



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

3D MODELOVÁNÍ TECHNOLOGICKÉ JEDNOTKY

3D MODELING OF PROCESS UNIT

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

MICHAL PLCH

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. TOMÁŠ PAŘÍZEK

BRNO 2008

Abstrakt

Bakalárska práca sa zaoberá technickým návrhom miešacieho reaktora, ktorý by mal byť súčasťou polo prevádzkovej linky s aplikovanou technológiou CMD. CMD technológia je určená na zníženie množstva dioxínov v popolčeku.

Navrhovaný reaktor je spracovaný v 3D programe Solidworks s podrobným popisom návrhu.

V práci je popísaný vznik dioxínov a ich dopad na ľudí a životné prostredie.

V závere sú stručné údaje o metódach merania nežiaducich látok vrátane dioxínov a technológie na ich odstraňovanie zo spalín a popolčeka.

Kľúčové slova : miešací reaktor, CMD, dioxín, PCDD/F

Abstract

The Bachelor's work deals with the technical design of the mixing reactor which should be a part of the semi-operation assembly line applied with the CMD technology. The CMD technology is used for reduction of dioxins in fly ash.

The proposed reactor is designed in 3D program Solidworks with the detailed description of the design.

In the work there is the description of the formation of dioxins and their influence on people and environment.

In the conclusion there is brief information on methods of measurement of undesirable substance including dioxins and technologies for elimination of dioxins from combustion products and fly ash.

Keywords: mixing reactor, CMD, dioxin, PCDD/F

Prehlásenie

Prehlasujem, že som predloženú bakalársku prácu vypracoval sám s konzultačnou pomocou vedúceho bakalárskej práce. Použité literárne pramene sú uvedené v literárnych odkazoch.

V Brne, dňa :.....Podpis:.....

Pod'akovanie

Rád by som poďakoval Ing. Tomášovi Pařízkovi, vedúcemu mojej bakalárskej práce, za pomoc, venovaný čas a trpezlivosť, ktorú mi venoval.

Obsah

ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK	9
ÚVOD	10
1 PERZISTENTNÉ ORGANICKÉ POLUTANTY (POPs).....	11
1.1 Dioxíny	11
1.2 Vznik a použitie dioxínov	12
1.3 Výskyt a osud v životnom prostredí	14
1.4 Účinky na človeka.....	16
1.4.1 Index telesnej hmotnosti (BMI)	17
1.5 Toxický ekvivalent TEQ.....	18
1.5.1 Výpočet TEQ	18
1.5 Účinky na deti	19
1.6 Situácia na území Slovenska.....	20
1.7 Meranie koncentrácie dioxínov.....	22
1.7.1 Meranie izokinetickou gravimetrickou sústavou	22
1.7.2 Merania v obytných priestoroch	24
1.7.3 Merania v pôde	24
2 METÓDY ČISTENIA SPALÍN	25
2.1 Čistenie spalín.....	25
2.1.1 Cyklóny.....	25
2.1.2 Elektrostatické odlučovače	26
2.1.3 Tkaninové filtre.....	27
2.2 Znižovanie emisií dioxínov.....	28
2.2.1 Adsorpčná metóda nástrekom.....	28
2.2.2 Adsorpcia cez pevné lože.....	29
2.2.3 Katalytická filtrácia REMEDIA D/F	30
2.2.4 DeNox/DeDiox	31
3 TECHNOLOGIA CMD.....	33
3.1 Aplikácia CMD	33
3.2 Návrh reaktora pre technológiu CMD	36
3.2.1 Miešací mechanizmus	37
3.2.2 Mechanizmus vysypávania	38
3.2.3 Redukcia teplotnej dilatácie	39
3.2.4 Ohrev reaktora	40
5. ZÁVER	41
ZOZNAM OBRÁZKOV	42
ZOZNAM GRAFOV	43

LITERATÚRA	44
PRÍLOHA 1	47
Pohľad zhora na reaktor	47
Pohľad spredu na reaktor	47
PRÍLOHA 2	48
Pohľad zdola na reaktor	48
Pohľad zozadu na reaktor	48
PRÍLOHA 3	49
Pohľad sprava na reaktor	49
Pohľad zľava na reaktor	49

ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK

PCDD	Dibenzo-p-dioxín
PCDF	Dibenzofurán
TCDD	Tetrachlórdibenzo-p-dioxín
TCDF	Tetrachlórdibenzofurán
PVC	Polyvinylchlorid
EÚ	Európska únia
POPs	Persistent organics pollutants
TEQ	Toxický ekvivalent (ng/kg)
BMI	Index telesnej hmotnosti (Body mass index)
Ppm	Parts per million, jedna milióntina
TEF	Faktor toxickej ekvivalencie
PCB	Polychlórované bifenyly
PAH	Polyjadrové aromáty
CMD	Copper Mediated Destruction
HCB	Hexachlórbenzén
HCH	Hexachlórcyklohexan
I-TEF	Medzinárodný faktor toxicity
WHO-TEF	Faktor toxicity podľa WHO
WHO	World Health Organization
GTE	Izokinetická gravimetrická súprava
HCl	Chlorovodík
H ₂ O	Voda
CO ₂	Oxid uhličitý
C	Uhlík
H	Vodík
Cl	Chlór
F	Fluór
O	Kyslík
CMD	Copper Mediated Destruction
LP	Laboratórne podmienky
PP	Poloprevádzkové podmienky
SM	Simulovaná matrica
TS	Technická zmes
KO	Komunálny odpad
ČL	Čistá látka
ePTFE	Teflón

ÚVOD

Pri spaľovaní odpadu vzniká množstvo nežiaducich látok, ktoré je možné účinne odstraňovať na koncentrácie platné súčasťou legislatívou. Z dôvodov vzniku týchto emisií sa do procesu zaraďujú zariadenia na minimalizáciu emisií.

