

T A
Č R



MINISTERSTVO ZEMĚLSTVÍ

vūzt

Certifikovaná metodika



Vybrané fyzikálně chemické způsoby
snižování pachové zátěže

Petr Jevič, Petr Hutla, Jiří Píša, Pavel Machač, Dana Chabičovská



Výzkumný ústav zemědělské techniky, v.v.i.
ILD cz. s.r.o.
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

2015

Metodika je výstupem řešení projektu Technologické agentury ČR v programu Alfa, č. TA02020601 „Eliminace některých plynných škodlivin jejich spalováním na žhaveném drátu“.

Autorský kolektiv:

Ing. Petr Jevič, CSc., prof. h.c.	VÚZT, v.v.i., Praha
Ing. Petr Hutla, CSc.	VÚZT, v.v.i., Praha
RNDr. Jiří Piša, CSc.	ILD cz. s.r.o.
Ing. Dana Chabičovská	ILD cz. s.r.o.
Ing. Pavel Machač, CSc.	VŠCHT v Praze, Fakulta technologie ochrany prostředí

Oponenti:

Ing. Karel Trapl, Ph.D.	Ministerstvo zemědělství České republiky, Oddělení OZE a environmentálních strategií, Těšnov 65/17, 110 00 Praha 1 – Nové Město
Doc. Ing. Jan Malat'ák, Ph.D.	Česká zemědělská univerzita v Praze, Technická fakulta, Kamýcká 129, 165 21 Praha 6 – Suchbát

©Výzkumný ústav zemědělské techniky, v.v.i., Praha, 2015

Oddor environmentální a ekologického zemědělství sídlem Ministerstvo zemědělství, Těšnov 65/17, 110 00 Praha 1 – Nové Město vydal dne 29. 5. 2015 osvědčení č. 3 / 2015 - 17250 o uznání uplatněné certifikované metodiky v souladu s podmínkami „Metodiky hodnocení výsledků výzkumných organizace a hodnocení výsledků ukončených programů“.

ISBN 978-80-86884-87-5

Technologická agentura České republiky (TA ČR)

Ministerstvo zemědělství (MZe)

Výzkumný ústav zemědělské techniky, v.v.i. (VÚZT, v.v.i.)

T A

Č R



vúzt

Ing. Petr Jevič, CSc., prof. h.c. a kol.

**Vybrané fyzikálně chemické způsoby snižování
pachové zátěže**

CERTIFIKOVANÁ METODIKA

Praha, 2015

VYBRANÉ FYZIKÁLNĚ CHEMICKÉ ZPŮSOBY SNIŽOVÁNÍ PACHOVÉ ZÁTĚŽE

Abstrakt

V metodice jsou uvedeny základní informace o možnostech eliminace plyných škodlivin ve vzduchu v souvislosti s právním předpisy, tj. Zákonem o ochraně ovzduší, Vyhláškou č. 415/2012 Sb. a Nařízením vlády č. 361/2007 Sb. Jsou uvedeny vybrané používané způsoby eliminace těkavých organických látek (VOC), tj. katalytické spalování, absorpce, adsorpce, studená plazma a biologické postupy. Organické látky jsou podle zařazení na stupnici POHC různě citlivé na destrukci technologií žhaveného drátu, což je charakterizováno účinností destrukce. Příklady jsou uvedeny při aplikaci destrukce toluenu a n-hexanu. Pro pachové látky je popsán postup vyhodnocení v pachových jednotkách.

Pro ověřování vhodnosti použití technologie žhaveného drátu byla vyvinuta mobilní spalovací jednotka typ HW 001. Toto zařízení slouží k vyhodnocení v provozních podmínkách. Výsledky jsou uvedeny na příkladech aplikace v čistírně odpadních vod, v lisovně rostlinných olejů, v bioplynové stanici a při eliminaci toluenu. Následně jsou uvedeny zásady pro konstrukční návrh zařízení s využitím technologie žhaveného drátu, jehož realizaci zajistí specializovaná firma.

Klíčová slova: spalování, škodliviny, žhavený drát, spalování škodlivin, likvidace VOC, snižování emisí

SELECTED PHYSICAL-CHEMICAL WAYS FOR REDUCTION OF ODER LOAD

Abstract

The methodology provides basic information about how to eliminate gaseous pollutants in the air in connection with legal regulations, i.e. the Air Protection Act, Decree No. 415/2012 Coll. and Government Regulation No. 361/2007 Coll. Selected methods used for the elimination of volatile organic compounds (VOC) are listed, i.e. catalytic combustion, absorption, adsorption, cold plasma and biological processes. Organic substances are, according to the classification on a scale POHC variously sensitive to destruction by heated wire technology, which is characterized by destruction efficiency. Examples are given in application of destruction of toluene and n-hexane. Odorous substances for evaluation of procedure are described in odor units.

Mobile combustion unit type HW 001 was developed for verifying the appropriateness of heated wire technology. This device is used to evaluate the operating conditions. The results are shown in the application examples, in waste water treatment, plant oil press technology, in biogas plant and at the elimination of toluene. Next are principles for design devices using the heated wire technology, whose implementation will ensure a specialized company.

Keywords: combustion, harmful compound, heated wire, combustion of pollutants, VOC elimination, emission decreasing

Obsah

I. CÍL METODIKY	5
II. VLASTNÍ POPIS METODIKY	5
1. Úvod.....	5
2. Právní úprava, terminologie a klasifikace problematiky eliminace škodlivin v ovzduší .	5
3. Příklady eliminace plyných škodlivin.....	8
4. Účinnost eliminace vybraných škodlivin spalováním na žhaveném drátu	18
5. Použití mobilní spalovací jednotky pro ověřování možností eliminace plyných škodlivin a praktické využití této technologie	21
6. Zásady pro navrhování zařízení s využitím technologie žhaveného drátu	24
7. Závěr	26
III. SROVNÁNÍ NOVOSTI POSTUPŮ	27
IV. POPIS UPLATNĚNÍ METODIKY	27
V. EKONOMICKÉ ASPEKTY	27
VI. DEDIKACE	28
VII. SEZNAM POUŽITÉ SOUVISEJÍCÍ LITERATURY	28
VIII. SEZNAM PUBLIKACÍ, KTERÉ PŘEDCHÁZELY METODICE	29

I. CÍL METODIKY

Cílem metodiky je poskytnout přehled a informace o současném stavu a možnostech eliminace plyných škodlivin, které se uvolňují do ovzduší při technologických procesech. Dále popsat možnosti použití technologie žhaveného drátu a způsoby ověřování její vhodnosti v provozních podmínkách s použitím mobilního testovacího zařízení.

II. VLASTNÍ POPIS METODIKY

1. Úvod

V současné době je otázka čistoty ovzduší na předním místě při posuzování všech průmyslových i zemědělských provozů. Dodržení povolených emisních limitů, včetně minimalizace pachové zátěže, je nezbytným předpokladem pro povolení jejich provozu.

Mezi základní metody čištění vzduchu znečištěného pachovými látkami patří:

- biologická oxidace v biologických filtrech a tzv. bioskrubrech,
- chemické praní v tzv. skrubrech,
- adsorpce na pevném loži, např. adsorpce na aktivním uhlí,
- fyzikálně chemické způsoby oxidace.

Tradiční technologické procesy jako biologická oxidace, chemické praní a adsorpce vedoucí ke snižování pachové zátěže mohou vyvolat další požadavky na údržbu z hlediska nákladů na chemikálie, reagenty a kvalifikaci zaměstnanců. Vedle toho jsou s chemikáliemi a biologickými procesy často spojena vyšší pracovní a zdravotní rizika.

Fyzikálně chemické metody snižování pachové zátěže jsou z tohoto hlediska méně problémové a vedou k minimalizaci provozních nákladů a nároků na údržbu. Pro fyzikálně chemickou eliminaci plyných škodlivin ve výstupní vzdušnině jsou v praxi využívány některé ověřené technologie, včetně např. nejnověji „objevené“ studené plazmy.

Technologie eliminace škodlivin s využitím tepelné oxidace na žhaveném drátu rozšiřuje oblasti použití, v některých případech může být použita jako technologie výlučná.

Tato metodika umožňuje posouzení vhodnosti této technologie v konkrétním případě průmyslového nebo zemědělského provozu a vede k získání základních informací pro následnou konstrukci technologického vybavení.

2. Právní úprava, terminologie a klasifikace problematiky eliminace škodlivin v ovzduší

Emise znečišťujících látek se řídí Zákonem o ochraně ovzduší (č. 201/2012 Sb.) a jeho prováděcí Vyhláškou (č. 415/2012 Sb.). Zde jsou uvedeny emisní limity, což je nejvýše přípustné množství znečišťující látky nebo skupiny znečišťujících látek vnášené do ovzduší ze stacionárního zdroje a dále i poplatky za vypouštění znečišťujících látek do ovzduší.

Znečišťující látkou je každá látka, která svou přítomností v ovzduší má nebo může mít škodlivé účinky na lidské zdraví nebo životní prostředí anebo obtěžuje zápachem, nejde-li o stacionární technickou jednotku používanou pouze k výzkumu, vývoji nebo zkoušení nových výrobků a procesů. Těkavou organickou látkou (VOC) je jakákoli organická sloučenina nebo směs organických sloučenin, s výjimkou methanu, která při teplotě 20 °C má tlak par 0,01 kPa nebo více nebo má odpovídající těkavost za konkrétních podmínek jejího použití.

Přípustná úroveň znečišťování je určena emisními limity, které musí být plněny na každém výdechu do ovzduší. Úroveň znečišťování zjišťuje provozovatel zařízení měřením. Ke snižování úrovně znečišťování je ze Zákona zpracován Národní program snižování emisí ČR, s možností zpracování Programu zlepšování kvality ovzduší pro stanovenou aglomeraci. Ke stejnému účelu slouží i poplatky za znečišťování určené v Zákoně o ochraně ovzduší.

