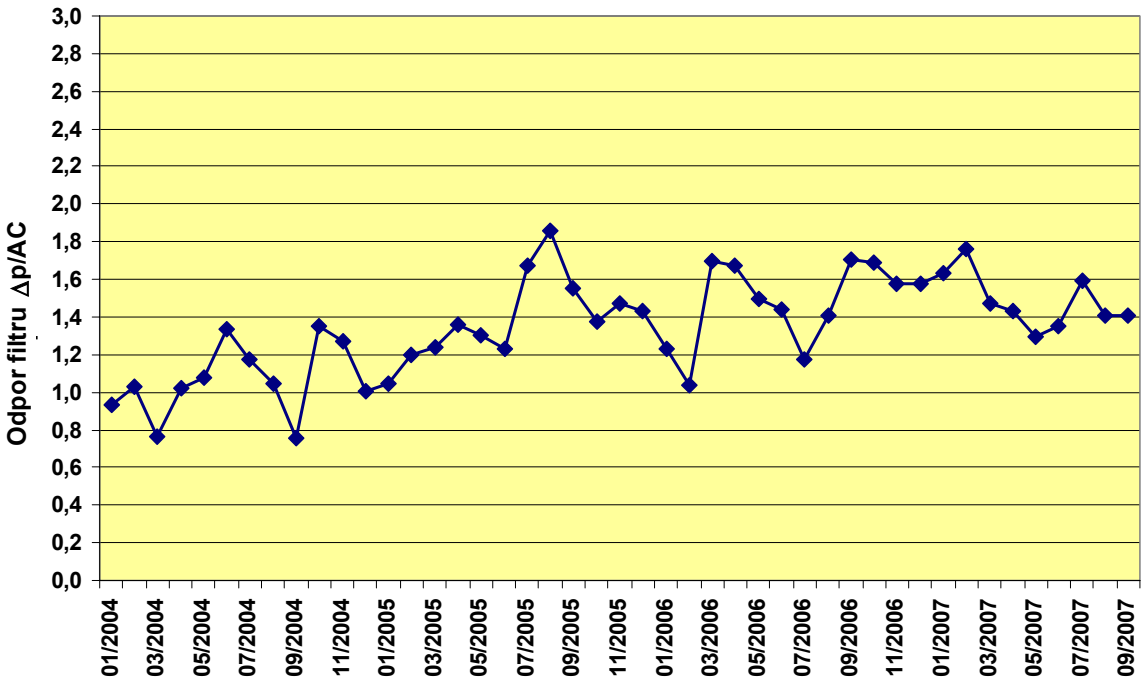
FDG	Index odporu filtru	
Δp	Tlaková diference na filtru	[kPa]
A/C	Filtrační rychlost (air-to-cloth-ratio)	$[m^3.m^{-2}.min^{-1}]$
A	Průtok spalin vstupující do dioxinového filtru	$[m^3 \cdot min^{-1}]$
C	Filtrační plocha dioxinového filtru (1800)	$[m^2]$

Dlouhodobý vývoj odporu dioxinového filtru od 01/2004 do 09/2007 je číselně i graficky vyjádřen v tabulce 15 a na obr. 44. Zejména z grafického průběhu odporu filtru je vidět, že v posledním hodnoceném ročním období došlo pouze k mírnému zvýšení odporu filtru, asi o 6 % ve srovnání s předchozím časovým intervalem. Filtrační rychlost je trvale dosahována na úrovni asi 0,82 až 0,84 $m^3/m^2.min$.

Tabulka 15 *Rekapitulace průměrných pracovních podmínek dioxinového filtru a určení filtrační rychlosti a odporu filtru za období 01/2004 až 09/2007*

období	průtok spalin do komína	průtok spalin na vstupu do DF	tlaková diference na filtru	teplota vstupu do filtru	objemový průtok spalin filtrem	filtrační rychlost A/C *	odpor filtru **
	m_N^3/h	m_N^3/h	Pa	°C	m^3/min	$m^3 \cdot m^{-2}.min^{-1}$	Δp/AC ratio
01/2004 až 09/2004	60874	48823	862	209,3	1484	0,824	1,049
10/2004 až 09/2005	62384	49257	1104	207,5	1494	0,83	1,341
10/2005 až 09/2006	63499	48799	1166	208,5	1476	0,82	1,429
10/2006 až 09/2007	64423	49140	1262	219,1	1516	0,542	1,516

Pozn.: * Filtrační rychlost je vyjádřena poměrem A/C (air-to-cloth-ratio), $[m^3/(m^2 \cdot min)]$
(filtrační plocha dioxinového filtru = 1800 m^2)
** Odpor filtru (Filter drag) je vyjádřen poměrem tlakové diference a filtrační rychlosti



Obr. 44 *Dlouhodobý vývoj odporu dioxinového filtru v období 01/2004 až 09/2007*

Za účelem snížení tlakové ztráty byla provedena v rámci disertační práce experimentální provozní zkouška, která sledovala vliv zaprašování filtračních rukávců Zeolitem na celkovou tlakovou ztrátu. Tato zkouška je blíže popsaná v kapitole 7.2.1.

7.1.4 Sledování výpadků dioxinového filtru z provozu

Zařízení pro odstranění dioxinů za spalin je investičně poměrně náročné, a z toho důvodu je řídicí systém opatřen softwarovou ochrannou funkcí zajišťující zejména nepřekročení povolené pracovní teploty a tlakové diference vůči poškození filtru. Ochrana filtračního materiálu dioxinového filtru spočívá v automatickém přepínání proudu čištěných spalin v případě, že teplota vstupujícího plynu vybočí z předepsaných mezí.

Při hodnocení provozu spalovny za období od uvedení dioxinového filtru do činnosti (10/2003) je věnována pozornost příčinám, při kterých docházelo k otevření obtokové klapky (by-pass) dioxinového filtru [57].

Obecně pro otevření obtokové klapky existují následující důvody:

a) vybočení vstupní teploty spalin z předepsaného teplotního rozmezí,
b) zvýšení tlakové ztráty dioxinového filtru nad povolenou mez ,
c) vybočení složení spalin z předepsaného rozmezí koncentrací CO,
d) výpadky elektrické sítě,
e) zásah obsluhy při jiných provozních situacích,
f) ztráta komunikace řídicího systému spalovny s řídicím systémem filtru.

Hlavním účelem sledování výpadků dioxinového filtru je analýza příčin výpadků a zavedení opatření k jejich omezení. Snížení počtu vstupů surových spalin do bloku chemického čištění (mokré vypírky) omezí absorpci dioxinů na plastické části technologie, a tím i postupné uvolňování dioxinů do vyčištěných spalin („memory effect“ viz výše). Snížením počtu otevření obtokové klapky filtru tak nedojde ke zkreslení účinnosti dioxinového filtru.

V tabulce 16 je uveden přehled hlavních příčin výpadku dioxinového filtru během čtyř let jeho provozu:

Tabulka 16 *Rekapitulace četnosti a příčin výpadků dioxinového filtru v období 10/2004 až 09/2007*

hodnocený parametr	provoz v roce 2005 (10/2004 až 09/2005)		provoz v roce 2006 (10/2005 až 09/2006)		provoz v roce 2007 (10/2006 až 09/2007)	
Hodnocená doba provozu (h)	**8355**		**7995**		**8264**	
Celková doba provozu s obchvatem dioxinového filtru (h)	**33,89**		**17,24**		**5,3**	
Podíl doby provozu s obchvatem filtru na celkové hodnocené době provozu (%)	**0,41**		**0,22**		**0,064**	
Celkový počet výdadků dioxinového filtru	**112**		**39**		**16**	
Specifikace důvodů výpadků dioxinového filtru a provozu s obchvatem						
Důvod výpadku dioxinového filtru	provoz v roce 2005 (10/2004 až 09/2005)		provoz v roce 2006 (10/2005 až 09/2006)		provoz v roce 2007 (10/2006 až 09/2007)	
	Počet výpadků	Doba provozu s obchvatem (h)	Počet výpadků	Doba provozu s obchvatem (h)	Počet výpadků	Doba provozu s obchvatem (h)
Vybočení vstupní teploty spalin z předepsaných mezí	0	0,00	5	3,47	0	0,00
Vybočení tlakové ztráty z předepsaných mezí	10	3,97	3	0,70	1	0,12
Seřizování řídícího systému filtru	2	0,25	0	0	0	0
Porucha kotle	6	1,95	4	2,85	0	0
Porucha řídícího systému DF	3	0,58	4	1,08	5	0,891
Jiné příčiny	38	27,14	23	9,14	10	4,29

Z tabulky 16 je zřejmé, že během tří let provozu se výrazně snížil počet výpadků látkového filtru o 85 %. V roce 2005 je patrné, že hlavní příčinou všech výpadku je překročení tlakové diference. Četnost těchto výpadků filtru se velmi zvýšila v měsících 07/2005 a 08/2005.

Na základě této skutečnosti byla ve spolupráci s dodavatelem filtračního materiálu provedena analýza a identifikace několika příčin, které mohly způsobovat zvýšení tlakové ztráty filtru.

Jako možná příčina zvyšování tlakové ztráty se jevilo zanášení vnější plochy filtračních rukávců hygroskopickými nálepy některých anorganických sloučenin (NH_4HSO_4, NH_4Cl, $CaCl_2$ apod.), které se mohou vytvářet v prostředí obsahujícím produkty termického rozkladu halogenovaných, sirných a dusíkatých látek (HCl, SO_2, SO_3 NO_x a NH_3) [48]. Riziko vzniku kyselého síranu amonného a chloridu amonného je v dané spalovně komunálních odpadů zvýšeno aplikací technologie amoniakální selektivní nekatalytické redukce oxidů dusíku.

Na základě těchto předpokladů byl proveden odběr popílku z několika míst mechanického čištění spalin (z ESP a dioxinového filtru) a také chemická analýza popílku na eventuální přítomnost chlóru. Výsledky analýz ukázaly velmi nízký obsah chlóru (0,32 až 0,75% Cl) v jemném popílku odlučovaném v elektrofiltru (viz tabulka 17). Dále bylo zjištěno, že hodnota koncentrace chlóru v popílku odloučeném v dioxinovém filtru je desetkrát nižší než v popílku z ESP. Na základě této skutečnosti lze předpokládat, že převážná část chlóru obsažených ve spalinách byla odloučena již ve spalovací části.

Tabulka 17 *Analýza popílku z elektrofiltru a dioxinového filtru na obsah chlóru [48]*

vzorek	pH výluh	přepočtený obsah Cl v popílku	
		[mg Cl/kg]	obsah Cl v popílku [%]
popílek z výsypky 1. sekce elektrofiltru *(viz obr. 1)*	8,98	3189,2	0,32
popílek z výsypky 3. sekce elektrofiltru *(viz obr. 1)*	6,37	7506,7	0,75
směsný popílku z dioxinového filtru *(viz obr. 1)*	6,00	511,9	0,05

Soustavným sledováním a analyzováním podmínek provozu dioxinového filtru během provozu spalovny po odstávce uskutečněné v roce 2005 byla specifikována skutečná příčina skokového zvýšení tlakové ztráty dioxinového filtru. Ukázalo se, že příčinou byla mechanická závada na táhlu pro ovládání klapky jedné filtrační sekce. V důsledku této poruchy zůstávala jedna ze čtyř sekcí filtru nepřiměřeným způsobem přivřena, tudíž se zatížení filtrační plochy zbývajících tří sekcí zvyšovalo s doprovodným efektem zvýšené tlakové ztráty v dioxinovém filtru. Tento stav nebylo možné při provozu identifikovat, neboť vizuální kontrola polohy uzavíracího ventilu byla rovněž mimo provoz. Po opravě závady došlo ke snížení tlakové ztráty filtru a k obnovení ustáleného provozu dioxinového filtru. Uvedený způsob sledování výpadků a analýzy poruch lze považovat za významný příspěvek v oblasti „troubleshooting“.

7.2 Experimentální zkoušky a matematické modely

Na základě sledovaných provozních dat technologie katalytické filtrace REMEDIA D/F™ byla provedena řada opatření, která vedla k optimalizaci technologie i celé spalovenské linky. Podrobný popis jednotlivých opatření je uveden ve výzkumných zprávách [48 až 50, 56, 72].

Jako příklad úprav zařízení byly v rámci disertační práce vybrány dva případy. První případ se týká experimentální zkoušky, která se zabývala vlivem injektáže sorbentu (zeolit) před dioxinovým filtrem (tzv. zaprášení filtračních rukávců) na celkovou tlakovou ztrátu (viz kap. 7.2.1).

Druhý případ je zaměřen na matematické vyjádření adsorpce a desorpce látek PCDD/F v jednotce pro chemické čištění spalin při otevření obtokové klapky dioxinového filtru. Jedná se o vytvoření matematického modelu, který po zadání vstupních parametrů určí dobu uvolňování adsorbovaných látek, které mohou ovlivnit výsledné měření účinnosti dioxinového filtru (viz kap. 7.2.1).

7.2.1 Experimentální provozní zkouška: zaprašování dioxinového filtru

Z provozních dat se zjistilo, že ve spalinách vstupujících do dioxinového filtru na spalovně komunálního odpadu TERMIZO je koncentrace vodní páry přibližně 14 %. Takto vlhké spaliny způsobují navlhnutí rukávců dioxinového filtru a dochází ke zvýšení tlakové ztráty. Toto zvýšení má za následek zvýšení výkonu spalinového ventilátoru a tedy i zvýšení spotřeby elektrické energie.

Hlavní zaměření provozní zkoušky spočívalo v sledování vlivu injektáže sorbentu (zeolitu) před dioxinovým filtrem na snížení vlhkosti filtračních rukávců a tedy i snížení celkové tlakové ztráty filtru.

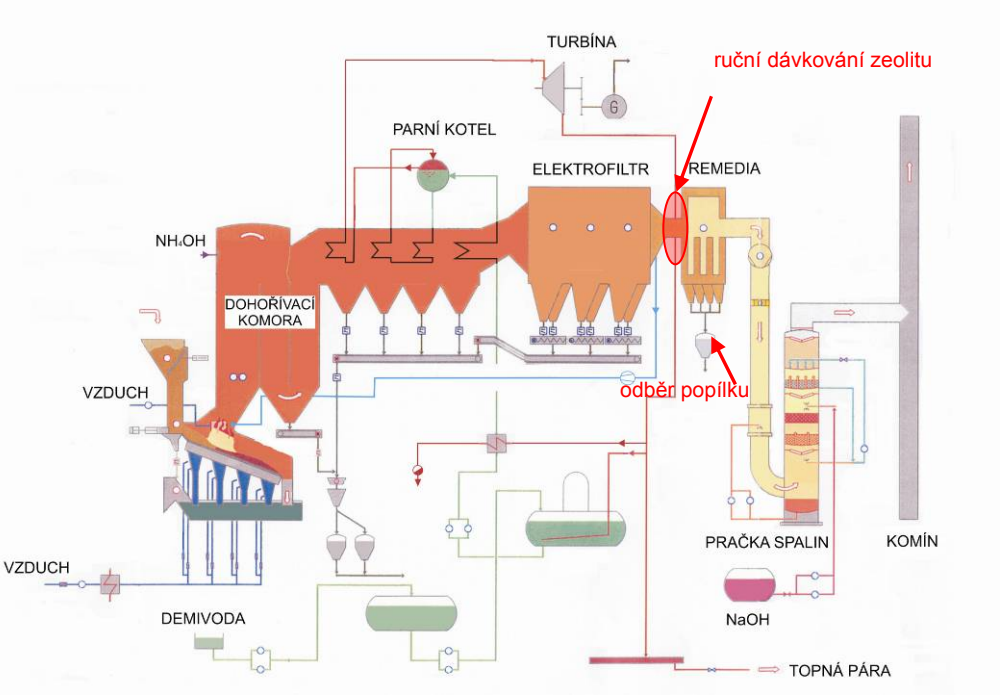
Zeolit je přírodní prvohorní kámen, který má prostorové uspořádání atomů vytvářející kanálky a dutiny konstantních rozměrů. V těchto kanálcích se mohou zachytávat látky tuhého, kapalného a plynného skupenství. Obecný název zeolit se používá pro přírodní směs s čistotou alespoň 80%. Nečistoty tvoří uhličitan vápenatý a oxidy železa [75]. Jednou z vlastností zeolitu je schopnost vázat na sebe vlhkost okolí, tedy i vlhkost rukávců dioxinového filtru. Odvedením vlhkosti z rukávců dioxinového filtru dojde ke snížení jeho tlakové ztráty.

Zkouška měla zjistit, zda tlaková ztráta tvořená vlhkostí rukávců je větší než tlaková ztráta způsobená zaprášením filtru.

Popis experimentální zkoušky

Experimentální zkouška měla několik etap. V první etapě proběhla regenerace filtru prostřednictvím obsluhy z velína. Při každé regeneraci filtru se odebral vzorek popílku z dioxinového filtru (viz obr. 45 a obr. 46). Po regeneraci filtru se provedlo jeho zaprášení obsluhou velína ze stávajícího sila zeolitu tzv. manuálním zaprášením. Regenerace a zaprášení proběhlo čtyřikrát po dvou hodinách.

Druhá fáze experimentu proběhla regenerací filtru ve stejném časovém intervalu dvou hodin. Při regeneraci filtru se odebral vzorek popílku z dioxinového filtru. Zaprašování po regeneraci filtru bylo provedeno ručním dávkováním směsného zeolitu. Zeolit byl dávkován pomocí přípravku, který byl umístěn na přírubě spalinovodu vstupujícího do dioxinového filtru (viz obr. 45 a obr. 47). Doba zaprašování činila 20 minut. Regenerace a zaprášení byla provedena dvakrát po dvou hodinách.



Obr. 45 *Schéma technologie pro termické zpracování odpadů TERMIZO, a.s., Liberec s vyznačením odběrového a dávkovacího místa*

Obr. 46 *Odběrové místo popílku z DF*

Obr. 47 *Dávkovací přípravek pro ruční dávkování zeolitu umístěný na vstupním spalinovodu do DF.*

Zaprašování dioxinového filtru při běžném provozu se provádí vždy automaticky po dvanácti hodinách. Z důvodu kratší frekvence zaprašování bylo nutné provést při experimentální zkoušce manuální zaprašování dioxinového filtru ze stávajícího zásobníku zeolitu. V manuálním režimu však nebyly zkušenosti se stanovení doby zaprašování. Na začátku měření se stanovil čas manuálního dávkování zaprašovacího činidla (zeolitu) ze stávajícího zásobníku na 4 minuty. Ukázalo se, že za dobu čtyř minut se nadávkovalo velmi značné množství zeolitu, což vedlo k velkému nárůstu tlakové diference a následné předčasné regeneraci filtru. Na základě této zkušenosti se doba následujícího zaprašování snížila na dvě minuty. Množství zeolitu (cca 60 kg) při zaprašování plně vyhovovalo a doba zaprašování v první fázi měření již zůstala konstantní. Další zaprašování v první i druhé fázi měření proběhlo bez dalších komplikací.

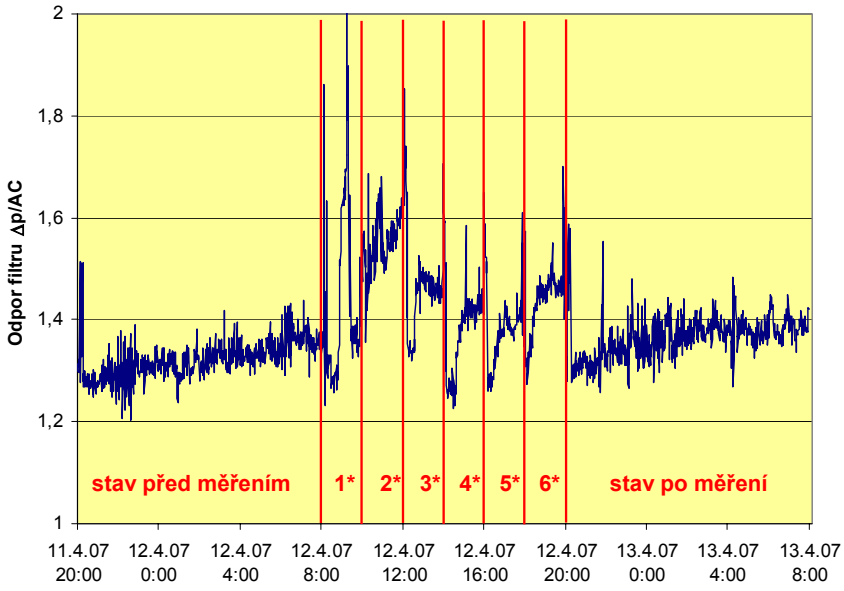
Vyhodnocení experimentální zkoušky

Jelikož údaje o průtoku spalin do dioxinového filtru nejsou přímo dostupné, byl proveden výpočet této hodnoty s použitím kyslíkové bilance a údajů o koncentraci vodní páry.

Obsah kyslíku v koncových spalinách i ve spalinách v místě „výstup z kotle“ je trvale monitorován. Vzhledem k velkému průřezu propojovacího úseku mezi kotlem a elektroodlučovačem a s ohledem na skutečnost, že obsah kyslíku v prostoru „za kotlem“ je měřen jen v jednom místě (ponor sondy do spalinovodu je přibližně 1 až 2 m), má tento údaj pouze informativní hodnotu a nelze jej považovat za spolehlivé vyjádření průměrné koncentrace kyslíku ve spalinách za kotlem. Obvykle je pozorováno, že mezi výstupem z kotle a vstupem do komína dochází ke zvýšení obsahu O_2 ve spalinách o cca 2 až 4 % obj.

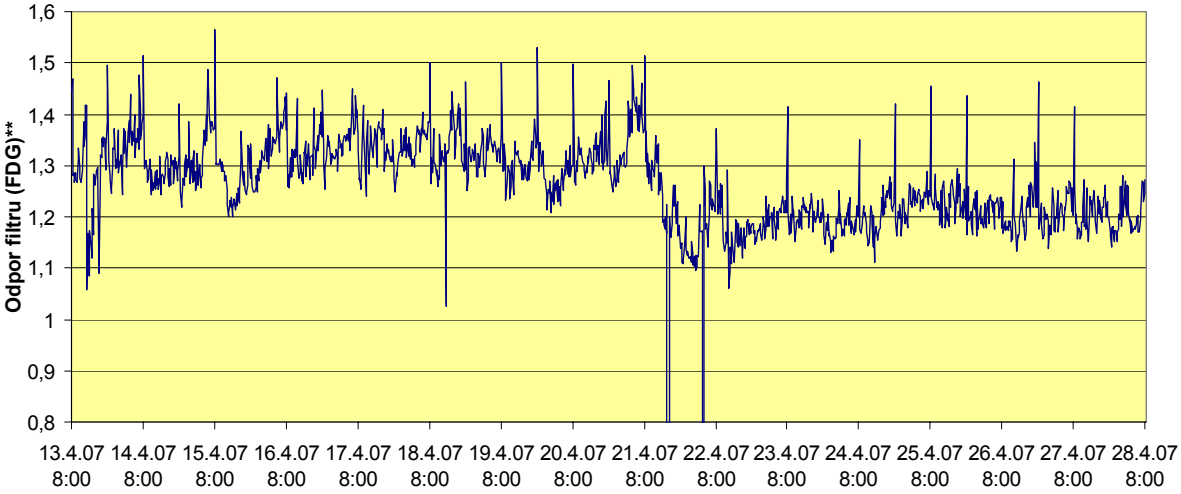
Stanovení průtoku spalin do dioxinového filtru vyžadovalo provést též korekci na změnu obsahu vodní páry ve spalinách v důsledku sycení čištěných spalin vodní parou v bloku vypírky téměř na stav nasycení. Odhad obsahu H_2O ve spalinách na vstupu do dioxinového filtru se opírá o provedená jednorázová měření autorizovanými měřicími skupinami, nicméně výsledky vykazovaly značný rozptyl v rozmezí cca 8 až 20 % obj., zřejmě v důsledku měnícího se složení zpracovávaného odpadu na spalovně během roku. Pro výpočet se na základě předchozích provozních měření předpokládal obsah H_2O na vstupu do dioxinového filtru 14 % obj. Průměrná hodnota obsahu H_2O v koncových spalinách činila 24,17 % obj.

Na obr. 48 je graficky znázorněn celý vývoj indexu odporu filtru (viz kapitola 7.1.3). Z této křivky lze vyhodnotit, že index odporu dioxinového filtru se při měření zvýšil, což odpovídá zvýšení tlakové ztráty. Lze tedy konstatovat, že tlaková ztráta způsobená vlhkostí rukávců dioxinového filtru je nižší než ztráta způsobená zaprášením filtru.Výsledky jsou detailně zpracovány ve výzkumné zprávě [76].



Obr. 48 *Celkový vývoj odporu dioxinového filtru*

I přestože při samotném experimentu, který proběhl dne 12.4. 2007 se neprojevilo výrazné snížení tlakové diference filtru, tak při dlouhodobém sledování a při regeneraci a zaprašování dvakrát denně (od 13.4. do 28.4), lze stanovit, že průměrná hodnota indexu odporu filtru klesla v období od 13.4. 2007 do 21.4. 2007 o 2,3 % v období od 22.4. 2007 do 28.4. 2007 dokonce o 8,6 % (viz obr. 49). Skladba odpadu i provozní režim spalovny se výrazně neměnily, to lze sledovat na průběhu průtoku a teplotě spalin vstupujících do dioxinového filtru [76]. Na základě těchto zjištění lze konstatovat, že zaprašování dioxinového filtru, které bylo provedeno ve dne 12.4. 2007 se výrazně podílí na snížení jeho tlakové ztráty. Z těchto výsledků doporučuji jemné zaprášení dioxinového filtru zeolitem (doba zaprášení 1 min = 30 kg) ze stávajícího sila při každé regeneraci filtru, tedy po dvanácti hodinách. Toto jemné zaprášení by mělo přispět ke snížení tlakové ztráty dioxinového filtru.



Obr. 49 *Dlouhodobý vývoj indexu odporu dioxinového filtru v období 13.4 2007 až 28.4. 2007*

Podle doporučení by se měl zeolit dávkovat po každé regeneraci. Tedy denně by se spotřebovalo přibližně 60 kg zeolitu. Z naměřených dat lze zjistit, že tlaková ztráta dioxinové filtru klesla průměrně o 150 Pa, tzn. snížil se i výkon spalinového ventilátoru, a tedy i spotřeba elektrické energie. V tabulce 18 jsou vyčíslené náklady na zaprašování filtru a ušetřené náklady za elektrickou energii díky snížení výkonu spalinového ventilátoru.

Z ekonomické bilance je patrné, že zaprašováním filtračních hadic zeolitem se ročně sníží provozní náklady jednotky pro termické zpracování odpadů přibližně o 52 tis. Kč. Ovšem zde není započítaná doprava sorbentu, která může náklady na zaprašování zvýšit.

Tabulka 18 *Ekonomická bilance ročních nákladů pro zaprašování DF zeolitem*

	Jednotka	Hodnota	Poznámka
Doba zaprášení	min	1	
Spotřeba zeolitu pro jedno zaprášení	kg	30	
Počet zaprášení	1/r	700	
Celková spotřeba zeolitu	t/r	21	
Cena za uložení odpadu z DF	Kč/t	210	pro rok 2007-2009
Nárůst nákladů za uložení odpadu z DF	Kč/r	4 410	
Cena zeolitu	Kč/t	2 000	bez dopravy
Náklady na zeolit	Kč/r	42 000	
Celkové náklady na zaprašování DF	**Kč/r**	**46 410**	
Průměrné snížení tlakové ztráty DF	kPa	0,15	v období 13.4. - 28.4. 2007
Průtok spalin z DF	m_N^3/h	60 000	
Teplota spalin	°C	220	
Tlak	kPa	95	
Reálný obj. průtok spalin	m^3/s	32,1	
Průměrné snížení spotřeby el. energie	kW	6	při účinnosti ventilátoru 80 %
Průměrné roční snížení spotřeby el. energie	MWh/r	49	
Cena el. energie	Kč/MWh	2 000	Průměrná cena el. energie pro velkoodběratele dle ceníku ČEZ (2007)
Roční snížení nákladů na el. energii	**Kč/r**	**98 800**	

Další předností zaprašování dioxinového filtru je prodloužení životnosti filtračních hadic. Dávkovaný zeolit se totiž uchytí na povrchu filtračních hadic a tím vznikne ochranná vrstvička (tzv. filtrační koláč), která chrání materiál filtračních hadic před nepříznivými vlivy či výkyvy provozu spalovny jako např. u najíždění jednotky či u její odstávky.

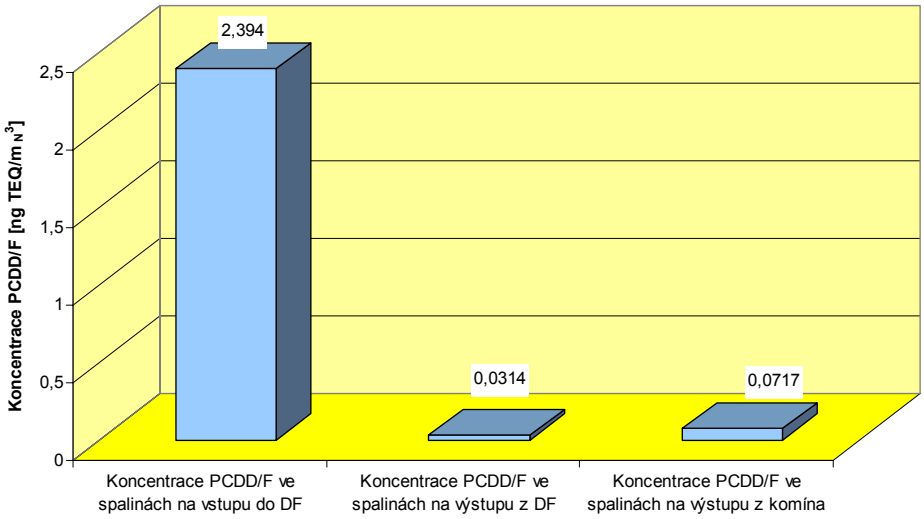
Tato skutečně výrazně přispěje k ekonomické bilanci spalovny z hlediska reinvestic finančně náročných filtračních hadic a pravděpodobně přispívá i k úsporám provozních nákladů, ovšem za podmínek nízkých provozních nákladů na dopravu zeolitu. Vzhledem ke garanční životnosti filtračního materiálu a k současné době provozu se jedná o úsporu přibližně 6,75 mil. Kč (viz kap. 4.3). Přesná čísla nelze stanovit, protože účinnost filtrace je stále přibližně 98,7% a není teda nutné hadice měnit.