Pri spaľovaní vznikajú spaliny, ktoré prechádzajú blokom využitia energie, kde je odpadné teplo využité na výrobu tepelnej a elektrickej energie. Následne spaliny prechádzajú do jednotky mechanického čistenia spalín, ktorá je tvorená napríklad elektrostatickým filtrom a látkovým filtrom. Pri spaľovaní komunálneho odpadu vznikajú aj perzistentné látky, ktoré sú odstraňované technologickou jednotkou DeDiox, napríklad adsorbciou, katalytickou filtráciou a DeNox/DeDiox. Tieto technológie sú zaradené za mechanické alebo chemické čistenie spalín. Čistením spalín sa odstraňujú škodlivé látky ako HCl, HF, SO₂ metódou mokrej, polosuhej alebo suchej práčky. Takto vyčistené spaliny sú odvedené do komína. Pri týchto technológiách ako DeDiox, elektrostatické filtre, rukávové filtre sú zo spalín odstránené jemné čiastočky s vysokou koncentráciou dioxínov. V súčasnosti sa pripravuje legislatíva, ktorá má obmedziť koncentrácie nežiaducich látok aj v zachytenom popolčeku, ktorý zostal po čistení. Je preto potrebné zavádzať technológie na čistenie popolčeka. Jedným z možných riešení je použitie technológie CMD (Copper Mediated Destruction), ktorá pracuje na princípe dehalogenácie toxických látok. CMD je česká patentovaná technológia vyvinutá Ústavom chemických procesov AV ČR v Prahe. Patentový list tejto technológie je zapísaný pod označením CZ 294995 B6. Technológia CMD

Technológia CMD je v dnešnej dobe dostatočne odskúšaná a je potvrdená jej vysoká účinnosť. Pre CMD je potrebné navrhnuť novú poloprevádzkovú technologickú jednotku, kde by mohol proces dehalogenácie prebiehať. To je aj cieľom tejto bakalárskej práce. Návrh miešacieho reaktora pre technológiu CMD na odstraňovanie dioxínov z popolčeka. Technologická jednotka alebo tiež reaktor musí spĺňať podmienky predpísané pre danú technológiu. Miešací reaktor musí obsahovať:

- ohrievacie zariadenie
- systém miešania
- systém pohonu
- vyprázdňovacie zariadenie
- automatizovanú prevádzku
- musí byť zabezpečená inertná atmosféra.

1 PERZISTENTNÉ ORGANICKÉ POLUTANTY (POPs)

Perzistentné organické polutanty sú organické látky s prírodným pôvodom alebo vznikajúce v dôsledku ľudskej činnosti. Označujeme ich skratkou POP (perzistentné organické polutanty). Majú vysokú rozpustnosť v tukoch a nízku rozpustnosť vo vode. V prírode sú rozširované tokmi riek, morskými prúdmi a vzduchom i na miesta kde sa nikdy nevyrábali. Pre ich schopnosť prenosu na dlhé vzdialenosti sa stali hrozbou pre globálny ekosystém a ľudskú populáciu. Veľmi dôležité je zabrániť alebo znížiť produkciu plyných perzistentných organických polutantov. Do skupiny najškodlivejších perzistentných organických látok patria [1]:

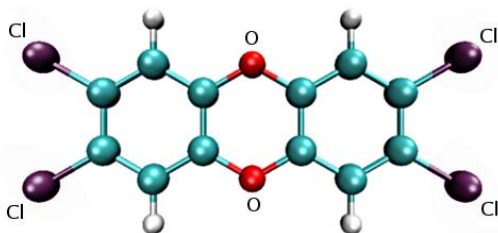
POPs	Polycyklické aromatické uhľovodíky (PAH)
	Polychlórované dibenzo- <i>p</i> -dioxíny (PCDD)
	Polychlórované dibenzo- <i>p</i> -furány (PCDF)
	Polychlórované bifenyly (PCB)
	Polychlórované terfenyly (PCT)
	Hexachlórbenzén (HCB)
	Benzofluoratén
	Benzopyrén
	Pesticídy: Aldrin, Chlórdan, Endrin, Heptachlór, Mirex, Toxafén, HCH
	Hexachlórcyklohexan, Chlordecon, DDT

1.1 Dioxíny

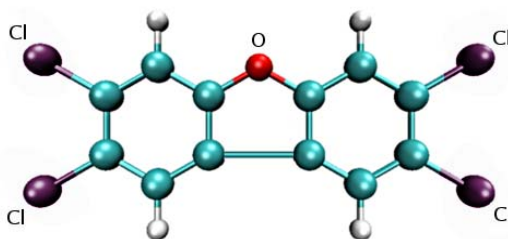
Do skupiny perzistentných organických polutantov patria dioxíny. Dioxíny sú vo vode nerozpustné. Dioxíny sú veľmi dobre rozpustné v organických rozpúšťadlách najmä v tukoch. Akumulujú sa v živých organizmoch ako je divá zver, ryby a v ľudskom tele. Majú veľmi pomalý čas rozpadu, čo je príčinou ich dlhodobého výskytu v pôde, vo vode, v ovzduší a v živých organizmoch. Sú to veľmi silné karcinogény. Vznikajú ako vedľajší produkt spaľovania. Radia sa medzi jedny z najjedovatejších látok aké kedy človek vyrobil [1-3].

Dioxínmi označujeme 210 chemických látok patriacich do skupiny dibenzo-*p*-dioxínov (PCDD) (viz. obr. 1) a polychlórovaných dibenzo-*p*-furánov (PCDF) (viz. obr. 2). V skupine PCDD je 75 kongenérovo a v skupine PCDF je 135 kongenérovo. Tieto látky sa od seba odlišujú v umiestnení atómu chlóru v molekule, inak sú si veľmi podobné. Dioxíny a furány sú zložené z atómov uhlíka, vodíka, kyslíka a chlóru. Chlórované aromatické zlúčeniny patria v prírode k najtoxickejšim látkam. Medzi najjedovatejšie látky zaraďujeme tetrachlórdibenzo-*p*-dioxín (2,3,7,8-TCDD) a tetrachlórdibenzofurán (2,3,7,8-TCDF). Tetrachlórdibenzo-*p*-dioxín je kryštalická látka s teplotou varu 500°C a teplotou

topenia 295°C. Molekulová hmotnosť tetrachlórdibenzo-*p*-dioxínu je 321,97g.mol⁻¹ a rozpustnosť vo vode je 0,2μg.l⁻¹ [4, 5].



