

Ing. Karel PĚTIOKÝ
EVECO, s. r. o.

Dioxiny a jejich separace z odpadních plynů

Dioxins and Their Separation from Waste Gases

Recenzent
prof. Ing. František Drkal, CSc.

Článek pojednává o zdrojích, škodlivosti a metodách odlučování dioxinů z odpadních plynů odváděných do venkovního ovzduší. Poukazuje na problematiku odlučování dioxinů ve spalovnách i na zákonná omezení emisí dioxinů, zvláště v souvislosti s provozem spaloven odpadů.

Klíčová slova: dioxiny, toxicita, adsorbér, emise, odlučování

The article deals with sources, harmfulness and methods of dioxins separation from waste gases, carried away to the outside environment. It points to problems of dioxins separation at incineration plants and also to legal restrictions of dioxins emissions, especially in connection with refuse incineration plants operation.

Key words: dioxins, toxicity, adsorber, emissions, separation

Pod název dioxiny jsou souhrnně zahrnovány polychlorované dibenzodioxiny a dibenzofurany (PCDD/F). Jsou to halogenované polyaromatické sloučeniny se značnou chemickou stabilitou. Je identifikováno více než 200 kongenerů (příbuzných látek) s různou, v některých případech extrémní, toxicitou již při nanogramových koncentracích v nosném plynu. (Např. toxicita dibenzodioxinu (TCDD) 2, 3, 7, 8 přesahuje cca 500x toxicitu kyanidu sodného.)

Pro vyjádření úhrnné toxicity všech kongenerů se koncentrace jednotlivých kongenerů přepočítává s použitím koeficientů ekvivalentů toxicity a vyjadřuje se jako TE (ekvivalent toxicity) [4].

První identifikace dioxinů jako příčina onemocnění je z r. 1957, ale do povědomí veřejnosti dioxiny vstoupily teprve po havárii v Itálii (Seveso) v r. 1976, kdy došlo k širokému dopadu na obyvatelstvo. Údaje o zdravotní zavadlosti dioxinů jsou pouze z pokusů na zvířatech. Působení na různé živočichy je nevyrovnané. Pro hodnocení toxicity se používá pojem LD₅₀. Např. podle LD₅₀ (letální smrtelná dávka, zahyne 50 % testovaných jedinců) dioxiny nejsilněji působí na morčata. Působení na myši je cca 100x menší a působení na křečky je cca 600x menší než na myši.

Pokud dojde k vystavení lidského organismu působení dioxinů, prvním projevem je nejčastěji onemocnění kůže (chlorakné, pigmentace), dále porucha metabolismu tuků a cukrů, poškození močového a dýchacího ústrojí, pankreatu a zejména jater. Byly zaznamenány i nervové a duševní poruchy. V České republice, ve shodě s předpisy Evropské unie, je pro PCDD/F uplatňován emisní limit ve výši 0,1 ng/m³ TE [4].

Pro spalování nebezpečných odpadů s obsahem halogenovaných organických sloučenin (vyjádřených jako chlor) vyšším než 1 % je ze zákona [4] požadována spalovací teplota 1100 °C po dobu nejméně 2 sekundy.

VZNIK DIOXINŮ

Zdrojem polychlorovaných dibenzodioxinů a dibenzofuranů jsou kterékoliv děje, kde dochází k tepelné destrukci organických látek za přítomnosti chloru nebo jiných halogenidů. Tvorba dioxinů závisí především na teplotě procesu, množství halogenovaných organických látek (chloru) ve spalovaném materiálu, množství kyslíku ve spalinách a přítomnosti některých kovů (i ve stopových množstvích), které mají katalytický efekt.

Pomineme-li specifický případ Spolany Neratovice, a.s. (stará, před veřejností utajovaná, vysoká zátěž PCDD/F z již zrušené výroby insekticidů a fungicidů v šedesátých letech) mezi hlavní průmyslové zdroje odpadních plynů a spalin kontaminovaných PCDD/F patří zpracování železné rudy,

aglomerační linky, výroba koksu, druhotná výroba hliníku a v neposlední řadě spalovny odpadů, které jsou mediálně nejfrekventovanější jako zdroj dioxinů, navzdory skutečnosti, že spalovny problematiku separace dioxinů umí řešit a řeší.

Relativně málo známá je skutečnost, že spaliny z lokálních topenišť (chalupy, chaty apod.) bývají často vysoce kontaminovány dioxiny. Spalovaný materiál nezřídka obsahuje odpady s obsahem chloru (např. PVC), spalovací proces je nedokonalý a je veden při nízké teplotě, při které není zajištěn termický rozklad případně vznikajících PCDD/F. Zdroje jsou umístěny přímo v obytných zónách a kontaminované spaliny jsou emitovány v malých výškách a s minimálním rozptylem.