7.2.2 Matematický model adsorpce a desorpce PCDD/F *(„memory effect“)*

Jak již bylo dříve uvedeno některé technologie pro odstraňování dioxinů jsou opatřeny obtokovou klapkou (tzv. „by-pass“), která automaticky ochraňuje filtrační materiál materiálu dioxinového filtru před nepříznivými provozními podmínkami, jako jsou např. uvedení do provozu či odstávka celé spalovenské linky, vysoké výkyvy teplot, zvýšení tlakové ztráty filtru, výpadky elektrické energie či řídicí jednotky dioxinového filtru (viz kap. 7.1.4).

Spaliny jsou přes obtokovou klapku přiváděny přímo do jednotky chemického čištění (např. mokré vypírky), v jejíž konstrukci převládá polypropylén či guma. Dioxiny obsaženy v nevyčištěných spalinách mají vlastnost se na tyto materiály adsorbovat a tak je kontaminovat. Po obnovení provozu dioxinového filtru se adsorbované dioxiny z kontaminovaných částí jednotky pro chemické čištění spalin uvolňují do vyčištěných spalin a zvyšují koncentraci dioxinů ve výstupních spalinách. Tento jev je nazýván „memory effect“ a může značně ovlivnit emisní měření. Po určité době provozu však tento stav pomine.

Adsorpcí dioxinů do plastových částí bylo identifikováno při monitorování a analýze odebraných vzorků technologie katalytické filtrace REMEDIA D/F instalováné na jednotce pro termické zpracování komunálních odpadů TERMIZO (viz kap. 4.4). Existence tohoto jevu je zcela zřejmé z výsledků emisního měření koncentrace dioxinů ze dne 2.11.2006, které jsou graficky znázorněny na obr. 50.



Obr. 50 *Důkaz existence jevu „memory effect“ patrný z výsledků emisních měření koncentrace PCDD/F ve spalinách ze dne 2.11.2006*

Odběr vzorku ze spalin probíhal na třech místech technologické linky (před a za dioxinovým filtrem (DF) a na komíně). Výstupní koncentrace dioxinů (0,0314 ng TEQ/m_N^3) z dioxinového filtru ukazuje velmi vysokou účinnost (přibližně 98,7%) této technologie, avšak koncentrace PCDD/F ve výstupních spalinách na komíně se zvýšila o 128% na hodnotu 0,0717 ng TEQ/m_N^3. Spaliny přímo za dioxinovým filtrem jsou v mokré vypírce výrazně ochlazeny na teplotu přibližně kolem 65°C, při které nedochází k znovuvytvoření dioxinů vlivem de-novo syntézy. Výstupní koncentrace dioxinů, která musí odpovídat emisnímu limitu 0,1 ngTEQ/m_N^3, je velmi zavádějící a nevěrohodná jak z hlediska účinnosti technologie DeDiox tak celé spalovenské linky.

Tento jev se neprojevuje jen u dané linky pro termické zpracování, ale byl zjištěn i v dalších spalovenských linkách (viz [78 až 79]).

Výzkum v této části disertační práce byl zaměřen na kontaminaci a dekontaminaci (vyplachování) plastových částí linky pro chemické čištění spalin („memory effect“). Byl vytvořen matematický model a následně rozpracován v softwaru pro vědeckotechnické výpočty MATLAB pro určení doby „vyplachování“ plastových částí v závislosti na době kontaminace a ke koncentraci dioxinů v surových spalinách. Konečné výsledky umožní zjistit, do jaké míry dojde ke kontaminaci již vyčištěných spalin a tím zkreslení účinnosti katalytické filtrace. Z výše uvedeného je jasné, že se jedná o velmi důležitou informaci pro provozovatele přičemž tento problém nebyl dosud v našich podmínkách řešen a neexistuje dostupný výpočtový nástroj pro predikci adsorpce a desorpce dioxinů v mokré vypírce v podmínkách krátkodobých výpadků dioxinového filtru.

Obr. 51 *Jednotka pro chemické čištění spalin (mokrá vypíráa) [80]*

Difúze

V prostoru chemického čištění spalin (mokré vypírky) dochází k adsorpci molekul PCDD/F na plastové nebo pogumované části technologické jednotky. Části obtékané spalinami vážou na svou matrici organické sloučeniny jako látky PCDD/F a postupně je zase uvolňují. Tento způsob přenosu hmoty se nazývá obecně difúze.

Všeobecně je známé, že látky v prostředí s vyšší koncentrací mají tendenci přecházet do prostředí s nižší koncentrací, dokud se v obou prostředích jejich koncentrace nevyrovná, tzn. látky difundují.

Hnací silou difúze může být kromě koncentračního spádu také rozdíl tlaků (tlaková difúze) nebo rozdíl teplot (termodifúze). Kvantitativní popis difúze se zpravidla opírá o *Fickovy zákony*. První Fickův zákon pro jednorozměrovou difúzi pojednává o obyčejné difúzi, kdy difúzní tok J je úměrný koncentračnímu gradientu ve směru difúze a je určen [81 až 85] :

$$J = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \qquad [\mathrm{kg.m^{-2}.s^{-1}}] \qquad (7.05)$$

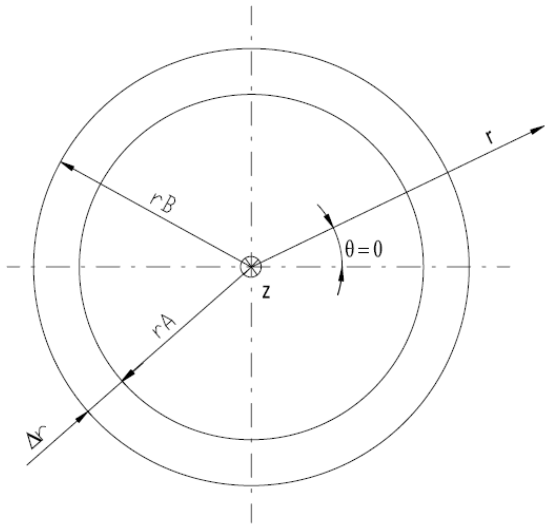
kde J [kg.m^{-2}.s^{-1}] znamená difúzní tok (množství látky které za jednotku času projde jednotkovou plochou kolmou na směr difúze), C [ng/m$_N^3$] (koncentrace látky vztažená na plochu) je koncentrace difundující látky, x [m] je prostorová souřadnice a D [m^2/s] je označován jako difúzní součinitel.

Při aplikaci zákona o zachování hmotnosti, kdy difúzní koeficient D je konstantní, dostáváme tvar tzv. Druhého Fickova zákona, který vyjadřuje závislost koncentrace složky na čase a místě, uvedenou parciální diferenciální rovnicí [82]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right) \qquad (7.06)$$

Pro případ aplikace rovnice (7.06) na linku chemického čištění spalin (mokrou vypírku) (viz obr. 52 a obr.53), kdy plocha, na kterou se adsorbují PCDD/F je válcová (o poloměru *r*), musí být provedena transformace na cylindrické souřadnice [82]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{1}{r}\left\{\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial C}{\partial r}\right) + \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial C}{\partial \theta}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(r\frac{\partial C}{\partial z}\right)\right\} \tag{7.07}$$



Obr. 52 *Průřez válcovou stěnou mokré vypírky*

Tato rovnice difúze může být vyjádřena i ve tvaru:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} div\left(r \cdot D \cdot gradC\right) \tag{7.08}$$

Formulace matematického modelu a numerické řešení problému

Pro případ proudění spalin do válcové části mokré vypírky, probíhá po tloušťce stěny nestacionární difúze s konstantní difuzivitou (viz obr. 52 a obr. 53). Tato difúze je řízena parciální diferenciální rovnicí druhého řádu:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial C}{\partial r}\right), \quad r \in \left(r_A, r_B\right), \; t \in \left(0, t_{fin}\right), \mathrm{r} \neq 0 \tag{7.09}$$

kde de *r* je poloměr válce , *C* je koncentrace difundující látky, *t* je čas a *D* difúzní koeficient. Při použití pravidla pro derivování složené funkce (viz [86]) je možné tuto rovnici přepsat do ekvivalentního tvaru:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial C}{\partial r}\right) \tag{7.10}$$

Rovnice je doplněna o počáteční a okrajové podmínky:

$$\begin{aligned} &C(r,0) = 0 && \forall r \in (r_A, r_B) \\ &C(r_A,t) = C_A(t) && \forall t \in (0, t_{fin}) \\ &\frac{\partial C}{\partial r}(r_B,t) = 0 && \forall t \in (0, t_{fin}) \end{aligned} \tag{7.11}$$

kde

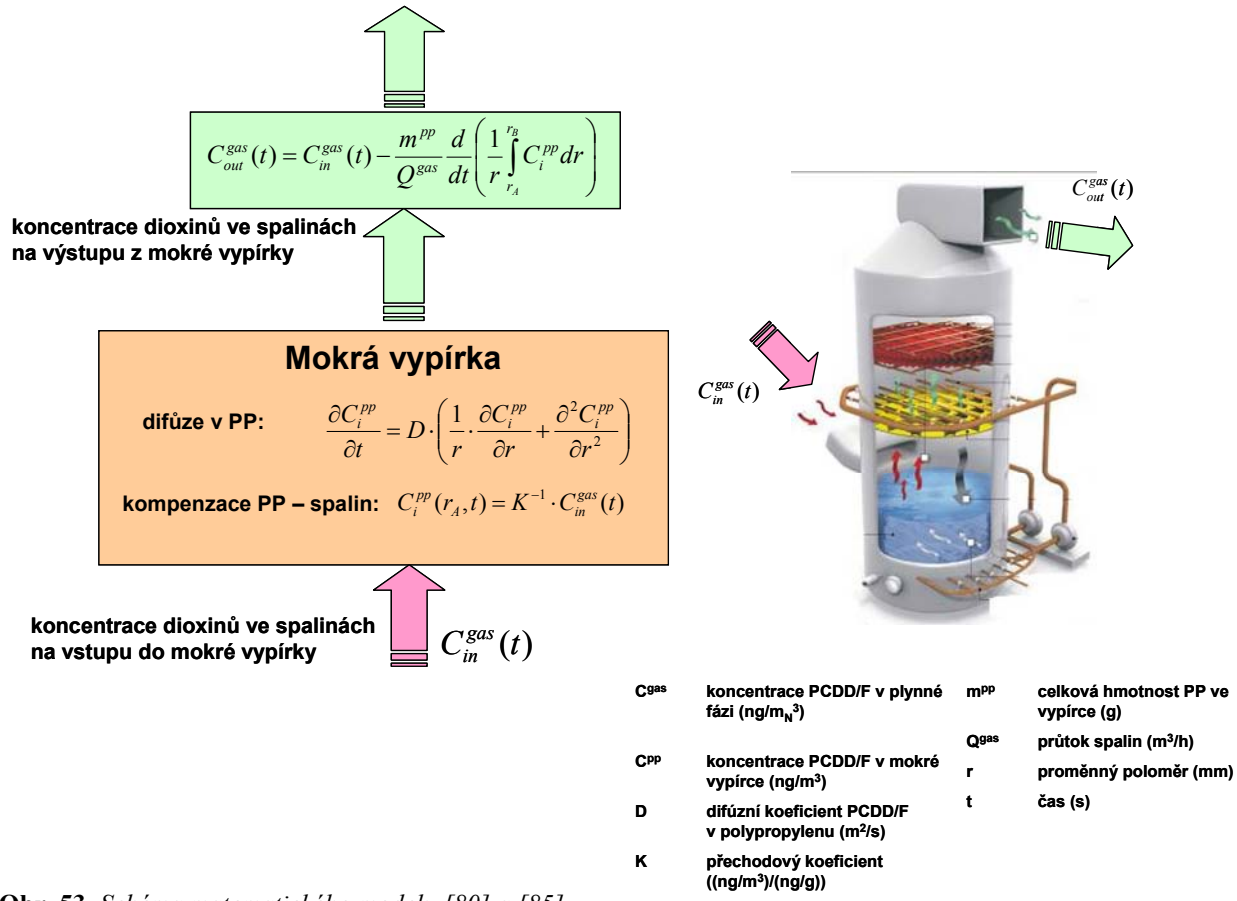
$$C_A(t) = \begin{cases} C_{A,\mathrm{ads}} & \forall t \in (0, t_{ads}\rangle \text{ pro fázi adsorpce} \\ C_{A,\mathrm{des}} & \forall t \in (t_{ads}, t_{fin}) \quad \text{pro fázi desorpce} \end{cases}$$

$$C_{A,ads(des)} = K^{-1} \cdot C^{gas}_{in,ads(des)} \tag{7.12}$$

Význam symbolů v rovnici (7.12) je následující:

K je přechodový koeficient mezi koncentrací PCDD/F v plynu a polypropylénu $\left[\frac{ng}{m^3} / \frac{ng}{g_{pp}}\right]$[85]

$C^{gas}_{in,ads(des)}$ je vstupní koncentrace PCDD/F do mokré vypírky [ngTEQ/m_N^3]



Obr. 53 *Schéma matematického modelu [80] a [85]*

Úkolem je najít funkci C(r,t): $\langle r_A, r_B\rangle \times \langle 0, t_{fin}\rangle \to \mathbb{R}$, která vyhovuje rovnici (7.09) a podmínkám (7.11).

Pro svou jednoduchost a snadnou implementaci do softwaru pro vědeckotechnické výpočty MATLAB použijeme k diskretizaci rovnice (7.10) metodu konečných diferencí, známou také jako metoda sítí (viz [86]). Obdélník $\langle r_A, r_B \rangle \times \langle 0, t_{fin} \rangle$ rozdělíme rovnoměrně s krokem $\Delta r = (r_B - r_A)/N$ v proměnné r na (N+1) uzlů a $\Delta t = t_{fin}/M$ v proměnné t na (M+1) uzlů tak, že $r_A = r_0 < r_1 < \ldots < r_N = r_B$ a $0 = t_0 < t_1 < \ldots < t_M = t_{fin}$. Řešení rovnice (7.10) budeme hledat v uzlech $[r_i, t_k]$ a označíme je C_i^k, $i = 0, 1, \ldots, N$, $k = 0, 1, \ldots, M$, přičemž C_0^k a C_i^0 jsou dány okrajovou a počáteční podmínkou.

Pro řešení problému (7.10) a (7.11) byla zvolena Crank-Nicolsonova (CN) metoda, která je kombinací explicitní a implicitní metody [86]. Kombinací těchto dvou metod „dědí“ metoda CN jejich výhody i nevýhody. Hodnoty v novém časovém kroku je třeba získat jako řešení soustavy rovnic o N neznámých. Metoda je bezpodmínečně stabilní s chybou řádu $O(\Delta r^2 + \Delta t^2)$ [86]. Bezpodmínečná stabilita však nezaručuje nutně fyzikálně uspokojivé výsledky. Pro časový krok [87]

$$\Delta t \geq \frac{\Delta r^2}{D} \tag{7.13}$$

mohou nastat oscilace, které nejsou z fyzikálního hlediska opodstatněné. Díky tomu, že koeficienty difúze pro jednotlivé kongenery PCDD/F jsou velmi nízké, difúze probíhá velmi pomalu, a tak lze stanovit časový krok poměrně velký i při malém kroku (Δr).

Program SCRUBBER

Program SCRUBBER (viz Příloha 1 a přiložené CD) byl vytvořen pomocí softwaru pro vědeckotechnické výpočty MATLAB, dle výše uvedeného matematickéhu modelu problému. Program slouží pro výpočet koncentrace dioxinů difundujících ze spalin do polypropylénu při přechodu jednotkou pro chemické čištění spalin (mokrou vypírkou, tzv. „scrubber“). Proces je rozdělen do dvou fází:

Adsorpce: Při výpadku dioxinového filtru vstupují spaliny do mokré vypírky se zvýšenou hodnotou koncentrace PCDD/F. Dioxiny začnou adsorbovat na stěnu mokré vypírky.

Desorpce: Po opětovném uvedení dioxinového filtru do provozu poklesne vstupní koncentrace PCDD/F. Dioxiny se začnou uvolňovat ze stěn mokré vypírky do vyčištěných spalin.

Mokrá vypírka je modelována jako válcová stěna dané tloušťky, kde difúze je řízená nestacionární parciální diferenciální rovnicí druhého řádu zapsané ve válcových souřadnicích (viz (7.10) a (7.11)).

Do programu lze zadat dvanáct vstupních parametrů (viz tabulka 19). Pokud nebudou tyto parametry dostupné, použijí se přednastavené standardní hodnoty. Z důvodů nedostatku vhodných dat z krátkodobých výpadků dioxinového filtru byla doba adsorpce a desorpce v předem nastavených hodnotách pro kongener PnCDF záměrně zadána podobně jako v studii [85], aby mohlo dojít k porovnání správnosti numerického řešení problému (viz obr. 54 až obr. 57).Hodnoty difúzních koeficientů *D* a přechodových koeficientů *K* pro jednotlivé kongenery dioxinů se nejlépe získají při řadě experimentálních měření, kdy se sleduje rychlost adsorpce a desorpce za daných podmínek (viz tabulka 20). Dosud však tato měření z finančních i technologických důvodů nemohla být provedena, proto byly potřebné hodnoty převzaty z experimentálního výzkumu uvedeného v publikaci [85].

Tabulka 19 *Přehled vstupních a výstupních hodnot pro výpočet pomocí programu SCRUBBER*

Označení v programu SRUBBER	Název	Jednotka	Přednastanená hodnota	Poznámka
Vstupní hodnoty:				
adsorpt	doba trvaní adsorpce	[den]	400	
desorpt	doba trvaní desorpce	[den]	800	
Cgasin	koncentrace dioxinů na vstupu	[ng/Nm^3]	[0.9166, 0.01178]	[adsorp., desorp.]
CPP	počáteční podmínka pro koncentraci v polypropylénu	[ng/g]	0	
K	přechodový koeficient z dioxinů do polypropylénu	[g/m^3]	0,4	
diff	difúzní koeficient	[m^2/s]	3,00E-14	pro kongener PnCDF
Qgas	průtok spalin v mokré vypírce	[Nm^3/h]	67000	
mPP	hmotnost polypropylénu v mokré vypírce	[g]	1.7813e+6	
rin	vnitřní průměr mokré vypírky	[m]	1	
rout	vnější průměr mokré vypírky	[m]	1,015	
N	počet uzlů	-	100	
dt	časový krok	[h]	0,5	
diox	název kongeneru PCDD/F	-	"PnCDF"	
Výstupní hodnoty:				
CPPplot	koncentrace dioxinů v polypropylénu	[ng/g]	(viz graf 1 programu SCRUBBER)	pro kongener PnCDF
Cgasout	koncentrace dioxinu ve spalinách na výstupu z mokré vypírky	[ng/Nm^3]	(viz graf 2 programu SCRUBBER)	pro kongener PnCDF

Tabulka 20 *Difúzní a přechodový koeficienty pro jednotlivé kongenery PCDD/F [86]*

Kongener	Difúzní koeficient	Přechodový koeficient
	(m^2/s)	(ng/m^3)/(ng/g)
TCDF	5,00E-14	0,5
PnCDF	3,00E-14	0,4
HxCDF	1,00E-15	0,1
TCDD	5,00E-13	1
PnCDD	1,00E-15	0,02
HxCDD	4,00E-16	0,04

Program SCRUBBER využívá funkce SETUP_CHECK, která kontroluje nastavení parametru diskretizace (časový krok, jemnost dělení).

Vzorová volání v programu: (podrobný popis je uveden v Příloze 1 a na přiloženém CD)

Výstupní hodnoty programu SCRUBBER:

- koncentrace daného kongeneru PCDD/F v polypropylenu (C_{PPplot} [ng/g])
- koncentrace daného kongeneru PCDD/F ve spalinách na výstupu z mokré vypírky (C_{gasout} [ng/m_N^3])

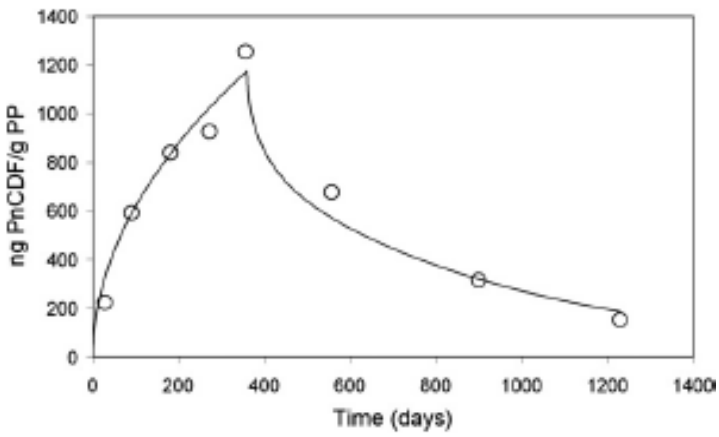
jsou zpracované na obr. 55 a obr. 57.

Vyhodnocení výsledků výpočtu

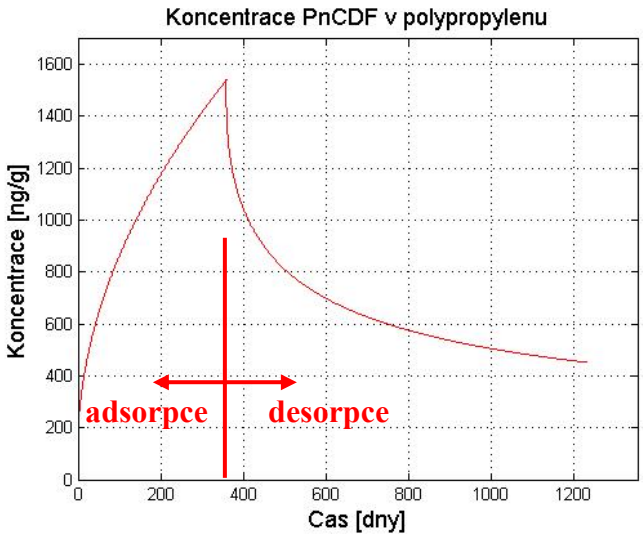
Program SCRUBBER již nyní může sloužit k přibližnému určení doby „vyplachování“ plastových částí v závislosti na době kontaminace a koncentraci dioxinů ve vstupních spalinách do vypírky Lze přibližně zjistit, do jaké míry dojde ke kontaminaci již vyčištěných spalin a tím zkreslení účinnosti katalytické filtrace. Tento program může sloužit jako základní prvek pro experimentální ověření zvoleného numerického postupu řešení adsorpce a desorpce dioxinů.

Jak již bylo výše zmíněno, potřebné náročné experimentální ověřování výstupních dat z programu SCRUBBER nebylo možné dosud uskutečnit. Pro porovnání výsledků byl tedy použit již uskutečněný experimentální výzkum, jehož výsledky jsou uvedeny v [85] (viz obr. 54 a obr. 56).

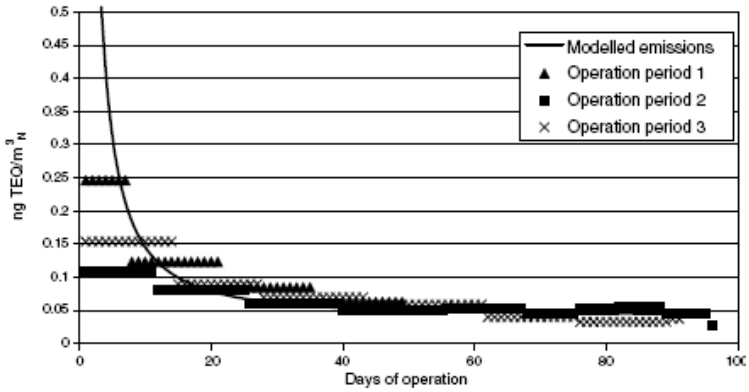
Data týkající se koncentrace zvoleného kongenerů PnCDF publikovaná v [85] byla získána po adsorpci a desorpci na testovacích tyčích a modelové vypírce a jsou uvedeny na obr. 54 a obr. 56. Z výsledného průběhu je zřejmé, že se jednalo o výzkum dlouhodobého děje, který je vhodný pro systém, kde se jev „memory effect“ úspěšně využívá při čištění spalin, nikoliv však ve výzkumu, kde se v případě výpadku dioxinového filtru jedná o děj krátkodobý. Pro ověření výpočtového modelu však tato data uspokojivě posloužila pro srovnání (viz obr. 54 až obr. 57).



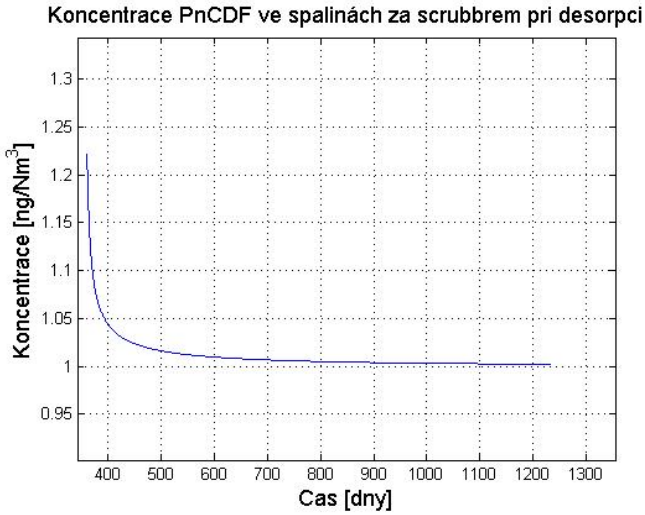
Obr. 54 *Průběh koncentrace PnCDF v polypropylénu mokré vypírky na základě experimentálního výzkumu autora [85] (-- matematický model, o- naměřené hodnoty)*



Obr. 55 *Průběh koncentrace PnCDF v polypropylénu mokré vypírky s programu SCRUBBER*



Obr. 56 *Průběh koncentrace PnCDF ve výstupních spalinách při desorpci na základě experimentálního výzkumu autora [85] (-- matematický model, xx- naměřené hodnoty)*



Obr. 57 *Průběh koncentrace PnCDF ve výstupních spalinách při desorpci s programu SCRUBBER*

Další výzkum

Dalším krokem výzkumu adsorpce a desorpce dioxinů by měla být řada experimentálních měření při krátkodobých výpadcích dioxinového filtru. Z důvodů bezpečnosti a stability provozu spalovenské linky nelze tento experimentální výzkum aplikovat přímo na reálné technologické jednotce (dioxinový filtr, mokrá vypírka). Bylo by tedy vhodné použít pro simulaci výpadků dioxinového filtru experimentální zařízení, které by bylo napojeno na spalinovou trasu. Experimentální zařízení by obsahovalo klapku, která by simulovala výpadky dioxinového filtru a válcovou část z polypropylénu, ve kterém by bylo simulováno prostředí mokré vypírky. Výstupní spaliny by proudily zpátky do potrubní trati před jednotku dioxinového filtru. Po implementaci výsledků z experimentálního výzkumu by se stal program SCRUBBER cennou pomůckou pro provoz technologií pro odstraňování dioxinů a další výzkum v této oblasti.

7.3 Monitorování a analýza dalších provozních parametrů

Monitorování a analýza provozu jednotky pro termické zpracování odpadů TERMIZO byly prováděny kontinuálně v období od 2004 až do 2007, aby byly plně doloženy provozní podmínky, za kterých byla technologie katalytické filtrace REMEDIA D/F™ provozována. Tato data slouží nejen jako podklad pro určení energetické náročnosti dané technologie (viz kap. 4.2), ale v budoucnu umožní určit celkovou životnost filtračních rukávců dioxinového filtru.

Hodnocení provozu jednotky pro termické zpracování odpadů bylo provedeno na základě poskytnutých záznamů o průběhu průměrných denních hodnot hlavních provozních parametrů spalovny. Podrobná analýza provozních dat je obsažena výzkumných zprávách [48 až 50, 56, 72].

Z těchto dat jsou pro analýzy prováděné v rámci disertační práce důležité údaje pro::

- hodnocení zpracovatelského výkonu spalovny a určení výhřevnosti odpadů
- monitorování a analýza výstupních emisí

7.3.1 Hodnocení zpracovatelského výkonu spalovny a určení výhřevnosti odpadů

Skladba komunálního odpadu je velmi různorodá, proto i přes snahu provozovatele jednotky pro termické zpracování odpadů homogenizovat tento materiál je velmi složité určit průměrnou výhřevnost paliva. Z těchto důvodů se sleduje a vyhodnocuje zpracovatelský výkon celého zařízení a teprve na základě těchto dat se zpětně určuje průměrná výhřevnost paliva.

V tabulce 21 je zaznamenán zpracovatelský výkon spalovny od roku 2004 do roku 2007. Ze srovnání těchto výkonů vyplývá, že jednotka pro termické zpracování odpadů TERMIZO trvale dosahuje zpracovatelský výkon nad 90 tis. t/r s mírně stoupající tendencí. To je z velké části způsobeno pozitivními úpravami celého provozu spalovenské linky (např. zavedení nového způsobu regenerace kotle, tzv. oklepu, který efektivně odstraňuje vytvořené nálepy v kotli).

Tabulka 21 *Přehled výkonových parametrů jednotky pro termické zpracování odpadů TERMIZO, a.s., Liberec*

období	zpracovaný odpad (t)	výroba páry (t)			Spotřeba zemního plynu (ZP)			provozní doba (h/r)
		výroba páry (t)	průměrná hodinová výroba páry (t/h)	měrná výroba páry (t/t_{odpadu})	spořeba ZP (m^3)	průměrná hodinová spotřeba ZP (m^3/h)	měrná spotřeba ZP (m^3/t_{odpadu})	
10/2006 až 09/2007	94911	313813	37,97	3,306	63070	7,63	0,665	8264
10/2005 až 09/2006	92361	287437	35,95	3,112	155201	19,4	1,680	7995
10/2004 až 09/2005	91049	286971	34,34	3,152	107487	12,9	1,181	8358

Výrobní ukazatele spalovny lze využít pro odhad průměrné výhřevnosti zpracovávaného odpadu podle Reimannovy rovnice [47].

$$LHV = 1{,}133 \cdot \frac{m_{st,w}}{m_w} \cdot i_{st\ hp\ net} + 0{,}008 \cdot T_b - 0{,}801 \qquad (7.14)$$

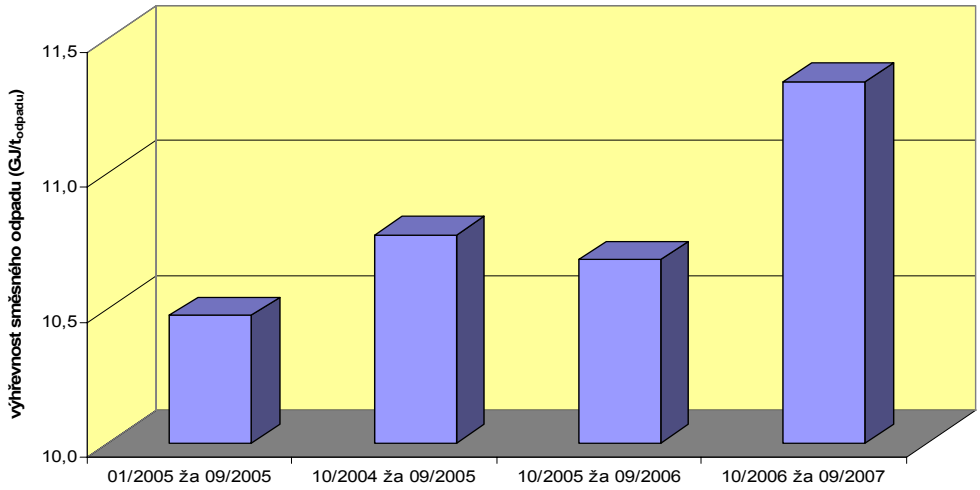
kde

- LHV výhřevnost odpadu [GJ/t]
- $m_{st,w}$ množství vyrobené páry z odpadu (bez podílu páry vyrobené z importované energie) [t]
- m_w množství zpracovaného odpadu [t]
- T_b teplota spalin na výstupu z kotle, [°C]
- $i_{st\ hp\ net}$ entalpický rozdíl mezi vyrobenou párou a napájecí vodou [GJ/t]

Stanovení průměrné výhřevnosti zpracovávaného odpadu v jednotlivých hodnocených obdobích od roku 2004 je provedeno v tabulce 22. Průměrná teplota napájecí vody je uvažována ve výši 117°C na výsledků výkonových měření v roce 2006 [49]. Pro odhad průměrné teploty výstupních spalin z kotle byla jako výchozí hodnota použita vstupní teplota spalin do dioxinového filtru která byla zvýšena o 10°C s ohledem na určité tepelné ztráty v elektrofiltru předcházejícím dioxinovému filtru. Trend postupného zvyšování průměrné výhřevnosti směsného odpadu je znázorněn na obr. 58.