Obr. 1 Molekulová skladba PCDD [6]



Obr. 2 Molekulová skladba PCDF [6]

1.2 Vznik a použitie dioxínov

Dioxíny vznikajú ako vedľajší produkt spaľovania odpadov, výroby celulózy, bielenia papiera, tavenia kovov, výroby hliníka, pri spaľovaní paliva v motorových vozidlách a v cigaretovom dyme. Vznikajú hlavne pri spaľovaní PVC za prítomnosti chlóru a pre jeho vysoký obsah je spaľovanie PVC jedným z najväčších zdrojov dioxínov. Dioxíny sa v priemyselnej výrobe úmyselne nevyrábajú, ale vznikajú ako vedľajší produkt spaľovania. V súčasnosti je snaha ich množstvo v spalinách redukovať na minimum. Dioxíny vznikajú pri nedokonalom spaľovaní a pri nízkych teplotách spaľovania. Preto je potrebné zavádzať vysoko teplotné spaľovanie od 870°C do 1200°C, pri ktorých dochádza k výraznému zníženiu dioxínov. Pri spaľovaní v spaľovniach a nedostatočnom zdržaní na požadovanej teplote môžu dioxíny prechádzať do spalín. Ďalším zdrojom tvorby dioxínov v spalinách pri prechode linkou spracovania spalín je opätovná tvorba už rozložených dioxínov, v zariadeniach pracujúcich nad teplotou 200°C [4].

V tabuľke 1 je uvedený prehľad procesov a množstvo emisií, ktoré sa pri týchto procesoch produkovali na území Veľkej Británie v roku 1993. Nachádza sa v nej aj odhad množstva emisií v nasledujúcich rokoch [5].

Tab. 1 Prehľad zdrojov PCDD/F vo Veľkej Británii, r.1993 [5]

Proces	Odhad emisií v ovzduší (g-TEQ/rok), súčasný stav(1993)	Odhad emisií v ovzduší(g-TEQ/rok) v budúcnosti
Výroba koksu	2	2
Spaľ. uhlia	24593	24593
Spaľ. odpadných olejov	0,8-2,4	0,8-2,4
Spaľ. dreva	1,4-2,9	1,4-2,9
Spaľ. slamy	3,4-10	3,4-10
Spaľ. pneumatík	1,7	1,7
Spaľ. bioplynu na skládkach	1,6-5,5	1,6-5,5
Prevádzky na spekanie rúd	90-2200	47
Výroba železa a oceli	15036	14
Výr. neželezných kovov	12905	10
Výr. cementu	0,2-11	0,2-11
Výr. vápna	0,04-2,2	0,04-2,2
Výr. skla	0,005-0,01	0,005-0,01
Výr. keramiky	0,02-0,06	0,02-0,06
Halogénové chem. látky	0,02	0,02
Výr. pesticídov	0,1-0,3	0,1-0,3
Spaľ. tuhého komunálneho odpadu	460-580	15
Spaľ. chemického odpadu	1,5-8,7	0,3
Spaľ. nemocničného odpadu	18-85	5
Spaľ. kalov	0,7-6	0,9
Regeneráciu uhlíka	0,01	0,01
Miešanie asfaltu	1,6	1,6
Použitie pentachlórfenolu (drevo)	0,8	0,8
Krematória	12785	12785
Spaľ. dreva v domácnostiach	43132	43132
Spaľ. uhlia v domácnostiach	20-34	20-34
Doprava	1-200	1-200
Požiare	0,4-12	0,4-12
Spolu	630-3400	130-500

1.3 Výskyt a osud v životnom prostredí

Vysoké koncentrácie dioxínov sa objavujú v okolí priemyselných závodov a spaľovní, kde je kontaminované veľké územie. Dioxíny sú roznášané vzduchom v smere od rovníka k pólom, oceánmi a riekami po okolí aj na miesta kde nie je priemysel, ktorý by ich produkoval. V našich podmienkach dioxíny najčastejšie vstupujú do prostredia v dyme zo spaľovní komunálneho odpadu. Dioxíny dopadajú z ovzdušia na lúky a pastviny, kde pokrývajú povrch vegetácie. Z vegetácie sa prenášajú na živočíchy živiace sa touto potravou. Z tráviaceho traktu sa ukladajú do tukov, kde zotrávajú dlhú dobu. To spôsobuje kontamináciu divej zvery, rýb, ale aj dobytky, aj na odľahlých miestach. Preto je v niektorých oblastiach ich konzumácia zakázaná. Podľa Svetovej zdravotníckej organizácie je možné dioxíny nájsť všade na svete. Z výskumov prebiehajúcich na severnom póle bola zistená prítomnosť dioxínov v telách ľadových medveďov [5, 7].