Prováděcím předpisem k Zákonu o ochraně ovzduší je Vyhláška č. 415/2012 Sb., o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení Zákona o ochraně ovzduší (ve znění Vyhl. č. 155/2014 Sb.). Vedle dalšího stanovuje i obecné emisní limity pro znečišťování ovzduší.

Specifické emisní limity, emisní stropy a technické podmínky provozu stacionárních zdrojů, ve kterých dochází k používání organických rozpouštědel, jsou uvedeny v Příloze č. 5 k této vyhlášce. Limity jsou uvedeny pro těkavé organické látky (VOC), celkový organický uhlík (TOC) a tuhé znečišťující látky (TZL).

Dále jsou v tomto předpisu uvedeny emisní limity i pro ostatní stacionární zdroje (Příloha 8), kam patří:

1. Nakládání s odpady a odpadními vodami
2. Energetika
3. Výroba a zpracování kovů a plastů
4. Zpracování nerostných surovin
5. Chemický průmysl
6. Potravinářský, dřevozpracující a ostatní průmysl
7. Chovy hospodářských zvířat

Obecné emisní limity a koncentrace znečišťujících látek jsou uvedeny v Příloze 9 této vyhlášky a rovněž v tabulce 1.

Tab. 1: Obecné emisní limity podle Vyhlášky č. 415/2012 Sb.

Název znečišťující látky	Hmotnostní tok [g/h]	Hmotnostní koncentrace [mg/m ³]
Tuhé znečišťující látky	≤ 2 500	200
	> 2 500	150
Oxidy síry vyjádřené jako oxid siřičitý	> 20 000	2 500
Oxidy dusíku vyjádřené jako oxid dusičitý	> 10 000	500
Oxid uhelnatý	> 5 000	500
Organické látky vyjádřené jako celkový organický uhlík (TOC)	> 3 000	150
Amoniak a soli amonné vyjádřené jako amoniak	> 500	50
Sulfan	> 100	10
Sírouhlík	> 100	20
Chlor a jeho plynné anorganické sloučeniny vyjádřené jako HCl	> 500	50
Fluor a jeho plynné anorganické sloučeniny vyjádřené jako HF	> 100	10

Pro pracovní prostředí jsou limitní hodnoty koncentrací znečišťujících látek stanoveny Nařízením vlády č. 361/2007 Sb., o podmínkách ochrany zdraví při práci. Je zde definován přípustný expoziční limit, což je průměrná hodnota koncentrace plynů v průběhu pracovní směny. Nejvyšší přípustná koncentrace je hodnota, která nesmí být překročena. Tyto hygienické limity jsou pro všechny vyskytující se chemické látky uvedeny v Příloze 2, část A.

Pokud je v prostoru obsažena směs znečišťujících látek, předpokládá se, že působí aditivně. Postup při stanovení přípustného expozičního limitu je v těchto případech uveden v části B Přílohy.

Technická norma ČSN EN 13275 (2003) Kvalita ovzduší - Stanovení koncentrace pachových látek dynamickou olfaktometrií (Air quality - Determination of odour concentration by dynamic olfactometry) stanovuje metodu objektivního zjišťování koncentrace pachových látek v plynném vzorku za použití dynamické olfaktometrie prováděné posuzovateli a emisního toku pachových látek uvolňovaných z bodových a plošných zdrojů. Tato evropská norma rovněž stanoví obdobnou metodu objektivního zjišťování koncentrace pachových látek v plynném vzorku odpadního plynu uvolňovaného z plošných zdrojů bez určení emisního toku pachových látek. Hlavním účelem této normy je vytvoření jednotného systému hodnocení emisí pachových látek ve státech Evropského společenství.

Technická norma ČSN EN 12255-9 (2003) Čistírny odpadních vod - Část 9: Kontrola pachů a odvětrání (Wastewater treatment plants - Part 9: Odour control and ventilation) stanovuje zásady navrhování a požadavky na provádění kontroly pachů a s tím spojeného odvětrávání čistíren odpadních vod.

V souladu s výše uvedenými evropskými normami pro účely této metodiky platí následující termíny a definice:

- **olfaktometrie (olfactometry)**
měření reakce na pachové podněty verifikátorem - kvalifikovanou osobou
- **koncentrace pachových látek (odour concentration)**
počet evropských pachových jednotek v 1 m^3 plynu za standardních podmínek. Koncentrace pachových látek má značku c_{OD} a pachová jednotka ou_E/m^3 .
Hodnota koncentrace pachových látek odpovídá faktorů ředění, při kterém je dosaženo prahu citlivosti pachu. Při tomto prahu citlivosti má koncentrace pachových látek směsi plynů hodnotu $1 \text{ ou}_E/m^3$ podle definice. Např. je-li vzorek zředěn faktorem 300, za účelem dosažení prahu citlivosti pachu, je koncentrace pachových látek vzorku $c_{OD} = 300 \text{ ou}_E/m^3$.
- **průtok pachových látek; emisní hodnota pachových látek q_{OD} (odorant flow rate; odour emission rate q_{OD})**
množství pachových látek proudících definovanou plochou za časovou jednotku. Je výsledkem koncentrace pachových látek c_{OD} , výstupní rychlosti v a výstupní plochy A nebo koncentrace pachových látek c_{OD} a příslušného objemového průtoku V . Příslušnou jednotkou je ou_E/h , ou_E/min nebo ou_E/s .
Difúzní zdroje, např. hladina neprovzdušňovaných odpadních vod nebo povrch kalů nemají stanoveny množství odváděného znečištěného vzduchu, přesto však mohou výrazně emitovat pachové látky. V těchto případech je nutno používat speciální metodu odběru vzorků (viz příloha A ČSN EN 13275).
Průtok pachových látek může být používán analogicky jako hmotnostní průtok jiných látek za účelem modelování účinku zdroje pachových emisí. Každý zdroj má průtok pachových látek dokonce i v případě, kdy nelze zjistit žádný průtok vzduchu.

3. Příklady eliminace plynných škodlivin

Emise látek se řídí zákonem o ochraně ovzduší (č. 201/2012 Sb.) a jeho prováděcí vyhláškou (č. 415/2012 Sb.). V těchto předpisech jsou stanoveny emisní limity pro emisní zdroje.

Existují sice předpisy určující emisní limity těkavých organických sloučenin, nicméně jejich analýza ve volném ovzduší je značně obtížná. Důvodů je celá řada: existuje neomezený počet analytů, jejich obsah je velice nízký (velké nároky na měřicí zařízení – čím citlivější přístroje, tím dražší), celá řada látek se vyskytuje společně, vyskytují se v různém skupenství (pára, kapičky, sorpce na pevné částice), nelze určit předem, které látky se ve vzorku objeví, tyto látky jsou navíc chemicky aktivní a mohou reagovat mezi sebou, popř. může docházet k jejich fotochemickému rozkladu.

Těkavé organické látky (VOC) se uvolňují do ovzduší celou řadou procesů při výrobě, používání i likvidaci předmětů, bez kterých bychom se v dnešní době neobešli.

Vybrané způsoby eliminace VOC.

Katalytické spalování

Absorpce

Adsorpce

Studená plazma

Biologické postupy likvidace plynných polutantů

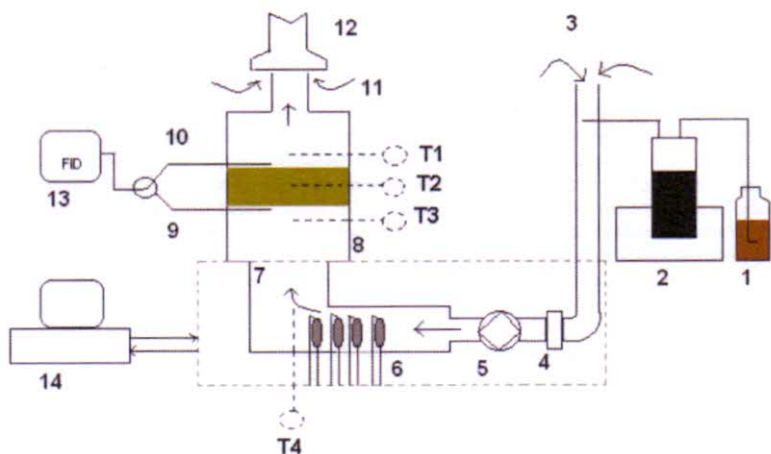
Katalytické spalování na manganu a jeho oxidech

Velmi zajímavou metodou likvidace těkavých organických látek je katalytické spalování těchto sloučenin na manganových hrudkách (přírodním katalyzátoru) nalezených v Indickém oceánu. Jako modelových VOC bylo použito těchto látek: aceton, methanol a 2-propanol.

Katalytická aktivita manganových hrudek pro rozklad těchto sloučenin souvisí s jejich chemickým složením a vlastnostmi povrchu. Jedinými produkty spalování acetonu a methanolu při všech reakčních teplotách byly pouze oxid uhličitý a voda – takže použitý katalyzátor je velice výhodný. Pouze v případě 2-propanolu bylo nalezeno více reakčních produktů – aceton a malé množství propenu. Vznik acetonu a propenu souvisí s redoxními vlastnostmi a obsahem křemíku. Tyto toxické odpady musí být následně transformovány až na oxid uhličitý a vodu v dalším katalytickém reaktoru s manganovými hrudkami při teplotě 230 °C.

Popis testovací jednotky katalytického spalování

Pro testování katalytického spalování VOC je vhodná mobilní jednotka od firmy Cheops Engineering Brno. Tato jednotka byla zkonstruována za účelem testování a výběru vhodného katalyzátoru za optimálních podmínek přímo u zdroje odpadního plynu. Testovací katalyzátor byl uložen v katalytickém reaktoru ve tvaru válce. Funkční schéma katalytického spalovací jednotky je znázorněno na obr. 1.