Tabulka 22 *Vyhodnocení průměrné výhřevnosti zpracovávaného odpadu*

parametr	jednotka	01/2005 ža 09/2005	10/2004 ža 09/2005	10/2005 ža 09/2006	10/2006 ža 09/2007	poznámky
Množství vyrobené páry z odpadu	t/rok	213051	286971	281489	313038	bez podílu páry vyrobené z importované energie
Množství zpracovaného odpadu	t/rok	69926	91049	93063	94911	
Teplota spalin na výstupu z kotle	°C	221	214	218	228	průměrná teplota spalin na vstupu do DF zvýšena o 10 °C
Entalpie vyrobené páry	GJ/t	3,254	3,254	3,254	3,254	(417 °C, 4.13 MPa) [48]
Entalpie napájecí vody	GJ/t	0,4944	0,4944	0,4944	0,4944	115 až 119 °C [48]
Vypočtená průměrná výhřevnost	**GJ/t_{odpadu}**	**10,47**	**10,77**	**10,68**	**11,34**	



Obr. 58 *Trend vývoje průměrné výhřevnosti směsného komunálního odpadu spalovaného v TERMIZO, a.s, Liberec*

7.3.2 Monitorování a analýza výstupních emisí

Výsledky monitorování výstupních emisí mohou napovědět, zda celý systém linky pro termické zpracování odpadů, odpovídá optimálnímu provozu, tzn. že technologie katatalytické filtrace REMEDIA D/F™ je provozována v návrhových provozních podmínkách. V souladu s platnými předpisy [5, 10] jsou na spalovně TERMIZO, kontinuálně monitorovány koncentrace následujících znečisťujících látek:

- oxid uhelnatý (CO)
- prach (tuhé znečišťující látky) (TZL)
- oxidy síry (jako SO_2)
- oxidy dusíku (jako NO_2)
- anorganické sloučeniny chlóru (jako HCl)
- organické látky v plynné fázi (jako celkový organický uhlík, TOC)

Jako doplňující informace pro posouzení emisních koncentrací a velikosti emisí znečisťujících látek je prováděno sledování následujících veličin:

- obsah kyslíku v koncových spalinách
- obsah vlhkosti v koncových spalinách
- průtok vlhkých koncových spalin odváděných do atmosféry

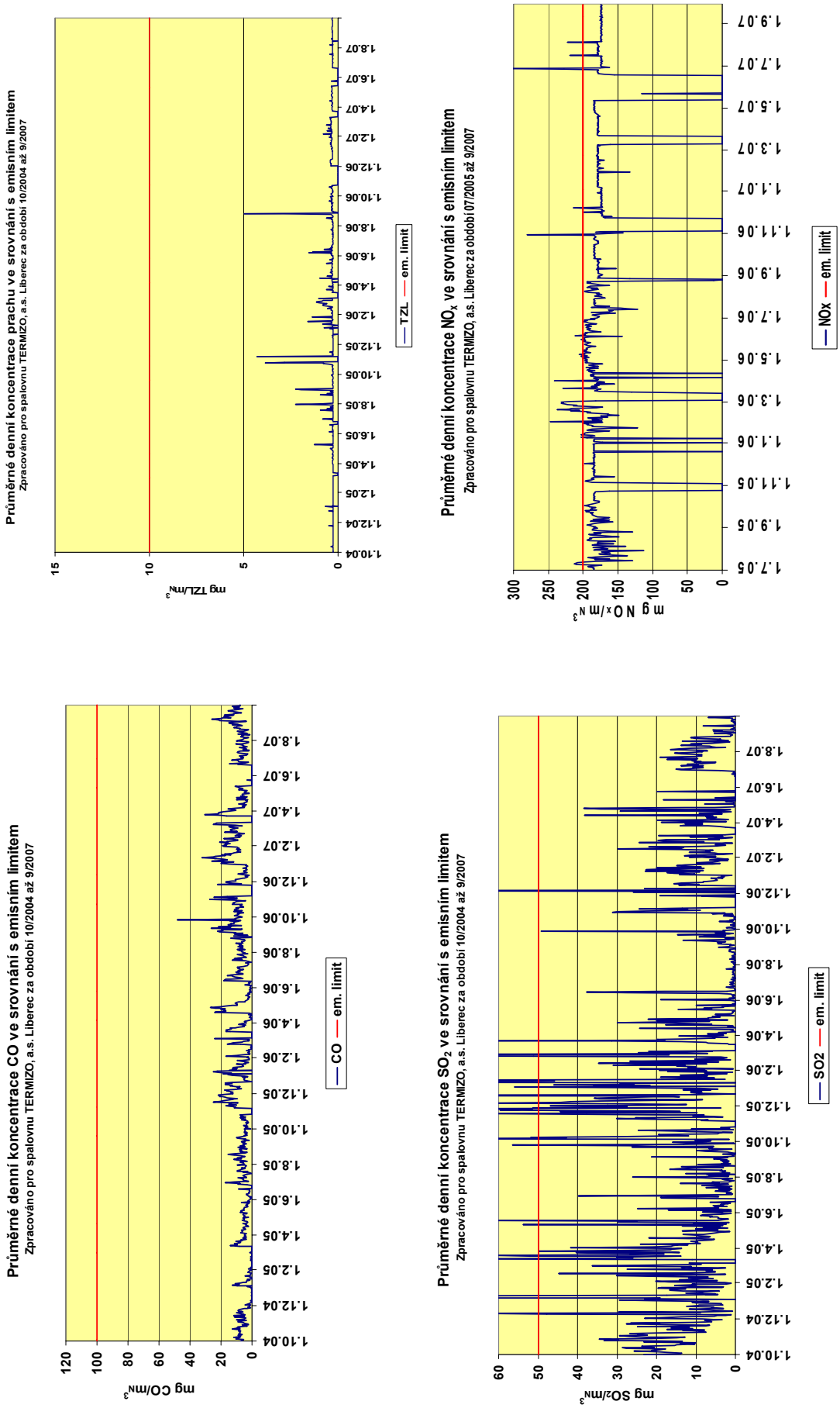
Koncentrace znečišťujících látek jsou zjišťovány v koncových spalinách odváděných komínem do atmosféry po úpravě analyzovaného plynu a jsou vztaženy na suché spaliny. Vzhledem k technologickému řešení spalovny umožňujícímu dosáhnout v koncových spalinách obsah kyslíku obvykle pod 11 % obj., není pro posuzování emisní situace podstatný přepočet naměřených koncentrací na referenční hodnotu 11 % obj. O_2.

Dlouhodobé monitorování a analýza výstupních emisí probíhala od roku 2003 do roku 2007. Na základě provedených analýz provozních dat z kontinuálních i jednorázových emisních měření je možné konstatovat, že linka pro termické zpracování odpadů plní, obvykle s dostatečnou rezervou, stanovené emisní limity pro sledované znečišťující látky (viz tabulka 23 a obr. 59).

Tabulka 23 *Srovnání průměrných koncentrací kontinuálně monitorovaných znečišťujících látek ve spalinách ze spalovny TERMIZO, a.s., Liberec za sledovaná období od 10/2006 do 09/2007*

znečisťující látka	průměrná koncentrace kontinuálně				emisní limit (mg/m_N^3)	emisní limit/reálná koncentrace v období
	10/2003 až 09/2004	10/2004 až 09/2005	10/2005 až 09/2006	10/2006 až 09/2007		
CO	2,60	4,52	8,41	9,97	100	10,03
TZL	5,91	0,30	0,40	0,31	10	32,26
SO_2	9,70	13,50	12,27	6,65	50	7,52
NO_2	177,10	194,20	184,80	171,29	200	1,17
HCl	0,34	0.24	0,44	1,99	10	5,03
TOC	-	1,63	0,23	-	10	-

Poznámka:
Koncentrace sledovaných látek uvedených v reálném suchém plynu bez přepočtu na referenční obsah kyslíku (obsah O_2 je pod 11 %obj.)



Obr. 59 *Přehled denních průměrů koncových emisí spalovny TERMIZO, a.s. Liberec za období 10/2004 až 09/2007*

V rámci disertační práce je zde uveden pouze celkový přehled výstupních emisí. Podrobnější analýza je uvedena ve výzkumných zprávách [48, 49, 50, 56, 70]. Z tabulky 23 a obr. 59, lze vyčíst že pro oxid uhelnatý, tuhé znečišťující látky (TZL), oxid siřičitý, emise těkavých organických látek (vyjádřeno jako TOC) i chlorovodík je dosahováno splnění emisních limitů s výraznou rezervou. U emisí oxidu dusíku, lze sledovat, že v období 2005/2006 hodnoty koncentrace ve výstupních spalinách se výrazně přibližují emisnímu limitu. Touto problematikou se bude podrobněji zabývat následující kapitola.

7.4 Zhodnocení monitorování provozních parametrů

Linka pro termické zpracování odpadů TERMIZO je moderní technologie, která je provozována v podstatě ve stabilních provozních podmínkách. To vyplývá i z provedené analýzy monitorovaných provozních dat, kde v rámci zvýšení efektivity provozu byla navržena některá zlepšení z hlediska provozu technologie pro odstraňování dioxinů i celé linky. Optimální a stabilní provozní podmínky nejen prodlužují životnost filtračních rukávců katalytické filtrace, ale i celé spalovenské linky. Tato kapitola popisuje provozní podmínky ve kterých může být instalovaná technologie REMEDIA D/F™ s ohledem na životnost filtračních rukávců.

Při výzkumu jevu „memory effect“, vznikajícího adsorpcí dioxinů do polypropylénového materiálu aparátu vypírky a následnou desorpcí, byl vytvořen výpočtový program SCRUBBER, který slouží k přibližnému určení doby „vyplachování“ plastových částí v závislosti na době kontaminace a koncentraci dioxinů ve vstupních spalinách do vypírky. Lze přibližně zjistit, do jaké míry dojde ke kontaminaci již vyčištěných spalin a tím zkreslení účinnosti katalytické filtrace. Matematický model, který tvoří jádro tohoto programu, lze dále experimentálně ověřovat a zpřesňovat.

8 Zvýšení účinnosti technologie DeNOx

Předpisy ČR i EU pro provoz spaloven a přípustné emise vznikajících nežádoucích látek [5, 6, 10] vyžadují, aby spalovny odpadů se zpracovatelským výkonem vyšším než 6 t/h dosahovaly v plynných exhalacích vypouštěných do atmosféry koncentrace NO_x resp. NO_2 nižší než 200 mg/m_N^3 (po přepočtu na referenční obsah kyslíku 11 % obj. v suchém nosném plynu). Dnešní situace klade stále větší nároky na ochranu životního prostředí. Díky novému Kjótskému protokolu, který bude aktualizován v roce 2012, můžeme očekávat další snižování emisních limitů. Například v Spolkové republice Německo od roku 2008 zavedli emisní limit pro průměrnou roční koncentraci NO_x v koncových spalinách 100 mgNO_x/m_N^3 [88]. Tato hodnota se týká spalovenských linek s výkonem nad 50 MW, což u linek pro termické zpracování odpovídá zpracovatelskému výkonu přibližně 17 t_{odpadu}/h (s průměrnou výhřevností paliva 10,7 MJ/kg). Kdyby se podobný předpis zavedl v České republice týkal by se zpracovatelských závodů ZEVO Malešice a SAKO Brno.

Jak již bylo v předchozí kapitole zmíněno, předmětná spalovna komunálních odpadů TERMIZO řeší snížení koncentrace NOx použitím technologie selektivní nekatalytické redukce (SNCR) založené na principu dávkování čpavkové vody do spalovací komory. V rámci monitorování výstupních emisí bylo zjištěno, že průměrná koncentrace NO_x ve výstupních spalinách činila v letech 2005 až 2006 185 mg/m_N^3. Tato hodnota sice splňuje emisní limity, ale bez velké rezervy.

Z uvedeného vyplívá, že bylo nutné zvětšit výzkumné aktivity na zvýšení účinnosti stávající selektivní nekatalytické redukce (SNCR) oxidů dusíku, tak aby byla dosažena co nejvyšší účinnost při minimálním zásahu do stávající technologie spalování. Blíže je uveden návrh několika metod, které lze aplikovat na stávající spalovně. Při řešení je využita počítačová simulace CFD a data z provozního měření. Dosažené výsledky mohou nejen zlepšit redukci oxidů dusíku v modelové spalovně komunálního odpadu, ale i vytvořit návod, jak řešit zlepšení redukce oxidů dusíku i v jiných spalovacích zařízení.

8.1 Princip technologie DeNOx

Pro snížení NO_x v koncových spalinách ve spalovenských zařízeních se nejčastěji využívá technologie obecně nazývané DeNOx. Existují dva technologické postupy, kterými lze dosáhnout snížení koncentrace oxidů dusíku. Oba postupy jsou založeny na principu reakce oxidů dusíku s amoniakem (NH_3) či močovinou $(NH_2)_2CO$, které jsou vyjádřeny stechiometrickými rovnicemi [89, 90, 91]

pro amoniak
$$4\,NH_3 + 4\,NO + O_2 = 4\,N_2 + 6\,H_2O \tag{8.1}$$

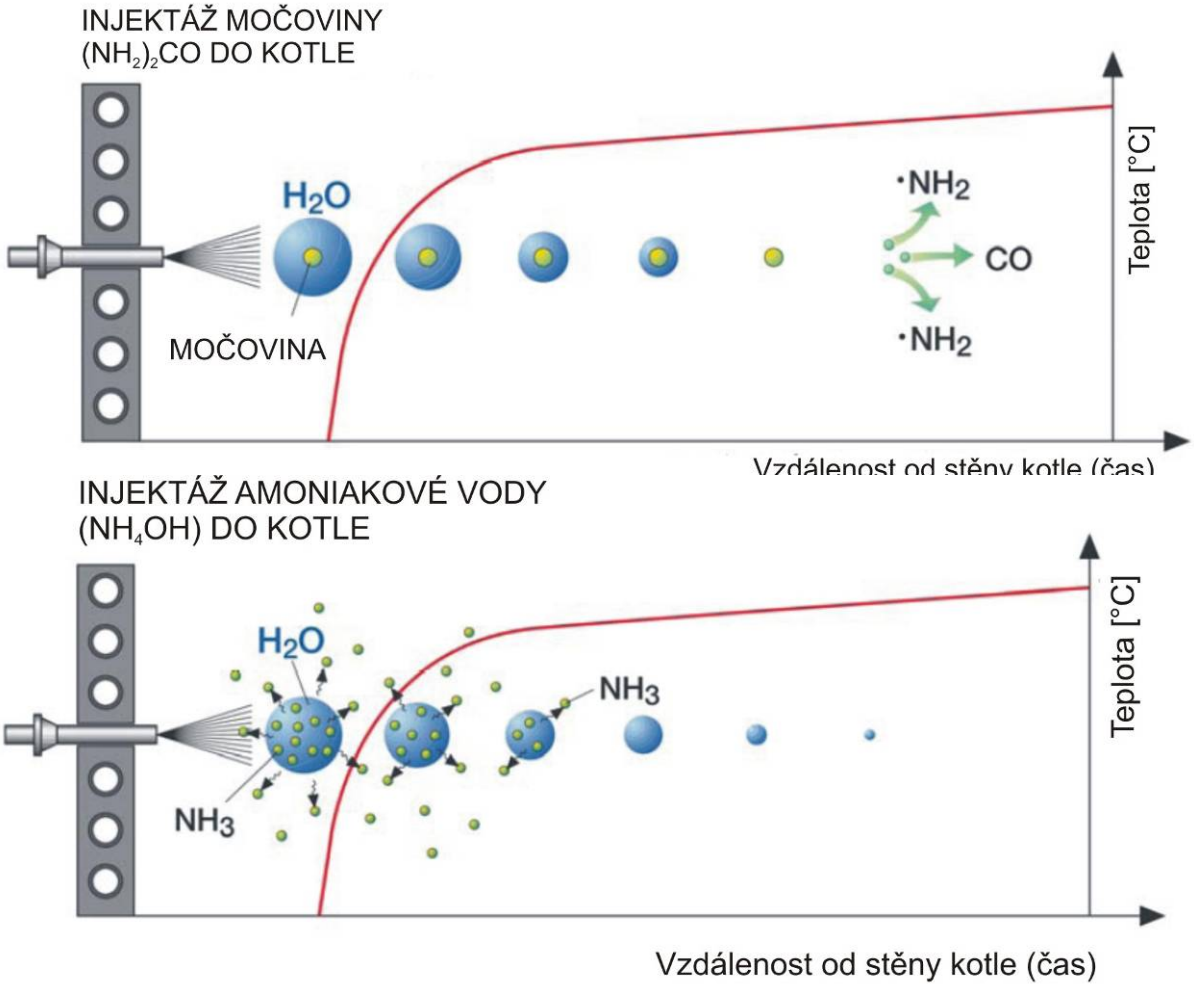
pro močovinu
$$(NH_2)_2CO + 2\,NO + \frac{1}{2}O_2 = 2N_2 + CO_2 + 2H_2O \tag{8.2}$$

Dané postupy se rozlišují podle toho, zda při podpoře reakce využívají podpůrného účinku katalyzátoru (tzv. selektivní katalytická reakce (SCR)), nebo probíhají nekatalyticky (SNCR).

V prvním případě katalytický proces pracuje při nízkých teplotách (cca 200 až 350 °C) a dosahuje vyšší efektivity redukce oxidu dusnatého. Další předností tohoto procesu je při redukci NO_x velmi účinný rozklad perzistentních organických látek, včetně dioxinů (viz kap.3.2.2). Nicméně s ohledem na citlivost katalytického lože na zaprášení a katalytické jedy, jako jsou např. HCl, HF, je tato technologie zařazená za linku mechanického čištění ESP a linku chemického čištění spalin. Teplota spalin vystupujících z chemického čištění se pohybuje obvykle kolem 60 °C, proto je nezbytné znovu ohřát spaliny na reakční teplotu. Z tohoto důvodu rostou nejen investiční náklady, ale i náklady provozní (viz kap 3.2.2).

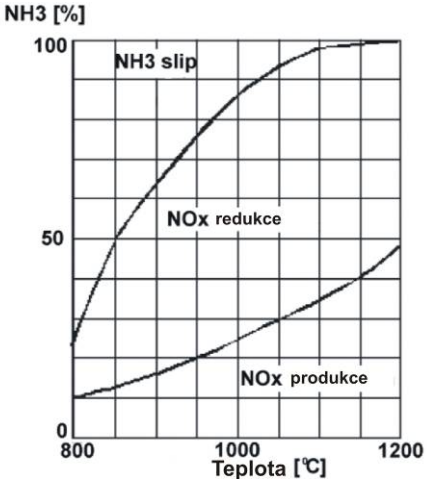
Z hlediska jednoduchosti technologie a malých provozních a investičních nákladů se nejvíce (přibližně v 70% případů) využívá postup nekatalytické redukce NO_x založené na principu injektáže vodného roztoku (amoniaková voda, močovina) nebo plynu (amoniaku) přímo do surových spalin.

Při injektáži močoviny do surových spalin prochází reakce několika kroky. Nejdříve se musí z distribuce vodného roztoku odpařit voda, aby mohl proběhnout rozklad močoviny na reaktivní radikály. Teprve pak začne reakce plynné fáze mezi NH_2 a NO_x. U použití amoniaku děj reakce probíhá bezprostředně po stříknutí amoniakové vody do spalin. Rozdílné vlastnosti redukčních činidel jsou znázorněny na obr. 60 [89].



Obr. 60 *Srovnání průběhu reakcí u metody SNCR pro redukci NO_x při použití močoviny a amoniakové vody [89]*

Reakční teplota technologie SNCR udává tzv. teplotní okno, které určuje vhodnou teplotu spalin pro reakci s NH_3 (viz obr. 61). Optimální teplotní rozsah, v němž je dosahováno znatelné redukce NO_x závisí na složení spalin. Obvykle se pohybují od 850 °C do 1200 °C, bližší vymezení teplotní oblasti závisí na druhu činidla [45, 89, 91].



Obr. 61 *Souvislost mezi redukcí a produkcí NO_x , amoniakovým skluzem „ammonia slip" a teplotou reakce technologie SNCR [45]*

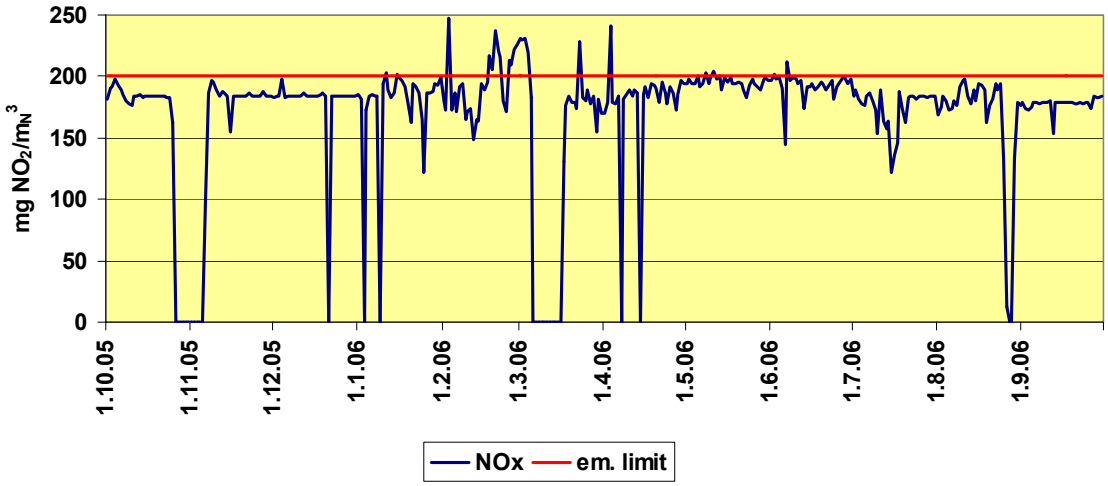
Z Obr. 61, lze vyčíst, že při aplikaci technologie SNCR při vyšších teplotách (nad 1000°C) se selektivita reakcí snižuje a může dojít i ke konkurenčním dějům popsaným v předchozí kapitole rovnicemi (7.2 a 7.3). Konkurenčními reakcemi se zde rozumí nežádoucí zvýšení oxidu dusíku podle reakce (7.2) nebo přebytku vstřikovaného amoniaku vedoucího k rozkladu na molekulární dusík (7.3).

Když se technologie SNCR aplikuje v oblasti nízkých teplot (pod 800°C), zpomalí se žádaná reakce (7.1), což může zapříčinit zvýšení podílu nezreagovaného amoniaku ve spalinách, který může negativně ovlivnit např. technologii REMEDIA D/F™ pro odstraňování dioxinů.

Stupeň konverze NO_x je sice u nekatalytických procesů nižší (zpravidla kolem 40 až 60 %), avšak při obvyklé koncentraci oxidů dusíku v surových spalinách vystupujících ze spalovacího prostoru v rozmezí přibližně 300 až 400 mg NO_2/m_N^3 je dosahovaná konverze NO z hlediska emisních limitů postačující. Z hlavních faktorů, které ovlivňují účinnost technologie, lze jmenovat stupeň promíchání všech reaktantů, reakční dobu a správné složení činidla.

8.2 Problematika snižování koncentrace NOx ve spalovně komunálních odpadů

Daná spalovna komunálních odpadů, kde byla sledována koncentrace NO_x i jiných koncových emisí, využívá k odstranění NO_x ze spalin nekatalytický selektivní způsob pomocí nástřiku čpavkové vody do spalovacího procesu. Roztok amoniaku (24 % hm.) je pístovým čerpadlem dopravován z nádrže do dávkovacích trysek spolu s vodní parou. Vodní pára ohřívá roztok na danou teplotu, aby se snížil teplotní rozdíl roztoku a spalin. Do roku 2006 byl dávkován roztok amoniaku ve dvou patrech. Regulovaný průtok byl řízen automaticky nebo ručně na základě koncové koncentrace NO_x, která je kontinuálně monitorována na provozním měřicím místě na komíně. Průměrný průtok roztoku amoniaku činil v období od 2004 do 2006 až do 80 l/h. Dosahovaná koncentrace NO_x činila v období 2004 až 2006 průměrně 182 až 192 mg NO_x/m_N^3 (viz tabulka 23), což je jen malá rezerva vzhledem k emisnímu limitu. Zvýšené hodnoty koncentrací přesahující emisní limit byly způsobeny krátkodobým výkyvem provozu spalovenské linky či výpadkem emisního čidla (viz obr. 62) [56].



Obr. 62 *Koncentrace NOx v koncových spalinách v roce 2005/2006 na dané spalovně komunálních odpadů*

8.3 Řešení zvýšení účinnosti technologie SNCR na dané spalovně

Cílem metody SNCR je dosáhnout co nejvyšší stupeň snížení koncentrace NO_x při co nejmenší spotřebě redukčního činidla a nízkém amoniakovém skluzu. Kromě distribuce a dobrého promíchání činidla ve spalinách je důležitá také velikost kapek. Příliš malé kapky začnou reagovat hned na stěně kotle, ale už se reakce nerozšíří dál. U velkých kapek zase reakce probíhá pomalu může potom probíhat v nízkých teplotách mimo tzv. „teplotní okno“ [89].

Z množství dat, která byla získána díky monitorování provozu technologie katalytické filtrace REMEDIA D/F™, byla využita pro návrhy zlepšení efektivity technologie SNCR pro odstranění NO_x ze spalin vzniklých při termickém zpracování odpadů. Na základě analýzy této technologie na dané spalovně komunálních odpadů byla navrhnuta následující řešení:

- dávkování správného množství roztoku amoniaku s optimální velikosti kapek
- zlepšení umístění dávkovacích trysek
- zvýšení turbulence nástřikem páry do spalovacího prostoru
- zlepšení automatického řízení dávkování roztoku

8.4 Návrhy úprav redukce NO_x metodou *SNCR*

Bilance amoniaku se prováděla hlavně z důvodu možnosti přítomnosti koncentrace zbytkového NH_3 ve vstupních spalinách do dioxinového filtru, která může negativně ovlivnit účinnost dioxinového filtru. Na základě provozních dat provozu spalovny komunálních odpadů se provedl bilanční výpočet pro určení zbytkového obsahu amoniaku. Teoreticky potřebné množství dávkovaného amoniaku se pohybuje kolem 33,7 l/h, což je až o 50 % nižší hodnota ve srovnání se skutečným dávkovacím místě (viz tabulka 24). Na základě tohoto zjištění provozovatel provedl úpravu množství dávkování amoniaku, aniž by došlo ke snížení efektivity odstraňování oxidu dusíku ze spalin. Díky menší spotřebě amoniaku se provozovateli snížily provozní náklady a rovněž se snížila zbytková koncentrace amoniaku.

Tabulka 24 *Bilance zbytkové koncentrace amoniaku ve spalinách za DeNOx při proměnném množství dávkované čpavkové vody*

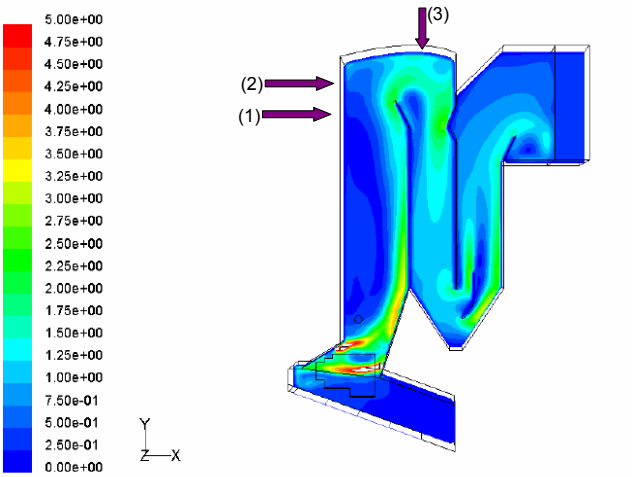
Charakteristika	Jednotka	Hodnota	Poznámka
výstup spalin ze spalovacího prostoru	m_N^3/h	70000	včetně recyklu spalin
konc. H_2O ve spalinách před DeNOx	% obj.	8	odhad
průtok suchých spalin	m_N^3/h	64400	
obsah NO_x ve spalinách před DeNOx	mg NO_2/m_N^3	350	
látkový tok NO_x za spalovcí částí	kmol NO_2/h	0,489	
předpokládaná požadovaná koncentrace NO_x ve výstupních spalinách	mg NO_2/m_N^3	180	
Odhad zbytkové koncentrace NH_3 ve spalinách za technologií DeNOx			
Dávkované množství čpavkové vody [l/h]	dávkováno NH_3 (kmol/h)	poměr NH_3/NO (mol/mol)	koncentrace NH_3 ve spalinách na vstupu do dioxinového filtru [mg/m_N^3]
20	0,141	0,288	-
30	0,211	0,432	-
33,7	0,237	0,485	0
40	0,282	0,575	116
50	0,352	0,719	303
60	0,422	0,863	490
70	0,493	1,007	677
80	0,563	1,151	864
90	0,634	1,295	1051
100	0,704	1,438	1238

Zpracováno pro koncentraci 24 % hmot. NH_4OH ve čpavkové vodě

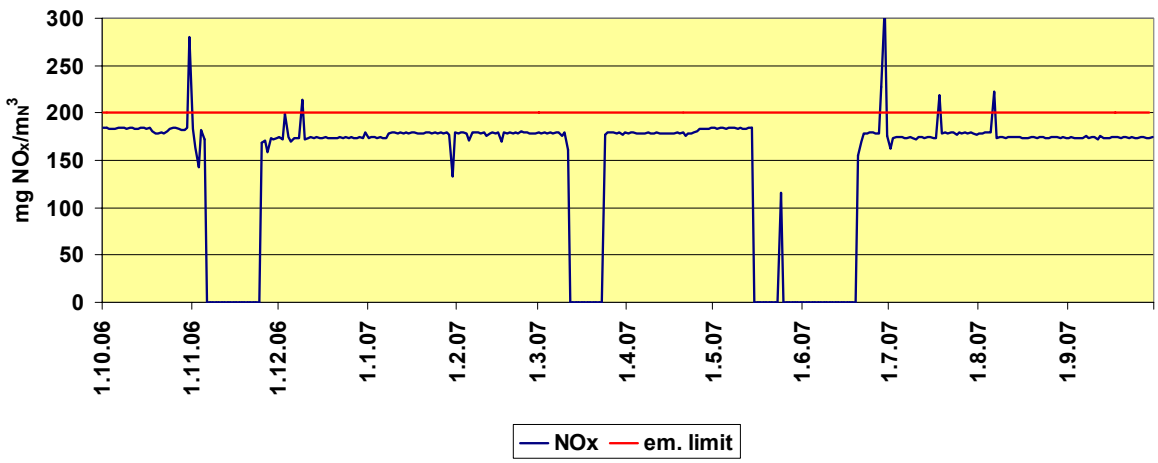
8.4.1 Umístění dávkovacích trysek

Z výsledků jednorázového měření teplotního profilu kotle a z využitím matematického modelu na bázi CFD byla provedena teplotní a proudová analýza spalin vzniklých při spalování komunálních odpadů.

