

Odstraňování PCDD/F ze spalin metodou katalytické oxidace SCR/DeDiox v ZEVO Malešice Praha.

V březnu 2009 uplynulo dvouleté období, kdy se součástí technologie v Zařízení na energetické využití odpadů Praha Malešice (dále jen ZEVO) staly dedioxinové katalyzátory. Podle garantovaných parametrů firmy ZAUNER Anlagenbau GmbH, měla dedioxinová technologie snížit koncentraci polychlorovaných dibenzodioxinů a dibenzofuranů (dále jen PCDD/F) ve vyčištěných spalinách na hodnotu pod $0,07 \text{ ngTEQ.Nm}^{-3}$. Očekávány však byly koncentrace až pod $0,05 \text{ ngTEQ.Nm}^{-3}$. Dnes, kdy máme k dispozici výsledky autorizovaných a garančních měření obsahu těchto perzistentních organických látek ve výstupu po vzdušné stezce ze zařízení, lze hodnotit, zda byla garantovaná hodnota koncentrace dosažena, či dokonce překonána.

PCDD/F jsou řazeny mezi perzistentní organické polutanty. Jsou to látky, které mají schopnost odolávat chemickému, fyzikálnímu i biologickému rozkladu a setrvávají v životním prostředí. Jsou to látky lipofilní povahy, díky čemuž se hromadí v živočišných tukových tkáních a mají negativní vliv na zdraví organismu. Z hlediska účinků na zdraví člověka je neopomenutelná jejich vysoká toxicita, kdy mají toxický vliv již v řádech miligramů. Co se týče karcinogenity, tak s jistotou lze říci, že působí jako promotory nádorového bujení. Sami prokazatelně nezpůsobují vznik karcinomu, ale urychlují průběh nádorového onemocnění. Výjimkou je kongener 2,3,7,8 tetrachlordibenzo-p-dioxin, který je jediný dnes klasifikovaný jako prokazatelný lidský karcinogen [1].

Vypouštění PCDD/F do ovzduší se řídí přísnými emisními limity. Pro spalovny odpadů je platný specifický emisní limit, daný nařízením vlády č. 354/2002 Sb., jehož hodnota je $0,1 \text{ ngTEQ.Nm}^{-3}$. To je přibližně stejně velké hmotnostní množství, jako jedna kapka z 25 metrového plaveckého bazénu.

Metoda odstraňování chlorovaných dioxinů a furanů ze spalin v ZEVO spočívá v katalytické oxidaci, kdy na povrchu katalyzátoru dochází k oxidačnímu štěpení řetězců dioxinů a furanů až na konečné produkty, kterými jsou voda, oxid uhličitý a chlorovodík. Vznikající stopové množství chlorovodíku je následně neutralizováno v mokřém stupni čištění spalin. Plocha katalyzátoru je uložena celkem na 4 patrech, které mají děrovanou šachovnicovou strukturu podobnou včelímu plástu o rozloze $41\,268,5 \text{ m}^2$. Účinnými složkami katalyzátoru jsou oxidy vanadu a wolframu na nosiči oxidu titanu v keramice. Ty umožní oxidaci PCDD/F již kolem teploty $150 - 220 \text{ }^\circ\text{C}$ (PCDD/F se bez přítomnosti katalyzátoru rozkládají od teplot $850 \text{ }^\circ\text{C}$). Výhodou této metody oproti filtraci či adsorpci PCDD/F je, že se jedná o bezodpadovou technologii a je tak šetrnější pro životní prostředí. Pro firmu z toho navíc vyplývá finanční úspora za likvidaci nebezpečných odpadů, která tvoří u adsorpčních metod podstatnou složku nákladů.

Investiční náklady SCR Dediox činily 260 milionů Kč. Celkové roční provozní náklady pro dva katalyzátory (v ZEVO je kontinuální provoz dvou linek) jsou cca 5 mil Kč. Z toho největší podíl tvoří elektrická spotřeba (4,5 mil.) pomocného dioxinového ventilátoru o maximálním výkonu 160 kW. Ten musel být do technologie dodán kvůli tlakové ztrátě a zajištění dostatečného tahu spalinové cesty z kotle do komína. Z důvodu usazování síranu amonného na aktivních plochách katalyzátoru, pak musí být periodicky prováděna termická regenerace plynovými hořáky. Spotřeba zemního plynu na regeneraci je ročně cca $27\,500 \text{ m}^3$ ročně, což představuje sumu přibližně 300 000 Kč. Zbytek nákladů jsou pak částky vynaložené na pravidelné čištění vnitřku katalyzátoru. Provádí se vysávání volně usazených

prachových částic (1x ročně) a promývání vodou z důvodu usazování sirných sloučenin (převážně síran vápenatý) na aktivních plochách katalyzátoru (1x za dva roky). Usazování volných prachových částic a síranu vápenatého způsobovalo až celkovou neprůchodnost spalinové cesty a tedy i vyšší tlakovou ztrátu. Ta musela být kompenzována vyšším výkonem kouřového a dioxinového ventilátoru, což v důsledku znamenalo vyšší spotřebu elektřiny a další růst nákladů. Pro lepší kontrolu a včasné podchycení těchto efektů budou v nejbližší době na jednotlivých patrech katalyzátorů instalována čidla měření a signalizace tlakové ztráty.