Obr. 1: Schéma katalytické spalovací jednotky

- 1 – zásobní láhev se spalovanou látkou, 2 – pístová pumpa HPP 5001, 3 – vstup plynu, 4 – clona, 5 – ventilátor, 6 – topné tyče, 7 – vstup plynu do reaktoru, 8 – reaktor, 9 – odběr plynu před katalyzátorem, 10 – odběr plynu za katalyzátorem, 11 – komín, 12 – odvod plynu do digestoře, 13 – plamenové ionizační detektor FID, 14 – počítač, T1 – teplota za katalyzátorem, T2 – teplota na katalyzátoru, T3 – teplota před katalyzátorem, T4 – teplota topných tyčí

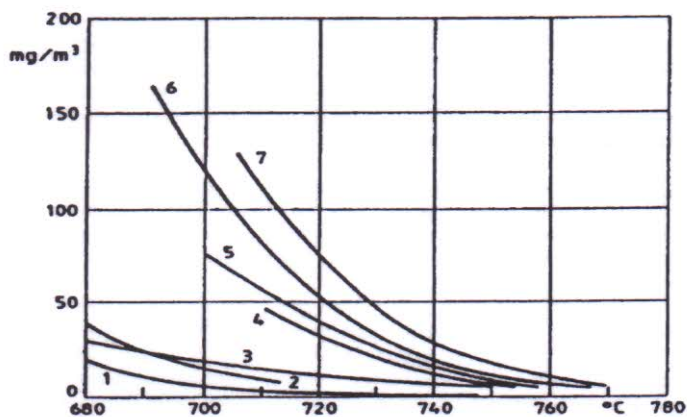
Plyn o požadované koncentraci organické látky se připravoval přímo v katalytické jednotce. Požadovaná organická látka byla před experimentem nasáta do lineárního vysokotlakého čerpadla (2) (HPP 5001, Laboratorní přístroje Praha) přímo z láhve od výrobce (1). Předem určené množství spalované látky bylo dávkováno kapilárou do vstupu do jednotky, kde docházelo k úplnému odpaření proudem vstupujícího plynu. Na vstupu do jednotky (3) byla měřena koncentrace organických látek, tlak, teplota a tlaková ztráta na cloně (4). Z těchto údajů a parametrů clony byl řídicí jednotkou vypočítán průtok plynu vztahený na normální podmínky (teplota 20 °C a tlak 101,325 kPa). Dále ve směru toku plynu se nacházela nevybušná armatura a filtr. Za filtrem byl zapojen axiální ventilátor (5) sloužící k nasávání plynu. Ventilátor umožňoval změnu průtoku plynu v rozmezí 10 až 30 m³/h pomocí regulace otáček. Od ventilátoru směřoval plyn do soustavy topných tyčí (6), které jej ohřívaly až na požadovanou teplotu (maximálně 500 °C). Ohřátý plyn pak postupoval přímo na vstup do reaktoru (7). Reaktor (8) tvořila ocelová izolovaná trubka opatřená pláštěm a tento reaktor dosedal spodní částí na výstupní hrdlo topné komory. Nad spodní přírubou tělesa reaktoru se nacházela drátěná síťka usměrňující tok ohřátého plynu. Do vnitřního prostoru reaktoru se vkládala náplň katalyzátoru. Reaktor o vnitřním průměru 150 mm a délce 210 mm obsahoval určené množství testovaného katalyzátoru. Patrona byla původně přímo určena pro katalyzátory ve formě kuliček a částic tvořených sypnou vrstvou. V reaktoru byla současně měřena tlaková ztráta na katalyzátoru a teplota před a za katalyzátorem a pomocí čidla přímo ve vrstvě katalyzátoru. K odběru vzorků pro měření koncentrace organických látek sloužily sondy umístěné před (9) a za (10) katalyzátorem. Pro měření koncentrace organických látek byla v katalytické jednotce

nainstalována čidla typu SP-31 od firmy FIS (vhodná pro organická rozpouštědla a oxid uhelnatý) pracující na principu změny elektrického odporu tenké vrstvy oxidu ciničitého.

Technika spalování a katalytická oxidace

Jednoznačně nejjednodušším a z hlediska pořizovacích a provozních nákladů nejvýhodnějším postupem je zavedení znečištěného vzduchu do spalovacího vzduchu v místní energetické jednotce nebo kotelně apod. Podmínkou takového řešení je snadná spalitelnost odstraňovaných nečistot a neškodnost produktů jejich spalování. Speciálním příkladem jsou odpadní plyny s tak vysokou koncentrací spalované škodliviny, že jejich spalováním se dosáhne dostatečné teploty bez nutnosti spalování přídavného paliva. Příkladem může být spalování některých odpadních plynů v rafinériích ropy. Nutnou podmínkou takového postupu je, aby spalovaný plyn měl dostatečně velké spalné teplo, přičemž jako spodní hranice se uvádí přibližně $1,9 \text{ MJ/m}^3$, pro dobré spalovací podmínky se však vyžaduje alespoň $3,7 \text{ MJ/m}^3$.

Pokud takováto řešení nejsou k dispozici, je možno uvažovat o aplikaci spalovací jednotky. Toto řešení je nákladné, poněvadž pro dosažení dostatečného stupně spálení je zapotřebí vysoká teplota a tedy i spálení určitého množství paliva, nejčastěji plynu. Teploty obvykle při termickém spalování se pohybují mezi 600 a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Dokonalé spálení všech škodlivin závisí kromě teploty ještě na jejich chemických vlastnostech, době zdržení a koncentraci kyslíku. Při dostatečně vysoké teplotě a době zdržení je možné dosáhnout prakticky libovolně vysoké účinnosti spalování, praktické meze jsou dány pouze ekonomickými požadavky. Obr. 2 uvádí účinnost spalování některých škodlivin ve spalínách ze spalování tuhého odpadu v závislosti na teplotě spalovacího prostoru.

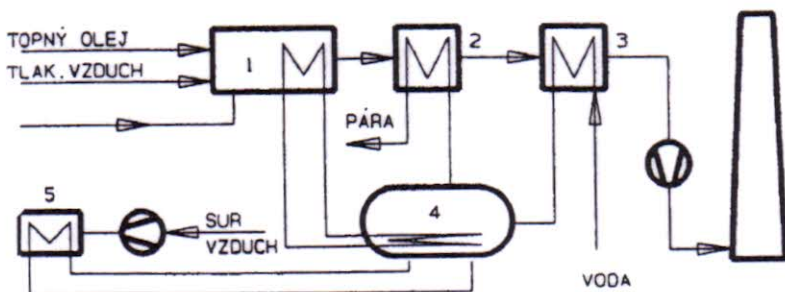


Obr. 2: Účinnost spálení některých látek v závislosti na teplotě

Koncentrace v surovém plynu [g/m^3] a doba zdržení $0,7 \text{ s}$.

1 – CO	1,25	2 – dioktylfthalát	1,30
3 – dimethylformamid	8,0	4 – methylacetát	9,2
5 – ethylacetát	17,0	6 – n-heptan	4,9
7 – methylisobutylketon	5,0		

Praktické provedení prostého termického spalování spočívá v přidávání zpracovávaného plynu ke spalovacímu vzduchu plynového nebo olejového hořáku. Jako příklad může posloužit obr. 3, kde je uvedeno spalování odplynů z výroby průmyslových laminátů. Zpracovává se 20 000 m³/h při 0 °C a 101,325 kPa vzduchu. Spalovací teplota činí cca 750 °C. Ze schématu je jasně patrná snaha o maximální využití vynaložené energie jednak formou předehřevu zpracovávaného vzduchu a jednak výrobou páry.



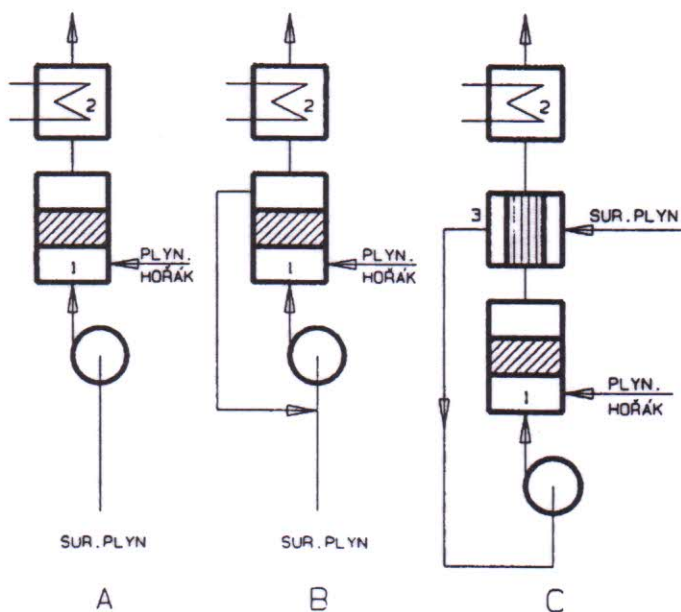
Obr. 3: Termické spalování odplynů z výroby laminátů
1 – spal komora, 2 – předehříváč, 3 – ohříváč napájecí vody, 4 – kotel, 5 – předehříváč plynu

Termická likvidace škodlivin v případě, že nelze aplikovat spálení v existující energetické jednotce, je energeticky náročná. Kromě toho existuje řada případů, kdy prostá termická likvidace je nedostatečná nebo nepřijatelná z hygienického hlediska, tj. když dané škodliviny nelze odstranit s dostatečnou nebo zaručenou účinností nebo když nelze zaručit, že při spalování nedojde k tvorbě nebezpečných emisí.

Přistoupíme-li na alternativu ohřívání odplynů na potřebnou reakční teplotu, je vzhledem k ceně tepelné energie žádoucí, aby tato teplota byla co nejnižší. Toho lze dosáhnout právě použitím oxidačních katalyzátorů, které v mnoha případech umožňují snížit tuto teplotu o více než polovinu za současného zvýšení reakční rychlosti a tím i výkonu celého zařízení.