Při modelování proudu spalin ve spalovací komoře lze z obr. 63 zjistit, že umístění dávkovacích míst (1) a (2) není ideální. Nástřik amoniakálního roztoku je přiváděn do míst, kde proud spalin má malou hodnotu rychlosti s nízkou turbulencí (tzv. mrtvý kout). Nastřikovaný amoniak se nedostatečně smísí se spalinami, a tím se snižuje účinnost předmětné technologie. Na základě těchto výsledků byla navržena změna polohy dávkovacích trysek. Byly instalovány do míst, kde podle zkušeností, provozních měření a matematického modelu CFD má proud spalin větší rychlost i turbulenci. Dávkovací místo (3) je ideální pro promísení činidla a spalin, ale umístěním dávkovacího místa dál po proudu spalin se snižuje reakční teplota, proto je volba aktivního dávkovacího místa automaticky řízena podle teploty v prvním tahu pece. Změna dávkovacího místa se koncentrace NO_x v koncových spalinách snížila průměrně o 8% (z 182 až 192 na 171 mg/m_N^3) (viz obr. 64).



Obr. 63 *Distribuce rychlosti (m/s) resp. rychlostní pole ve středovém řezu spalovacího zařízení [91]*



Obr. 64 *Koncentrace NO_x v koncových spalinách v roce 2006/2007 na dané lince pro termické zpracování komunálních odpadů [56]*

8.4.2 Zvýšení turbulence nástřikem páry do spalovacího prostoru

Zvýšením účinnosti odstraňování NO_x metodou SNCR, které bylo uvedeno v předchozí kapitole, se dosáhlo potřebných hodnot koncové koncentrace NO_x plnících s dostatečnou rezervou předepsané emisní limity. Vzhledem k blížící se novele Kjótského protokolu v roce 2012, lze však předpokládat, že se emisní limity budou dále snižovat. Jak již bylo uvedeno v úvodu Spolková republika Německo již dnes má emisní limit pro průměrnou roční koncovou koncentraci NO_x ve spalovenských linkách s výkonem nad 50 MW v hodnotě 100 mg NO_x/m_N^3. Touto a následující kapitola práce obsahující analýzu s cílem zjistit, zda technologie SNCR, která je instalovaná na modelové lince pro termické zpracování odpadů TERMIZO, by mohla tuto hodnotu emisního limitu splňovat. V rámci disertační práce byly navržené dvě opatření, která by mohla pomoci splnit tento limit.

První varianta spočívá v dávkování vodní páry do spalovací komory. Tento princip byl již zveřejněn v odborné publikaci v roce 1996 [92]. Dobré zkušenosti s používáním parních homogenizačních trysek do spalovacího zařízení, které byly instalovány na některých linkách termického zpracování komunálního odpadu byly získány v Německu [92]. Na základě těchto podkladů společnost EVECO Brno provedla první experimentální zkoušky dávkování vodní páry do spalovací komory ve spalovně komunálních odpadů SAKO Brno. Jejich primární účel však nespočíval ve zvýšení účinnosti technologie SNCR, nýbrž ve zkvalitnění využití kyslíku ve spalovací komoře.

V rámci disertační práce byl s využitím [93] proveden návrh dávkování vodní páry pomocí homogenizačních trysek do spalovací komory ve spalovně komunálních odpadů TERMIZO za účelem zvýšení turbulence ve spalovací komoře. Tím se dosáhlo výrazného zlepšení reakce roztoku amoniaku se spalinami.

Při spalování odpadů s vyšší výhřevností se ve spalovací komoře zvyšuje množství vytvořeného tepla . V tomto případě je nutné spalovací komoru ochladit buď přivedením většího objemu vzduchu, který však zvyšuje celkový objem spalin a nebo se část ochlazovacího vzduchu nahradí recirkulovanými odprášenými spalinami tzv. recyklem spalin. Tento princip využívá i linka pro termické zpracování komunálních odpadů TERMIZO.

Předmětná spalovenská linka využívá pro recykl spalin až 30% celkového objemu vytvořených spalin tedy přibližně 10 000 m_N^3/h o teplotě přibližně 230 °C. Přiváděné spaliny zpět do dohořívací komory mají významně nižší obsah kyslíku (5 až 8%), což přispěje k poklesu průměrné koncentrace kyslíku ve spalinách. Aby nedocházelo ke zhoršení účinnosti spalovacího procesu, a tím zvýšení koncentrace CO, musí se zkvalitnit využití kyslíku. Nejčastěji se toho dosáhne zintenzivněním proudění a turbulence ve spalovacím prostoru při dodržení dostatečné teploty hoření.

Snížením celkového objemu spalin při použití recyklu spalin se sníží zátěž ostatních následujících zařízení (jako např. dioxinový filtr, mokrá vypírka, ventilátor). Z těchto důvodů lze pak zvednout zpracovatelský výkon celé technologické linky. Zároveň snížení koncentrace O_2 ve spalovací komoře příznivě ovlivňuje snížení tvorby škodlivin jako jsou NO_x a PCDD/F.

Zkvalitněním využití kyslíku lze tedy dosáhnout intenzifikací proudění a turbulencí ve spalovacím prostoru při dodržení dostatečné teploty hoření. Vhodným médiem pro tyto účely je pára, která je na spalovně k dispozici o parametrech 4 MPa, 410 °C . Dávkováním vodní páry se nezvyšuje obsah kyslíku ve spalinách, ale působí jako činidlo proti tvorbě NO_x.

Zavedení dávkování vodní páry do spalovací komory má zjevné následující kladné dopady:

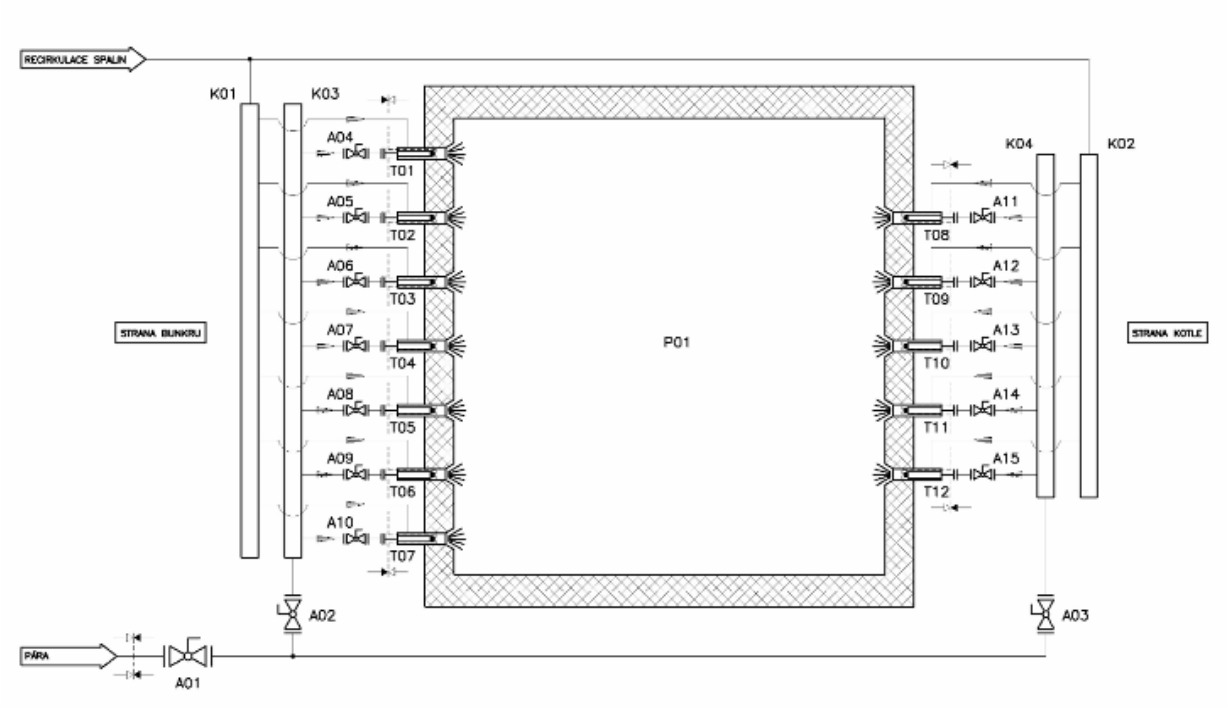
- zajištění turbulentního proudění ve spalovacích zařízení a zvýšení účinnosti technologie SNCR i celého spalovacího systému,
- zvýšením výtokových rychlostí sekundárního vzduchu nebo necirkulovaných spalin,
- snížení průměrné koncentrace CO ve spalinách,
- snížení celkového množství spalovacího vzduchu,
- snížení obsahu kyslíku ve spalinách,

V první fázi v návrhu dávkovacího systému vodní páry bylo potřeba určit vhodná místa k umístění homogenizačních trysek. Jako nejlepší varianta se zdá umístění do dolní části, kde se zajistí dohořívací komory v místě přívodu sekundárního vzduchu využitím recyklu spalin (tj. místo recyklovaných spalin), který je přiváděn ze dvou stran skupinou dýz (7 dýz na straně bunkru, 5 dýz na straně kotle (viz obr. 65)).

Obr. 65 *Skupina dýz pro vstup recirkulovaných spalin (vlevo sedm dýz na straně bunkru, vpravo pět dýz na straně kotle)*

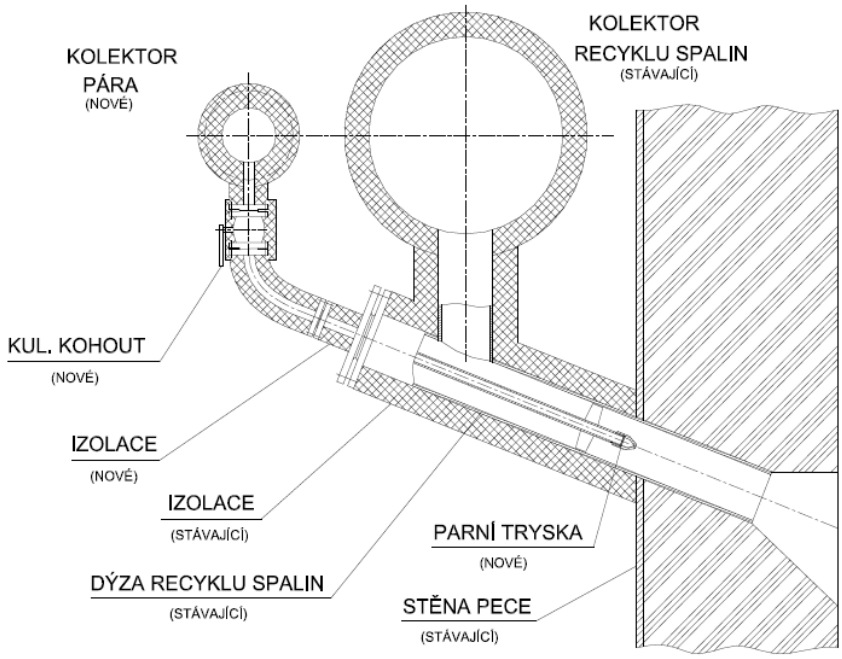
Dalším krokem je výběr homogenizačních trysek. Aby se projevil účinek dávkované páry, musí být rychlost dávkované páry velmi vysoká. Pro tyto účely je nejvhodnější tryska s nadkritickou výtokovou rychlostí pracovní látky (tzv. Lavalova tryska).

Poslední fází je samotný návrh celého systému dávkování. Celý systém dávkování vodní páry byl navržen s ohledem na možnost regulace průtoku i směru páry. Z vhodného místa spalovenské linky se přivede potrubím tzv. ostrá pára (o parametrech 4 MPa, 410 °C). Předpokládaná spotřeba páry je přibližně 0,7 až 1 t/h. Na začátku musí být parní potrubí opatřeno průtokoměrem, aby se dala určit aktuální spotřeba vodní páry. Pára pak bude distribuována do jednotlivých trysek. Každá tryska je opatřena regulačním ventilem, kterým se bude řídit průtok vodní páry (viz obr. 66).



Obr. 66 Schéma systému dávkování vodní páry

Princip uložení trysek do potrubí recyklu spalin připomíná fixírku, díky tomuto uložení vznikne vlivem proudu vodní páry v potrubí recyklu spalin podtlak (viz obr. 67). Tento vedlejší efekt je velmi pozitivní, protože se zvýší průtok recyklovaných spalin, a tím se sníží celkový průtok spalin a dojde k odlehčení celkového spalovacího systému (např. technologií čištění spalin, spalinového ventilátoru). Snížením zátěže spalinového ventilátoru by znamenalo možnost zvýšení zpracovatelského výkonu.



Obr. 67 *Návrh homogenizační parní trysky pro dýzy recyklu spalin*

Konečný návrh systému dávkování vodní páry pomocí homogenizačních trysek je plně připraven pro realizaci provozních experimentálních zkoušek, které by proběhly v případě zmiňované změny legislativy v oblasti emisních limitů oxidů dusíku. Během těchto zkoušek je nutné monitorování celého provozu spalovenské linky (především spalovenský systém, koncové emise spalin, teplotní profil kotle atd.). Cílem experimentálního měření by mělo být nalezení optimálního nastavení dávkovacích trysek, tak aby byly dosaženy výše zmíněné kladné účinky. Na konci zkoušek by měla být provedena ekonomická bilance provozních nákladů.

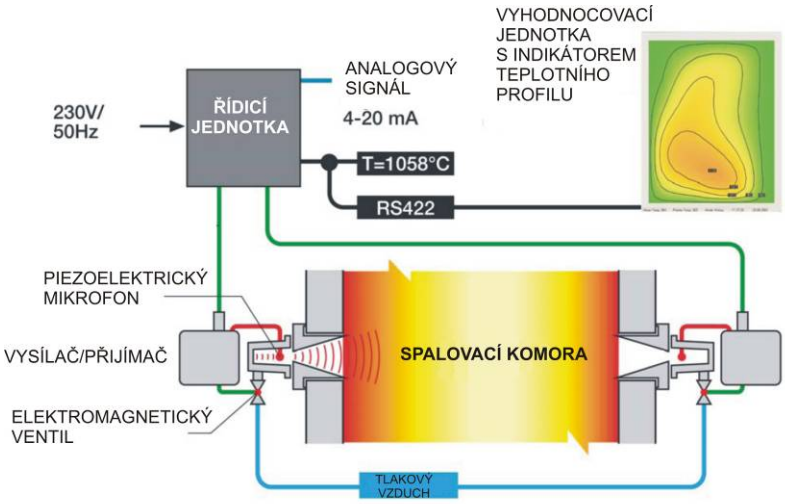
8.4.3 Zvýšení účinnosti SNCR pomocí akustického snímání teploty

Jak bylo uvedeno výše k zajištění vysoké účinnosti technologie nekatalytické redukce oxidů dusíku (SNCR) je potřeba nejen správné množství dávkovaného redukčního činidla a dobré promíchání směsi v proudu spalin, ale i dávkování amoniaku ve správných teplotních podmínkách. Optimální teplota injektáže amoniaku se pohybuje v horním rozsahu „teplotního okna“ (viz kap. 8.1).

Komunální odpad, který slouží v systémech WTE jako palivo u linek pro termické zpracování komunálních odpadů, je velmi nehomogenní s proměnlivou hodnotou výhřevnosti. Tato nehomogenita je příčinou velkých výkyvů uvolňování tepla a teplot při spalování. Během rostoucí provozní doby spalovací jednotky vzrůstá tvorba nánosů na stěnách spalovací komory, čímž se zvyšuje celková teplota ve spalovací komoře a „teplotní okno“ se posouvá do horních částí komory.

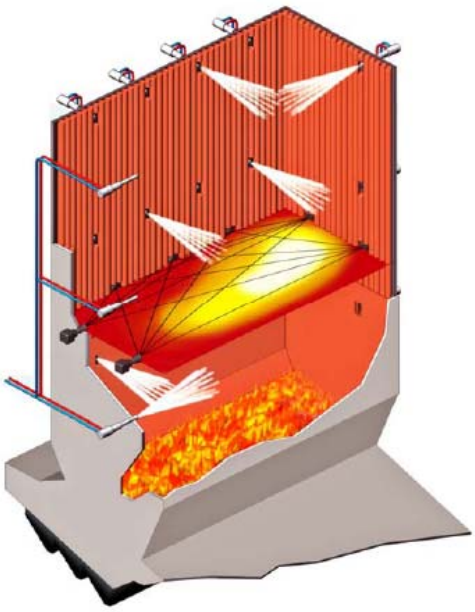
Technologická linka je opatřena řadou termočlánků, které kontinuálně snímají teplotu v jednotlivých částech spalovací komory i celé technologie. Ovšem takto získané hodnoty teplot mohou být jen omezeně využité. Získané hodnoty nemohou nic vypovídat o aktuálním teplotním profilu kotle, termočlánky totiž snímají teplotu jen u stěn kotle a navíc tyto hodnoty jsou zkresleny sáláním ze spalin a stěn spalovací komory. I kdyby proběhla instalace monitorovací sítě tvořené řadou termočlánků, docházelo by na jejich povrchu k tvorbě usazenin. Větší vrstva usazenin tvoří tzv. izolační efekt, který způsobuje jistou setrvačnost detekce naměřených hodnot řídicím systémem.

Jednou z možností monitorování teploty ve spalovací komoře je metoda využívající akustický systém. Tento systém je tvořen řadou vysílacích a přijímacích jednotek umístěných po obvodu na stěnách spalovací komory. Přívodem tlakového vzduchu vznikají akustické signály, který vedou přes průřez spalovací komory a jsou zaznamenávány přijímačem. Z porovnání rychlosti zvuku (za normálních podmínek) a rychlosti průchodu zvuku ve spalovací komoře a vzdálenosti trasy lze vypočítat aktuální teplotu (viz obr. 68) [89].



Obr. 68 *Princip měření teploty akustickým signálem [89]*

Takto zjištěný teplotní profil může být rozdělen na sekce a přiřazen k jednotlivým tryskám ovládaným řídicí jednotkou, která určuje dávkování redukčního činidla do míst s ideální teplotou spalin (viz obr. 69)



Obr. 69 *Princip přepínání trysek v závislosti na aktuální teplotě v spalovací komoře [89]*

Tento způsob automatické regulace je již vyzkoušen v jednom zařízení pro termické zpracování odpadů (v Německu), kde koncové koncentrace oxidů dusíku při použití technologie SNCR dosahovaly dlouhodobě hodnot 70 mg NO_x/m_N^3 [89].

Nejlepší variantou pro zlepšení účinnosti technologie SNCR by byla kombinace dávkování vodní páry do spalovacího prostoru, která by vyrovnala proudění a teplotní profil spalin, a dávkování amoniaku řízené měřením teplotního profilu pomocí akustického signálu.

8.5 Zhodnocení potenciálu aplikace SNCR

V rámci disertační práce byly provedeny technické úpravy technologie selektivní nekatalytické redukce oxidů dusíku (SNCR), které spočívaly v určení ideálního množství dávkovaného amoniaku a změně umístění dávkovacích trysek blíže s ohledem na proudění spalin. Díky těmto úpravám se koncová koncentrace NO_x snížila průměrně o 8 % tj. na hodnotu, která je přibližně o 30 mg/m_N^3 nižší než platný emisní limit (200 mg/m_N^3).

Pokud by se daná legislativa na základě novely Kjótského protokolu v roce 2012 zpřísnila,bude nutné zavést další úpravy technologie SNCR. Analýza tohoto stavu byla uvedena výše. Kombinací dávkování vodní páry do spalovací komory a automatického řízení dávkování pomocí akustického snímání teploty spalin lze potom dosáhnout hodnot koncové koncentrace NO_x až 70 mg/m_N^3.

9 Odstraňování dioxinů z popílku pomocí technologie CMD

Při katalytické filtraci využívající technologie REMEDIA D/F™ probíhá jednak účinné odloučení tuhých částic jemného popílku a současně katalytický rozklad dioxinů přítomných ve filtrovaném plynu. Vnější (pracovní) strana filtrační tkaniny je naválcovaná tenká membrána zhotovená z ePTFE, a je schopna zachytit z filtrovaného plynu i velmi jemné částečky popílku (do 2,5 μm). Ty obsahující nejen sloučeniny těžkých kovů, ale také dioxiny a furany. Podrobný popis adsorpce dioxinů na popílek je uveden v literatuře [94].

Zatímco emisní limity pro perzistentních organických (POPs) v ovzduší a vodách jsou již dlouhou dobu stanoveny, v pevných odpadech je situace odlišná. K této problematice byly prozatím vydány Nařízení evropského parlamentu a Rady (ES č.172/2007, ES č.1195/2006, ES č.850/2004) [6 až 8], kde jsou vyjmenované regulované odpady a určena minimální a maximální koncentrace POPs (viz tabulka 25) a popsán způsob nakládaní s odpadem.

Tabulka 25 *Emisní limity perzistentních organických látek dané Nařízením evropského parlamentu a Rady [6 až 8]*

Parametr	Limit	Způsob nakládání
PCDD/F (ngTEQ/g)	**15**	Při překročení limitu je nutné provádět nevratnou stabilizaci a ukládat na skládky
	5000	Při překročení limitu je možné ukládat do solných dolů nebo provádět rozklad
PCB (μg/g)	**50**	Při překročení tohoto limitu je nutné pro odpad aplikovat principy předběžné opatrnosti
	5000	Hranice pro ukládání na skládku
ostatní **POPs** * (μg/g)	**50**	Při překročení tohoto limitu je nutné pro odpad aplikovat principy předběžné opatrnosti
	5000	Hranice pro ukládání na skládku

* Aldrin, Chlordan, Dieeldrin, Endrin, Heptachlor, Mirex, Toxalen, Chlordekon, Hexabrombifenyl atd.

Během provozu dioxinového filtru se v rámci disertační práce provedla opakovaně analýza popílku z tohoto filtru (viz kapitola 5.2), která potvrdila dřívější poznatky, že velmi jemný popílek odlučovaný v dioxinovém filtru má vyšší obsah dioxinů než hrubší podíly popílku odlučované v elektrofiltru. Z provedených analýz popílku (viz tabulka 26) je zřejmé, že koncentrace dioxinů v popílku na dané lince pro termické zpracování odpadů TERMIZO z dioxinového filtru většinou nepřesahují dnešní stanovované limity či jen nepatrně přesahují jejich minimální hodnotu, což znamená nutnost popílek nenávratně stabilizovat a uložit na skládku odpadu.

Tabulka 26 *Výsledky analýz popílku z linky pro termické zpracování odpadů TERMIZO, a.s., Liberec*

	7.12.2005		22.2.2006		2.11.2006
Kongener	**Popílek z DF [ng TEQ/g sušiny]**	**Popílek z EO a kotle [ng TEQ/g sušiny]**	**Popílek z DF [ng TEQ/g sušiny]**	**Popílek z EO [ng TEQ/g sušiny]**	**Popílek z DF [ng TEQ/g sušiny]**
2378 TCDD	0,64	0,09	0,25	0,04	0,39
12378 PeCDD	1,15	0,14	1,05	0,09	0,91
12378 HxCDD	0,39	0,02	0,07	0,02	0,18
123678 HxCDD	1,00	0,03	0,50	0,04	0,499
123789 HxCDD	0,46	0,02	0,13	0,03	0,28
1234678 HpCDD	1,90	0,03	1,62	0,05	0,85
OCDD	0,90	0,01	0,42	0,02	0,47
SUMA PCDD	**6,44**	**0,32**	**4,03**	**0,28**	**3,59**
2378 TeCDF	0,280	0,031	0,060	0,015	0,213
12378 PeCDF	0,245	0,024	0,049	0,022	0,198
23478 PeCDF	3,100	0,200	7,440	0,275	2,400
123478 HxCDF	1,100	0,055	0,691	0,063	0,628
123678 HxCDF	1,400	0,072	1,093	0,066	0,781
234678 HxCDF	0,200	0,006	0,252	0,007	1,260
123789 HxCDF	2,500	0,045	0,705	0,073	0,282
1234678 HpCDF	0,900	0,017	0,426	0,020	0,473
1234789 HpCDF	0,150	0,003	0,010	0,003	0,065
OCDF	0,068	0,001	0,027	0,001	0,395
SUMA PCDF	**9,94**	**0,45**	**10,75**	**0,55**	**6,34**
SUMA PCDD/F	**16,38**	**0,77**	**14,78**	**0,83**	**9,9**

V jiných zpracovatelských provozech dosahují koncentrace PCDD/F v popílku hodnot až 50 ngTEQ/m_N^3 [95]. V budoucnu lze předpokládat legislativní úpravy a zpřísnění přípustných koncentrací PCDD/F v pevných látkách, a proto je nutné se tímto problémem zabývat již nyní. Jako schůdné řešení se jeví aplikace české patentované technologie CMD (Copper Mediated Destruction), kterou vyvinul Ústav chemických procesů AV ČR v Praze a která byla již v několika případech na laboratorním zařízení odzkoušena [96]. Technologie CMD je založena na principu chemického rozkladu PCDD/F za přítomnosti vhodného katalyzátoru, při kterém dochází (s vysokou účinností) k dechloraci všech toxických perzistentních organických látek včetně dioxinů stejně jako halogenovaných pre-dioxinových sloučenin za vzniku netoxických dehalogenovaných produktů. Pro potenciální praktickou aplikaci je nutné na základě předešlého základního výzkumu pokračovat aplikovaným výzkumem spočívajícím ve vytvoření koncepce provozního reaktoru, který by umožňoval zpracovávat reálné množství různého druhu popílku.

Hlavním cílem této části práce bylo vyřešit v rámci aplikovaného výzkumu technologický návrh provozní jednotky CMD pro snižování obsahu PCDD/F v tuhých zbytcích pro spalovnu komunálního odpadu. Na základě tohoto návrhu je vytvořena koncepce konkrétního konstrukčního řešení jednotky CMD nazvané MIREDI (MIxinig-REduction-DIoxin), ze které lze vycházet při případné realizaci. Byl vytvořen 3D model, který detailně znázorňuje strojně-technologické řešení jednotky MIREDI pro technologii CMD. Díky tomuto řešení lze s větší přesností stanovit investiční i provozní náklady celé technologie.

Navržený reaktor poskytuje možnost ověření unikátního zařízení českého původu na bázi technologie CMD v provozním měřítku jako doplnění úspěšné a spolehlivé technologie REMEDIA D/F™, čímž se vytvoří komplexní řešení problému odstraňování dioxinů. Technologie REMEDIA D/F™ spolu s českou technologií CMD tak bude z hlediska PCDD/F (ale i dalších perzistentních organických látek) bezodpadová.

9.1 Analýza současného stavu

V roce 2006 byl autorem disertační práce vytvořena technologická jednotka MIREDI pro aplikaci metody CMD, která dokáže pomocí vyvinutého katalyzátoru dechlorizovat všechny toxické perzistentní látky včetně dioxinů za vzniku netoxických látek. Princip technologie CMD spočívá v dehalogenační detoxikaci halogenových aromatických nebo cyklických sloučenin a tedy i látek typu PCDD/F (viz [96, 97]). Jak bylo ověřeno na experimentálním zařízení, je účinnost zařízení na odstraňování dioxinů a furanů vyšší než 99 % (viz tabulka 27).