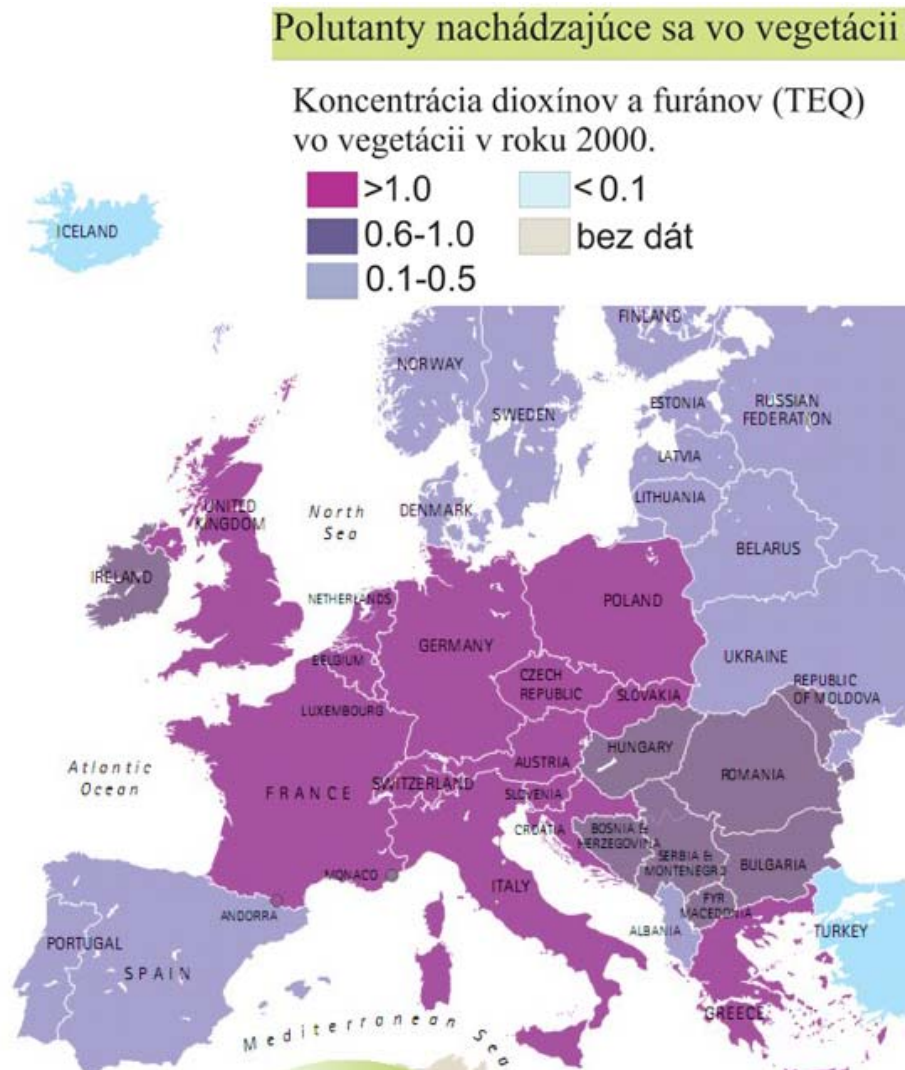
Na obrázku 3 je varovanie pred konzumáciou rýb z rieky Tittabawassee v USA. Rieka bola kontaminovaná ešte v rokoch 1960-70. Táto kontaminácia pretrvala až dodnes (2007) [8].



Obr. 3 Tabuľa varujúca pred konzumáciou kontaminovaných rýb [8]

Dioxíny majú dlhý čas rozpadu a v pôde zotrávajú niekoľko rokov. *Polčas rozpadu napr. TCDD v pôde je odhadovaný na hodnotu 10 – 12 rokov* [cit.4]. Dioxíny predstavujú hrozbu pre globálny ekosystém [4].

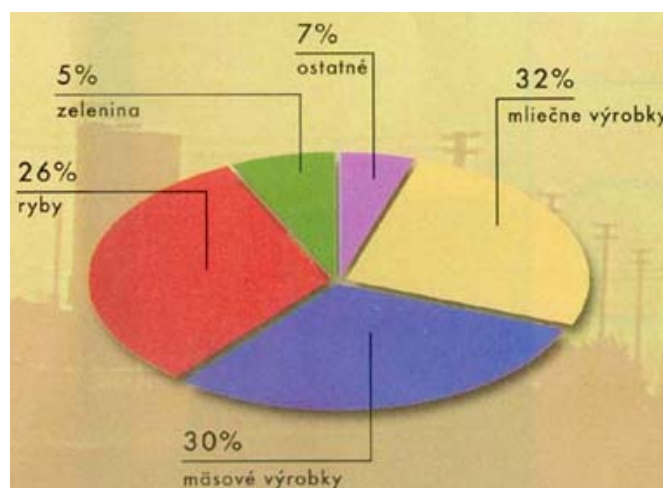
Dioxíny je možné nájsť všade na Zemi, avšak ich koncentrácia sa v jednotlivých oblastiach líši. Na obrázku 4 sú znázornené jednotlivé koncentrácie kontaminovanej vegetácie dioxínmi a furánmi v Európe v roku 2000. Jednotlivé oblasti sú farebne odlišené. Kontaminácia je vyjadrená ekvivalentom toxicity TEQ (pg/g) [8].



Obr. 4 Koncentrácia dioxínov a furánov vo vegetácii [8]

1.4 Účinky na človeka

Do ľudského tela sa dioxíny dostávajú najmä potravou a ukladajú sa v tukoch a tkanivách bohatých na tuky. Na príjme dioxínov sa najviac podieľa potrava, najmä ryby, mäso a mlieko. Človek prijíma približne viac ako 90% dioxínov potravou, z ovzdušia prijíma 1-5%. Pretože dioxíny sú vo vode nerozpustné, tak ich množstvo prijímané pitnou vodou je zanedbateľné. Dioxíny sú aj v malých množstvách vysoko toxické. Majú škodlivý dopad na kvalitu života. Následky pôsobenia dioxínov sa prejavujú po rokoch. V niektorých prípadoch sa ochorenia môžu prejaviť až u ďalšej generácie. V grafe 1 je približné rozdelenie množstva prijímaných dioxínov v potrave. Najviac dioxínov prijímame v mliečnych výrobkoch (32%), mäsových výrobkoch (30%), rybách (26%) a najmenej zeleninou. Hladina kontaminácie živočíšnych produktov je závislá na hladine kontaminácie použitého krmiva, na kontaminácii prostredia a na použítom procese spracovania [4,9].