Před zavedením katalytické oxidace byly PCDD/F ze spalín odstraňovány adsorpcí na aktivním uhlí, které bylo součástí vápenné suspenze v mokřím stupni čištění spalín. Tato metoda umožňovala plnění emisního limitu, jejím „stropem“ však byly z technicko-ekonomických důvodů koncentrace PCDD/F na výstupu mezi 80 až 90% hodnoty platného emisního limitu. Tuto skutečnost potvrdilo i poslední měření emisí před uvedením dedioxinových katalyzátorů do provozu, kdy byla naměřena koncentrace 0,089 ngTEQ.Nm⁻³. Od spuštění katalyzátorů v roce 2007 bylo provedeno celkem 7x měření emisí PCDD/F. Z toho 4x v roce 2007, 2x v roce 2008 a jednou v roce 2009. Průměr z naměřených hodnot v roce 2007 byl 0,032 ngTEQ.Nm⁻³. Průměr ze dvou měření v roce 2008 byl 0,016 ngTEQ.Nm⁻³. Posledním autorizovaným měřením v roce 2009 byla zjištěna dokonce hodnota 0,0073 ngTEQ.Nm⁻³. Účinnost katalyzátoru byla z výsledků garančních testů spočtena na hodnotu překračující 99 %.

Po zavedení katalýzy tak bylo dosaženo koncentrace emisí PCDD/F pod 20 % specifického emisního limitu. Z tendence dosavadních výsledků lze konstatovat, že výstupní koncentrace PCDD/F po vzdušné stezce postupně klesají. Jako jedno z vysvětlení se nabízí teorie paměťového efektu, kdy se na plastových komponentech (zejména pogumované ochranné povlaky praček a absorbérů) adsorbují PCDD/F. Zde se hromadí až do dosažení rovnováhy s volnými PCDD/F ve spalínách. Po spuštění katalyzátorů se snížila koncentrace PCDD/F ve spalínách a k zachování rovnováhy tak došlo (nebo dosud dochází) k desorpci dioxinů a furanů ze stěn pogumovaných povrchů. Postupné snižování emise PCDD/F lze mimo jiné vysvětlit nabytím zkušeností s provozem katalyzátoru, a tedy i vyšší účinností odstraňování chlorovaných dioxinů a furanů ze spalín. Pokud bude dosahováno úrovně posledních naměřených koncentrací i v budoucnosti, lze říci že dioxinový katalyzátor překonal nejen garantované, ale i očekávané hodnoty o více než polovinu. Celková roční emise PCDD/F po vzdušné stezce se tak díky dedioxinové technologii sníží o cca 90 mg, což odpovídá snížení o 90 %. Snížená emise PCDD/F se projevila také na celkové bilanci výstupů dioxinů ze ZEVO (škvára, popílek, emise po vzdušné stezce). Vezmeme-li v úvahu, že v kilogramu komunálního odpadu je obsaženo průměrně 55 ng PCDD/F [2], byl před spuštěním katalyzátoru zlomek PCDD/F vypouštěný v plynných emisích 0,8 % vstupního množství. Po spuštění katalyzátorů se tento příspěvek snížil na 0,2 %. Zbytek emitovaných PCDD/F (cca 70%) je adsorbován na aktivním uhlí v popílku. Téměř 20 % je rozloženo termickou a katalytickou destrukcí. Do škváry je emitováno do 10% PCDD/F.

Vzhledem k současným dobrým zkušenostem, kdy katalyzátor zvládá i rozklad špičkových koncentrací PCDD/F, bude dedioxinová technologie v rámci probíhajících projektů kogenerace rozšířena o SCR DeNOx s rekuperací tepla ze spalín. Rekuperací tepla se podaří velkou část vynaložené energie pro provoz SCR Dediox/SCR DeNOx získat zpět (pro ohřev spalín před vstupem do komína a ohřev teplé vody).

[1] <http://www.epa.gov/fishadvisories/files/dioxin.pdf>

[2] Dioxinbericht des Landes Sachsen-Anhalt, Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt, Halle (Saale), 1996