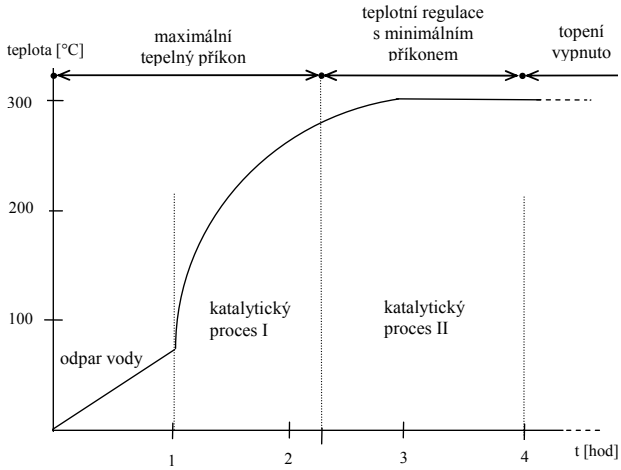
Tabulka 27 *Výsledky laboratorních zkoušek technologie CMD na zkušebním vzorku [97]*

Kongener	Před detoxikací [ng/g]	Po detoxikaci [ng/g]	Kongener	Před detoxikací [ng/g]	Po detoxikaci [ng/g]
2378 TCDD	1760	0,588	2378 TeCDF	3,27	< 0,065
12378 PeCDD	4,63	< 0,11	12378 PeCDF	3,82	< 0,085
12378 HxCDD	1,87	< 0,20	23478 PeCDF	5,26	< 0,065
123678 HxCDD	0,782	< 0,10	123478 HxCDF	139	< 0,20
123789 HxCDD	0,315	< 0,099	123678 HxCDF	723	< 0,13
1234678 HpCDD	94,4	< 0,41	234678 HxCDF	3,86	< 0,17
OCDD	9390	< 0,91	123789 HxCDF	1,23	< 0,19
TCDD	2010	1,17	1234678 HpCDF	30,5	< 0,17
HxCDD	11,8	0,673	1234789 HpCDF	12,2	< 0,36
HpCDD	207	< 1,4	OCDF	330	< 0,91
			TCDF	144	< 0,32
			PeCDF	76,2	< 0,43
			HxCDF	1130	< 0,69
			HpCDF	103	< 0,89

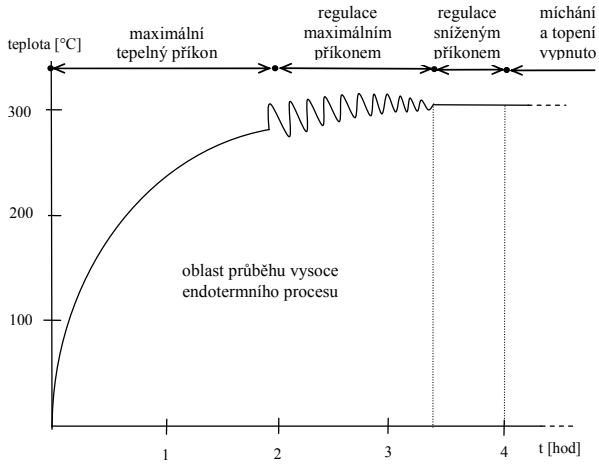
Znamená to tedy, že kvalitním odstraněním těchto látek z odpadů vznikne netoxický produkt, se kterým lze dále nakládat z hlediska skládkování jako s obyčejným odpadem. Podrobnější popis principu metody je uveden v patentovém spisu [97].

Laboratorní zkoušky se prováděly na popílku pocházejícím z běžných rukávcových filtrů ze spaloven odpadů.

Do experimentálního zařízení se ručně vloží vsázka o objemu přibližně 100 l popílku při teplotě okolí (20 °C), dále se přidá přípravek katalyzátoru asi 5 %. Po nadávkování se reaktor při stálém míchání ohřeje na reakční teplotu 300 °C. Ohřev a regulace teploty reaktoru byl řešen pomocí elektrických topných článků. Míchání reaktoru bylo prováděno horizontálním šnekem. Reakční doba celého procesu činí 4,5 hod. (viz obr. 70) [67].



Obr. 70 *Průběh detoxifikace popílku z běžných rukávcových filtrů v experimentálním míchaném reaktoru [67]*



Obr. 71 *Průběh detoxifikace popílku z dioxinového filtru v experimentálním míchaném reaktoru [67]*

Průběh detoxikace popílku z dioxinového filtru (DF) je zcela odlišný. Je naprosto zřejmé, že již během ohřevu systému probíhají výrazné endotermní reakce související s probíhajícími tavicími procesy. Na rozdíl od průběhu detoxikace popílků z běžných rukávcových filtrů, kdy již po asi dvou hodinách byl vypínán maximální tepelný příkon a systém byl regulován již jen minimálním příkonem, bylo nutné v případě detoxikace popílku z DF k eliminaci poklesu teplot v důsledku probíhajících endotermních reakcí používat maximálního příkonu prakticky po dobu zhruba 3,5 hodiny (viz obr. 71). Při zkouškách byl použit i popílek z katalytické filtrace REMEDIA D/F™, který byl dechlorizován s účinností téměř 100 %, avšak došlo i k velkému natavení materiálu na části experimentálního reaktoru.

Na základě experimentu a následné analýzy byly vyvozeny následující závěry:

- Vzorek popílku z DF obsahuje velké množství solí s obsahem zinku, které způsobuje při reakčních teplotách silnou korozi materiálu reaktoru.
- Dalším možným faktorem je nehomogenní ohřev reaktoru pomocí elektrických topných článků. V místě dotyku dochází k lokálnímu ohřevu až na teplotu 350 °C, což může být příčinou zapékání materiálu.

Z těchto důvodů bylo potřeba navrhnout zcela nové poloprovozní zařízení, které bude splňovat všechny podmínky pro aplikaci účinné technologie CMD.

9.2 Návrh nového experimentálního poloprovozního zařízení

V rámci disertační práce byla vyvinuta zcela nová technologická linka MIREDI (viz obr. 72), která zajistí základní podmínky funkčnosti metody pro detoxikaci popílku z termického zpracování odpadů (CMD), tj.:

- přesné dávkování katalyzátoru do reaktoru pro dodržení optimálního poměru mezi zpracovávaným odpadem a katalyzátorem
- důkladné promíchání těchto dvou komponent v reaktoru
- dodržení optimálního teplotního režimu reakce v průběhu procesu
- zajištění vysokého stupně automatizace procesu
- zajištění potřebných ekologických parametrů výstupních proudů

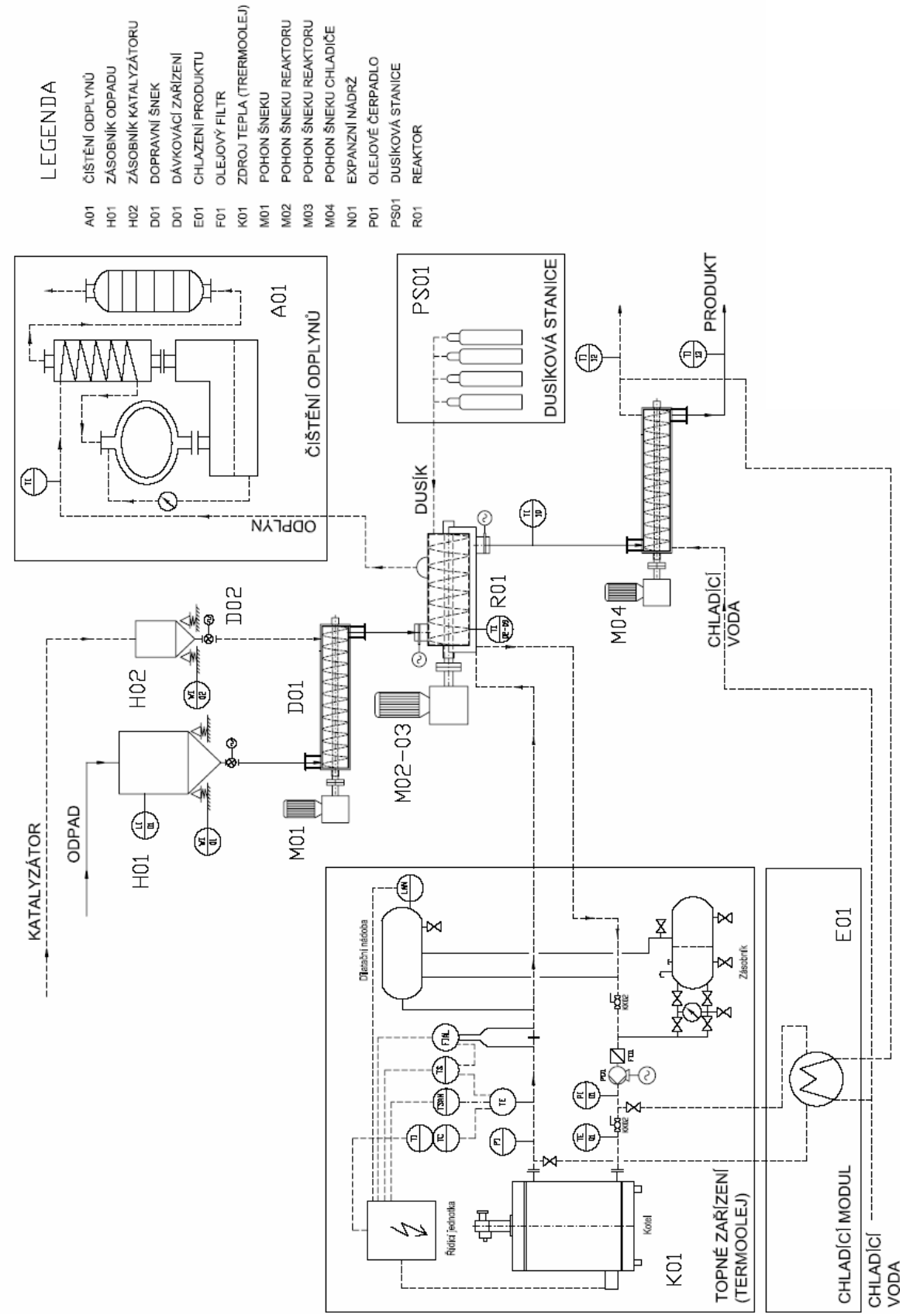
Obr. 72 *Blokové schéma reaktoru s technologií MIREDI [98]*

Stručný popis pracovního režimu reaktoru je patrný z obr. 73. Kontaminovaný materiál (odpad) se shromažďuje ve vstupním zásobníku odpadu **H01**. Z tohoto zásobníku do reaktoru **R01** je odpad dávkován pomocí dopravníku **D01**. Na vstup do reaktoru je současně přiváděn při teplotě okolí (cca 20°C) katalyzátor ze zásobníku katalyzátoru **H02** přes dávkovací zařízení **D02** v takovém množství, aby byl dodržen poměr mezi odpadem a katalyzátorem.

Po zavezení vsádky se reaktor postupně ohřeje na pracovní teplotu. Zdrojem tepla pro reaktor je topné zařízení **K01**, kde palivem je zemní plyn a teplonosným médiem termoolej. Při trvalém promíchávání vsádky reaktoru se uvolňuje odpadní plyn (odplyn), který je tvořen směsí vodní páry a odpadních plynů. Odplyn z reaktoru je zpracováván v navazujícím modulu čištění **A01**. Pokud je technologická linka MIREDI instalována v blízkosti spalovny, vede se odplyn na zpracování do spalovny a není nutné budovat zařízení na zpracování odplynu.

Po odplynění vsádky se prostor reaktoru se inertizuje dusíkem, aby se snížila koncentrace kyslíku v reaktoru. Zdrojem inertizačního plynu – dusíku - je dusíková stanice s baterií tlakových lahví **PS01**. .

V reaktoru **R01** se udržuje předepsaná technologická teplota a stálý mírný přetlak. Dosažená pracovní teplota reakce (cca 320°C) je udržována po předepsanou dobu, kterou udávají podmínky technologie CMD. Po této době zdržení se náplň reaktoru částečně ochladí pomocí chladicího systému na předepsanou teplotu, při které bude možné zpracovaný odpad vypustit z reaktoru. Dopravní trasa odpadu zbaveného PCDD/F vede přes chladicí dopravník **E01** do připraveného kontejneru.



Obr. 73 *Technologické schéma linky MIREDI na pro technologiiCMD [99]*

Celá technologická jednotka MIREDI je rozdělena na následující dílčí provozní soubory vyplývající z blokového schématu uvedeného na obr. 72:

- Dávkování odpadu a katalyzátoru
- Reaktor
- Topný systém
- Chladicí systém
- Inertizační systém
- Zpracování odplynů
- Elektro – silnoproud
- Měření, řídicí a informační systém

V rámci konstrukčního řešení, byly namodelovány dílčí provozní soubory technologie MIREDI, ze kterých lze následně vygenerovat výrobní výkresy jednotlivých částí [67, 98, 99].

9.2.1 Provozní soubory technologické linky MIREDI

Technologická linka sestává z následujících provozních souborů, které budou řízené počítačovou jednotkou, aby se zajistil bezobslužný provoz s občasným dozorem.

Dávkování odpadu a katalyzátoru

Dávkovací systém (viz obr. 73) je tvořen zásobníkem odpadu **H01**, podávacím zařízení **D01,** kazetovým zásobníkem katalyzátoru **H02** a dávkovacím zařízením **D02**. Kapacita zásobníků **H01** a **H02** je navržena tak, aby se vytvořila optimální provozní zásoba vstupních surovin ve vztahu k výkonu reaktoru a celého technologického zařízení. Zásobník odpadu **H01** je opatřen objemovým snímačem a vahou za účelem přesného dávkování odpadu. Je zde nebezpečí, že konkrétní odpad (kontaminovaný prach, popílek) z filtru může při delším skladování zvlhnout, přilnout na stěny zásobníku. Proto je potřebné zásobník vybavit vytápěním jeho stěn čímž se zabrání nalepování skladovaného popílku.

Zásobník katalyzátoru **H02** je opatřen příslušným počtem kazet, aby byl zachován bezobslužný provoz procesu. Celé dávkování je ovládáno řídicí jednotkou, která bude zaznamenávat objem zpracovaného odpadu a stav katalyzátoru. Poměr dávkování odpadu a katalyzátoru musí být přesně dodržen, aby proběhly potřebné chemické reakce ve vsádce a tím byla zajištěna požadovaná čistota výstupního produktu. Potřebný objem odpadu a katalyzátoru se částečně předmíchá v podávacím zařízení **D01** a poté je směs dávkována do reaktoru.

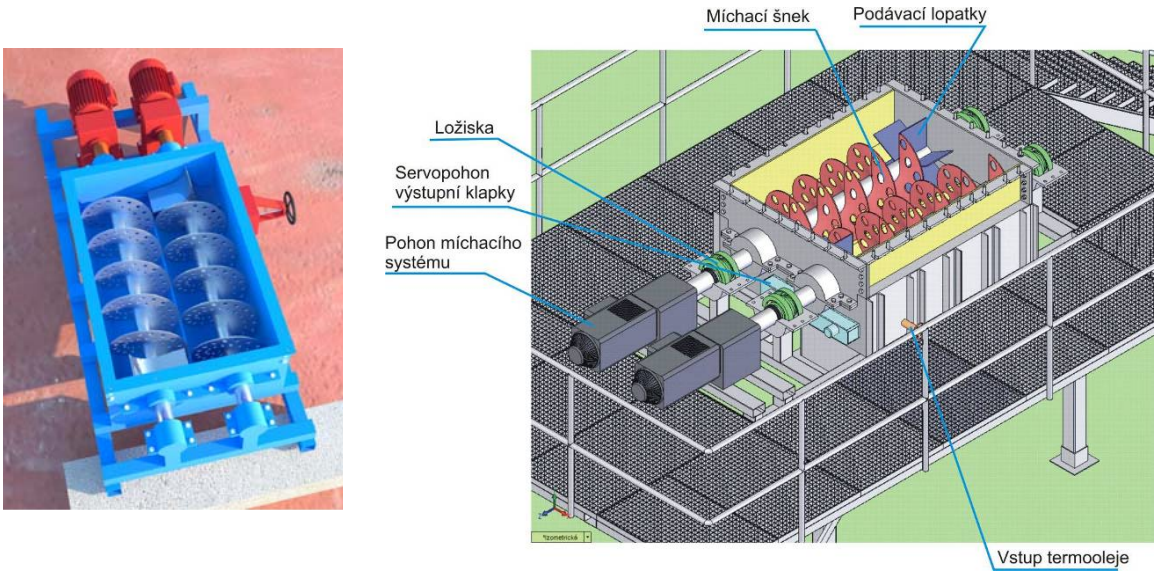
Následně je uveden stručný popis jednotlivých systémů technologie MIREDI (detailní popis je uveden v Příloze 2):

Systém dávkování odpadu a katalyzátoru

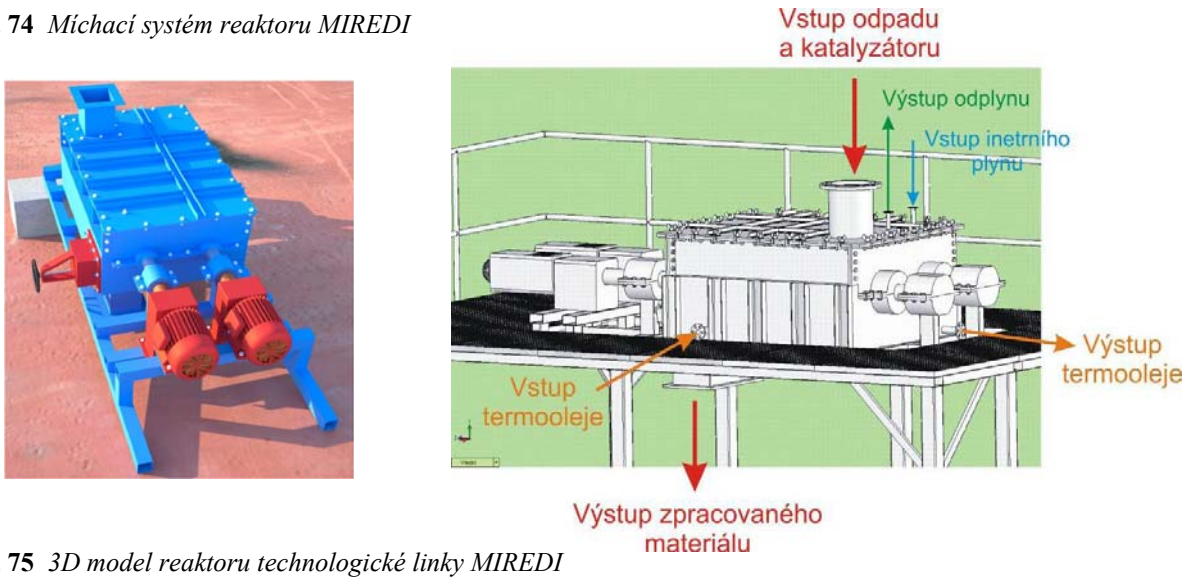
Za účelem přesného dávkování odpadu a katalyzátoru v daném poměru bude reaktor opatřen dávkovacím systémem, který je tvořen zásobníkem odpadu a katalyzátoru, podávacím zařízením a monitoringem dávkování. Poměr dávkování odpadu a katalyzátoru musí být dodržen, aby došlo ke správné reakci, a tím byla zajištěna požadovaná čistota výstupního odpadu.

Míchací systém

Technologie dále předepisuje podmínku správného promíchání dvou médií, tj. odpadu a katalyzátoru, za účelem požadovaného průběhu reakce. Na základě této podmínky je reaktor opatřen šnekovým mechanismem sloužícím k dokonalému promíchání těchto dvou látek a zároveň ke konečnému vyprázdnění reaktoru (viz obr. 74 a obr. 75)



Obr. 74 *Míchací systém reaktoru MIREDI*



Obr. 75 *3D model reaktoru technologické linky MIREDI*

Systém ohřevu a chlazení reaktoru

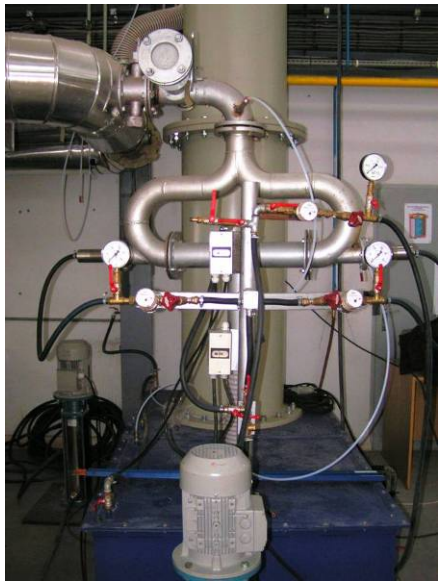
Ohřev a chlazení směsi v reaktoru jsou zajištěny s využitím termooleje dle požadavků technologie CMD. Ohřev termooleje zajistí topná jednotka, jejíž zdroj tepla (plyn nebo elektrická energie) je navržen podle podmínek místa, kde bude reaktor instalován. Pro monitorování teplotního režimu je reaktor opatřen termočlánky, které budou měřit aktuální teplotu v reaktoru.

Systém inertizace dusíkem

Dalším prvkem reaktoru je systém dávkování dusíku za účelem snížení koncentrace kyslíku v reaktoru a inertizace pracovního prostoru aparátu.

Zpracování odplynů

Technologická jednotka MIREDI je vybavena zařízením na čištění odplynů (viz obr. 76 a [100]). Vzhledem k velmi malým množstvím odplynů jde o malé dvoustupňové zařízení, založené na principu absorpce a adsorpce s vyměnitelnou náplní sorbentů. Přesný typ náplní je možno stanovit až na základě znalosti konkrétního složení zpracovávaných odpadů.



Obr. 76 *Jednotka pro zpracování odplynů s využitím nové technologie na bázi zařízení „O-element“ [100]*

Bezpečnostní prvky

Pro bezpečný provoz bude reaktor navržen a opatřen příslušnými prvky, jako jsou např. odplyn (odvod vodní páry a nežádoucích plynů), explozní klapka, tlakoměry a další.

9.3 Příklad zařazení jednotky MIREDI na bázi CMD do technologie spalovny komunálních odpadů

Jako konkrétní příklad zařazení technologické jednotky MIREDI pro technologii CMD do spalovací linky produkující kontaminovaný pevný odpad je zde opět využita spalovna komunálních odpadů TERMIZO. Jak již bylo uvedeno dříve, jednotka pro termické zpracování komunálních odpadů TERMIZO byla doplněna o uzel dioxinového filtru, který pracuje na principu katalytické filtrace. Přitom vznikají kontaminované odprašky resp. popílek. Doplnění této spalovny o jednotku MIREDI na bázi CMD na odstraňování dioxinů z odprašků se spalovna stane z hlediska dioxinů bezodpadovou technologií.

V technologii termického zpracování odpadů vznikají odprašky na třech místech. Prvním místem je utilizační parní kotel, druhým místem je elektrofiltr a třetím místem je vlastní dioxinový filtr (viz schéma na obr. 77). V současné době se všechny odprašky dopravují kombinovanou dopravou (mechanickou a pneudopravou) do společného sila popelovin. Ze sila jsou odprašky vedeny na zpracování do dalšího dílčího provozního souboru.

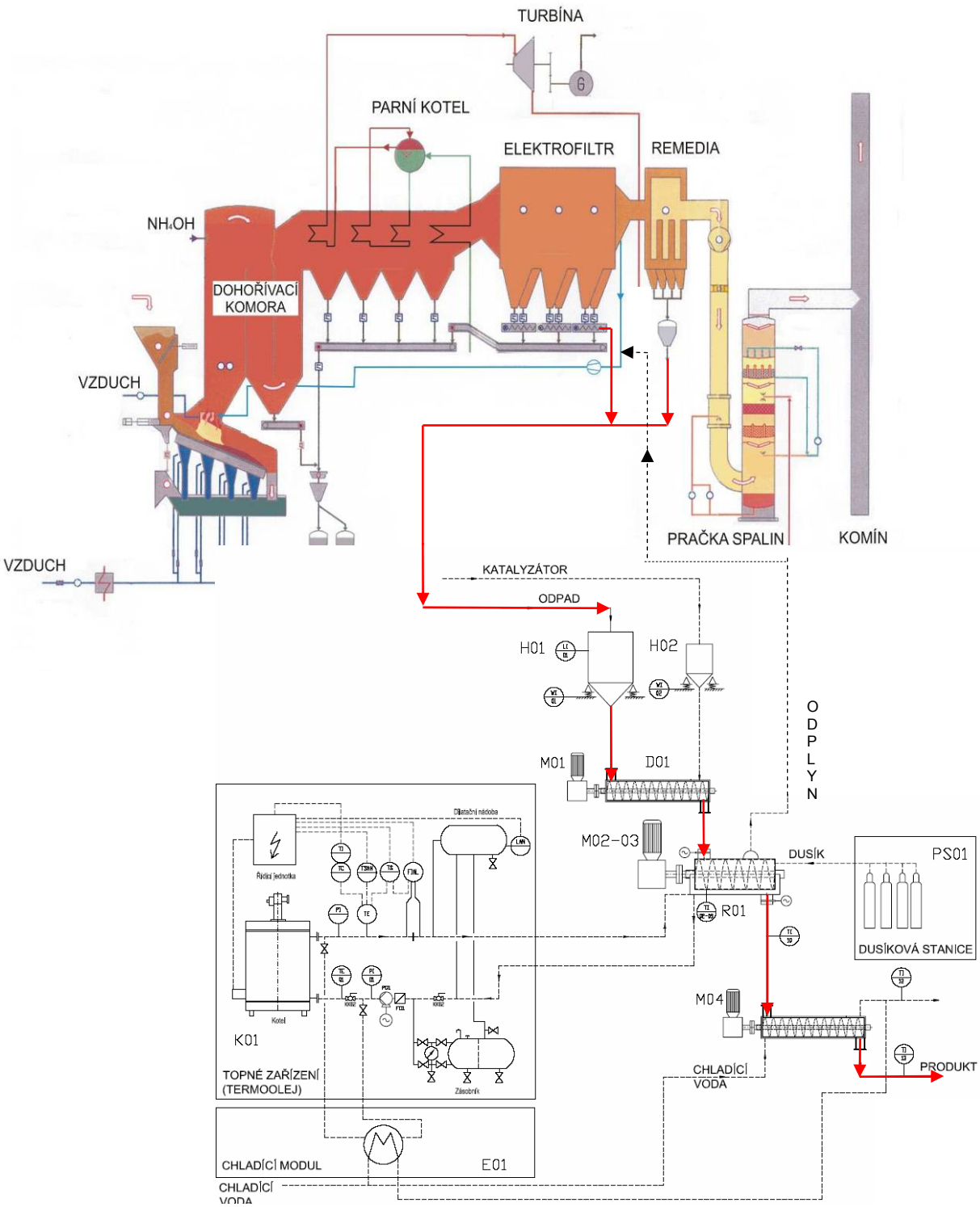
Za účelem zjištění potřebných dat bylo provedeno několik měření s výsledky uvedenými v tabulce 28:

Tabulka 28 *Výsledky měření množství odlučovaných tuhých zbytků z jednotlivých sekcí technologie pro termické zpracování odpadů TERMIZO, a.s. Liberec*

Místo odloučení	Odlučované množství [kg/h]	Obsah PCDD/F [ng TEQ/g]
Kotel	175	0,4 až 0,8
Elektrofiltr	115	0,7 až 8,5
Dioxinový filtr	2,5	8,5 až 17

Z výsledků analýz plyne, že dle zjištěné koncentrace dioxinů bude potřebné zpracovávat v technologické jednotce MIREDI všechny odprašky zachycené v dioxinovém filtru, to znamená přibližně 2,5 kg/h a odprašky ze třetí sekce elektrofiltru v množství přibližně 23 kg/h, celkem tedy přibližně 25,5 kg/h. Při sypné hustotě tohoto typu odprašků kolem 1100 kg/m^3 jde o 0,023 m^3/h (23 litrů/h). Z těchto důvodů bude potřeba celkově upravit dopravu popílku.

Z uvedeného pak plyne, že požadavek na výkon technologické jednotky MIREDI je velmi malý. Provozovat trvale technologickou jednotku MIREDI by bylo neekonomické. Bude výhodnější shromažďovat popílek z výše uvedených míst v zásobníku, jednotku MIREDI navrhnout na větší výkon a provozovat toto zařízení kampaňovitě (tj. dávkovaným resp. šaržovitým způsobem). Prakticky to znamená, že jednotka MIREDI se uvede do provozu vždy po naplnění zásobníku, obsah zásobníku se zpracuje a jednotka se odstaví. Zásobník by měl být dimenzován tak, aby byl souměřitelný s objemem přepravních autocisterem.



Obr. 77 *Schéma návrhu zařazení technologické jednotky MIREDI na bázi CMD do linky pro termické zpracování komunálních odpadů TERMIZO*

9.4 Zhodnocení aplikace nové technologie

V této části disertační práce byla představena technologická jednotka MIREDI, která je plně připravena pro potenciální aplikaci technologie CMD do reálného provozu. Z hlediska dosavadní legislativy ohledně koncentrace PCDD/F v tuhých zbytcích nevyplívá bezprostřední nutnost instalace této jednotky do linek pro termické zpracování odpadů, ale v budoucnu lze předpokládat legislativní úpravy a zpřísnění přípustných koncentrací PCDD/F na pevných látkách. Spojením technologie CMD s technologií katalytické filtrace vznikne unikátní a zcela původní technologický blok pro téměř bezodpadové odstraňování dioxinů.

Technologii CMD lze aplikovat prostřednictvím vytvořené jednotky MIREDI i na širší oblast použití jako např. při dekontaminaci hornin či při řešení ekologických zátěží.

10 Závěr

Termické zpracování odpadů s následným energetickým využitím tepla pro výrobu elektrické či tepelné energie patří dnes k velmi efektivní metodě zpracování odpadů a lze je považovat jako alternativní zdroj energie. Jako vedlejší produkty této metody jsou škodlivé látky obsažené v tuhých zbytcích, spalinách či odpadní vodě. Disertační práce je zaměřena na snižování koncentrace škodlivých látek obsažených ve spalinách a tuhých zbytcích vzniklých při termickém zpracování odpadů (zejména PCDD/F a NO_x).

V úvodu této práce byly uvedeny příčiny vzniku perzistentních látek (dioxinů) při spalovacích procesech a metody umožňující snížení koncentrací škodlivých látek ve spalinách na výstupu ze systému, anebo úplnou eliminaci těchto škodlivých látek. Podle vybraných kritérií byla provedená detailní analýza jednotlivých metod, kde výsledkem jejich porovnání je přehled jejich investičních a provozních nákladů, energetické náročnosti a jejich účinnosti. Výsledky práce by měly kromě výzkumným účelům posloužit i jako podklad pro provozovatele spalovenské linky, který uvažuje o instalaci nové jednotky (např. DeDiox) či o její rekonstrukci.

Další část práce je věnována provozním měřením, monitorování, analýze a vyhodnocení metody katalytické redukce dioxinů REMEDIA D/F™, která se podle daných kritérií zdá být jednou z nejúčinnějších metod. Na základě tohoto přístupu byly provedeny návrhy zvýšení efektivity provozu vybrané technologií pro prodloužení životnosti filtračních materiálů. Byla také provedena detailní bilance hmotnostních toků jednotlivých kongenerů perzistentních látek při jejich redukci. Uvedené výsledky a metody mohou být považovány za první krok v přesné předpovědi efektivity odstraňování dioxinů, aniž by se instalovalo zkušební či poloprovozní zařízení do provozní linky spalovny. Při návrhu technologie pro odstraňování dioxinů je tedy k dispozici užitečný nástroj, který může přispět k optimalizaci celé technologie pro termické zpracování komunálních odpadů.

V rámci monitorování jednotky pro katalytickou redukci dioxinů REMEDIA D/F™ byla vytvořená koncepce nové aparatury MONDIOX, určené pro dlouhodobý (přibližně 1 až 5 dnů) kontinuální odběr látek PCDD/F za účelem sledování vlivu technologických změn na účinnost odstraňování dioxinů danou technologií. Největší předností je docílení vysoké účinnosti záchytu PCDD/F. Na základě uvedených návrhů je jednotka MONDIOX připravena pro aplikaci v dalších spalovenských zařízeních.