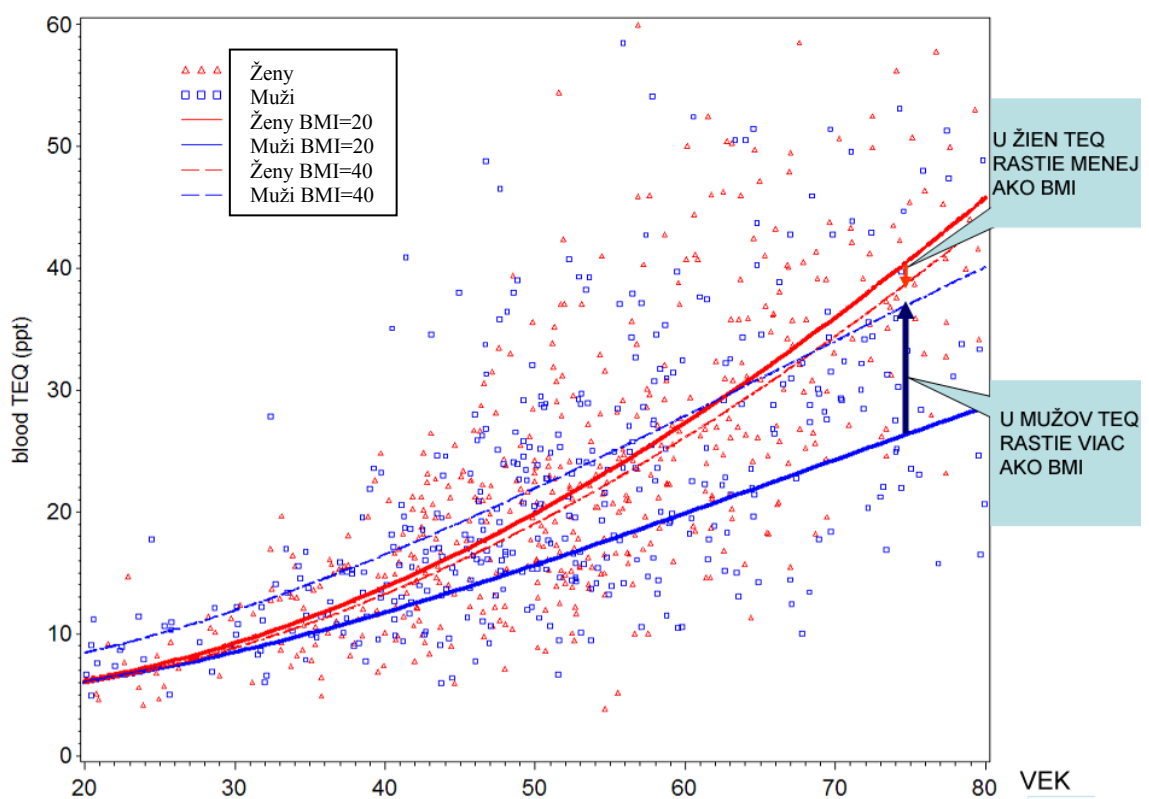
Graf. 1 Rozdelenie príjmu dioxínov [9]

Negatívne účinky, dávané do priameho súvisu s mnohými kongenérmi dioxínov a furánov, môžeme zhrnúť do nasledujúcich bodov [9] :

- Kožné ochorenia
- Poškodenie a následné poruchy imunitného systému
- Schopnosť poškodzovať vyvíjajúci sa plod v tele matky
- Rakovinitvornosť
- Poruchy hormonálnej činnosti
- Negatívne vplyvajú na kardiovaskulárny systém
- Poškodzujú nervový systém
- Zvýšený výskyt cukrovky
- Spôsobujú poruchy chrupu

Otrava dioxínmi môže prebiehať dlhodobo alebo aj jednorázovo pri vystavení organizmu vysokej dávke. Pri jednorazovej intoxikácii nastávajú zdravotné problémy ako chlór- akné, problémy s nervovou sústavou, poruchy metabolizmu tukov a cukrov, poškodenie močových, dýchacích orgánov, pankreasu a predovšetkým pečene. Výnimočne aj poškodenie nervového systému. Pri dlhodobom vystavení organizmu účinkom dioxínov, vedie táto expozícia k vzniku rakoviny [9].

Z výskumov The University of Michigan vykonanej na vzorke obyvateľstva z Calhoun Country a Jackson Country, ktorý skúmal závislosť pohlavia, veku a indexu telesnej hmotnosti (BMI) na obsah toxického ekvivalentu TEQ v ľudskom tele. Výsledky tohto výskumu boli spracované do grafu 2. Z grafu je možné vidieť rozdiel medzi ženou a mužom. U mužov s vyšším indexom telesnej hmotnosti BMI bol zistený vyšší TEQ. U žien s vyšším indexom telesnej hmotnosti bol zistený nižší TEQ. U oboch pohlaví sa s vekom zvyšuje TEQ [10].



Graf. 2 Závislosť pohlavia, veku ,BMI a TEQ(ppm) [10]

1.4.1 Index telesnej hmotnosti (BMI)

Index telesnej hmotnosti sa používa sa na stanovenie podváhy, nadváhy a obezity. Podváha platí pre nižšie indexy BMI a vyššie indexy BMI predstavujú nadváhu. Rovnica (1-1) vyjadruje pomer telesnej hmotnosti podelený výškou človeka na druhú mocninu.

$$BMI = \frac{\text{hmotnosť [kg]}}{\text{výška [m]}^2} \quad (1 - 1)$$

1.5 Toxický ekvivalent TEQ

Za účelom lepšieho stanovenia emisných limitov PCDD/F bol stanovený faktor toxicity TEF, ktorý bol určený pre každú zo zlúčenín patriacich do skupiny POPs. Aby bolo možné určiť mieru nebezpečnosti látok znečisťujúcich životné prostredie, bol zavedený toxický ekvivalent TEQ. Základom stupnice faktora toxicity je tetrachlórdibenzo-*p*-dioxín (2,3,7,8-TCDD), ktorého koeficient toxickej ekvivalencie je 1.

1.5.1 Výpočet TEQ

TEQ sa počíta tak, že vynásobíme hmotnostnú zložku každého dioxínu zložením odpovedajúcim TEF a sčítaním výsledkov jednotlivých zložiek. Vzor výpočtu je uvedený ako (1-2). TEQ je vypočítaná hodnota, ktorá nám dovoľuje porovnať toxicitu rôznych kombinácií dioxínov a látok im príbuzných. Emisný limit vypúšťaných dioxínov a furánov stanovený pre spaľovne je 0,1ng TEQ/m³. [11]

$$TEQ = \sum_i^0 TEF_i \cdot \text{Koncentrácia kongenéru} \quad (1 - 2)$$

Pre výpočet celkovej koncentrácie dioxínov a furánov je potrebné ich hmotnostné koncentrácie vynásobiť príslušnými koeficientmi toxickej ekvivalencie TEF. V tabuľke 12 sú uvedené hodnoty I - TEF (medzinárodný faktor toxicity) a WHO-TEF (faktor toxicity podľa medzinárodnej zdravotníckej organizácie) dibenzo-*p*-dioxíny a dibenzofurány [12].