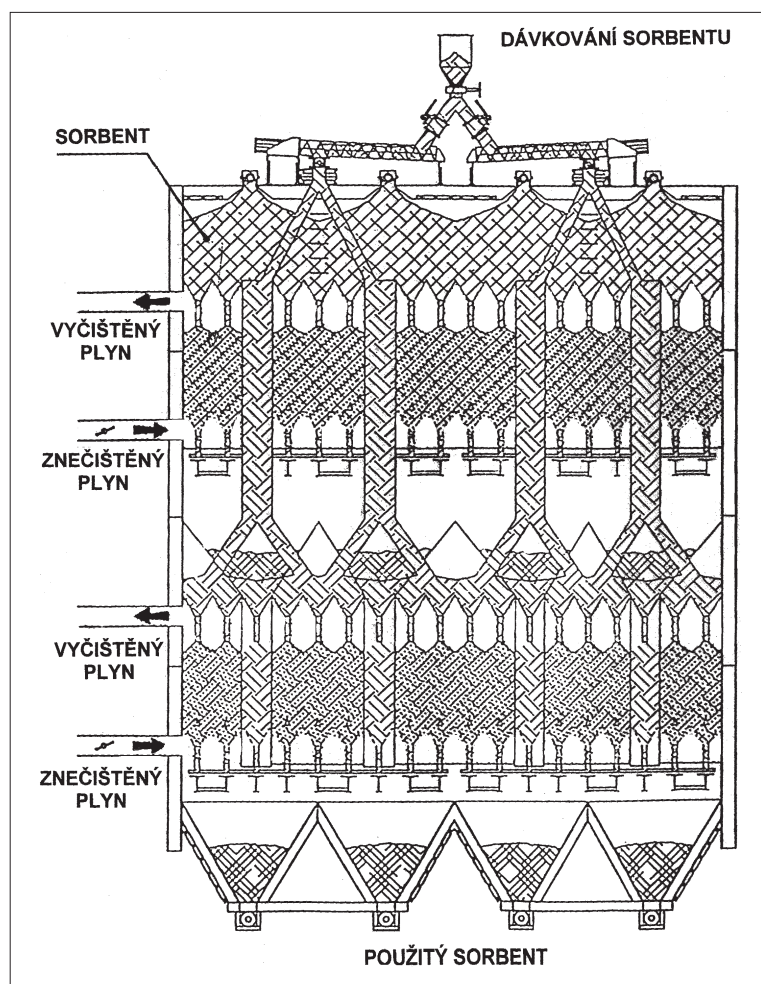
V minulosti panovala představa, že pro úplnou termickou likvidaci organických chlorovaných látek je postačující kontaminované spaliny přivést na vysokou teplotu (nejméně 1100 °C) a na této teplotě je udržet určitou dobu (min. 2 s). Při využívání tepla ze spalin byly ale nadále indikovány dioxiny a jejich výskyt byl připisován nedostatečně intenzivní termické destrukci. Teprve později byla zjištěna příčina, tzv. „de-novo“ syntéza, tj. jev, kdy při průchodu ochlazovaných spalin teplotním pásmem v rozpětí cca 300 až 350 °C dochází ke zpětné tvorbě části dioxinů. Teoretická představa, že při rychlém poklesu teploty spalin v tomto pásmu se de-novo syntéza omezí, se v praxi nepotvrdila.

Další specifický problém čištění odpadních plynů kontaminovaných PCDD/F je tzv. „memoefekt“ spočívající ve skutečnosti, že při rekonstrukci stávajícího zařízení (doplnění linky čištění odpadních plynů o separaci dioxinů a pod.) plastové části stávajícího zařízení (náplně adsorbérů apod.) mají na svém povrchu naadsorbovány dioxiny, které se následně pomalu a dlouhodobě uvolňují.

TECHNOLOGICKÉ POSTUPY SEPARACE DIOXINŮ Z ODPADNÍCH PLYNŮ A SPALIN

Nejčastěji používaná technologie pro zachyt dioxinů je *fyzikální adsorpce* – nejčastěji na sorbentech na bázi aktivního uhlí. Adsorpce dioxinů má svá specifika, která významně ovlivňují ekonomiku procesu. Molekuly dioxinů jsou tak velké, že pro jejich sorpci nejsou optimální sorbenty s vysoce rozvinutou mikrostrukturou (600 až 1 500 m²/g) používané pro separaci standardních plynných kontaminantů, protože významná část této mikrostruktury zůstane nevyužitá, přičemž cena těchto sorbentů je relativně vysoká.