Pro komplexní určení životnosti filtračních rukávců katalytické redukce dioxinů REMEDIA D/F™ byla provedena analýza a vyhodnocení provozních podmínek. Z výsledků lze určit, že linku pro termické zpracování odpadů TERMIZO lze považovat za moderní technologii, která je provozována v podstatě ve stabilních provozních podmínkách. V rámci zvýšení efektivity provozu byly navrženy některé úpravy z hlediska provozu zařízení pro odstraňování dioxinů i celé linky. Optimální a stabilní provozní podmínky nejen prodlužují životnost filtračních rukávců katalytické filtrace, ale i celé spalovenské linky.

Při výzkumu jevu „memory effect“, vznikajícího adsorpcí dioxinů do polypropylénového materiálu aparátu vypírky a následnou desorpcí, byl vytvořen výpočtový program SCRUBBER, který slouží k přibližnému určení doby „vyplachování“ plastových částí v závislosti na době kontaminace a koncentraci dioxinů ve vstupních spalinách do vypírky. Lze přibližně zjistit, do jaké míry dojde ke kontaminaci již vyčištěných spalin a tím zkreslení účinnosti katalytické filtrace. Matematický model, který tvoří jádro tohoto programu, lze dále experimentálně ověřovat a zpřesňovat.

Disertační práce dále obsahuje návrh účinné technologie selektivní nekatalytické redukce oxidů dusíku (SNCR), spočívající v určení ideálního množství dávkovaného amoniaku a změně umístění dávkovacích trysek. Díky těmto úpravám se koncová koncentrace NO_x snížila průměrně o 8 %. Pokud by se daná legislativa na základě novely Kjótského protokolu v roce 2012 zpřísnila, byly zde analyzovány a navrženy další možnosti úprav technologie SNCR. Kombinací dávkování vodní páry do spalovací komory a automatického řízení dávkování pomocí akustického signálu snímání teploty spalin lze dosáhnout hodnot koncové koncentrace NO_x až 70 mg/m_N^3.

V závěrečné části práce byla představena technologická jednotka MIREDI na bázi technologie CMD pro odstraňování PCDD/F z pevné fáze. Z hlediska dosavadní legislativy ohledně koncentrace PCDD/F v tuhých zbytcích není nyní důvod instalace této jednotky do linek pro termické zpracování odpadů, ale v budoucnu lze předpokládat legislativní úpravy a zpřísnění přípustných koncentrací PCDD/F v pevných látkách. Spojením technologie CMD s technologií katalytické filtrace vznikne originální technologický blok pro odstraňování dioxinů téměř bez odpadu kontaminovaného látkami PCDD/F. Technologii CMD lze aplikovat pomocí jednotky MIREDI i na širší oblast použití jako např. při dekontaminaci hornin či při řešení ekologických zátěží.

Výsledky disertační práce lze považovat nejen za příspěvek k výzkumu a vývoji v dané oblasti a jako součást řešení národních i mezinárodních projektů, ale i jako podklad pro potenciální praktické aplikace.

Literatura

[1] ČESKÝ STATISTICKÝ ÚŘAD: Produkce, využití a odstranění odpadů v roce 2006, *ročenka ČSÚ Odbor statistiky zemědělství, lesnictví a životního prostředí.* Praha 2007

[2] EVERAERT, K.; BAEYENS, J.: High-efficiency dioxin removal by catalyst sintered metal fibre filters. In *International Conference and Exhibition for Filtration and Separation Technology*. Wiesbaden, Germany. 13.October, 2005.

[3] GIUGLIANO, M.; CERNUSCHI, S.; GROSSO, M.; MIGLIO, R.; ALOIGI, E.: PCDD/F mass balance in the flue gas cleaning units of a MSW incineration plant. In *Chemosphere 46.* 2002. p.1321–1328.

[4] COUNCIL DIRECTIVE: 94/67/EC of 16 December 1994 on the incineration of hazardeous waste, Official Journal of the European Communities, 31. December 1994

[5] COUNCIL DIRECTIVE: 2000/76/EC of the European parliament and of the council of 4 December 2000 on the incineration of waste, Official Journal of the European Communities, 28. December 2000

[6] Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 850/2004 o perzistentních organických znečišťujících látkách

[7] Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 172/2007 o perzistentních organických znečišťujících látkách

[8] Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1195/2006 o perzistentních organických znečišťujících látkách - maximální koncetrace látek POPs v odpadech a nakládání s nimi

[9] Vyhláška č.117/1997 Sb. Ministerstva životního prostředí ze dne 12.května 1997

[10] Nařízení vlády č.354 ze dne 3. července 2002, kterým se stanoví emisní limity a další podmínky pro spalování odpadu, Sbírka zákonů č. 354/2002, částka 127, s. 7354-7482

[11] PRASHANT, S., KULKARNI; JOÃO, G., CRESPO; CARLOS, A.M., A.: Dioxins sources and current remediation technologies. In Environment International *34*. 2008. p. 139–153.

[12] Vyhláška č. 97/2000 Sb. Ministerstva životního prostředí ze dne 10.dubna 2000

[13] RUPRICH, J.: Látky s dioxinovým efektem (PCDD, PCDF, PCB). In *www.chpr.szu.cz/chemtox/chem/dioxin2.html.* 2005.

[14] PEREIRA, M., S.: Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD), dibenzofurans (PCDF), polychlorinated biphenyls (PCB): Main sources, enviromental behaviour and risk to man biota. In *Quim. Nova, Vol. 27, No. 6*. 2004. p. 934-943.

[15] FILIP J., ORAL J.: Odpadové hospodářství. *Vydavatel: Mendlova zemědělská a lesnická univerzita v Brně*. 2003. Brno. p. 78 ISBN 80-7157-682-4

[16] EUROPEAN, COMMISSION: Study to facilitate the implementation of certain waste related provisions of the Regulation on Persistent Organic Pollutants (POPs). In *REFERENCE: ENV.A.2/ETU/2004/0044*. 2005. Brussels.

[17] HARTENSTEIN, H., U.: Dioxin and Furan Reduction Technologies for Combustion and Industrial Thermal Process Facilities. In *The Handbook of Environmental Chemistry Vol. 3, Part O Persistent Organic Pollutants.* 2003. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

[18] HRDLIČKA, J.; KOUTSKÝ, B.; HRDLIČKA, F.: Problematika tvorby perzistentních organických látek při spalování biomasy. *In Energie z biomasy – seminář.* 2003.

[19] TUPPURAINEN, K.; HALONEN, I.; RUOKOJ~IRVI, P.; TARHANEN, J.; RUUSKANEN, J.: Formation of PCDDs and PCDFc in municipal waste inceneration and its inhibition mechanisms. In *Chemosphere, Vol. 36, No. 7*. 1998. p. 1493-1511.

[20] ABAD, E.; CAIXACH, J.; RIVERA, J.: Improvements in dioxin abatement strategies at a municipal waste management plant in Barcelona. In *Chemosphere 50*. 2003. p. 1175–1182.

[21] ŠYC, M.; PEKÁREK, V.; PUNČOCHÁŘ, M.; FIŠEROVÁ, E.: Metody destrukce chlorovaných aromatických uhlovodíků ze spalin. In *Energie z biomasy IV – seminář.* 2005. Brno.

[22] PAŘÍZEK, T.; ORAL, J.; STEHLÍK, P.; BÉBAR, L.: Emissions abatement in Waste-to-Energy Systems. In *17th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE17.* 1. Radarweg 29, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands: ELSEVIER, 2007. s. 1-6. ISBN: 978-0-444-53158-2.

[23] PAŘÍZEK, T.; BÉBAR, L.; STEHLÍK, P.: Metody pro snižování emisí perzistentních látek vzniklých spalováním odpadů. In Sborník 1. 1. Praha: Česká společnost chemického inženýrství, 2007. s. 73 (1 s.). ISBN: 80-86059-47-2.

[24] HOUSE, S.: The increasing use of ceramic filters in air pollution control applications. In *Filtration & Separation*, *Volume 34, No 4,* p. 331- 335, May 1997

[25] PRANGHOFER, G.; FRITSKY, K., J.: Destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans on fabric filters: Recent experiences with catalytic filter systém. In *3rd International Symposium on Incineration and Flue Gas Treatment Technologies*. 2-4 July 2001. Brussels, Belgiím. , [online] [cit. 02-12-2007]. Downloaded from: http://www.jgoretex.co.jp/remedia/literature/pdf/us/tec03_us.pdf

[26] BONTE J., L.; FRITSKY, K., J.; PLINKE, M., A.; WILKEN, M.: Catalytic destruction on PCDD/F in a fabric filter: experience at a municipal waste incinerator in Belgiím. In *Waste Management, vol 22, No 4*. 2002. p. 421 – 426.

[27] BONTE J.,L.: First experiences whith an ORC to increase the energy efficiency in a municipal waste incinerato. In *Stand und Zukunft zeitgemäßer thermischer Abfallbehandlung*, Hohenkammer, 19-20. März 2009, Deutschland

[28] ELLIOTT, G.: New and improved filtres for combined pollutant removal. In *Twenty-seventh Annual lnternational Conference on Thermal Treatment Technologies IT3*, May 12-16, 2008, p. 11, Montreal, Quebec, Canada

[29] FREY. R; CRAMER, H.: Der Von Roll 4D-Filter-Kombination von Katalysator, Filter und Trockensorption. In *seminar BAT-und preisorientierte Dioxin-/Gesamtemissionsminderungstechniken*, September 16. – 17., 1999, München

[30] CRAMER. H.; FREY R.: Entstaubung, SCR und Trockensorption simultan: das keramische Von Roll 4D-Faserfilter für den Einsatz in Müllverbrennungsanlagen. In *UmweltMagazin, No 1/2,* 2001, p. 48-49

[31] STARTIN, A.; ELLIOTT, G.: Treating industrial hot gases with ceramic filters. In *Filtration & Separation, Volume 38, Issue 9*, November 2001, Pages 38-40

[32] FINOI, D.; RUSSO, N.; SOLARO, S.; SARRACO, G.; COMARO, U.; BASSETTI, A.; SPECCHIA, V.: Low temperature SCR catalysts for the simultaneous destruction of NOx and dioxins. In *4th European Congress of Chemical Engineering*. September 21st – 25th, 2003. Granada, Spain. P-4.2-021.

[33] GOEMANS, M.; CLARYSSE, P.; JOANNES, J.; DE CLERCQ, P.: Catalytic NOx reduction with simultaneous dioxin and furan oxidation. In *Chemosphere 50*. 2003. p. 489–497.

[34] BERAN, P,; ŽIŽKA, T.; BLÁHA, A.: Zefektivnění využití energetického potenciálu komunálních odpadů – kogenerační jednotka v ZEVO Malešice. In sborník konference *Ochrana ovzduší*, 28. November 2008, Štrbské Pleso, s. 44-47

[35] HASSELRIIS, F.; LICATAB, A.: Analysis of heavy metal emission data from municipal waste combustion. In *Journal of Hazardous Materials 47.* 1996. p. 77-102.

[36] ORAL, J.: Osobní sdělení, únor 2007

[37] Bauer, T.: Wissenswertes rund um NEUREC®. In *Fachtagung Energieeffizienz und Kostenminimierung mit BAT-konformer Rauchgasreinigung bei der thermischen Behandlung von Ersatzbrennstoffen, Biomasse und Abfall*, Fürstenfeld, Deutschland, 25 - 26 Januar 2007

[38] HSI, H.-C.;, WANG, L.-C.; YU T.-H.: Effects of injected activated carbon and solidification treatment on the leachability of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from air pollution control residues of municipal waste incineration. In *Chemosphere 67*. 2007. p. 1394–1402

[39] FILIP, J., ORAL, J.: Odpadové hospodářství II. *Vydavatel: Mendelovi zemědělské a lesnické university v Brně,* 2003, Brno.

[40] HANÁK D.: Odstraňování nebezpečných dioxinů ze spalin vycházejících ze spalovacích zařízení, *In Energetika, No.10.* 2006. p.326-327.

[41] Dioxin removal by ADIOX® and water treatment systém up-grading, Bodens Energi WTE Plant, Sweden, [online] [cit. 23-03-2007]. Downloaded from: http://www.gmab.se/documents/Referens_BodensEnergiENG_2006_000.pdf

[42] ANDERSSON, S.: Dioxin removal: ADIOX for wet scrubbers and dry absorbers. In *Filtration+Separation*, December 2005, Sweden.

[43] PAŘÍZEK, T.; BÉBAR, L.; URBAN, L.; STEHLÍK, P. Removal of persistent pollutants in waste processing vs. energetic efficiency. In *CHISA 2008.* Praha, Czech Republic: Process Engineering Publisher, 2008. s. P5.125 (16 s.)ISBN: 978-80-02-02051-6.

[44] BÉBAR, L.; PAVLAS, M.; PAŘÍZEK, T.; URBAN, L.; STEHLÍK, P. *Podmínky efektivního energetického využívání odpadů.* Konferenční CD, 54. konference chemického a procesního inženýrství, CHISA 2007. konferenční CD. Srní: ČSCHI, 2007. s. (24 s.)ISBN: 80-86059-47-2.

[45] BREF/BAT Waste Incineration for Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), Draft Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration, European Commission, EIPPC Bureau Sevilla, May, 2005)

[46] HYŽÍK, J.: Energetické využívání odpadu v Evropské unii a ve Švýcarsku, In *Sborník příspěvků z mezinárodní konference Dny spalování 2004*, Fakulta strojního inženýrství VUT v Brně, 2.-3. června 2004, edit. P. Slezák,VUT Brno, 2004, s.144-155, ISBN 80-214-2650-0

[47] REIMANN, D., O.: Results of Specific Data for Energy, Efficiency Rates and Coefficients, Plant Efficiency factors and NCV of 97 European W-t-E Plants and Determination of the Main Energy Results. In *CEWEP Energy Report*, Bamberg, Germany, July 2006

[48] BÉBAR, L.; PAŘÍZEK, T.; URBAN, L.; PUCHÝŘ, R.: Hodnocení energetického využití odpadů ve spalovně komunálního odpadu TERMIZO, a.s., Liberec za rok 2004. In *Výzkumná zpráva pro řešení výzkumného záměru MSM 0021630502*, VZ-UPEI-2005-02/02, VUT Brno, prosinec 2005

[49] BÉBAR, L.; PAŘÍZEK, T.; URBAN, L.; PAVLAS, M.: Hodnocení energetického využití odpadů ve spalovně komunálního odpadu TERMIZO, a.s., Liberec za rok 2005, In *Výzkumná zpráva pro řešení výzkumného záměru MSM 0021630502*, VZ-UPEI-2006-02/03, VUT Brno, březen 2006

[50] BÉBAR, L.; PAŘÍZEK, T.; URBAN, L.; STEHLÍK, P.: Monitorování provozu spalovny komunálních odpadů s ohledem na škodlivé emise a funkci dioxinového filtru v roce 2005, In *Výzkumná zpráva pro řešení výzkumného záměru MSM 0021630502*, VZ-UPEI-2005-02/04, VUT Brno, prosinec 2005

[51] TRHOŇOVÁ, L.: Technicko-ekonomická optimalizace provozu spalovny odpadů, *Diplomová práce*, VUT Brno, FSI- ÚPEI, Brno, 2006

[52] REIMANN, D., O.: Steigerung des nutzbaren Energiepotentials bei Einsatz von Natriumbicarbonat in der Rauchgasreinigung. In *Fachtagung Energieeffizienz und Kostenminimierung mit BAT-konformer Rauchgasreinigung bei der thermischen Behandlung von Ersatzbrennstoffen, Biomasse und Abfall*, Fürstenfeld, Deutschland, 25- 26. Januar 2007

[53] Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Waste, Non-official Version, Brussels, COM, 2005

[54] PAŘÍZEK, T.; BÉBAR, L.; STEHLÍK P.: Persistent pollutants emission abatement in waste-to-energy systems. In *Clean Technologies and Environmental Policy, volume 10.* 2007. Springer Berlin / Heidelberg. ISSN 1618-9558

[55] PAVLAS, M.; BEBAR, L.;, URBAN, L.; STEHLÍK, P.: Analysis of energy utilization from thermal processing of wastes. In *CHISA 2006, PRES 2006, Proceedings on CD ROM.* August 27 - 31, 2006. Prague, Czech Republic. L04.5.

[56] BÉBAR, L.; PAŘÍZEK, T.: Monitorování provozu spalovny komunálních odpadů s ohledem na škodlivé emise a funkci dioxinového filtru v roce 2007. *VUT Brno,* Fakulta strojního inženýrství: VUT Brno, Fakulta strojního inženýrství, 2007. s. (59 s.)

[57] Zařízení na energetické využití odpadu – ZEVO. In *oficiální stránky ZEVO-Malešice Praha,* [online] [cit. 10-01-2009]. Dostupné z: www.psas.cz

[58] Energetické využití odpadu – SAKO Brno. In *oficiální stránky SAKO Brno,* [online] [cit. 20-04-2009]. Dostupné z: www.sako.cz

[59] STEHLÍK, P.; PUCHÝŘ, R.; BÉBAR, L.; ORAL, J.; PAŘÍZEK, T.; BERNÁT, P.: Optimální zařazení dioxinového filtru do spalovny komunálních odpadů. In *52.konference chemického a procesního inženýrství CHISA 2005.* 2005. Srní, Šumava. s. 116 (1 s.). ISBN: 80-86059-42-1.

[60] BEBAR, L.; PUCHYR, R.; PRANGHOFER, G.; PARIZEK, T.; BERNAT, P.; STEHLIK, P.: Optimum involvement of dioxin catalytic filter in MSW incinerator. In *FILTECH 2005, International Conference and Exhibition for Filtration and Separation Technology*. 13-14 October 2005. Rhein-Main_Hallen Wiesbaden, Germany, Proceedings. Volume II,ba. 2005. s. 400-408.

[61] DVOŘÁK, R.; DUDEKOVÁ, M.; SOLODYANKIN, K.; ORAL, J. Mobilní experimentální jednotka pro čištění spalin. In *Sborník 1 (CHISA 2007).* 2007. s. 75-83. ISBN: 80-86059-47-2.

[62] ČSN EN 1948-1 Stacionární zdroje emisí - Stanovení hmotnostní koncentrace PCDD/PCDF a dioxinům podobných PCB - Část 1: Vzorkování PCDD/PCDF (2006)

[63] ČSN EN 1948-2 Stacionární zdroje emisí - Stanovení hmotnostní koncentrace PCDD/PCDF a dioxinům podobných PCB - Část 2: Extrakce a čištění PCDD/PCDF (2007)

[64] ČSN EN 1948-3 Stacionární zdroje emisí - Stanovení hmotnostní koncentrace PCDD/PCDF a dioxinům podobných PCB - Část 3: Identifikace a stanovení PCDD/PCDF (2007)

[65] REIMAN, J.; RENTSCHLER, W.; BECKER, E.: New results and reatures of the continuous dioxin/furan monitoring system AMESA. In *Organohalogen compounds*, vol. 50, 2001

[66] Integrovaný registr znečištění: Metody měření znečišťujících látek v únicích do ovzduší. [online] [cit. 05-04-2009] Dostupný z: www.irz.cz/metody-mereni/PCDDaPCDF

[67] NOVÁK, P.; STEHLÍK, P.; ORAL, J.; PEKÁREK, V.; PRANGHOFER, G.: Minimalizování emisí perzistentních organických látek při provozu spalovny komunálních odpadů. In *výzkumná zpráva EUREKA DIOXIN (2006-2007)*. 2007. Liberec.

[68] ŠYC, M.: Studium vzniku a destrukce persistentních organických polutantů ve spalovacích procesech, In *Disertační práce ÚCHP AV ČR*. 2007. Praha.

[69] PEKÁREK, V.; PUNČOCHÁŘ, M.; FIŠEROVÁ, E.; ŠYC, M.: Optimalizace systému čištění spalin s bezpečným a spolehlivým snižování emisí dioxinů", *Ústav chemických procesů AV ČR, zpráva k projektu EUREKA-DIOXIN*. listopad 2005. Praha

[70] BÉBAR, L.; PAŘÍZEK, T.; KERMES, V. : Monitorování provozu spalovny komunálních odpadů s ohledem na škodlivé emise. *In výzkumná zpráva EUREKA DIOXIN 2004.* 2004. Liberec s. (66 s.)

[71] RINOX-system for the flue gas, IVO Power Engineering, Ltd., YMP/CZE-A2-608, 3.3.1998

[72] NĚMEC, Z.; BÉBAR, L.: Rozbor automatického řízení procesu selektivní nekatalytické redukce oxidů dusíku (DENOX) ve spalovně odpadů TERMIZO,a.s.,Liberec. VUT-FSI. Brno: VUT v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2005. s. 1-27.

[73] JURSA, V. A KOL.: Protokol č.123/2003 o autorizovaném měření koncentrací amoniaku a tuhých znečišťujících látek v spalovně TERMIZO, a.s., Liberec, Výzkumný ústav anorganické chemie, a.s., Ústí nad Labem, 31. prosince 2003

[74] JURSA, V. A KOL.: Zpráva o autorizovaném měření koncentrací amoniaku a oxidů dusíku na vstupu a výstupu dioxinového filtru v spalovně TERMIZO, a.s., Liberec, zpráva č. 7/2004, Výzkumný ústav anorganické chemie, a.s., Ústí nad Labem, 23. června 2004

[75] Zeolit – prvohorní kámen. [online] [cit. 12-03-2009] Dostupné z: www.kamenzeolit.cz

[76] ORAL, J.; PAŘÍZEK, T.; CHLÁPEK, P.: Měření tlakové ztráty dioxinového filtru na spalovně TERMIZO, a.s., Liberec. *Výzkumná zpráva pro TERMIZO, a.s., Liberec,* VUT Brno, 2007.

[77] CHAN G, M., B.; LIN J., J.: Memory effect on the dioxin emissions from municipal waste incenerator in Taiwan. In *Chemosphere 45,* 2001, p.(1151-1157).

[78] LÖTHGREN, C., J.; BAVEL, B.: Dioxin emissions after installation of a polishing wet scrubber in a hazardous waste incineration facility. In *Chemosphere 61,* 2005, p.(405-412).

[79] GASS, H., C.; WERNER, C.; SÜNDERHAUF, W.; MEISSER, J.: Dioxin emission after failure in activated karbon injection at a steel plant. In *Eurofins,* 2002.

[80] RAWLINS, W.; WRITER, S.: Scrubber freshens smokestack. In *The News and Observer*, December 2005, [online] [cit. 04-05-2009] Dostupné z: http://www.newsobserver.com/content/news/story_graphics/20051208_scrubber.jpg

[81] BARTOVSKÁ, L.; SLAVÍČEK, P.: Chemická kinetika. *In elektronická publikace*, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2008, [online] [cit. 06-05-2009] Dostupné z: www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/bartovska/N403006.html

[82] CRANK, J.: The Mathematics of Diffusion. In *Oxford University Press, London*, 1975, England,.

[83] MALIJEVSKÝ, A.; NOVÁK, J., P.; LABÍK, S.; MALIJEVSKÁ, I.: Breviář fyzikální chemie. Vydavatel: VŠCHT Praha, leden 2001, [online] [cit. 20-04-2009] Dostupné z: www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/BREVALL.pdf

[84] NOVÁK, J. a kol.: Fyzikální chemie II. *Vydavatel: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze*, únor 2001, Praha, 1. vydání, (319 stran), ISBN 80-7080-436-X

[85] LÖTHGREN, C., J.; ANDERSSON, S.: Numerical modelling of the memory effect in wet scrubbers. In *Chemosphere 73,* 2008, p.(101-105).

[86] ČERMÁK, L.: Numerické metody II. *Vydavatel: Vysoké učení technické v Brně,* září 2004, Brno, 1. vydání, (179 stran), ISBN 80-214-2722-1.

[87] PATANKAR, S.V.: Numerical Heat Transfer and Fluid Flow. *In Hemisphere*, 1980, New York, ISBN 0-89116-522-3

[88] UNTER BERÜCKSICHTIGUNG DER DRS. 147/08: Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen– 17. BImSchV), Januar 2009, Deutschland

[89] HEIDE, B.: - SNCR Process -Best Available Technology for NOx Reduction in Waste To Energy Plants. In Presented at POWER-GEN Europe, 3 – 5 June 2008, Milan.

[90] ZANDARYAA, S.; GAVASCI, R.; LOMBARDI, F.; FJORD, A.: Nitrogen oxides from waste incineration: control by selective non-catalytic reduction. In *Chemosphere 42*. 2001. p. (491-497).

[91] CHLÁPEK, P.; PAŘÍZEK, T.: Optimalizace technologie pro snižování škodlivých emisí u jednotek pro termické zpracování odpadu. In *Fond vědy VUT 2007*. 2007. Brno.

[92] KRÜGER, J.: Reduktion der Schadstoffemission einer Müllverbrenningsanlage durch Einsatz von Dampf im Überschallbereich in der Feuerung. *In Mitteilungen der VGB Technischen Vereinigung der Grosskraftwerksbetreiber,* Februar 1996, Deutschland, p.(134-138).

[93] ORAL, J.: Osobní sdělení, duben 2006

[94] MÄTZING, H.; BAUMANN, W.; BECKER, B.; JAY B, K.: Adsorption of PCDD/F on MWI fly ash. In *Chemosphere 42*. 2001. p. (803-809).

[95] HJELMAR, O.: Disposal strategies for municipal waste incineration residuem. In *Journal of hazardous materiále*, vol. 47, 1996, p.(345-368).

[96] PEKÁREK V., HAPALA P., FIŠEROVÁ E.: Způsob dehalogenační detoxifikace halogenovaných aromatických nebo/a cyklických sloučenin. In *Patentová přihláška ČR PV 2003-1220*, 2003. Praha.

[97] PEKÁREK, V.; OCELKA, T.: Nespalovací technologie katalytické dehalogenace POP (Copper Mediated Destruction). 2008, Pardubice, [online] [cit. 20-10-2008] Dostupné z: http://bezjedu.arnika.org/downloads/CMD.pdf

[98] ORAL, J.; PAŘÍZEK, T.: Technologický návrh provozní jednotky CMD na snižování obsahu PCDD/F v tuhých zbytcích pro spalovnu komunálního odpadu. *In výzkumná zpráva EUREKA 2006.* VUT Brno, Fakulta strojního inženýrství: VUT Brno, Fakulta strojního inženýrství, 2006. p. 20

[99] ORAL, J.; PAŘÍZEK, T.: Strojně-technologický návrh provozní jednotky CMD. *In výzkumná zpráva EUREKA 2.* VUT Brno, Fakulta strojního inženýrství: VUT Brno, Fakulta strojního inženýrství, 2007.

[100] BÉBAR, L.; JECHA, D.; DUDEKOVÁ, M.; DVOŘÁK, R.; STEHLÍK, P. Newly developed facilities for off-gas cleaning. In *10 th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction PRES 20007 – Vol. 2.* 2007. s. 691-696. ISBN: 88-901915-4-6.

Publikace autora

(1) PAŘÍZEK, T.; BÉBAR, L.; STEHLÍK P.: Persistent pollutants emission abatement in waste-to-energy systéme. In *Clean Technologies and Environmental Policy, volume 10.* 2007. Springer Berlin / Heidelberg. ISSN 1618-9558

(2) DVOŘÁK, R.; PAŘÍZEK, T.; BÉBAR, L.; STEHLÍK, P. Incineration and gasification technologies completed with up-to-date off-gas cleaning system for meeting environmental limits. *Clean Technologies and Environmental Policy,* 2009, roč. 11, č. 1, s. 95-104. ISSN: 1618-954X.

(3) MOTLÍK, J.; ŠAMÁNEK, L.; ŠTEKL, J.; PAŘÍZEK, T.; BÉBAR, L.; LISÝ, M.; PAVLAS, M.; BAŘINKA, R.; KLÍMEK, P.; KNÁPEK, J.; VAŠÍČEK, J.: Obnovitelné zdroje energie a možnosti jejich uplatnění v České republice, edit. Ing. F. Vaněk, , ČEZ, a.s., Praha, vydavatelství CRUX, s.r.o., Heřmanův Městec, ISBN 978-80-239-8823-9, 2007

(4) PAŘÍZEK, T.; BÉBAR, L.; URBAN, L.; STEHLÍK, P. Importance of monitoring of incineration process for meeting emission limits. In *CHISA 2006.* Praha, Czech Republic: Process Engineering Publisher, 2006. s. P5.062 (10 s.)ISBN: 80-86059-45-6.

(5) PAŘÍZEK, T.; ORAL, J.; STEHLÍK, P.; BÉBAR, L. Emissions abatement in Waste-to-Energy Systems. In *17th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE17.* 1. Radarweg 29, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands: ELSEVIER, 2007. s. 1-6. ISBN: 978-0-444-53158-2.

(6) PAŘÍZEK, T.; BÉBAR, L.; URBAN, L.; STEHLÍK, P. Removal of persistent pollutants in waste processing vs. energetic efficiency. In *CHISA 2008.* Praha, Czech Republic: Process Engineering Publisher, 2008. s. P5.125 (16 s.)ISBN: 978-80-02-02051-6.

(7) BEBAR, L.; PUCHYR, R.; PRANGHOFER, G.; PARIZEK, T.; BERNAT, P.; STEHLIK, P.: Optimum involvement of dioxin catalytic filter in MSW incinerator. In *FILTECH 2005, International Conference and Exhibition for Filtration and Separation Technology.* 13-14 October 2005. Rhein-Main_Hallen Wiesbaden, Germany, Proceedings. Volume II,ba. 2005. s. 400-408.

(8) DVOŘÁK, R.; PAŘÍZEK, T.; BÉBAR, L.; STEHLÍK, P. Up-to-date Technologies for Off-Gas Cleaning. In *REWAS 2008 Conference Proceedings.* USA: TMS, 2008. s. 1367-1372. ISBN: 978-0-87339-726-1.

(9) PETR, P.; HÁJEK, J.; ŠARLEJ, M.; PISKOVSKÝ, M.; PAŘÍZEK, T.; BÉBAR, L.; STEHLÍK, P. Computational analysis of secondary combustion chamber in hazardous waste incinerator. In *CHISA 2006 - Summaries 4 - System Engineering.* Praha: Process Enginnering Publisher, 2006. s. 1373 (1 s.). ISBN: 80-86059-45-6.

(10) NĚMEC, Z.; MATOUŠEK, R.; BÉBAR, L.; PAŘÍZEK, T.; Automatic control of nitrogen oxides reduction during waste combustion. In *CHISA 2006.* Praha, Czech Republic: Process Engineering Publisher, Praha, Czech republik, 2006. s. P5.082 (5 s.)ISBN: 80-86059-45-6.