Používané katalyzátory je možno rozdělit na katalyzátory na bázi drahých kovů a ostatní. Mezi těmito dvěma typy je zásadní rozdíl v katalytické účinnosti. Hodnotíme-li ji podle pracovní teploty, pohybuje se tato u první skupiny podstatně níže než u druhé, což se velmi kladně projevuje na provozních nákladech spalovacího procesu. Nevýhodou první skupiny je však vysoká cena, která je řádově vyšší než u ostatních katalyzátorů a dále náchylnost k otrávením katalytickými jedy, kterou u katalytických procesů často nelze vyloučit.

Z hlediska využití energie ukazuje tři možná řešení katalytického spalovacího zařízení obr. 4. Případ A představuje nejjednodušší, ale také nejméně hospodárné řešení, případ B využívá recirkulaci části tepla plynu za reaktorem a případ C předehřívá ve výměníku plyn vstupující do reaktoru teplem vystupující reakční směsí.



Obr. 4: Využití tepla při katalytickém spalování
 1 – katalytický reaktor, 2 – výroba páry, 3 – výměník

Několik příkladů použití katalytického spalování škodlivin je shrnuto v tabulce 2.

Tab. 2: Příklady praktického využití katalytického spalování

Průmysl	Škodlivina	Teplota [°C]	Vstup. konc. [mg/m ³]	Výstup. konc. [mg/m ³]	Účinnost [%]
Chemie	formaldehyd	700	130	1,3 – 6,7	99,8
	dimethylether		2150	3,2	
	methanol		2400	0	
Chemie	mast. kysel. H ₂ S	570	3600 – 4500	40 – 50	98
Pražení kávy	org. látky	670 – 770	500	50	90
Zpracování potravin smažením	org. látky	650	200	10	95
Výroba nábytku	methylethylketon	650	4000	20	99

Absorpce

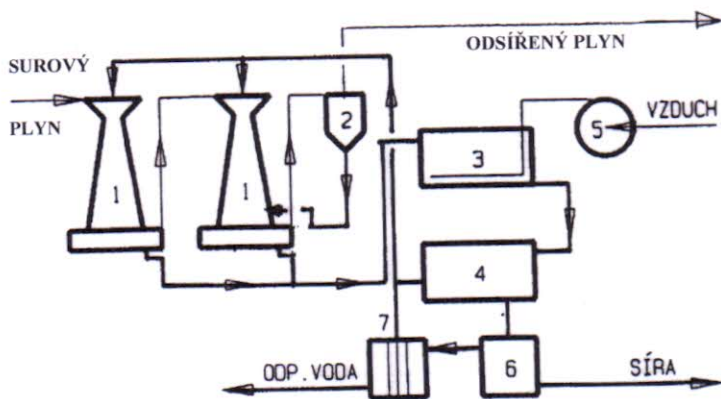
Jako absorpci označujeme každý proces zpracování plynů, při kterém některá z jeho složek odchází ze zařízení rozpuštěna v prací kapalině.

Nasyčená kapalina (prací roztok) se většinou regeneruje. Po regeneraci se ochladí na teplotu nástřiku a znovu se čerpá do absorberu. Zřídka kdy se odvádí nezregenerovaný mimo úsek absorpce a regenerace k likvidaci nebo jinému využití. Regenerace se provádí většinou za zvýšené teploty, např. vyvařením, odháněním vzduchem nebo destilací, ve speciálních případech jinak (oxidací, redukcí, krystalizací apod.).

Plocha styku obou fází je realizována v zásadě třemi způsoby:

- jako kapalný film na povrchu náplně nebo orientované výplně,
- formou plynových bublin v absorpční kapalině,
- formou kapek absorpční kapaliny.

Jako příklad absorpce spojenou s chemickou reakcí může být uvedena absorpce sulfanu do vodného roztoku komplexu železa se sodnou solí kyseliny etylendiamintetraoctové. Dále popsaná aplikace tohoto postupu pracovala v tlakové plynárně Úžín jako jednotka likvidace sulfanu v odpadním tzv. kyselém plynu. Princip metody spočívá v oxidaci sulfanu trojmocným železem v roztoku na elementární síru a v následné regeneraci roztoku, během oxidace vzniklého dvojmocného železa na trojmocné železo. Jednotka zpracovávala dva kyselé plyny s obsahem do $15 - 20 \text{ g H}_2\text{S/m}^3$ při průtoku cca $15000 - 25000 \text{ m}^3/\text{h}$ při 0° C a $101,325 \text{ kPa}$, účinnost odsíření se pohybovala mezi $99,5$ a $99,9 \%$. Zjednodušené schéma pro jeden plyn je uvedeno na obr. 5. Uvedený postup je vhodný i pro likvidaci sulfanu v odpadním vzduchu. V tomto případě se regenerační jednotka značně zmenší.



Obr. 5: Schéma absorpční likvidace sulfanu v kyselém plynu
1 – Venturiho pračka, 2 – odlučovač kapek, 3 – oxidační nádrž, 4 – usazovací nádrž, 5 – dmychadlo,
6 – filtr, 7 – osmotický oddělovač soli

Několik dalších příkladů absorpce v různých oblastech průmyslové činnosti uvádí tabulka 3.

Tab. 3: Příklady použití absorpce k čištění odpadních plynů

Průmyslová činnost	Průtok odplynů [m ³ /h při 0 °C a 101,325 kPa]	Škodlivina	Koncentrace v surovém plynu [mg/m ³]	Koncentrace v čistém plynu [mg/m ³]	Účinnost [%]
Výroba synt. usní	20 000	dimethylformamid	10 000	100	99
Výroba viskosity	50 000	sulfan	2 000	5	99,9
Slévárny (výroba forem)	6 000	dimethyliso-propylamin	60	1,2	98
Sklárny (leptání skla)	20 000	slouč. fluoru	2 – 10	0,1	95
Mikroelektronika (difúzní pec)	3 000	chlorovodík	80	0,5	99

Adsorpce

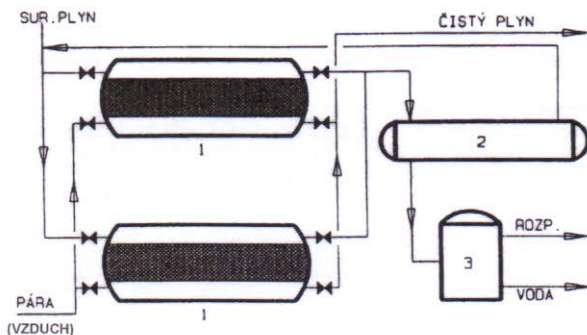
Adsorpce jako technika odstraňování nežádoucích plynných komponent z plynů nabízí mnoho možností také v oboru ochrany ovzduší. Zejména tam, kde je žádoucí odstraňovanou složku získávat zpět, je adsorpční technika nezastupitelná.

Podstatou adsorpce je vázání molekul látky z plynné směsi nebo z roztoku na povrchu tuhého sorbentu silami, které mohou být fyzikálního (Van der Waalsovy síly) nebo chemického původu. Sorbovaná molekula se udrží na povrchu po určitou dobu, po které se opět vrací do plynné nebo kapalné fáze.

V praxi se pro adsorpci využívá zrnitých sorbentů v pevném horizontálním nebo vertikálním loži, kde je sorbent uložen buď přímo nebo ve vrstvě granulátu, která má za úkol rozdělit plyn do vrstvy sorbentu a vyrovnat případné teplotní výkyvy.

Z vlastního principu adsorpce vyplývá cyklický charakter celého procesu – neustále se opakující adsorpční a desorpční periody. S výjimkou adsorpce v pohyblivém loži je nutno mít v technické praxi k dispozici nejméně dva adsorbéry, z nichž jeden pracuje a druhý se regeneruje a suší.

Skutečná řešení bývají často složitější. Jednoduché schéma, jaké se používá např. při zachycování rozpouštědel z lakoven, je uvedeno na obr. 6.



Obr. 6: Jednoduché adsorpční zařízení pro čištění odplynů z lakoven
1 – adsorbér, 2 – kondenzátor, 3 – dělicí nádrž

Jako sorbent při čištění odpadních plynů jednoznačně převažují aktivní uhlí. Důvodem je jednak jejich nižší cena, zejména však jejich nepolárnost, která je důležitá z hlediska sorpce vody. Vodní pára je až na nějaké výjimky vždy přítomná v odpadních plynech a na polárních sorbentech se váže přednostně a za běžných teplot nevratně.

Adsorpční technika má v oblasti zachycování škodlivin z odpadních plynů značné univerzální použití a její aplikace můžeme nalézt v nejrůznějších oborech průmyslové činnosti. Omezujícími faktory jsou vysoké koncentrace škodlivin, špatná sorbovatelnost odstraňované škodliviny, vysoká teplota plynu nebo přítomnost látek nevratně zanášejících aktivní povrch sorbentu. Několik příkladů průmyslové aplikace uvádí tabulka 4.