Je ekonomičtější použití účelově připravovaných sorbentů na bázi hnědouhelného koksu (t.zv. Braunkohlenkoks), které mají sice menší měrný



Obr. 1 Schéma vertikálně protékaného dioxinového filtru se sesuvnou vrstvou sorbentu

povrch (cca 300 m²/g), ale ten je tvořený významně většími póry, do kterých molekuly dioxinů již mohou proniknout. Tento sorbent je několikanásobně lacinější a proto je v Evropě nejčastěji používaným sorbentem pro separaci dioxinů (viz sborníky z mezinárodních konferencí o dioxinech, konaných v Alicante r. 2001 [1] a v Barceloně r. 2002 [2]).

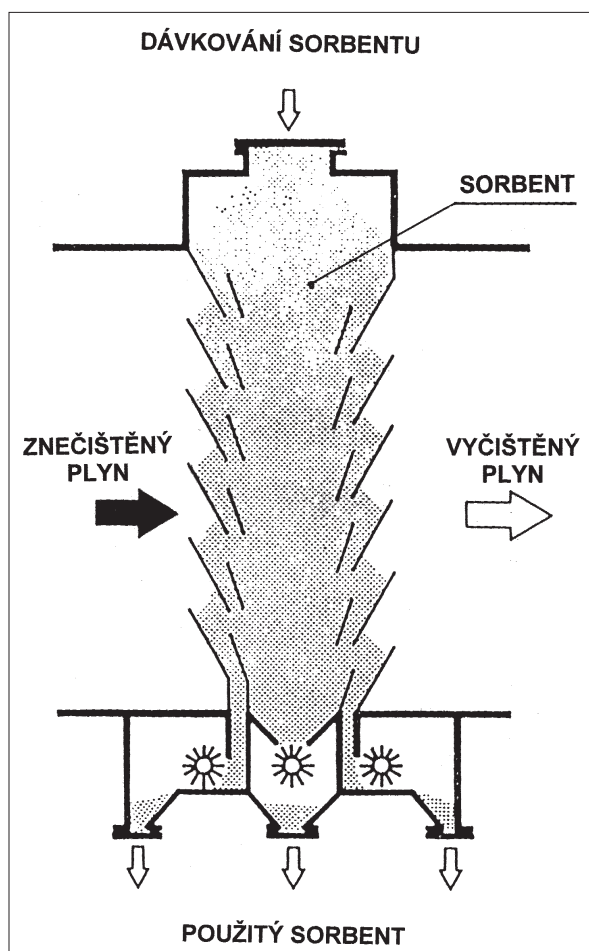
Kromě adsorpčních technologií se začínají používat technologie na bázi *katalytické destrukce*, při kterých probíhá katalytická destrukce dioxinů na speciální filtrační hadici tkaninového filtru. Tato technologie může být perspektivní, ale v současné době je málo referencí z delší doby provozu. Filtrační hadice jsou tak drahé, že tato technologie je v současné době málo ekonomická. Případná porucha (protržení) filtračních hadic znamená velké investiční náklady. Při této technologii nejsou paralelně separovány další plynné kontaminanty.

Sorpční technologie jsou realizovány následujícími základními aparátovými systémy:

- ❑ v samostatném adsorbéru situovaném na konci linky čištění spalin v různých konstrukčních variantách (příčně nebo podélně protékané pevné lože, sesuvné sorpční lože, fluidní lože apod.) – tzv. *koncový adsorbér*;
- ❑ v *kontaktoru* s následnou separací pevného úletu (s dioxiny zachycenými na pevném sorbetu) v tkaninovém filtru – sorbent se dávkuje do proudu spalin před kontaktem (aparát pro kontakt kontaminovaného odpadního plynu s pevným sorbentem).

Koncový adsorbér

Je to nejspolehlivější systém separace dioxinů. Nejčastěji je používána konstrukční varianta se sesuvným ložem. Tento systém je možno dimen-



Obr. 2 Schéma horizontálně protékaného dioxinového filtru se sesuvnou vrstvou sorbentu

zovat i pro vysoké a kolísající koncentrace dioxinů (efektivita separace dioxinů závisí na dimenzování filtrační vrstvy sorbentu – výška, příčný průřez). Tento systém je vhodný zejména pro spalovny komunálního odpadu, kdy ve spalovaném odpadu se mohou vyskytovat odpady na bázi PVC (zbytky podlahových krytin, izolace kabelů, drobné spotřební zboží z PVC apod.) a kdy koncentrace dioxinů ve spalinách mohou nárazově dosahovat vysokých hodnot.