(11) PAŘÍZEK, T.; BÉBAR, L.; PUCHÝŘ, R.; STEHLÍK, P. Progresivní technologie odstraňování dioxinů ze spalin vznikajících spalováním odpadů. In *Zborník príspevkov z 3. vedeckej konferencie s medzinárodnou účasťou ENVIROMENTÁLNE INŽINIERSTVO.* Košice, Slovakia: Technická univerzita Košice - Stavební fakulta, 2006. s. 186-192. ISBN: 80-8073-607-3.

(12) PAŘÍZEK, T.; BÉBAR, L.; STEHLÍK, P.: Metody pro snižování emisí perzistentních látek vzniklých spalováním odpadů. In *Sborník 1.* 1. Praha: Česká společnost chemického inženýrství, 2007. s. 73 (1 s.). ISBN: 80-86059-47-2.

(13) PAŘÍZEK, T.; ORAL, J.; STEHLÍK, P.; BÉBAR, L. Studium experimentů alternatív energetického efektivního využití odpadů. *Výrobné inžinierstvo,* 2008, roč. 7, č. 4, s. 77-81. ISSN: 1335-7972.

(14) STEHLÍK, P.; PUCHÝŘ, R.; BÉBAR, L.; ORAL, J.; PAŘÍZEK, T.; BERNÁT, P. Optimální zařazení dioxinového filtru do spalovny komunálních odpadů. In *52.konference chemického a procesního inženýrství CHISA 2005.* 2005. Srní, Šumava. s. 116 (1 s.). ISBN: 80-86059-42-1.

(15) HOUDKOVÁ, L.; BLÁHA, A.; ORAL, J.; PAŘÍZEK, T.; POSPĚCH, L. Netradiční přístup při zpracování kalů z ČOV - logistika v návaznosti na technologie a omezení. In *Zborník konferencie Ochrana ovzdušia 2008.* 1. Bratislava: Kongres management, s.r.o., 2008. s. 40-43. ISBN: 978-80-89275-14-4.

(16) BÉBAR, L.; PAVLAS, M.; PAŘÍZEK, T.; URBAN, L.; STEHLÍK, P. *Podmínky efektivního energetického využívání odpadů.* Konferenční CD, 54. konference chemického a procesního inženýrství, CHISA 2007. konferenční CD. Srní: ČSCHI, 2007. s. (24 s.)ISBN: 80-86059-47-2.

(17) CHLÁPEK, P.; PAŘÍZEK, T.: Optimalizace technologie pro snižování škodlivých emisí u jednotek pro termické zpracování odpadu. In *Fond vědy a techniky VUT 2007*. 2007. Brno

(18) PAVLAS, M., PAŘÍZEK, T., ZAVŘEL, K., STEHLÍK, P., ORAL, J. *Zařízení pro termické zpracování biomasy.* Výzkumná zpráva. VUT Brno, Fakulta strojního inženýrství: VUT Brno, Fakulta strojního inženýrství, 2004. s. (12 s.)

(19) BÉBAR, L.; PAŘÍZEK, T.; KERMES, V. : Monitorování provozu spalovny komunálních odpadů s ohledem na škodlivé emise. *In výzkumná zpráva EUREKA DIOXIN 2004.* 2004. Liberec s. (66 s.)

(20) ORAL, J.; PAŘÍZEK, T.: Technologický návrh provozní jednotky CMD na snižování obsahu PCDD/F v tuhých zbytcích pro spalovnu komunálního odpadu. *In výzkumná zpráva EUREKA 2006.* VUT Brno, Fakulta strojního inženýrství: VUT Brno, Fakulta strojního inženýrství, 2006. p. 20

(21) BÉBAR, L.; PAŘÍZEK, T. *Monitorování provozu spalovny komunálních odpadů s ohledem na škodlivé emise a funkci dioxinového filtru v roce 2007.* VUT Brno, Fakulta strojního inženýrství: VUT Brno, Fakulta strojního inženýrství, 2007. s. (59 s.)

(22) ORAL, J.; PAŘÍZEK, T.: Strojně-technologický návrh provozní jednotky CMD. *In výzkumná zpráva EUREKA 2.* VUT Brno, Fakulta strojního inženýrství: VUT Brno, Fakulta strojního inženýrství, 2007. p. 28.

(23) ORAL, J.; PAŘÍZEK, T.; CHLÁPEK, P.: Měření tlakové ztráty dioxinového filtru na spalovně TERMIZO, a.s., Liberec. *Výzkumná zpráva pro TERMIZO, a.s., Liberec,* VUT Brno, 2007.

Seznam příloh

PŘÍLOHA 1 Program SCRUBBER v softwaru pro vědeckotechnické výpočty MATLAB 7.0 I

PŘÍLOHA 2 Detailní popis provozních souborů technologické linky MIREDI V

PŘÍLOHA 3 Persistent pollutants emission abatement in waste-to-energy systéme X

(přiložené CD na zadní straně desek)

PŘÍLOHA 1

Program SCRUBBER v softwaru pro vědeckotechnické výpočty MATLAB 7.0

```
function [CPPplot, Cgasout] = scrubber(adsorpt, desorpt, Cgasin, CPP, K,
diff, Qgas, mPP, rin, rout, N, dt, diox)
SCRUBBER je urcena k vypoctu koncentrace dioxinu difundujicich ze spalin
do polypropylenu pri pruchodu skrubrem. Proces je rozdelen do dvou fazi,
adorpce, pri niz do skrubru vstupuji spaliny s vyssi koncentraci
dioxinu (filtr pred skrubrem je vypnuty), a desorpce, kdy koncentrace
poklesne. Skrubr je modelovan jako valcova stena dane tloustky, difuze
je rizena nestacionarni PDR 2.radu zapsane ve valcovych souradnicich.
Vzhledem k symetrii problemu jsou uvazovany zmeny pouze v radialnim smeru.

               dC/dt = 1/r*div(r*D*grad(C)),  C = C(r,t)

  Diskretizace je provedena metodou konecnych diferenci s konstantni delkou
prostoroveho kroku s uzitim centralnich diferenci pro difuzni clen a
Crankovy-Nicolsonovy metody (CN) pro casovou integraci. Presnost metody je
druheho radu v obou promennych. Na strane vnitrniho polomeru je zadana
Dirichletova okrajova podminka, na druhe strane je predepsan nulovy
gradient (Neumannova okr. podminka).

                           C_ads pro vsechna t v int. (0,t_ads>
                          /
               C(rin,t) =
                          \
                           C_des pro vsechna t v int. (t_des,T>

               dC/dr(rout,t) = 0 pro vsechna t v int. (0,T)

   Funkce muze prijmout 12 argumentu, pokud se neuvede zadny, pouzije
prednastavene
hodnoty prislusici PnCDF. Je-li zadany casovy krok prilis velky, funkce jej
prepocita tak, aby podala fyzikalne uspokojivy vysledek. V pripade prilis
kratkeho casoveho kroku doporuci pouzit delsi casovy krok a casovou
integraci
provest implicitni Eulerovou metodou (tato varianta vsak muze nastat jedine
pri velmi hustem deleni vypoctove oblasti, ktere prakticky zde nema smysl).

  SCRUBBER nelze pouzit pro vypocet na oblasti, ktera obsahuje stred
souradne soustavy (bod r=0), nebot singularita v tomto bode zde neni
osetrena.

   SCRUBBER vyuziva funkce SETUP_CHECK, ktera kontroluje nastaveni
parametru diskretizace (casovy krok, jemnost deleni) a voli metodu casove
integrace (defaultne je nastavena CN metoda, kterou v pripade
potreby je mozne zamenit za implicitni Eulerovu metodu).

   Vstupni argumenty (v zavorkach jsou uvedeny defaultni hodnoty):
       adsorpt ... trvani adsorpce [d] (400)
       desorpt ... trvani desorpce [d] (800)
       Cgasin  ... koncentrace dioxinu na vstupu [ng/m3] ([0.9166,
                   0.01178])
       CPP ....... pocatecni podminka pro koncentraci v polypropylenu
                   [ng/g] (0)
```

```
        K ......... prechodovy koeficient z dioxinu do polypropylenu [g/m3]
                     0.4)
        diff ...... difuzivita dioxinu [m2/s] (3e-14)
        Qgas ...... prutok spalin skrubrem [m3/h] (67050)
        mPP ....... hmotnost polypropylenu ve skrubru [g] (1.7813e+6)
        rin ....... vnitrni prumer skrubru [m] (1)
        rout ...... vnejsi prumer skrubru [m] (1.015)
        N ......... pocet uzlu [-] (100)
        dt ........ casovy krok [h] (0.5)
        diox ...... nazev dioxinu [-] ('PnCDF')
    Vystupni hodnoty:
        CPPplot ... koncentrace dioxinu v polypropylenu [ng/g]
        Cgasout ... koncentrace dioxinu ve spalinach na vystupu ze skrubru
                     ng/m3]

    Vzorove volani:
        scrubber;
        [CPP, Cgas] = scrubber;
        [CPP, Cgas] = scrubber(400, 800, [0.9, 0.01], 0, 0.4, 3e-14, 67050,
1.7813e+6, 1, 1.1, 200, 0.1, 'PnCDF');

 (c) Tomas Parizek, Tomas Jurena, VUT Brno, 2009
clc; cisty display
fprintf('Probiha kontrola zadanych velicin...!\n');
if nargin>0 && nargin<12
  fprintf('Zadano malo vstupnich parametru! Program ukoncen!\n');
  return;
end
if nargin==0
  adsorpt=361;% [d]
  desorpt=870;% [d]
  dt=0.1; %[h]
  rin=1; %[m]
  rout=1.015; %[m]
  N=100; %number of nodes [-]
  diff=3e-14; %[m2/s]
  K=0.4; %[g/m3]
  Cgasin=[80, 1]; %[ng/m3]
  CPP=zeros(1,N); %pocatecni podminka
  Qgas=67050;%[m3/h]
  mPP=1.7813e+006;%[g]
  diox='PnCDF';%typ dioxinu
  fprintf('Budou pouzity defaultni hodnoty prislusici PnCDF.\n');
end

if rin>rout %kontrola spravnosti zadani polomeru
  user=input('Vnitrni polomer valce je mensi nez vnejsi. Pokud si prejete
pokracovat ve vypoctu, zadejte A a tyto hodnoty budou navzajem zameneny.\nV
opacnem pripade Enter a program bude ukoncen.\n','s');
  if strcmp(user,'A')
    tr=rout;
    rout=rin;
    rin=tr;
  else
    fprintf('Program ukoncen!\n');
    return;
  end
elseif rin==rout
  fprintf('Vnitrni a vnejsi prolomery jsou si rovny! Program bude
ukoncen!\n');
  return;
```

```
end
tad=adsorpt*24; %[h] trvani adsorpce
tde=desorpt*24; %[h] trvani desorpce
t=tad+tde; %[h] celkova doba simulace
diff=diff*3600; %prepocet na [m2/h]
[N,dt,met]=setup_check([tad,tde],dt,rin,rout,N,diff); %kontrola nastaveni

fprintf('Vypocet zacal!\n');
tic; %zacatek mereni vypocetni doby (CPU time)
n=N-1; %pocet neznamych
r=rin:(rout-rin)/n:rout; %pozice uzlu
dr=r(2)-r(1); %prostorovy krok

CPPin=Cgasin/K; %[ng/g] koncentrace dioxinu na vtoku do skrubru
%inicializace vektoru promennych pro ukladani vysledku
CPPplot=zeros(1,t/dt);%[ng/g] prumerna hodnota koncentrace dioxinu v PP
Cgasout=zeros(1,tde/dt);%[ng/m3] koncentrace dioxinu ve spalinach na
vystupu ze skrubru

%pomocne koeficienty
coef=diff/dr*dt;
Ecoef=coef*((2*r(2:n)+dr)./(2*r(2:n)*dr));
Wcoef=coef*((2*r(2:n)-dr)./(2*r(2:n)*dr));
aE=[Ecoef,0];%koeficient praveho sousedniho uzlu (east)
aW=[Wcoef,2*coef/dr];%koeficient leveho sousedniho uzlu (west)
aP=1+aE+aW;%koeficient prostredniho uzlu
switch met %metoda casove integrace ovlivni vyslednou matici systemu a
vektor pravych stran
  case 'CN' %Crankova-Nicolsonova metoda
    aP=aP+1;
    aP0=[2-aE(1:n-1)-aW(1:n-1), 1-aW(n)];%prostredni uzel z predchoziho
casoveho kroku
    D=sparse(1:n,1:n,aP0,n,n);
    T=sparse(1:n-1,2:n,aE(1:n-1),n,n);
    B=sparse(2:n,1:n-1,aW(2:n),n,n);
    rhsA=D+T+B;%matice prave strany, je ridka, tripasova
    bccoef=2*aW(1); %koef. leveho souseda prvniho uzlu (viz aplikace
okrajove podminky)
  case 'IE' %implicitni Eulerova metoda
    rhsA=1; %matice prave strany, jednotkova
    bccoef=aW(1);%koef. leveho souseda prvniho uzlu (viz aplikace okrajove
podminky)
end
%vytvoreni matice systemu
D=sparse(1:n,1:n,aP,n,n);%diagonala
T=sparse(1:n-1,2:n,-aE(1:n-1),n,n);%horni diagonala
B=sparse(2:n,1:n-1,-aW(2:n),n,n);%dolni diagonala
A=D+T+B;%matice systemu je konstantni, ridka, tripasova, diagonalne
dominantni

CPP(1)=CPPin(1);%hodnota okrajove podminky pro adsorpci
pos=uint32(0);%citac pozice
for i=dt:dt:tad
  pos=pos+1;
  CPP0=CPP;%[ng/g] pocatecni podminka pro dany casovy krok
  rhs=rhsA*CPP0(2:N)';%vektor pravych stran
  rhs(1)=rhs(1)+bccoef*CPP(1);
  CPP(2:N)=(A\rhs)';%reseni systemu rovnic v danem casovem kroku
  CPPplot(pos)=sum(CPP);%inicializace na radku 104
end
adpos=pos; %posledni pozice adsorpce
```

```
fprintf('Adsorpce skoncila!\n');
CPP(1)=CPPin(2);%hodnota okrajove podminky pro desorpci

for i=(tad+dt):dt:t
  pos=pos+1;
  CPP0=CPP;
  rhs=rhsA*CPP0(2:N)';
  rhs(1)=rhs(1)+bccoef*CPP(1);
  CPP(2:N)=(A\rhs)';
  CPPplot(pos)=sum(CPP);%inicializace na radku 104
  Cgasout(pos-adpos)=Cgasin(2)+mPP/Qgas/dt*sum(CPP0-CPP)/N;%inicializace na
radku 105
end

time=toc;%konec mereni vypocetni doby (CPU time)
%vykresleni
fset={'FontSize',13};%nastaveni velikosti pisma
pset1={'-r','LineWidth',1};%nastaveni typu, barvy a tloustky cary pro
CPPplot (figure 1)
pset2={'-b','LineWidth',1};%nastaveni typu, barvy a tloustky cary pro
Cgasout (figure 2)
figure(1);
days=(0:dt:t)/24;
plot(days,[0,CPPplot],pset1{:});
ylim([0,1.1*max(CPPplot)]);
xlim([0,1.1*days(end)]);
xlabel('Cas [dny]',fset{:});
ylabel('Koncentrace [ng/g]',fset{:});
title(['Koncentrace ',diox,' v polypropylenu'],fset{:});
grid on;
figure(2);
days=(tad+dt:dt:t)/24;
plot(days,Cgasout,pset2{:});
ylim([0.9*min(Cgasout),1.1*max(Cgasout)]);
xlim([0.95*days(1),1.1*days(end)]);
xlabel('Cas [dny]',fset{:});
ylabel('Koncentrace [ng/Nm^3]',fset{:});
title(['Koncentrace ',diox,' ve spalinách za scrubbrem pri
desorpci'],fset{:});
grid on;
fprintf('Vypocet skoncil! Spotrebovany cas: %g [s].\n',time);
end %SCRUBBER
```

PŘÍLOHA 2

Detailní popis provozních souborů technologické linky MIREDI

Technologická linka sestává z následujících provozních souborů, které budou řízené počítačovou jednotkou, aby se zajistil bezobslužný provoz s občasným dozorem.

Dávkování odpadu a katalyzátoru

Dávkovací systém (viz obr. 73) je tvořen zásobníkem odpadu **H01**, podávacím zařízení **D01,** kazetovým zásobníkem katalyzátoru **H02** a dávkovacím zařízením **D02**. Kapacita zásobníků **H01** a **H02** je navržena tak, aby se vytvořila optimální provozní zásoba vstupních surovin ve vztahu k výkonu reaktoru a celého technologického zařízení. Zásobník odpadu **H01** je opatřen objemovým snímačem a vahou za účelem přesného dávkování odpadu. Je zde nebezpečí, že konkrétní odpad (kontaminovaný prach, popílek) z filtru může při delším skladování zvlhnout, přilnout na stěny zásobníku. Proto je potřebné zásobník vybavit vytápěním jeho stěn čímž se zabrání nalepování skladovaného popílku.

Zásobník katalyzátoru **H02** je opatřen příslušným počtem kazet, aby byl zachován bezobslužný provoz procesu. Celé dávkování je ovládáno řídicí jednotkou, která bude zaznamenávat objem zpracovaného odpadu a stav katalyzátoru. Poměr dávkování odpadu a katalyzátoru musí být přesně dodržen, aby proběhly potřebné chemické reakce ve vsádce a tím byla zajištěna požadovaná čistota výstupního produktu. Potřebný objem odpadu a katalyzátoru se částečně předmíchá v podávacím zařízení **D01** a poté je směs dávkována do reaktoru.

Reaktor

Skříň reaktoru

Hlavním aparátem této části je vlastní reaktor. Těleso reaktoru je rozděleno na dolní a horní část (viz obr. 75). Spodní část tělesa reaktoru je ocelová svařovaná skříňová konstrukce, která se skládá z olejové vany, do které je vložena vsádková vana reaktoru. Konstrukční řešení je provedeno s ohledem na způsob výroby, svařované konstrukce. Po svaření olejové vany a vsádkové vany reaktoru v jeden celek vznikne duplikátor, kde bude proudit termoolej jako teplonosič. Ten přes stěnu vsádkové vany ohřívá samotnou vsádku v pracovním prostoru reaktoru na požadovanou teplotu. Řešení vnitřního prostoru duplikátoru je koncipováno tak, aby se dosáhlo co nejefektivnějšího ohřevu vsádky při nejmenší tlakové ztrátě na straně termooleje. Stěny duplikátoru a vnitřní přepážky usměrňují tok termooleje, a současně slouží jako nosná konstrukce vsádkové vany, aby nedošlo k její případné deformaci. Skrz tyto vany prochází výstupní hrdlo s automatickou klapkou se servopohonem, kterým se odvede zpracovaný materiál vsádky do chladícího podávacího šneku. Vany jsou k sobě svařené předním a zadním čelem s ucpávkami, kterými prochází hřídele šneků.

Pro snadné čištění reaktoru a výměnu součástí míchacího systému je horní část tělesa provedena jako odnímací víko. Je to svařenec z plechů a žeber, upevněný k dolní části pomocí šroubů, Styčná plocha mezi dolní a horní částí je opatřena těsněním, aby nedocházelo k unikům nežádoucích látek (prachu, plynů). Hodní část tělesa reaktoru obsahuje přední a zadní čelo, servisní víko a vstupní dávkovací hrdlo. Servisní víko lze jednoduše odklopit a provést revizi zařízení nebo čištění reaktoru. Na víku reaktoru jsou umístěny potřebné návarky pro umístění měřicích prvků a snímačů ke zjišťování aktuálních hodnot tlaku a teploty. Tyto hodnoty jsou nezbytné pro zajištění automatického provozu celého technologického zařízení. V případě potřeby je možné víko dodatečně vybavit dalšími měřicími přírubami, které by sloužily pro jednorázové měření. Vstupní hrdlo umístěné na víku reaktoru je umístěno vedle servisního víka. Vstupní hrdlo, přes které se přivádí do reaktoru vsádka, je vybaveno klapkou se servopohonem.

Na víku je dále umístěné hrdlo, kterým se odvádí odpadní plyn. Odplyn vzniká při postupném zvyšování teploty vsádky jednak odpařováním vody z nadávkovaného odpadu, jednak jako produkt zplyňování prchavých látek obsažených ve vsádce a jednak jako odplyn z probíhajících chemických reakcí. Z reaktoru je odplyn odveden potrubím do filtračního systému (viz níže). Posledním hrdlem umístěným na víku reaktoru je hrdlo pro přívod inertizačního plynu (dusíku). Ten se přivádí potrubím od dusíkové stanice. Inertizací reaktoru se snižuje koncentrace kyslíku v reaktoru a tím se zabraňuje případnému vzplanutí materiálu zpracovávaného v reaktoru.

Jednotlivé díly tělesa reaktoru je nutné vyrobit z oceli, která má dobré mechanické vlastnosti vzhledem k abrazi, teplotní dilataci a svařitelnosti.

Míchací systém reaktoru

Účelem míchacího zařízení reaktoru je dokonalé rozptýlení částic katalyzátoru do vsádky odpadu. Jedině tak lze dosáhnout požadovaného průběhu reakce, vysoké účinnosti procesu a dokonalého využití katalyzátoru (viz obr. 74).

Míchací zařízení reaktoru tvoří dva paralelně uložené míchacími šneky robustní konstrukce, které zaručí pohyb vsádky v reaktoru, dokonalé promíchání odpadu a katalyzátoru a zároveň i konečné vyprázdnění reaktoru. Šnek je svařen ze segmentů a je navinut na duté hřídeli. Na konci každého šneku jsou podávací lopatky, které přehazují zpracovávaný materiál z jedné poloviny reaktoru do druhé.

Při otáčení prvního šneku je směr pohybu míchaného materiálu od dávkovacího otvoru na konec prvního šneku, podávacími lopatkami prvního šneku je pak materiál přehozen na začátek druhého šneku. Ten pak posune materiál na konec druhého šneku je znovu předán pohazovacími lopatkami druhého šneku na začátek prvního šneku a proces se znovu opakuje. (Jedná se tedy o šaržovitý resp. dávkový proces). Při přemísťování materiálu v reaktoru dochází jednak k ohřevu vsádky od vytápěných stěn reakční vany a současně k jeho intenzivnímu míchání.

Po doběhnutí reakčního cyklu je nutné reaktor vyprázdnit. K tomu účelu je na konci druhého šneku provedeno výstupní hrdlo s automatickou klapkou se servopohonem. Po otevření klapky vyhrnuje šnek postupně zpracovaný materiál přes výstupní hrdlo do chladicího šneku. Chladící šnek dopraví materiál do připraveného kontejneru.

Hřídele míchacího šneku procházejí čelními stěnami reaktoru. Čela reaktoru jsou opatřena kroužkovým těsněním, aby bylo zabráněno úniku míchaného materiálu či reakčních plynů (odplynů). Protože zatížení hřídele je jak v radiálním tak axiálním směru je hřídel uložen ve čtyřech soudečkových ložiskách. Ložiskové domky jsou umístěny na samostatné konstrukci. Mezi čelem a ložiskovým domkem je určitý odstup. Toto opatření má dva účely. Případné nečistoty, které se proniknou přes kroužkové těsnění v čele, se nedostanou do ložisek a zároveň se hřídel ochladí a tím se zmenší teplotní zátěž ložisek.

Každý šnek má svůj nezávislý pohon. Na levé straně je hřídel šneku je spojen přes spojku s pohonem, který se skládá z elektromotoru s frekvenčním měničem a převodovky. U obou pohonů je možné měnit přes řídicí jednotku otáčky, dle potřeby technologie. Pohon umožňuje i reverzní chod šnekového míchacího zařízení. Pohon je řízen řídicím systémem celé jednotky.

Údržba celého pohonného systému spočívá v občasné kontrole a mazání ložisek případně výměně kroužkového těsnění.

Řešení reaktoru systému MIREDI pro technologii CMD je univerzální pro různé typy provozů. To znamená, že při návrhu reaktoru pro jiný typ provozu se provedou jen malé změny v jeho konstrukci.

Topný systém

Pro dosahování dobré účinnosti procesu je důležitou podmínkou zajištění dodávky tepla vsádce reaktoru a ohřevu vsádky na pracovní teplotu. Při konstrukčním řešení se zvolila varianta ohřevu reaktoru pomocí termooleje.

Tato varianta je po stránce technologické, energetické i ekonomické nejvhodnější. Moderní typy termooleje umožňují přenášet teplo při uzavřeném okruhu od zdroje tepla ke spotřebiči na teplotních úrovních převyšujících potřeby technologie CMD. Tlak na straně termooleje je relativně nízký (cca 0,2 až 0,5 MPa). Termofyzikální vlastnosti termooleje jsou příznivé, takže lze dosáhnout intenzivního přenosu tepla z termooleje přes tvarově složitou stěnu reaktoru do vsádky. Proces ohřevu lze velmi dobře řídit, je automaticky zajištěna homogenita teplotního pole na teplosměnných plochách reaktoru. Tento systém rovněž umožňuje v případě potřeby i regulovatelné chlazení reaktoru.

Z hlediska konstrukčního řešení je reaktor na ohřívaných částech pláště opatřen duplikátorem, ve kterém proudí od tepelného zdroje ohřátý termoolej. Teplo z termooleje je předáváno přes stěnu vsádkové vany do míchané a ohřívané vsádky reaktoru. Tím je zajištěn požadovaný homogenní ohřev vsádky.

Ohřev teplonosiče – termooleje - se provádí v tepelném zdroji, tj. termoolejové stanici **K01** (viz obr. 73). Zdrojem tepla v termoolejové stanici je u malých výkonů elektricky vytápěná ohřevná pec s výměníkem, u středních a větších výkonů je zdrojem tepla spalovaný zemní plyn. Součástí termoolejové stanice jsou oběhová čerpadla, zásobní a expanzní nádrž, propojovací potrubí a souprava armatur. Teplé části jsou izolované proti ztrátě tepla a proti popálení. Tepelný zdroj (TERMOOLEJOVÁ STANICE) je spojen se spotřebičem (REAKTOR) izolovaným potrubím. Jednotka je plně automatizovaná, řízená procesorem.

Chladicí systém

Po ukončení cyklu zpracování vsádky je zapotřebí reaktor vyprázdnit a vychladit a tak jej připravit pro nadávkování další vsádky a zahájení dalšího cyklu. Chlazení reaktoru je zajištěno termoolejem, kdy se přestaví armatury termoolejového okruhu tak, aby termoolej proudil přes chladič. Chladič může být vodní nebo vzduchový.

Zpracovaný materiál vsádky vystupující z reaktoru je rovněž nutné dochladit na skladovací teplotu (cca 25°C). Proto je vyprazdňovací šnekový dopravník **E01** (viz obr. 73) chlazený vodou.

Inertizační systém

Z bezpečnostního hlediska je tento systém důležitým prvkem technologické jednotky MIREDI. Inertizace reaktoru se provádí dusíkem a hlavním účelem inertizace je snížení koncentrace kyslíku v reaktoru. Tím se zabrání případnému vzplanutí materiálu zpracovávaného v reaktoru. Hlavní části inertizačního systému je baterie tlakových láhví s dusíkem – dusíková stanice. Láhve jsou připojeny pružnou kovovou tlakovou přípojkou ke společnému sběrnému kolektoru, který je na výstupu opatřen redukční stanicí. Tím je na výstupu z dusíkové stanice zajištěn potřebný nízký tlak dusíku. Dusík je k reaktoru přiveden potrubím, opatřeným elektromagnetickým ventilem, ovládaným z řídicího systému.

Zpracování odplynů

Jak již bylo uvedeno výše, odplyn vzniká při postupném ohřevu vsádky reaktoru odpařováním vody z nadávkovaného odpadu, jako produkt zplyňování těkavých látek obsažených ve vsádce a jako odplyn z probíhajících chemických reakcí. Aby zařízení vyhovovalo požadavkům platné legislativy pro tento typ zařízení, je nutno jednotku vybavit zařízením na zpracování odplynů.

Technologická jednotka MIREDI je vybavena zařízením na čištění odplynů (viz obr. 76). Vzhledem k velmi malým množstvím odplynů jde o malé dvoustupňové zařízení, založené na principu absorpce a adsorpce s vyměnitelnou náplní sorbentů. Přesný typ náplní je možné stanovit až na základě znalosti konkrétního složení zpracovávaných odpadů.

Elektro – silnoproud

K zajištění napájení všech spotřebičů celé technologie, jištění a spínání jednotlivých spotřebičů podle signálů z řídicího systému, napájení a jištění přístrojů měření, regulace a řízení a osvětlení technologie je určen níže popsaný systém.

U zařízení je umístěna elektrorozvaděčová skříň. Veškerá silová a ovládací část elektrozařízení je nainstalovaná v tomto rozvaděči. Jednotlivé pohony jsou jištěny proti zkratu pojistkami a jističi, proti proudovém přetížení motorovými ochranami.

Propojovací kabeláž je provedena měděnými silovými kabely CYKY. Odbočná vedení z hlavních kabelových tras budou uložena v trubkách.

Na čelním panelu rozvaděče budou umístěny ovládací prvky pro ovládání el. zařízení a kontrolní signálky informující o stavu elektrozařízení.

Na elektrorozvaděči jsou namontovány bezpečnostní tlačítka dle příslušných norem, kterými lze v případě nebezpečí odpojit zařízení od zdroje elektrické energie.

Měření, řídicí a informační systém

Systém měření

Do systému měření technologických veličin patří veškerá polní instrumentace, tj. čidla umístěná na technologickém zařízení, příslušná kabeláž a rozvaděč. Systém bude zajišťovat získání aktuálních hodnot potřebných provozních údajů z celé technologie nezbytných pro automatický provoz zařízení.

Technologická linka MIREDI je vybavena moderními a perspektivními typy přístrojů pro měření, regulaci a monitorování procesu. Snímače jsou opatřeny výstupy do měřicího a řídicího systému. Spojení čidel, osazených na technologii, s navazujícími obvody řídicího systému (procesními měřicími moduly) je realizováno převážně unifikovaným proudovým signálem
4-20 mA.

Řídicí systém

Signály z jednotlivých čidel systému měření jsou zpracovány v procesním modulu. Předpokládáme autonomní moduly pro reaktor a pro tepelný zdroj. Tyto moduly budou komunikovat s řídicím systémem jednotky MIREDI. V tomto systému bude vytvořena řídicí aplikace, která bude hlídat bezpečnostní funkce zařízení, najíždět, odstavovat a regulovat výkon zdroje tepla, najíždět, ovládat elektropohony armatur a regulovat otáčky motoru v závislosti na požadavcích technologie.

Rovněž se budou měřit, zobrazovat a archivovat důležité technologické parametry jako např. teploty v reaktoru. Tyto údaje bude možné snímat kontinuálně a ukládat do paměti v intervalech dle případných požadavků. Automat je umístěn v rozvaděči a ovládání bude probíhat prostřednictvím LCD displeje a membránové klávesnice na čelním panelu rozvaděče.