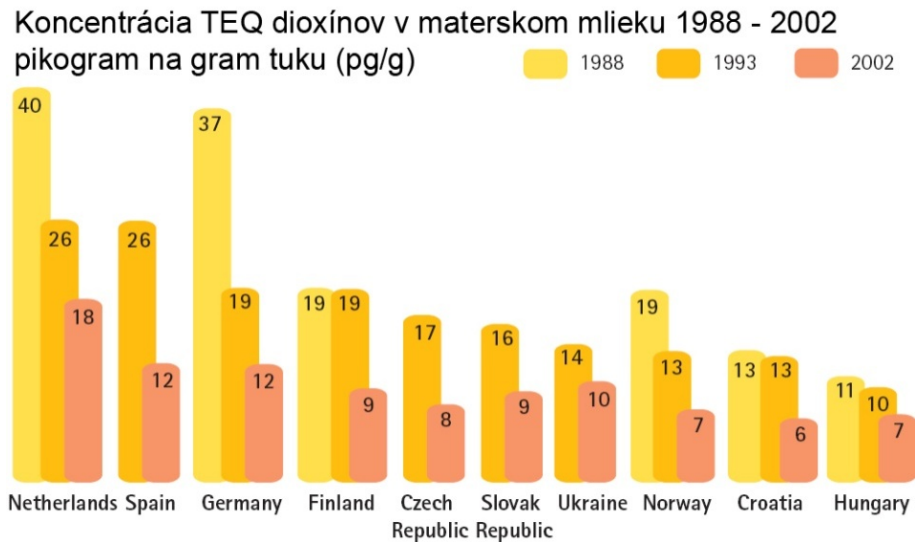
Tab. 2 TEQ pre dibenzo-*p*-dioxíny a dibenzofurány.[11,12]

Označenie	Názov	I-TEF	WHO-TEF
2,3,7,8	Tetrachlórdibenzodioxín (TCDD)	1	1
1,2,3,7,8	Pentachlórdibenzodioxín (PeCDD)	0,5	1
1,2,3,4,7,8	Hexachlórdibenzodioxín (HxCDD)	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8	Hexachlórdibenzodioxín (HxCDD)	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9	Hexachlórdibenzodioxín (HxCDD)	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8	Heptachlórdibenzodioxín (HpCDD)	0,01	0,01
	Oktachlórdibenzodioxín (OCDD)	0,001	0,003
2,3,7,8	Tetrachlórdibenzofurán (TCDF)	0,1	0,1
2,3,4,7,8	Pentachlórdibenzofurán (PeCDF)	0,5	0,3
1,2,3,7,8	Pentachlórdibenzofurán (PeCDF)	0,05	0,03
1,2,3,4,7,8	Hexachlórdibenzofurán (HxCDF)	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8	Hexachlórdibenzofurán (HxCDF)	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9	Hexachlórdibenzofurán (HxCDF)	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8	Hexachlórdibenzofurán (HxCDF)	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8	Heptachlórdibenzofurán (HpCDF)	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9	Heptachlórdibenzofurán (HpCDF)	0,01	0,01
	Oktachlórdibenzofurán (OCDF)	0,001	0,0003

1.5 Účinky na deti

Ženské telo na rozdiel od mužského sa dokáže zbavovať dioxínov. Detoxikácia ženského tela prebieha pri dojčení, kde sú koncentrácie dioxínov odbúrané v materskom mlieku. Čo vedie k zvyšovaniu dávky dioxínov a ďalších kongenéroov u dojčiat. Výskumom vykonaným v Nemecku bolo zistené, že denný príjem z materského mlieka kolísal medzi 27 a 418 pg I-TEQ/kg, pričom zhruba 10% celkovej expozície predstavoval 2,3,7,8-TCDD. Miera zadržania takmer všetkých kongenéroov z materského mlieka je veľmi vysoká a presahuje 90%. Tieto hodnoty niekoľko násobne presahujú doporučenú dávku určenú pre dospelú populáciu. Tento príjem je však kompenzovaný nižším príjmom dioxínov v ďalšom vývoji. Dioxíny u detí vyvolávajú okrem chorôb už spomenutých, aj poruchy učenia a správania. Preto je nevyhnutné znižovať množstvo vypúšťaných dioxínov na minimum [9].

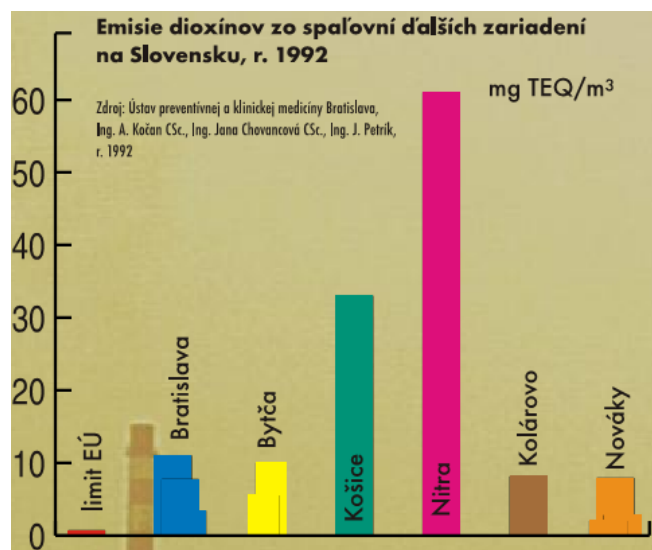
Z grafu 3 je vidieť trend poklesu množstva dioxínov v materskom mlieku. V roku 2002 boli zistené o viac ako polovinu nižšie hodnoty TEQ v materskom mlieku, ako v roku 1988. Hodnota TEQ kontaminácie dioxínmi je vyjadrená v pikogramoch na gram tuku [8].