Adsorbér současně separuje i zbytky ostatních kontaminantů (TZL, HCl, HF, těžké kovy) a zajišťuje tak splnění emisních limitů i u spaloven odpadů s nedostatečně efektivní technologií čištění spalin. Je využíván při modernizaci starších spaloven odpadů.

Tyto tzv. zbytkové kontaminanty se ve zpracovávaném odpadním plynu vyskytují ve významně větších koncentracích než dioxiny (cca milionkrát) a odčerpávají sorpční kapacitu rychleji než dioxiny. Obvykle se na sorbentu nejvíce zachycuje zbytkový úlet TZL (tuhé znečišťující látky – prach), jehož přítomnost je indikována nárůstem tlakové ztráty filtru.

Proto je dioxinový filtr proveden tak, aby při pohybu sorpčního lože byla nejdříve z aparátu vypuštěna tzv. „náletová“ vrstva sorbentu, která je nejvíce znečištěna. Odpouštění sorbentu je nejčastěji regulováno od tlakové ztráty adsorbéru.

V průmyslové praxi jsou používány dvě základní konstrukční uspořádání sesuvného lože:

- a) Vertikální pohyb sorbentu a vertikální proudění spalin – viz. obr.1
- b) Vertikální pohyb sorbentu a horizontální proudění spalin – viz. obr. 2

Varianta ad a) je používána zejména pro zpracování velkých objemů spalin. Sorbent je do aparátu dodáván horem, kde se rozdělí do konických násypaných komor, z kterých gravitací propadá do vlastního filtračního lože. Výstup sorbentu z filtračního lože je řešen opět přes konické výsyvky. V dolní části aparátu jsou centrální výsyvky. Na obrázku je aparát schematicky naznačen ve dvoupatrovém provedení.

Varianta ad b) je používána pro zpracování menších objemů spalin. Sorbent je umístěn v několika svislých slojích vymezených sérií lamel provedených tak, aby odpor při průchodu plynu byl minimalizován, náletová plocha maximalizována a sorbent z vymezené sloje nepřepadával.

Protože koncentrace dioxinů v odpadním plynu (resp. hmotový tok dioxinů) jsou vzhledem k sorpční kapacitě sorbentu a jeho množství malé, je možno sorbent po průchodu adsorbérem znova použít. Životnost náplně je standardně dva roky.

Použitý sorbent lze při definovaných teplotních podmínkách termicky rozložit (spálit) ve spalovně, ve které vznikl. Má-li zpracováváný odpadní plyn na vstupu do dioxinového filtru vysokou relativní vlhkost (např. po průchodu „mokrou“ absorpční linkou), je nutno tuto vlhkost upravit (snížit), nejčastěji ohřevem o cca 40 °C. Při dimenzování ohřevu je nutno uvažovat s jistým, vždy přítomným, kapalným úletem. Adsorbéry je nutno vždy vybavit systémem indikace nestandardních provozních stavů (vznik samovolné exotermní reakce) včetně následného několikaúrovňového zabezpečovacího systému (automatické přepojení toku odpadního plynu mimo aparát, zaplavení inertní atmosférou apod.). Adsorbéry s fluidním ložem jsou prozatím relativně málo rozšířené.

Kontaktní systém

Při tomto systému je sorbent dávkován v jemně dispergované formě do proudu spalin a následně zachycován společně s pevným úletem v tkaninovém filtru.

Nezbytnou podmínkou správné funkce tohoto systému je dokonalá dispergace sorbentu do celého příčného průřezu proudících spalin a dostatečně dlouhá doba kontaktu fází (sorbentu a plynné fáze).

Toto technologické řešení se nejčastěji používá ve spojení s tzv. suchou odsiřovací technologií, t.zn., kdy pevný sorbent obsahuje sorpční látku pro dioxiny (aktivní uhlí) a sorpční látku na kyselé plyny typu HCl, HF, SO₂ (hydroxid vápenatý, kyselý uhličitán sodný apod.).

Dávkovat do proudu spalin pouze aktivní uhlí není možné, protože hrozí nebezpečí vzniku samovolné exotermní reakce.