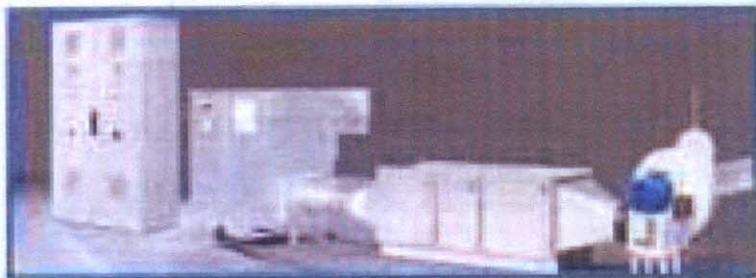
Tab. 4: Příklady praktického použití adsorpce

Průmysl	Průtok odplynů [m ³ /h při 0 °C a 101,325 kPa]	Škodlivina	Koncentrace v surovém plynu [mg/m ³]	Koncentrace v čistém plynu [mg/m ³]	Účinnost [%]
Lakovny	45 000	org. rozpouštědla	550	20	96
Odstraňování laků	6 000	dichlormethan	10 000 až 30 000	150	98
Odmašťování kovů	1 700	tetrachlorethylen	2 000 až 4 000	20 – 60	99
Výroba polyuretanových pěn	20 000	benzin trichlorethan trichlorfluormethan	160 60 580	0,8 0,4 3,6	99 99 99
Hlubotisk	400 000	toluen	5 000 až 7 000	20 – 100	98
Výroba folií a náplastí	90 000	benzin, aceton a isopropanol	16 000	40 – 150	99

Studená plazma

Principem je radikalizace vzduchu pomocí vysokonapětových modulů. Vytváří se vysoce reaktivní plyn, který se skládá z nestabilních atomů kyslíku, iontů, radikálů aj., které jsou v excitovaném stavu a mají zvýšenou hladinu energie. Tento výsledný plyn, většinou označovaný jako aktivní kyslík, je schopný v okamžiku aplikace vytvořit rychlou oxidační reakci s procesními plyny.

Tuto technologii dodává např. firma AEROX B.V. Vleuten. Zařízení se skládá z nasávacího ventilátoru, filtrační jednotky, topného tělesa, vstřikovače Aerox, adaptéru a rozvodné skříně. Tato sestava je uvedena na obr. 7.



Obr. 7: Zařízení pro čištění vzduchu technologií studené plazmy

Ve vysokonapětových modulech se zpracovává pouze čerstvý vzduch, nikoliv vzduch procesní. Tento čerstvý vzduch je nasáván z okolního prostředí ventilátorem, poté je filtrován ve třech krocích:

1. látkový filtr pro zadržení většiny prachu,
2. absolutní filtr pro zachycení nejmenších částic,
3. uhlíkový filtr pro zachycení případné vlhkosti.

Následně je vzduch ohříván pro snížení relativní vlhkosti. Poté je veden do vstřikovače, kde je radikalizován a následně vháněn do potrubí s procesním plynem. Zde dochází k prudké oxidaci pachových látek a v důsledku ke snížení zápachu vzduchu vypouštěného do okolí.

Biologické postupy likvidace plynných polutantů

Při biologických postupech probíhá likvidace škodlivin ve vodné fázi působením mikroorganismů. Výhodou tohoto procesu, který ostatně probíhá i v přírodě, je ta důležitá skutečnost, že jeho produkty jsou biologicky odbouratelné. Proces je výhodný jak z hlediska investičních, tak z hlediska provozních nákladů.

Vzhledem k médiu, které je nositelem mikroorganismů, lze biologické postupy rozdělit na biologické filtry a biologické pračky. V prvním případě je nosičem mikroorganismů pevná fáze (např. kompost, rašelina, stromová kůra apod.) a celý pochod je vlastně adsorpce, spojenou s biologickým odbouráváním zachycených škodlivin mikroorganismy, usidlenými ve vodné fázi na nosiči. Při biologickém praní jsou škodliviny převáděny do vodného roztoku ve sprchových nebo náplňových aparátech a současně odbourávány mikroorganismy, přežívajícími ve vodné fázi. Biologické postupy nacházejí uplatnění zejména při likvidaci silně zapáchajících látek, které jsou v odpadních plynech obsaženy v nízkých koncentracích.

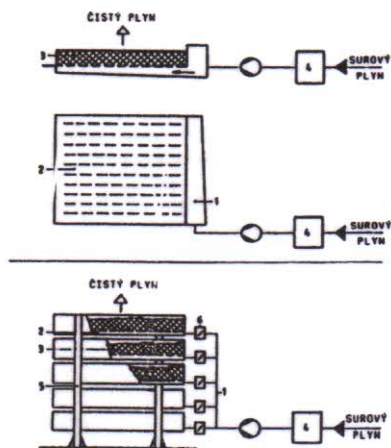
Biofiltry

Aplikace biofiltrů vyžaduje splnění následujících podmínek:

- látky, které mají být z plynu odstranitelné, musí být převoditelné do vody na filtračním materiálu,
- musí být biologicky odbouratelné,
- produkty odbourávání nesmí negativně ovlivňovat vlastní bioproses (např. změnou pH),
- při daném výkonu musí být rychlost vnášení škodliviny menší než rychlost sorpce a tato nižší, než rychlost odbourávání.

Na obr. 8 jsou uvedena dvě typická provedení biofiltru. Jako nosiče se používají různé látky, obvykle humusového nebo podobného charakteru, zejména rašelinné půdy, směsi rašeliny a vřesu, komposty, stromové kůry.

Účinnost biofiltrů je většinou velmi dobrá, pohybuje se od 90 do 95 %. Několik typických aplikací uvádí tabulka 5.



Obr. 8: Plošné a etažové provedení biofiltru

1 – rozdělovací kanál, 2 – rošt, 3 – filtr. vrstva, 4 – vlhčení plynu, 5 – nosná konstrukce, 6 – regulační klapky

Tab. 5: Příkladky praktického použití biofiltrů

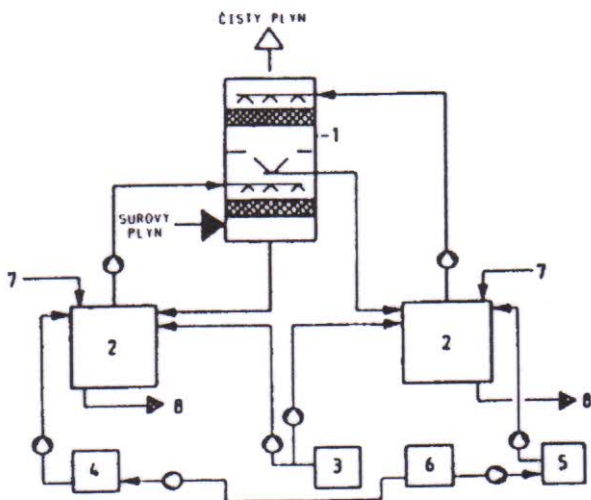
Provoz	Zprac. průtok [m ³ /h při 0 °C a 101,325 kPa]	Plocha filtru [m ²]	Výška vrstvy [m]	Spec. výkon [m ³ /m ² h]	Rel. vlhkost plynu [%]	Teplota [°C]	Olfak. hodnota vstup	Olfak. hodnota výstup
Kompostárna komunálního odpadu	16 000	264	1	60	40 – 60	28	-	-
Kafilérie	10 000	1000	1	100	40 – 60	17 – 23	-	-
Chov dobytka	11 000	39	0,5	282	25 – 75	18 – 32	6 – 70	2 – 7
Čistírna odpad. vody	4 800	94	0,8	51	50 – 80	22 – 30	730	40
Výroba želatiny	35 000	200	1	175	75 – 90	22 – 35	40 – 50	3

Biopračky

Jsou použitelné, pokud odstraňované látky lze z plynu vyprat do vody a pokud je lze biologicky odbourat.

Princip pračky je uveden na obr. 9. Základním prvkem zařízení je absorpér, ve kterém probíhá přestup hmoty mezi plynem a roztokem.

Biologické pračky se používají ke stejným účelům jako biofiltry s tím, že jejich použití vzhledem k vyšším nákladům se volí pouze tam, kde není dostatek prostoru pro použití biofiltru.



Obr. 9: Schéma biopračky

1 – pračka, 2 – aktivací nádrž, 3 – zásobník živ. roztoku, 4 – kyselá předloha, 5 – alkalická předloha, 6 – fosfát, 7 – čerstvá voda, 8 – odpadní voda

4. Účinnost eliminace vybraných škodlivin spalováním na žhaveném drátu

Účinnost eliminace vybraných škodlivin spalováním na žhaveném drátu závisí na mnoha faktorech. Prvním je charakter látky daný chemickým složením a vazbami mezi atomy, tedy strukturou. Odolnost vůči termické destrukci je u nejběžnějších látek možno posoudit podle jejich zařazení na stupnici POHC (Principal Organic Hazardous Constituent), kam bylo zařazeno více než 320 látek [15]. Mezi termicky nejstálější látky patří například kyanovodík nebo benzen, mezi termicky nejméně stálé například tetranitromethan, thiomocovina nebo endosulfan.

Dalšími významnými faktory jsou teplota, doba setrvání látky v horké zóně a koncentrace kyslíku, případně jiných oxidačních látek, ve směsi. Velký význam má i přítomnost látek urychlujících rozklad, tedy katalyzátorů.

Účinnost eliminace škodliviny se vyjadřuje indexem DRE (z anglického názvu Destruction and Removal Efficiency), který se udává většinou v procentech. Pokud při eliminaci nedochází ke změně objemu vzdušiny, vypočte se ze zjištěných vstupních a výstupních koncentrací dané látky takto:

$$DRE_{(A)} = (1 - C_{(A)}^{\text{Out}}/C_{(A)}^{\text{In}}) * 100 \quad [\%],$$

kde: $C_{(A)}^{\text{Out}}$ koncentrace látky A na výstupu z destrukční jednotky
 $C_{(A)}^{\text{In}}$ koncentrace látky A na vstupu do destrukční jednotky.