Graf. 3 Koncentrácia dioxínov (TEQ) v materskom mlieku vo vybraných štátoch [8]

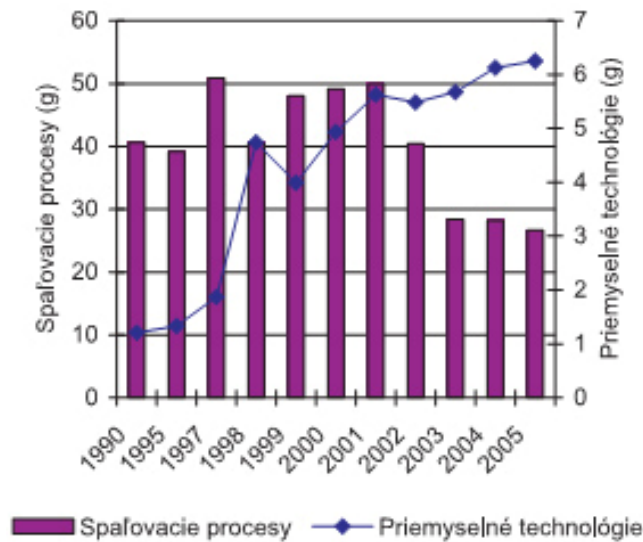
1.6 Situácia na území Slovenska

Tak ako na celom svete aj na Slovensku sú najväčšími producentmi znečistenia dioxínov spaľovne a chemický priemysel. Značným podielom sa na znečistení podieľajú aj obyvatelia rodinných domov, ktorý s cieľom ušetriť spaľujú odpad na záhradách a v kotloch. Merania uskutočnené v rokoch 1990 až 2002 na spaľovniach v Nitre, Bratislave a Košiciach preukázali veľmi vysoké prekročenie emisných limitov daných EÚ. Pri meraniach bolo zistené vysoké prekročenie limitov. Vývoj emisii PCDD a PCDF vyplýva z nasledujúcich grafov. Je však nutné predpokladať, tak ako v ovzduší obdobnú situáciu aj vo vode a pôde. Na grafu 4 sú zosumarizované výsledky z meraní vykonaných v roku 1992. V tej dobe spaľovňa v Nitre vysoko prekračovala emisný limit platný v Európskej únii [9].

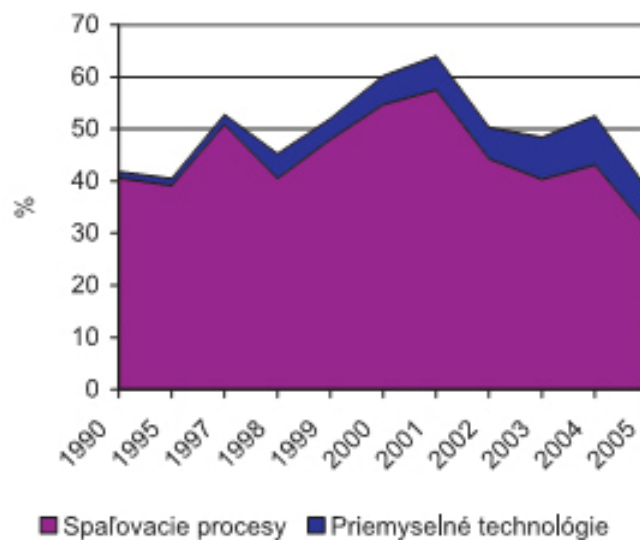


Graf. 4 Emisie dioxínov zo spaľovní v SR, rok 1992 [9]

Značný význam na tvorbe PCDD/PCDF má aj priemyselná výroba. Na nasledujúcich grafoch je vidieť rast podielu tvorby na celkovom znečisťovaní, v dôsledku rastu priemyselnej výroby. Pokles emisií zo spaľovacích procesov poklesol v dôsledku výmeny odlučovačov pri aglomerácii železnej rudy v roku 2003 [13].

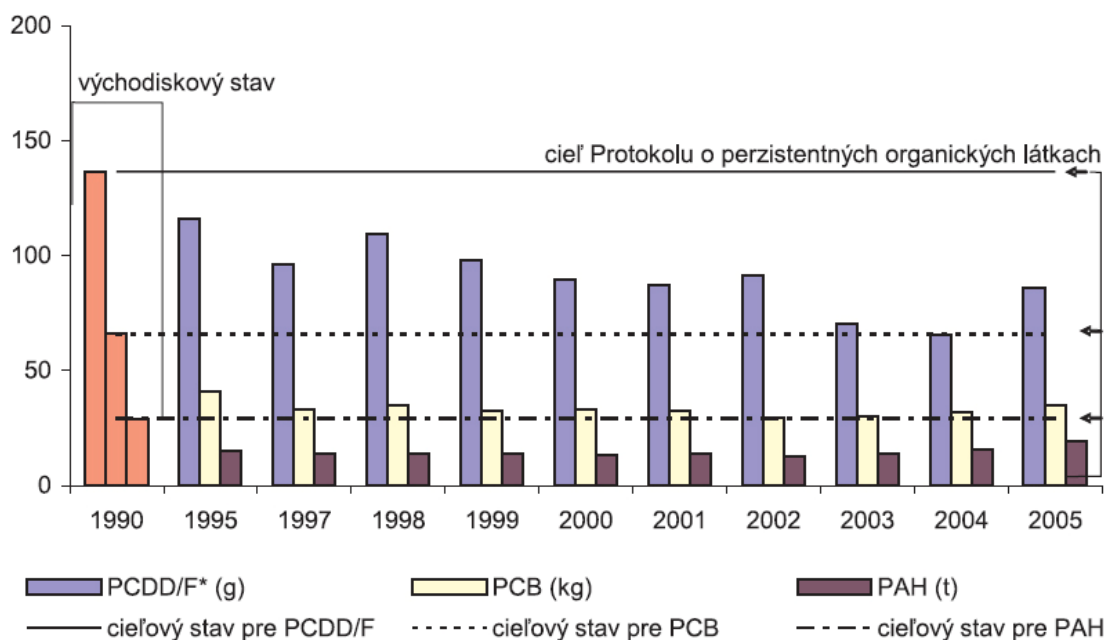


Graf. 5 Vývoj emisií PCDD/PCDF v rokoch 1990-2005 [13]



Graf. 6 Podiel subsektorov priemyslu na celkových emisiách PCDD/PCDF 1990-2005, [13]

Z grafu 7 je oproti minulosti badateľný postupný pokles PCDD a PCDF. V rámci medzinárodných dohovorov podpísaných v roku 1990, je úsilie znižovať ich tvorbu. Preto je potrebné zavádzať nové technológie do priemyslu. Napríklad zavádzanie nových technológií pri výrobe hliníka a zmena technológie impregnácie dreva, mali za následok celkové zníženie emisií PCDD/F [13].