Některá vybraná technologická data o zařízení bude možné přivést k zobrazení na operátorské stanoviště umístěné na velínu. Rovněž bude možné z velína spouštět a odstavovat zařízení.

PŘÍLOHA 3

Persistent pollutants emission abatement in waste-to-energy systems

Clean Techn Environ Policy
DOI 10.1007/s10098-007-0135-2

ORIGINAL PAPER

Persistent pollutants emission abatement in waste-to-energy systems

Tomaš Pařízek · Ladislav Bébar · Petr Stehlík

Received: 3 February 2007 / Accepted: 6 July 2007
© Springer-Verlag 2007

Abstract The paper is focused on analyzing methods, which enable a substantial reduction of persistent organic pollutants (POP) emissions to meet the environmental limits. Technologies based on adsorption of harmful compounds using activated carbon, technologies DeNOx/DeDiox as well as technology of catalytic filtration using a special material REMEDIA D/F are considered and compared. The latter technology consists in using a bag-house with bags manufactured from a special material (two layers—membrane from expanded PTFE and felt with bound in catalyst) called REMEDIA, which has successfully been used for the removal of PCDD/F during recent period. An optimum design is based on the computational support concerning the bag-house. It is illustrated through an industrial application of the municipal solid waste (MSW) incinerator with capacity of 15 t/h (96.000 t/year) of waste treated which is operated as a waste-to-energy system. Based on the experience from operating this incineration plant it has been proved that even after more than 3 years operation the activity of filtration material was not decreased and efficiency of dioxins removal from flue gas ranges from 97 to 99%. These facts come from complex measurements where concentration of PCDD/F toxic congeners in both flue gas and separated flying ash was measured. We arrived at confirming expected assumptions that various congeners are not decomposed uniformly in the dioxin filter and the stage of their decomposition depends on their representation in the gas phase. It is strongly influenced by their molecular weight. Their results and experience contribute to further improving the system.

Keywords PCDD/F · Dioxins · Catalytic filtration · Municipal solid waste

Abbreviations

DeNOx/DeDiox	Technology for removal NOx and dioxins
DF	Dioxin filter
ESP	Electrostatic precipitator
HRSG	Heat recovery steam generator
I-TEQ	International toxicity equivalent for dioxins/furans
MSW	Municipal solid waste
PCDD/F	Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans
POP	Persistent organic pollutants
ePTFE	Expanded polytetraflouroethylene
SCR	Selective catalytic reduction (of NOx)
SORBALIT	Tradename for a mixture of $Ca(OH)_2$ and carbon
TCDD	Tetrachloro-dibenzo-dioxins

Introduction

The emission limits for all pollutants, liquid and solid particulates of incineration and processing have become stricter by the new European Union regulations (Council Directive 2000/76) and other ones worldwide. They are well known problems with greenhouse gases. Their reduction, mitigation and sequestration have been widely studied from both the technology and economy points of

T. Pařízek (✉) · L. Bébar · P. Stehlík
Institute of Process and Environmental Engineering,
Faculty of Mechanical Engineering,
Brno University of Technology (UPEI VUT Brno),
Technická 2, 616 69 Brno, Czech Republic
e-mail: parizek@upei.fme.vutbr.cz

view. Detailed and well-described studies have been presented by Klemeš et al. (2007); Varbanov et al. 2005).

During the incineration of municipal and industrial waste flue gas containing harmful components (off-gas) is created. These have to be efficiently removed before they enter the ambient (Council Directive 2000/76). Sufficiently low levels of most of the unwanted components can be reached by common methods of absorption and adsorption gas cleaning. The most toxic components contained in flue gas created by combustion of municipal solid waste (MSW) and industrial waste are polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans (PCDD/F, also known as "dioxins"). Raw flue gas from municipal incineration plants contains a whole range of isomers of dioxin related components with various toxicity, where the equivalent toxicity (converted to 2,3,7,8 TCDD) usually reaches values between 1 and 5 ng TEQ/m_N^3 (Everaert and Baeyens 2005). The strongly toxic character of this group requires very effective removal of these pollutants and remaining concentrations should be at the lowest possible level, which has been set by the European Union set to maximum 0.1 ng TEQ/m_N^3 in 1994 (Giugliano and Cernuschi 2002). Without an additional unit for the removal of dioxins it is almost impossible to satisfy these emission limits. For the reduction of POP emissions and to comply with the emission limits a number of widely used methods (Buekens and Huang 1998) exists. For industrial applications methods of cleaning gas with adsorbents or methods of catalytic decomposition are mainly used. (Abad et al. 2003)

Methods of removing dioxins approved in applications

For the reduction of POP emissions and to comply with the emission limits a number of widely used methods based on the adsorption principle of undesirable compounds using activated carbon are used, for example DeNOx/DeDiox technology or catalytic filtration REMEDIA D/F.

The efficiency running and operation costs of these approaches have to be analyzed. The analysis has been made for a waste incineration plant unit with a capacity of 15 t/h.

Municipal solid waste incinerator

The analyzed incineration unit (Fig. 1) is composed of four combustion chambers with cylinder grates with an equal output of up to 15 t/h. Three boilers are used for energy thermal processing, the fourth serves as a backup. The boiler's output is 36 t/h of steam at temperature of 235°C and pressure of 1.37 MPa. The steam is distributed into the heating power grid.

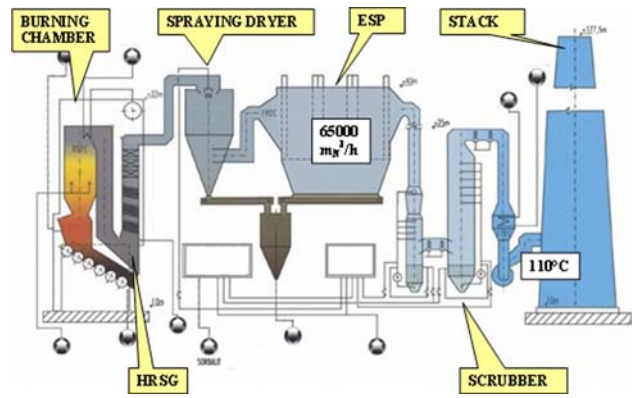


Fig. 1 Simplified layout of incinerator

Adsorption method

The reduction of the concentration of dioxins is reached by adsorption cleaning of the flue gases in this incineration plant. Activated carbon is used as an adsorbent (SORBALIT) (Hasselriis and Licatab 1996). Undesirable high molecular particulates and heavy metals (mainly mercury) are captured on the surface of activated carbon, which is dosed together with a lime suspension in the technological part of the wet cleaning of the flue gases and is then sprayed in the spray chamber.

Notable reduction of the level of dioxins was reached using this method from 0.098 to 0.054 ng TEQ/m_N^3. These values reduced the concentration of dioxins below the emission limits, but not substantially. Therefore, this method does not guarantee a complete removal of dioxins (only their adsorption), and as a result a large amount of contaminated waste are created. For this reason the process could further be equipped by a dioxin technology with the aim of reducing dioxin emissions concentration well below the emission limit of 0.1 ng TEQ/m_N^3.

Combined NO_x selective catalytic reduction (SCR) and dioxins destruction

Another efficient technology for removal of dioxins is their catalytic decomposition, occurring together with a selective catalytic reduction of nitrogen oxides by means of ammonia (Finoi et al. 2003) according to the following stoichiometric equations:

$$4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$$

$$C_{12}H_nCl_{8-n}O_2 + (9 + 0,5n)\,O_2 \xrightarrow{TiO_2} (n-4)H_2O + 12CO_2 + (8-n)HCl$$

The reactions leading to the concurrent destruction of both nitrogen oxides and dioxins (DeNOx/DeDiox) proceed in

a catalytic reactor at temperature interval from approximately 200 to 300°C (Goemans et al. 2003). The efficiency of destruction of nitrogen oxides and dioxides is high in the catalytic reactor but the reactor has also a certain disadvantage in its sensitivity to catalytic poisons and in a necessity to include it in to the technology line at a point where the flue gas is free of particulates practically means after mechanical and chemical cleaning (Fig. 2).

This configuration requires reheating of flue gas up to the temperature necessary for reactions to take place in the DeNOx/DeDiox reactor.

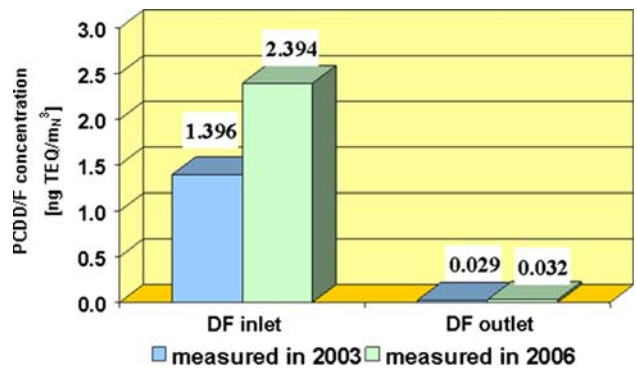


Fig. 3 Efficiency of dioxin destruction in dioxin filter (DF)

Catalytic filtration

Based on the evaluation of applications it has been found that the method of dioxin removal by catalytic filtration REMEDIA™ D/F (Pranghofer and Fritsky 2001; Bonte et al. 2002) is still highly effective even after long time of operation (8 year in case of the oldest one), which considerably reduced the total annual cost. The method of catalytic filtration is based on a special GORE-TEX® material which is used for the filtration bags of the fabric filter, where solid matters of fly ash are successfully separated and at the same time dioxins present in the filtered gas are broken down. The outer filter layer, which is made out of a membrane from ePTFE, can separate about 96.6% of fly ash particles containing compounds of heavy metals also in the filtered gas. The cleaned gas enters the inner layer of the filtration layer which has in its structure built in components acting as catalysts breaking down dioxins with 98.8% efficiency (see Fig. 3) (at a level from 0.01 to 0.03 ng TEQ/m_N^3). The inner filtration area is cleaned by a pulse-jet cleaning method.

The implemented alternative of flue gas cleaning technology with the incinerator in question is obvious from Fig. 4.

The results obtained by the application of this technology with the incinerator in question are shown in Fig. 5. The catalytic filtration is situated directly after the mechanical cleaning of the flue gas (electrostatic precipitator), and thus there are no additional costs for heating flue gas.

Economic balance

To analyze the economical balance a computer based system for simulation calculations was used, making solution more approachable (Pavlas et al. 2006). The resulting values are energy flows. Balance models can

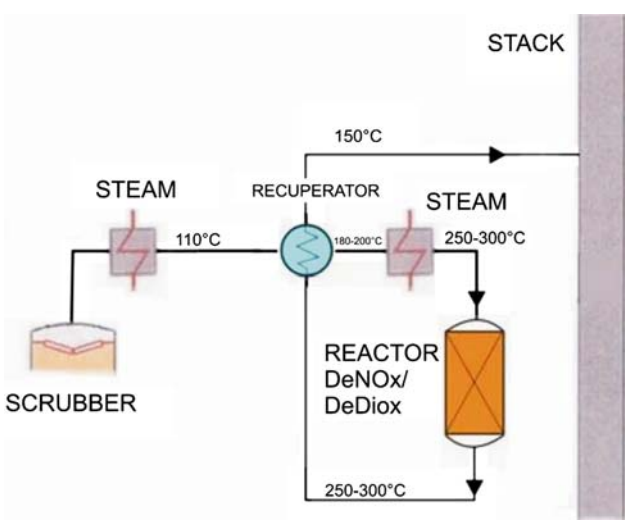


Fig. 2 Scheme of DeNOx/DeDiox technology

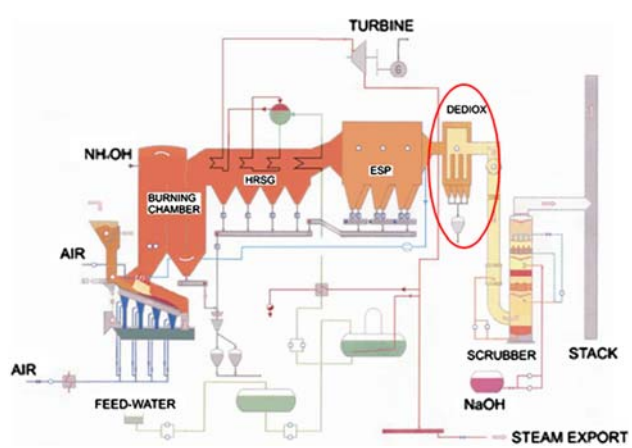


Fig. 4 Simplified layout of incinerator with catalytic filtration REMEDIA™ D/F

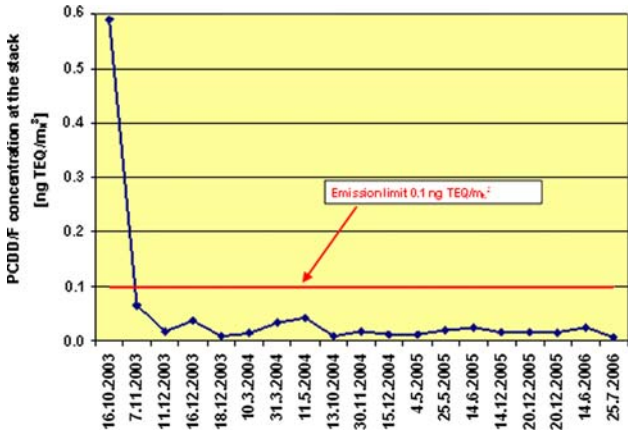


Fig. 5 Result of PCDD/F measurements

analyse various operational regimes. Economic analysis has been carried out for the following parameters:

Flow rate of flue gas	65,000 m_N^3/h
Temperature of flue gas	
(DeNOx/DeDiox)	110°C
Before entering (REMEDIA D/F)	220°C
Annual period of operation of the incinerator plant	8,000 h/year

Economic balance of technology DeNOx/DeDiox

Annual economic balance of the operation of DeNOx/DeDiox technology is composed of:

- *Costs for catalyst.* From the balance calculations space speed 2.300 m_N^3/m^3 h was set, from which the minimum volume of the catalyst was given. The operation life of the catalyst for the economic analysis was considered as 4 years.
- *Energy costs of the fan drive.* The pressure drop of all parts of the DeNOx/DeDiox technology based on the balance calculation was 6 kPa which set the energy consumption of 218 kW required to increase the output of the fan.
- *Cost for heating of flue gases*. The amount of the supplied heat required for preheating of flue gases at a certain temperature was calculated from the energy balance as 3.92 GJ/h.

Economic balance of technology REMEDIA D/F

Annual economic balance of the operation of the REMEDIA D/F technology is composed of:

- *Cost of the filtration bags.* From the balance calculations the filtration space 2.233 m^2 of the dioxin filter was set. For the economic analysis the guaranteed lifespan of the filtration tube was 4 years and its real lifespan is about 8 years.
- *Energy cost of the fan drive.* The pressure drop of the dioxin filter based on the balance calculation was 2 kPa which set the energy consumption of 94 kW required to increase the output of the fan.
- Cost required to spray the flue gas before entering the filter

Results of the economic balance

All operational cost linked with 1-year operation of the unit is included. The operating cost of the catalytic filtration DeNOx/DeDiox rises due to the reheating of flue gases to the required temperature of the reaction to approximately 250°C and the cost linked with the increased pressure drop is obvious from Fig. 6.

The catalytic filtration REMEDIA D/F does not require heating of flue gases and the cost of the filtration bags fall down due to their real lifespan.

The results obtained from the operation of a process based on catalytic filtration REMEDIA D/F show high efficiency, i.e., an ability to reduce the concentration of dioxins below the required emission limits. The operation cost is up to 61.4% lower than that of the DeNOx/DeDiox technology mainly due to real lifespan of filtration bags. This method of cleaning flue gas from dioxins is used in about 50 incinerator plants at present with a various rated output on a worldwide basis.

Analysis of PCDD/F removal efficiency

Simple application of catalytic filtration REMEDIA™ D/F based on using special filtration tubes into a classical

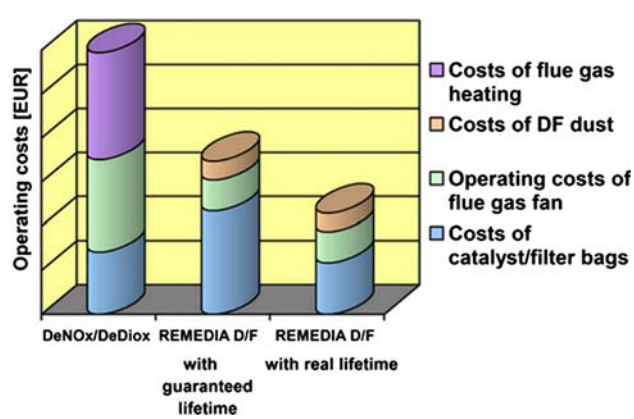


Fig. 6 Comparison of operating cost for DeNOx/DeDiox and REMEDIA D/F technology

Table 1 The proportion and mass flow of toxic PCDD/F isomers in gaseous and adsorbed form in raw gas and cleaned gas

Congener		Congener concentration in the dry clean gas (ng/m_N^3)					
		Dioxin filter input			Dioxin filter output		
		Gaseous form	Absorbed on particular matter	Total content in the raw gas	Gaseous form	Absorbed on particular matter	Total content in the raw gas
PCDD toxic congeners	2,3,7,8 TCDD	0.324	0.016	0.340	0.003	0.000	0.003
	1,2,3,7,8 PeCDD	0.624	0.038	0.663	0.006	0.000	0.006
	1,2,3,4,7,8 HxCDD	0.204	0.020	0.225	0.002	0.000	0.002
	1,2,3,6,7,8 HxCDD	0.246	0.041	0.287	0.006	0.000	0.006
	1,2,3,7,8,9 HxCDD	0.240	0.039	0.279	0.003	0.000	0.003
	1,2,3,4,6,7,8,HpCDD	1.080	0.594	1.675	0.035	0.003	0.038
	OCDD	1.080	2.041	3.121	0.151	0.017	0.168
	Total PCDD toxic congeners	3.800	2.789	6.589	0.206	0.020	0.226
PCDF toxic congeners	2,3,7,8 TCDF	1.921	0.072	1.993	0.017	0.000	0.017
	1,2,3,7,8 PeCDF	1.561	0.144	1.705	0.030	0.000	0.030
	2,3,4,7,8 PeCDF	1.561	0.102	1.663	0.021	0.000	0.021
	1,2,3,4,7,8 HxCDF	1.561	0.162	1.723	0.030	0.000	0.030
	1,2,3,6,7,8 HxCDF	1.321	0.150	1.471	0.032	0.000	0.032
	2,3,4,6,7,8 HxCDF	0.084	0.019	0.103	0.002	0.000	0.002
	1,2,3,7,8,9 HxCDF	1.080	0.120	1.201	0.027	0.000	0.027
	1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	4.322	0.840	5.162	0.082	0.003	0.085
	1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0.432	0.108	0.540	0.014	0.000	0.014
	OCDF	0.660	0.594	1.255	0.068	0.016	0.084
	Total PCDF toxic congeners	14.503	2.312	16.815	0.323	0.019	0.342
Total PCDD + PCDF toxic congeners		18.302	5.102	23.404	0.529	0.039	0.568
Equivalent toxicity							
PCDD concentration (ng TEQ/m_N^3)		0.717	0.053	0.770	0.008	0.000	0.008
PCDF concentration (ng TEQ/m_N^3)		1.503	0.121	1.624	0.024	0.000	0.024
PCDD/F concentration (ng TEQ/m_N^3)		2.220	0.173	2.394	0.031	0.000	0.031
PCDD/F mass flow in the gas stream (μg TEQ/h)		128.322	10.025	138.347	1.815	0.005	1.821

construction fibres baghouse filter for combined flue gas cleaning, (which do not need to be pre-cleaned) is the main reason why this method of flue gas cleaning is becoming more widely used. The described advantages have been the main reason for choosing the method of catalytic filtration REMEDIA™ D/F for the extension of the off-gas cleaning

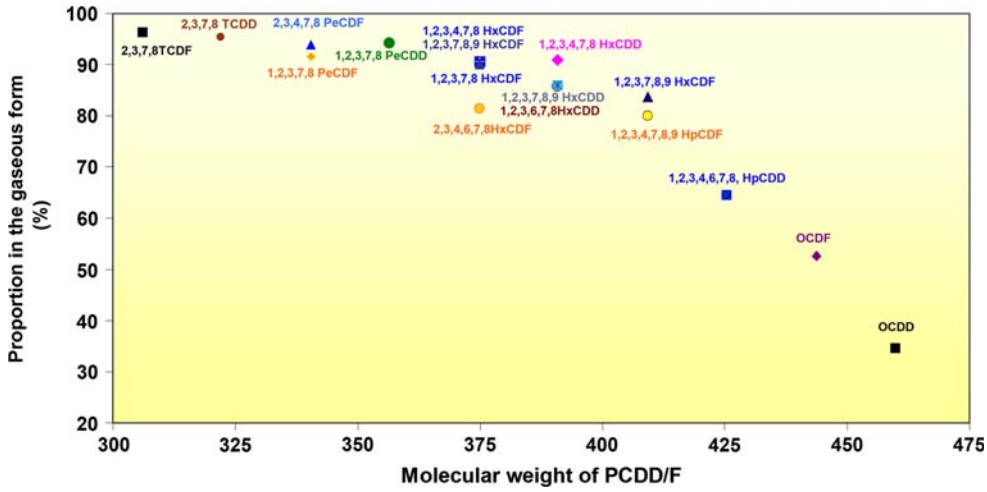


Fig. 7 Proportion of PCDD/F isomers in gaseous form versus their molecular weight

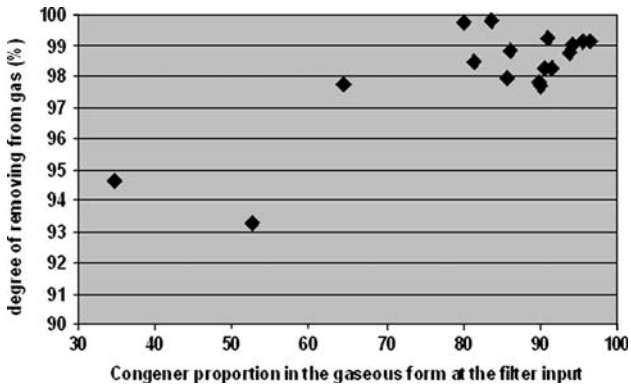


Fig. 8 Efficiency of removing individual PCDD/F congeners versus their proportion in gaseous form

system by the so-called dioxin filter at the municipal waste incineration plant (see Fig. 4)

The results from measurements of PCDD/F concentration in the flue gas entering the dioxin filter and at the DF output which were performed in 2003 and 2006 are obvious from Fig. 3. They indicate that the efficiency of dioxin removal remains high during 3 years operation period, i.e., between 98 and 99%. For a more detailed analysis of dioxin removal in the catalytic filter in the MSW incineration the extended measurements of concentration of toxic isomers in the raw gas, cleaned gas and separated ash were performed. In this paper results from measurements in 2006 are analysed.

Analyses of samples were carried out separately to find the PCDD/F concentration in the captured particulate matter in the filter of the measurement unit and in the condensate. The concentrations and mass flow of PCDD/F isomers in the gaseous stream and in adsorbed form on dust particles in the gas entering into DF and in the cleaned gas are recorded in Table 1.

The measured data show that the share of individual PCDD/F isomers in the gaseous form is in relation to their molecular weight (see Fig. 7). At the dioxin filter input temperature 231°C the octa-substituted congeners were presented in the gaseous form in only about 35–50% but tetra- to hepta-substituted derivates were presented in a much higher share, up to 95%.

The concentration of PCDD/F in raw gas was found to be 2.39 ng TEQ/m_N^3, and the remaining PCDD/F concentration in cleaned gas was 0.0315 ng TEQ/m_N^3 which means reduction of dioxin toxic level with efficiency of 98.7%

Though the share of individual PCDD/F isomers in gaseous form in the raw gas was found in the region from 35 to 95%, their degree of removing from the flue gas was higher (see Fig. 8). From the data obtained by measurements of particular matter in the gas at input and output of the dioxin filter (15.6 and 0.5 mg/m_N^3 respectively) the average amount of separated dust in the dioxin filter was set at 0.87 kg/h. On the basis of detected concentration of toxic PCDD/F in the ash produced in dioxin filter a material balance for individual toxic congeners

Table 2 Mass balance of individual PCDD/F congeners in the dioxin filter

Congener	Flowrate of PCDD/F congener (μg/h)				PCDD/F decomposed	
	DF input	DF cleaned gas output	Ash from the DF	Total DF output	(μg/h)	(%)
2,3,7,8 TCDD	19.63	0.170	0.34	0.51	19.1	97.4
1,2,3,7,8 PeCDD	38.30	0.372	1.59	1.96	36.3	94.9
1,2,3,4,7,8 HxCDD	12.97	0.103	1.57	1.67	11.3	87.1
1,2,3,6,7,8 HxCDD	16.58	0.337	4.35	4.69	11.9	71.7
1,2,3,7,8,9 HxCDD	16.13	0.190	2.42	2.61	13.5	83.8
1,2,3,4,6,7,8,HpCDD	96.78	2.179	74.12	76.30	20.5	21.2
OCDD	180.39	9.711	125.31	135.0	45.4	25.2
2,3,7,8 TCDF	115.17	0.990	1.86	2.85	112.3	97.5
1,2,3,7,8 PeCDF	98.52	1.742	3.45	5.20	93.3	94.7
2,3,4,7,8 PeCDF	96.09	1.188	4.19	5.37	90.7	94.4
1,2,3,4,7,8 HxCDF	99.56	1.742	5.48	7.22	92.3	92.7
1,2,3,6,7,8 HxCDF	84.99	1.861	6.81	8.67	76.3	89.8
2,3,4,6,7,8 HxCDF	5.97	0.091	10.99	11.08	−5.1	–
1,2,3,7,8,9 HxCDF	69.38	1.584	2.46	4.04	65.3	94.2
1,2,3,4,6,7,8,HpCDF	298.33	4.931	41.25	46.18	252.2	84.5
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	31.22	0.792	5.65	6.44	24.8	79.4
OCDF	72.50	4.859	34.44	39.30	33.2	45.8
Total toxic congeners PCDD/F	1352.5	32.84	326.3	359.1	993.4	73.4

was calculated. We have succeeded to evaluate the amount of individual decomposed PCDD/F congeners with exception of 2, 3, 4, 6, 7, 8 HxCDF as it is obvious from Table 2.

From the total mass balance input 1352.5 μg/h of toxic congeners 73.4% was separated in the dioxin filter. Converted to toxic equivalent (TEQ) its value in cleaned gas was reduced by 98.7%. Previous results stating that separated ash in the dioxin filter has higher level of toxicity (in this case 9.6 ng TEQ/g) were confirmed. The mass flow of PCDD/F in this ash stream was 326.3 μg/h which converted to toxic equivalent represents 8.36 ng TEQ/h corresponding to 6% of the input value of toxicity.

The above results and methodology can be considered as the first step in prediction of efficiency of dioxins filters in relation to various types of waste treated. The method of catalytic filtration REMEDIA^{TM} D/F applied in MSW incinerator constantly reaches very good results in dioxin removal from flue gas generated in municipal waste incineration plants. We arrived at confirming expected assumptions that various congeners are not decomposed uniformly in the dioxin filter and the stage of their decomposition depends on their representation in the gas phase. It is strongly influenced by their molecular weight.

Conclusions

A comparison of the most efficient technologies for POP emissions reduction convenient for MSW incineration operated as waste-to-energy plants was performed. Economic factors related to the DeNOx/DeDiox technology and to the catalytic filtration REMEDIA D/F technology are evaluated and compared. Then an analysis of the PCDD/F removal efficiency for the latter technology is shown in more details.

Acknowledgments We gratefully acknowledge financial support of the Ministry of Education, youth and sports of the Czech Republic within the framework of research plan No. MSM 0021630502 "Waste and Biomass Utilization focused on Environmental Projection and Energy Generation" as well as support from the Czech Science Foundation within project No. OE 156.

References

Abad E, Caixach J, Rivera J (2003) Improvements in dioxin abatement strategies at a municipal waste management plant in Barcelona. Chemosphere 50(2003):1175–1182

Bonte JL, Fritsky KJ, Plinke MA, Wilken M (2002) Catalytic destruction on PCDD/F in a fabric filter: experience at a municipal waste incinerator in Belgium. Waste Manag 22(4):421–426

Buekens A, Huang H (1998) Comparative evaluation of technique for controlling the formation and emission of chlorinated dioxins/furans in municipal waste incineration. J Hazard Mater 62:1–33

Council Directive 2000/76/EC of the European parliament and of the council of 4 December 2000 on the incineration of waste. Official Journal of the European Communities, 28 December 2000

Everaert K, Baeyens J (2005) High-efficiency dioxin removal by catalyst sintered metal fibre filters. In: International conference and exhibition for filtration and separation technology, Wiesbaden, Germany, 13.October 2005

Finoi D, Russo N, Solaro S, Sarraco G, Comaro U, Bassetti A, Specchia V (2003) Low temperature SCR catalysts for the simultaneous destruction of NOx and dioxins. In: 4th European congress of chemical engineering, Granada, Spain, P-4.2–021, 21–25 September 2003

Giugliano M, Cernuschi S, Grosso M, Miglio R, Aloigi E (2002) PCDD/F mass balance in the flue gas cleaning units of a MSW incineration plant. Chemosphere 46(2002):1321–1328

Goemans M, Clarysse P, Joannes J, De Clercq P (2003) Catalytic NOx reduction with simultaneous dioxin and furan oxidation. Chemosphere 50(2003):489–497

Hasselriis F, Licatab A (1996) Analysis of heavy metal emission data from municipal waste combustion. J Hazard Mater 47(1996):77–102

Klemeš J, Bulatov I, Cockeril T (2007) Techno-economic modelling and cost functions of CO_2 capture processes. Comput Chem Eng 31(5–6):445–455

Pavlas M, Bebar L, Urban L, Stehlik P (2006) Analysis of energy utilization from thermal processing of wastes, PRES2006 (CHISA2006), In: Proceedings on CD ROM, Prague, Czech Republic, L04.5, 27–31 August 2006

Pranghofer G, Fritsky KJ (2001) Destruction of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans on fabric filters: recent experiences with catalytic filter system. In: 3rd international symposium on incineration and flue gas treatment technologies, Brussels, Belgium, 2–4 July 2001. Downloaded from http://www.jgoretex.co.jp/remedia/literature/pdf/us/tec03_us.pdf

Varbanov P, Perry S, Klemeš J, Smith R (2005) Synthesis of industrial utility systems: cost-effective de-carbonisation. Appl Therm Eng 25:985–1001