V případě, že se během destrukce látky objemy vzdušiny mění, je třeba do vzorce pro výpočet DRE dosadit výstupní a vstupní hmotnostní toky příslušné látky. Hmotnostní tok látky A je součinem její hmotnostní koncentrace a objemového průtoku v daném místě, tedy na vstupu a výstupu ze zařízení. Vztah je pak vyjádřen následující rovnicí:

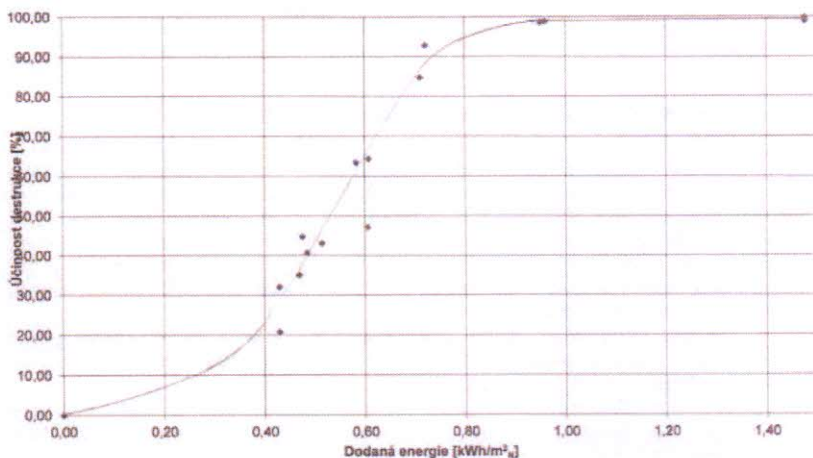
$$DRE_{(A)} = (1 - q_{(A)}^{Out}/q_{(A)}^{In}) * 100 \quad [\%],$$

kde: $q_{(A)}^{Out}$ hmotnostní tok látky A na výstupu
 $q_{(A)}^{In}$ hmotnostní tok látky A na vstupu.

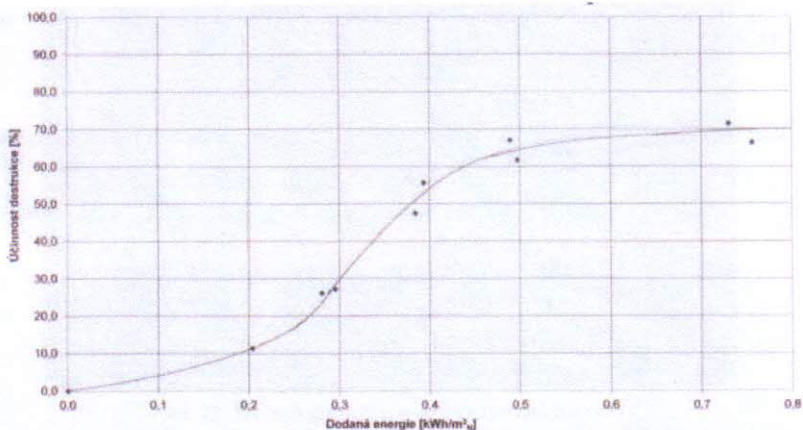
Jednotlivé spalitelné složky se liší svými vlastnostmi, a tedy i svým chováním při spalování. Některé sloučeniny mají nízkou aktivační energii, ale při spalování vytvářejí řadu mnohem stabilnějších dceřiných produktů, z nichž některé mohou být pro živé organismy mnohem nebezpečnější než látky výchozí. Proto je třeba při návrhu destrukčního zařízení předem znát chemické složení čištěného plynného proudu a znát hlavní složky produktů nedokonalého spalování všech významnějších prekurzorů. Jinak by mohla nastat situace, že zařízení určené k eliminaci škodlivých vlivů je naopak může zhoršovat.

Vyšší teplota, delší doba setrvání ve spalovací komoře a vyšší koncentrace oxidačního činidla (nejčastěji vzdušného kyslíku) obecně účinnost destrukce zvyšují, nižší zhoršují. Při konstrukci nového zařízení je třeba pečlivě vážit všechny faktory, aby zařízení pracovalo spolehlivě, a přitom ekonomicky.

Účinnost destrukce dvou typických uhlovodíků – toluenu a n-hexanu při spalování na žhaveném drátu v laboratorním zařízení je uvedena na obr. 10 a 11.



Obr. 10: Účinnost destrukce par toluenu v závislosti na dodané energii žhavení



Obr. 11: Účinnost destrukce par n-hexanu v závislosti na dodané energii žhavení

V případě, že se jedná o destrukci pachových látek, používá se k hodnocení pachová jednotka a vyhodnocení se provádí olfaktometrickou metodou v souladu s technickou normou ČSN EN 13725. Evropská pachová jednotka [ou_E/m^3] je takové množství pachových látek nebo látky, které při odpaření do 1 m^3 neutrálního plynu za standardních podmínek vyvolá fyziologickou reakci komise posuzovatelů (prahová detekce pachu) shodnou s reakcí vyvolanou evropskou referenční hmotností pachové látky (EROM) odpařenou do 1 m^3 neutrálního plynu za standardních podmínek. Pro n-butanol (CAS 71-36-3) odpovídá jedna EROM hmotnosti $123 \mu\text{g}$. Odpařena do 1 m^3 neutrálního plynu za standardních podmínek vytvoří molární zlomek $0,040 \mu\text{mol/mol}$ (což odpovídá $0,04 \text{ ppm}$).

$1 \text{ EROM} = 123 \mu\text{g n-butanolu} = 1 \text{ ou}_E \text{ směsi pachových látek}$

Tato rovnice definuje návaznost jednotky koncentrace libovolné pachové látky na jednotku koncentrace referenční pachové látky. Obsah pachových látek je tak účinně vyjádřen v jednotkách „ekvivalentní hmotnosti n-butanolu“.

Při vyhodnocení dle ČSN EN 13725 se koncentrace látek stanoví podáním vzorku komisi ověřených hodnotitelů s měnící se koncentrací, aby byl určen zředovací poměr při 50% prahové koncentraci. Takto je určena koncentrace $1 \text{ ou}_E/\text{m}^3$. Vztah pro výpočet koncentrace pachových látek je:

$$c_{\text{OD}} = \bar{Z}_{\text{ITE, pan}} * 1 \text{ ou}_E/\text{m}^3 \quad [\text{ou}_E/\text{m}^3],$$

kde: $\bar{Z}_{\text{ITE, pan}}$.. geometrický průměr všech platných členů komise pro jedno měření po zpětné zkoušce komise [-].

Vztah pro výpočet objemového toku vlhkého plynu za provozních podmínek je:

$$\dot{q}_V = \bar{v} * A \quad [\text{m}^3/\text{s}] \text{ nebo } [\text{m}^3/\text{h}],$$

kde: A plocha průřezu potrubí (výduchu) v místě měření rychlosti proudění v $[\text{m}^2]$,

\bar{v} střední rychlost proudění plynu v měřicím místě $[\text{m/s}]$.

Vztah pro výpočet emisního toku pachových látek za standardních podmínek pro olfaktometrii je:

$$Q_{OD} = c_{OD} * \bar{q}_v^{200C} \quad [ou_E/s] \text{ nebo } [ou_E/h],$$

kde: \bar{q}_v^{200C} průměrný průtok vlhkého plynu za standardních podmínek pro olfaktometrii
[m³/s] nebo [m³/h].

Vztah pro výpočet průtoku vlhkého plynu za standardních podmínek pro olfaktometrii je:

$$\bar{q}_v^{200C} = \bar{q}_v \frac{(273,15 + 20)}{273,15 + t_g} \times \frac{p_g}{101325} \quad [m^3/s] \text{ nebo } [m^3/h],$$

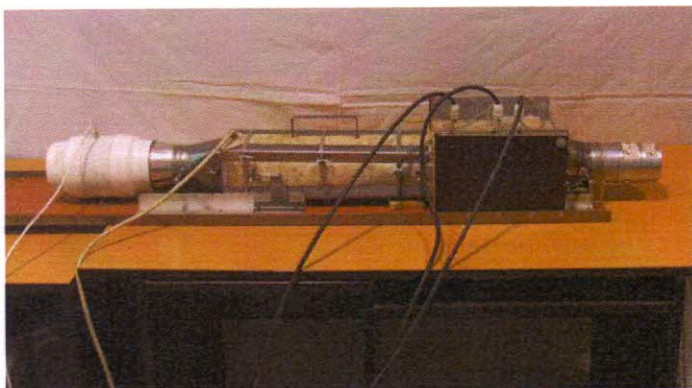
kde: t_g teplota plynu [°C],
 p_g statický tlak plynu [Pa].

5. Použití mobilní spalovací jednotky pro ověřování možností eliminace plynných škodlivin a praktické využití této technologie

Pro ověření vhodnosti použití technologie žhaveného drátu se ukazuje jako vhodný způsob provozní testování mobilním zařízením. Ve spolupráci VÚZT, v.v.i. a firmy ILD cz. s.r.o. byla vyvinuta Mobilní spalovací jednotka HW 001 (MSJ). Funkční vzorek sestává ze dvou částí. Prvá část obsahuje vedení vzduchu, ohřev vzduchu, reakční modul se žhavenými dráty a výstupní úpravu vzduchu. Součástí jsou vstupy pro měření parametrů a odběr vzduchu. Druhou částí funkčního vzorku je elektrický rozvaděč pro napájení modulů žhavených drátů a ventilátoru. Jednotka je po částech přenosná a slouží ke stanovování technologických parametrů ze zdrojů znečištění ovzduší.

MSJ slouží k testování zdrojů znečištění ovzduší a možností použití technologie jejich eliminace spalováním na žhaveném drátu. Znečištěný vzduch je nasáván ventilátorem do vstupního potrubí, dále může být přehříván a vstupuje do reakčního modulu, v němž jsou za sebou umístěny mřížky se žhavenými dráty. Přehřev vzduchu je topným odporovým tělesem 2,2 kW umístěným ve vzduchovém kanále délky 0,52 m. Kanál je tepelně izolován materiálem Fiberfax, tloušťky 20 mm, jehož tepelná odolnost je výrobcem deklarována do 1250 °C. Žhavený drát je navinut do formy dvojitých mřížek na dvou keramických válcových držácích o průměru 13,3 mm, vzdálených od sebe 89 mm. Je použit kanthalový drát o průměru 0,6 mm. Mřížka je dvojitá, vzdálenost mezi drátky je 7,65 mm. Teplota kanthalového drátu je v provozu standardně nastavená na hodnotu 1300 °C. Mřížky jsou umístěny ve vzduchovém kanále čtvercového průřezu 102 x 102 mm. Stěny kanálu jsou tvořeny tepelně odolným materiálem Vermikulit, tloušťky 30 mm. Tento materiál má tepelnou odolnost do 1150 °C a odolává teplotním šokům. Na výstupu je vzduch promísen třemi vrtulovými promíchávači. Tato technologická část je uvedena na obr. 12. Měřicí vstupy pro měření teplot, rychlosti proudění a pro odběr vzorků jsou umístěny za vstupním ventilátorem, před reakčním modulem a za reakčním modulem.