Při použití kyselého uhličitánu sodného postačuje dávkovat cca 1,2 násobek stechiometrického poměru vztaženo na kyselé plyny obsažené v odpadním plynu, při použití hydroxidu vápenatého je množství dávkovaného sorbentu cca 3 až 5x větší než je stechiometrický poměr. Sorbent se proto recykluje. Do sorbentu pro separaci kyselých kontaminantů se přidává cca 5 až 25 % sorbentu na dioxiny. (Přídavek většího množství aktivního uhlí je již rizikový.) Linka separace dioxinů musí být vybavena systémem zásobníků sorbentů, systémem regulovaného dávkování a systémem dopravních tras. K separaci dioxinů dochází při významně vyšší teplotě než při použití koncového adsorbéru, což má negativní vliv na efektivitu sorpce. Aktivní uhlí musí mít granulometrické složení odpovídající granulometrii sorbentu pro kyselé plyny, aby nedocházelo k nežádoucí separaci sorbentů.

Koncentrace dioxinů ve spalinách v čase kolísá a aby bylo zajištěno, že bude dosažen požadovaný separační efekt i při výskytu vysokých koncentrací dioxinů, musí být sorbent stále dávkován ve značném přebytku. (Doposud neexistuje systém kontinuálního měření koncentrace dioxinů

v odpadním plynu.) V důsledku této skutečnosti vzniká při této technologické variantě relativně velké množství odpadů kontaminovaných dioxiny, s kterými je nutno příslušným způsobem zacházet. Výhodou této technologie jsou relativně malé dispoziční nároky na zařízení a nižší investiční náklady.

Tato technologická varianta má následující nevýhody:

- ❑ nezaručuje splnění emisních limitů pro dioxiny při vysokých vstupních koncentracích dioxinů,
- ❑ velká spotřeba sorpčních medií a z toho rezultující relativně velké provozní náklady,
- ❑ vznik velkého množství obtížně manipulovatelného odpadu, který musí být skladován na skládkách nebezpečného odpadu,
- ❑ nutnost manipulovat s médii v práškové podobě, což s sebou přináší problémy s čistotou na pracovišti.

Tato technologie je nejčastěji používána při doplňování separace dioxinů do stávajících linek čištění spalin.

V současné době jsou zařízení na separaci dioxinů nejčastěji realizována na spalovnách odpadů, např. v SRN již i u jiných technologií. V souladu s platnou legislativou je povolena výstavba nových spaloven odpadů pouze za předpokladu, že je vyřešeno splnění emisního limitu pro dioxiny. Stávající spalovny odpadů musí plnit emisní limit pro PCDD/F podle zákona č. 86/2002 Sb. v plném znění, tj. dle zákona č. 92/2004 ze dne 21. 1. 2004, kterým se mění zákon č. 86/2002 Sb., článek 118, ke dni 28. 12. 2004 nebo ke dni vstupu smlouvy o připojení ČR k EU.

Spalovny odpadů jsou obecně předmětem zájmu veřejnosti a ekologických hnutí a jejich provoz, resp. vliv na znečišťování životního prostředí, je pod relativně intenzivní kontrolou.

Autor textu se v souladu se závěry řady mezinárodních konferencí domnívá, že spalování odpadů je ekologicky bezpečnou technologií k využívání a zneškodňování odpadů, uplatňovanou ve všech zemích s vysokou úrovní péče o životní prostředí. Výhodou je radikální redukce objemu odpadu a využití jeho tepelného obsahu. Nevýhodou je zatěžování ovzduší spaliny. Spalování odpadů se již pojímá jako recyklace energie, která byla do odpadu při výrobě vložena.

Spalování odpadů, pokud je správně navrženo technologické zařízení, správně veden spalovací proces a zařízení vybaveno dokonalou odlučovací technikou, ve srovnání s ostatními technologiemi ekologicky nezatěžují okolí. Pro provoz spaloven jsou stanoveny relativně přísné emisní limity a systémy čištění spalin jsou, resp. mohou být, na vysoké technické úrovni.

Spalování odpadů je ekologicky významně šetrnější technologie než skládkování, které daný problém pouze odsouvá do budoucna. Problematický zůstává systém příjmu odpadů (zvýšený automobilový provoz), což je ale řešitelný problém, vyskytující se při každé manipulaci s odpady.

Použité zdroje:

- [1] Mezinárodní konference „Simposio sobre el control de emisiones de contaminantes“. Universidad de Alicante, España, září 2001
- [2] Mezinárodní konference „Dioxin 2002 – Barcelona“. 22nd International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs, 11. – 16. 8. 2002
- [3] Kalač, P. Polychlorované dibenzodioxiny a dibenzofurany v životním prostředí. Český ekologický ústav 1995
- [4] Zákon č. 86/2002 Sb. o ochraně ovzduší a Nařízení vlády 354 ze dne 3.7.2002 v platném znění. ■