Na vstupní část i na výstupní část je možno připojit potrubí délky 1 m, které obsahuje měřicí vstupy pro měření rychlosti, proudění a pro odběr vzorků. Technologická část MSJ je napájena z elektrického rozvaděče, který může být umístěn na stojanu. Tato sestava je uvedena na obr. 13. Z něj je umožněno napájení topných mřížek regulovaným napětím.



Obr. 12: Technologická část mobilní spalovací jednotky



Obr. 13: Elektrický rozvaděč pro napájení mobilní spalovací jednotky

S použitím MSJ bylo testováno několik technologických provozů s výstupem znečišťujících látek a dále možnosti eliminace některých plynných chemikálií.

1) Čistírna odpadních vod – česlovna, eliminace pachů, eliminace sulfanu (H_2S). Zdrojem pachů jsou tlející odpady zachycené na česlech.

Technické parametry MSJ:

předehřev vzdušiny	2,2 kW
4 mřížky se žhavenými dráty	
průtok vzdušiny	9,5 dm ³ /s

Vstupní vzdušina:	758 ou _E /m ³
Výstupní vzdušina:	61 ou _E /m ³
Účinnost destrukce	92 %
Koncentrace H ₂ S ve vstupní vzdušině	2,978 mg/m ³
Koncentrace H ₂ S ve výstupní vzdušině	0,029 mg/m ³
Účinnost destrukce	99,03 %

Instalace MSJ v prostoru ČOV je uvedena na obr. 14.



Obr. 14: Použití MSJ při testování eliminace pachů v ČOV

2) PREOL, a.s., lisovna rostlinných olejů, odvětrávání sušárny pokrutin

Technické parametry MSJ:

předehřev vzdušiny	2,2 kW
5 mřížek se žhavenými dráty	
průtok vzdušiny	14,9 dm ³ /s
Vstupní vzdušina:	497 ou _E /m ³
Výstupní vzdušina:	128 ou _E /m ³
Účinnost destrukce	75 %

snížený příkon:

předehřev vzdušiny	2,2 kW
2 mřížky se žhavenými dráty	
průtok vzdušiny	15,1 dm ³ /s
Výstupní vzdušina:	202 ou _E /m ³
Účinnost destrukce	61 %

Instalace MSJ v prostoru lisovny je uvedeno na obr. 15.



Obr. 15: Použití MSJ při testování eliminace pachů v lisoavné olejů

3) Bioplynová stanice, digestát

Technické parametry MSJ:

4 mřížky se žhavenými dráty	
průtok vzdušiny	10,7 dm ³ /s
Vstupní vzdušina:	456 ou _E /m ³
Výstupní vzdušina:	49 ou _E /m ³
Účinnost destrukce	89 %

snížený příkon:

2 mřížky se žhavenými dráty	
průtok vzdušiny	8,6 dm ³ /s
Výstupní vzdušina:	118 ou _E /m ³
Účinnost destrukce	74 %

4) Eliminace toluenu ve vzduchu - Laboratorní měření

Technické parametry MSJ:

4 mřížky se žhavenými dráty	
průtok vzdušiny	11,0 dm ³ /s
Koncentrace - vstup:	210 - 430 mg/m ³
Koncentrace - výstup:	21 - 42 mg/m ³
Účinnost destrukce	> 90 %

6. Zásady pro navrhování zařízení s využitím technologie žhaveného drátu

Prvním úkolem konstruktéra je prověřit, zda je vůbec vhodné řešit daný problém technologií žhaveného drátu nebo zda by bylo vhodnější použít jinou technologii. K tomu je třeba posoudit řadu parametrů, zvláště pak:

- A. Složení a variabilitu plynného proudu, přítomnost halogenovaných sloučenin, síry, dusíku a méně běžných prvků.

- B. Časové využití (v provozu pouze při havárii jiného technologického zařízení, či občasně využití při vývoji toxických par - například při jedné technologické operaci - nebo zda jde o trvalý provoz).
- C. Objemový průtok a dynamiku jeho změn (rychlost nabíhání a maximální průtok zařízením s ohledem na možné doprovodné změny koncentrací).
- D. Možnost překročení dolní meze výbušnosti (je nutno posoudit, zda by zařízení nemohlo způsobit ohrožení osob a majetku v případě, že by se do destruktivní jednotky dostaly větší koncentrace par nebo plynů).
- E. Ekonomické souvislosti – investiční a provozní náklady.

Při kladném posouzení vhodnosti technologie žhaveného drátu je zapotřebí dále provést následující kroky:

1. Stanovit spalovací teplotu a dobu setrvání plynného proudu v horkém pásmu s ohledem na požadovanou účinnost čištění (destrukce) a koncentraci kyslíku v plynném proudu.
2. Určit, zda je nutno ředit daný proud vzduchem, případně parou či jiným médiem.
3. Vypočítat příkon spalovacího zařízení včetně nutné rezervy k pokrytí tepelných ztrát.
4. Navrhnout uspořádání – zda je zapotřebí použít ventilátor a určit jeho umístění (tlačný na vstupu, sací na výstupu), rozhodnout, zda do zařízení bude instalován tepelný výměník (rekuperátor), a v tom případě i přepočítat (sníženou) energetickou náročnost na příkon celé jednotky.
5. Vybrat materiál topnic, jejich nosných prvků, materiál pláště spalovací komory, izolací, průchodek (a pokud bude použit, tak i výměníku). Zde je třeba zohlednit odolnost materiálů vůči působení vysokých teplot a vůči korozi jak původními látkami, tak i produkty jejich destrukce.
6. Posoudit, zda je zapotřebí konstruovat celou likvidační jednotku jako plynotěsnou a určit tolerovatelný stupeň netěsnosti.

Potom je již možno přikročit k vlastní konstrukci spalovacího zařízení. Tento stupeň vyžaduje podrobnou znalost technologie a prostředí, kam má být zařízení instalováno. Pro jednotky umístěné vně budov musí být počítáno i s ochranou před povětrnostními vlivy (IP).

Pro dimenzování topnic je třeba zvážit obvyklou pracovní teplotu, maximální přípustnou teplotu v nejteplejším místě a doporučené maximální měrné zatížení (W/cm^2) pro danou teplotu, kterou udává výrobce.

Volba průchodek a jejich utěsnění je závislá na teplotách a roztažnostech použitých materiálů, ale i na způsobu připojení topnic ke zdroji, kdy je třeba respektovat maximální teploty svorkovnic a minimalizovat tepelný přenos na přívodní kabely, aby nedošlo k jejich vyhřátí a přepálení.

Regulace příkonu topnic musí umožnit poměrně rychlou reakci na změny složení spalitelných látek v plynném proudu, a tím i množství tepla, které se vybavuje při jejich destrukci, jinak by mohlo dojít k poškození nebo přepálení topnic. S výhodou je možno použít regulátor, jako jehož teplotní čidlo funguje přímo sama topnice. Zde je ale třeba kompenzovat dlouhodobé změny impedance topnice způsobené jejím přirozeným stárnutím při provozu, a samozřejmě pokud možno úplně eliminovat všechny přechodové odpory, které by mohly zkreslit informaci o skutečné teplotě topnice. Při návrhu se musí vycházet z toho, že informace o odporu topnice je funkcí teploty integrované přes celou délku topnice, takže nepodává jasný obraz o nejteplejším, a tedy i nejvíce namáhaném místě topnice, ale jde o jakýsi „vážený“ teplotní průměr.

Klasické regulátory teploty, vybavené jako teplotními čidly například termočlánky, je možné používat všude tam, kde jsou rychlosti změn koncentrací a průtoků plynných proudů dostatečně pomalé. Oproti termočládkům vloženým do jímek mají poměrně rychlou odezvu tenké termočlánky s pláštěm z inconelu, které se běžně vyrábějí s rozsahem teplot do 1 200 °C. Nejmenší z nich mají průměry 0,5 mm a rychlost odezvy vyjádřená jako T_{90} činí jednotky sekund.

Alternativně je možno měřit teplotu zvoleného místa, tedy například určitého (obvykle nejteplejšího) úseku topnice, bezdotykově. K dispozici jsou infračervené teploměry s potřebnými rozsahy, například 700 až 1 800 °C. Je třeba pečlivě vážit rozdíly teplot mezi teplotou topnice a teplotou plynného proudu, které však běžně dosahují několika set stupňů Celsia. Topnice z disilicidu molybdenu ($MoSi_2$), tedy například superkanthalová smyčka, může mít při provozu teplotu povrchu i vyšší než 1 800 °C. Teploty plynných proudů dosahují obvykle hodnot 650 až 850 °C.

Jednotka pro destrukci škodlivin by dále měla být vybavena indikací správné činnosti nebo poruchy. V nejjednodušším případě je možno správnou funkci destrukční jednotky vázat na průtok a teplotu, dokonalejší modely je možno vybavit například polovodičovými čidly na oxid uhelnatý (CO) nebo detektory koncentrace celkového organického uhlíku (TOC) na principu měření proudu plamenoionizačním detektorem s vodíkovým plamínkem (FID).

7. Závěr

Předložená metodika dává uživatelům možnost posoudit různé technologie eliminace škodlivých látek ve výstupech vzduchu vypouštěného do ovzduší a zvolit i metodu eliminace na žhaveném drátu. Pro tyto účely bylo vyvinuto testovací zařízení „Mobilní spalovací jednotka“. Posouzení vhodnosti technologie eliminace na žhaveném drátu je třeba provést pro každý konkrétní případ a realizaci pak následně vhodným konstrukčním řešením.

Tato technologie je v principu vhodná pro provozy s toxickými látkami v odvětrávané vzdušnině nebo s látkami silně zápachajícími, které obtěžují okolí. Jelikož takovychto provozů a typů znečišťujících látek je značná různorodost, je testování na místě základním podkladem pro následný konstrukční návrh.

Zvláštním typem znečišťujících látek jsou látky silně toxické, např. otravné plyny. Rovněž jejich eliminace ve vzduchu je v principu možná a testování technologie žhaveného drátu zde nabízí možnosti dříve obtížně řešitelné. S tím souvisí i případné likvidace těchto látek jako alternativa k chemickým postupům.

III. SROVNÁNÍ NOVOSTI POSTUPŮ

Nutnost eliminace škodlivých látek vypouštěných do ovzduší je nezbytnou součástí každé výrobní i zemědělské technologie. Legislativa přesně určuje dovolené limity. Zavedené způsoby eliminace plyných škodlivin jsou popsány v kap. II. 3. Tyto technologie se běžně využívají, z nich technologie studené plazmy se zdá velmi perspektivní především pro eliminaci pachových polutantů. Pachové polutanty jsou v odvětrávaných objemech vzduchu obsaženy v poměrně malém množství a tomu odpovídají i relativně nízké potřebné koncentrace generovaného ozonu. Pro tyto účely se jedná o technologii dosud zřejmě nedocenenou.

Předložená technologie eliminace plyných škodlivin na žhaveném drátu je v principu nová, její podstata dosud nebyla publikována. Proto je také princip této technologie předkládán jako vynález a byla podána přihláška vynálezu se žádostí o udělení patentu (PV 2013-941 Zařízení pro eliminaci plyných škodlivin) a následně přihláška vynálezu se žádostí o udělení evropského patentu (PCT/CZ 2014/000141 Apparatus for eliminating gaseous pollutants).

Tato technologie se uplatní v některých provozech jako náhrada dosavadních řešení především tam, kde škodliviny představují zásadní problém pro povolení provozu. Zásadní novost postupu je i v možnosti aplikace, které se dosud nepoužívaly. Jedná se o zabezpečení před vysoce toxickými plynými látkami, včetně bojových plynů.

IV. POPIS UPLATNĚNÍ METODIKY

Metodika je určena pro provozovatele zařízení, která emitují do ovzduší plynné znečišťující látky jak v různých odvětvích průmyslu (chemický, potravinářský, farmaceutický, ...), tak v zemědělství.

Metodika obsahuje přehled možností likvidace plyných škodlivin s ohledem na jejich kvantitativní a kvalitativní složení a fyzikální a chemické vlastnosti. Popisuje známé, komerčně využívané metody a nově také možnost likvidace některých škodlivin jejich spalováním na žhaveném drátu. Jedná se o metodu vhodnou v případě výskytu škodlivin v nízkých koncentracích, kdy jejich likvidace je žádoucí s ohledem na jejich zdravotní závadnost, případně tím, že obtěžují okolí zápachem.

Metodika má především informativní význam pro provozovatele zdrojů znečištění, aby se lépe orientovali v problematice možností likvidace emitovaných znečišťujících látek a usnadnila jim výběr dodavatele vhodné technologie.

V. EKONOMICKÉ ASPEKTY

Likvidace plyných škodlivin, které jsou vedlejšími nežádoucími produkty z výrobních procesů, je dána nutností splnit legislativně dané emisní limity. Instalaci vhodného technologického zařízení je nutné řešit z několika aspektů, z nichž jedním jsou finanční náklady. Při porovnání se známými způsoby, např. katalytickým spalováním, vychází z předběžných propočtů snížení investičních nákladů asi o 60 %, provozní náklady jsou v rozmezí 40 - 60 %.

Jelikož se jedná o energeticky poměrně náročný proces, značný ekonomický přínos pro uživatele je v případech relativně nízkých průtokových množství vzduchu. Přestože

přesné určení investičních i provozních nákladů je závislé na konkrétních aplikačních podmínkách, je možné uvažovat provozní náklady na eliminaci škodlivin v zařízení s průtokem 100 m³/h cca 4 - 5 Kč/h.

VI. DEDIKACE

Metodika je výstupem řešení projektu Technologické agentury ČR v programu Alfa, č. TA02020601 „Eliminace některých plynných škodlivin jejich spalováním na žhaveném drátu“.

VII. SEZNAM POUŽITÉ SOUVISEJÍCÍ LITERATURY

- 1 Zákon č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší ve znění zákonů č. 64/2014 Sb. a č. 87/2014 Sb.
- 2 Vyhláška č. 415/2012 Sb., o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení Zákona o ochraně ovzduší ve znění vyhl. č. 155/2014 Sb.
- 3 Nařízení vlády č. 361/2007 Sb., kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví při práci ve znění NV č. 68/2010 Sb., č. 93/2012 Sb. a č. 9/2013 Sb.
- 4 ČSN EN 12255-9 (75 6403). Čistírný odpadních vod – Část 9: Kontrola pachů odvětrání. 2003
- 5 Dellinger, B., Taylor, P.H., Lee, C.C.: J. Air Waste Manage. Assoc.: 43, 203-207 (1993). FullScale Evaluation of the Thermal Stability-Based Hazardous Organic Waste Ranking.
- 6 Rader, C.G., Weller, S.W.: AIChE J., 20(3), 515 (1974). Ignition on Catalytic Wires: Kinetic Parameter Determination by the Heated-Wire Technique.
- 7 Yang, Kyung Shik; Choi, Jin Seong; Chung, Jong Shik: Catalysis Today, 97, 159-165 (2004). Evaluation of wire-mesh honeycomb containing porous Al/Al₂O₃ layer for catalytic combustion of ethyl acetate in air.
- 8 Oancea, Dumitru; Staicu, Octavian; Munteanu, Valentin; Razus, Domnina: Catal. Lett.: 121, 247- 254 (2008). Catalytic Combustion of the Stoichiometric n-Butane/Air Mixture on Isothermally Heated Platinum Wire.
- 9 Kumagai, Seiichiro; Kimura Itsuro: International Symposium on Combustion, vol. 6(1), 554-558 (1957): Ignition of Flowing Gases by Heated Wires.
- 10 Ashman, L.E., Büchler, A.: Combustion and Flame, 5(3), 113-121(1961). The Ignition of Gases by Electrically Heated Wires.
- 11 Takahashi, Akifumi; Urano, Youkichi; Tokuhashi, Kazuaki; Nagai, Hidekazu; Kaise, Masahiro; Kondo, Shigeo: J. Loss Prevention Process Industries, 11, 353-360 (1998).

- Fusing ignition of various metal wires for explosion limits measurement of methane/air mixture.
- 12 Cohn, J.G.: Fuel, 76(5), 407-13(1997). Effect of platinum wire structure on catalytic gas-phase ignition of methane.
 - 13 Maier, W.F., Schlagen, J.W.A.: Catalysis Today, 17, 225-234(1993). Efficiency of Air Cleaning by Catalytic Afterburning with Electric Heaters.
 - 14 Stathopoulos P., Ninck K., Ph. R. von Rohr, Combust. Flame 160 (2013) 2386-2395, Hot-wire ignition of ethanol–oxygen hydrothermal flames
 - 15 Taylor, P.H., Dellinger, B., Lee, C.C.: Environ. Sci. Technol. 1990, 24, 316-328. Development of a Thermal Stability Based Ranking of Hazardous Organic Compound Incinerability.
 - 16 Whitworth, C.G., Babko-Malyi, S., Battleson, D.M., Olstad, S.J.: Waste Management 1998, 18, 493-502. Organic compound destruction and removal efficiency (DRE) for plasma incinerator off gases using an electrically heated secondary combustion chamber

VIII. SEZNAM PUBLIKACÍ, KTERÉ PŘEDCHÁZELY METODICE

Píša, J., Jevič, P., Machač, P.: Testování metody žhaveného drátu při destrukci par toluenu ve vzdušíně. Agritech Science, 8, (2015), ISSN 1802-8942 [v tisku]

Název: VYBRANÉ FYZIKÁLNĚ CHEMICKÉ ZPŮSOBY SNIŽOVÁNÍ
PACHOVÉ ZÁTĚŽE

Autoři: Ing. Petr Jevič, CSc., prof. h.c. a kolektiv

Oponenti: Ing. Karel Trapl, Ph.D.
Doc. Ing. Jan Malafák, Ph.D.

Metodika je výstupem řešení projektu Technologické agentury ČR v programu Alfa, č. TA02020601 „Eliminace některých plynných škodlivin jejich spalováním na žhaveném drátu“.

Odbor environmentální a ekologického zemědělství sídlem Ministerstvo zemědělství, Těšnov 65/17, 110 00 Praha 1 – Nové Město vydal dne 29. 5. 2015 osvědčení č. 3 / 2015 - 17250 o uznání uplatněné certifikované metodiky v souladu s podmínkami „Metodiky hodnocení výsledků výzkumných organizace a hodnocení výsledků ukončených programů“.

Vydáno bez jazykové úpravy.

ISBN: 978-80-86884-87-5

© Výzkumný ústav zemědělské techniky, v.v.i., Praha, 2015



vůzt

Výzkumný ústav zemědělské techniky, v. v. i.

Drnovská 507
161 01 Praha 6-Ruzyně
T: +420 233 022 274, F: +420 233 312 507
e-mail: vuzt@vuzt.cz, web: www.vuzt.cz