Graf. 7 Vývoj emisií POPs I-TEQ vzhľadom k plneniu medzinárodných dohovorov [13]

Emisný limit pre Slovensko platný od 2002 (Nariadenie vlády SR č. 473/2000 Z.z.) pre emisie PCDD/F vypúšťaných do ovzdušia zo spaľovní odpadov je $0,1 \text{ ng I-TEQ/m}^3$ [13].

1.7 Meranie koncentrácie dioxínov

Aby mohli byť lokalizované zdroje dioxínov a ich eliminácia je potrebné vykonávať merania. Existuje rôzne metódy merania. Na všetky merania sa používajú vysoko sofistikované metódy.

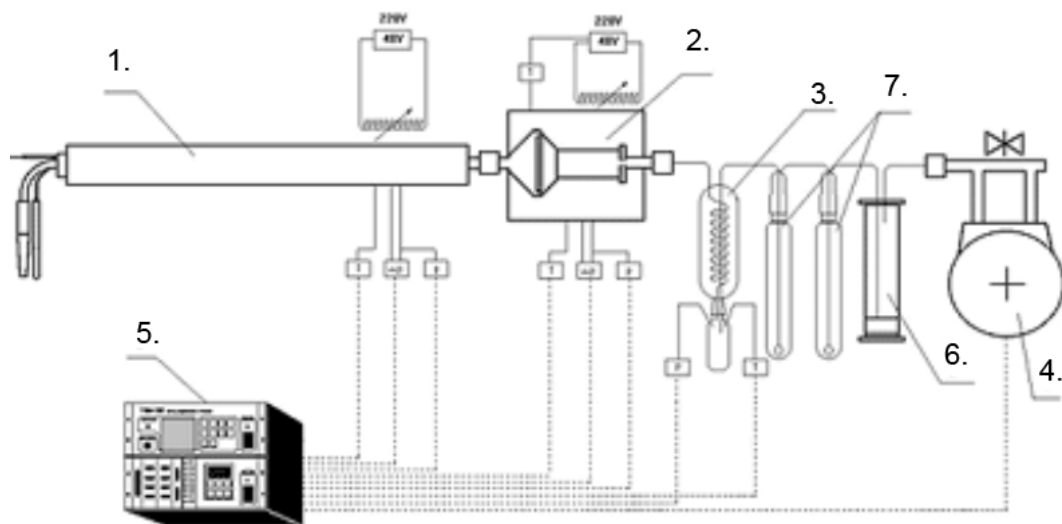
1.7.1 Meranie izokinetickou gravimetrickou sústavou

Na meranie množstva dioxínov v spalinách je možné použiť kondenzačnú zostavu na meranie dioxínov. Na obrázku sa nachádza zostava od spoločnosti TESO. Izokinetická gravimetrická súprava GTE (obr. 5) sa používa na rutinné odbery vzoriek. Možnosť použitia dvojstupňového odlučovania umožňuje použitie súpravy v širokom rozmedzí tuhých častíc. Všetky merania je možné vykonať jedinou kombinovanou sondou. Na obr. 5 je znázornená súprava GTE v použití s KOMBIBOXOM v kondenzačnom usporiadaní a vybavená zdrojom nasávania [14].



Obr. 5 Súprava GTE s KOMBIBOXOM [14]

Schéma zapojenia izokinetickej gravimetrickej súpravy GTE je znázornené na obr. 6. Pri meraní sa odberná sonda umiestni do miesta odberu spalín. Spaliny sú nasávané sondou (1) a privádzane do externého zachytávača tuhých častíc. Tu sú oddelené tuhé prachové častice plynu. Plynné častice sú schladené v chladiči (3), odkiaľ prichádzajú do skleneného dvojstupňového penového absorbéra (7). Nakoniec sú plynné spaliny zachytené v sušiackej veži naplnenej silikagelom (6) a cez zdroj nasávania vyfúknuté zvyšné plyny do okolia (4). Po skončení merania sa v laboratóriu vyhodnotia zachytené zložky v jednotlivých filtračných stupňoch súpravy GTE spolu s údajmi zaznamenanými v riadiacej jednotke (5) [14].



Obr. 6 Kondenzačná zostava GTE v kombinácii s KOMBIBOXOM [14]

Popis: 1.Odberná sonda, 2.Externý zachytávač tuhých látok, 3.Chladič, 4.Zdroj nasávania, 5.Riadiaca jednotka, 6.Sušiacia veža, 7.Absorber

1.7.2 Merania v obytných priestoroch

Na merania koncentrácie PCDD/F v obytných priestoroch sa používa špeciálne zostrojený vysávač s jemným filtrom, na ktorý sa zachytávajú častice látok [10].



Obr. 7 Vysávač s časticovým filtrom [10]

1.7.3 Merania v pôde

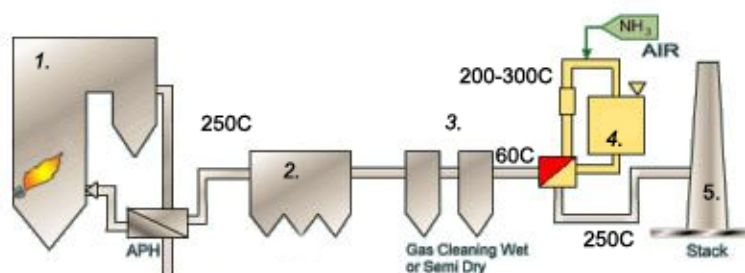
Pri meraniach množstva dioxínov a furánov v pôde je potrebné odobrať vzorky pôdy. Používa sa pri tom vŕtacia sonda, ktorá sa zavŕta do pôdy a odoberie stĺpec pôdy. Odobraná vzorka sa ďalej skúma v laboratóriu. Podľa kontaminácie jednotlivých vrstiev je možné určiť časový priebeh kontaminácie [10].



Obr. 8 Odberná sonda pôdy [10]

2 METÓDY ČISTENIA SPALÍN

Po spaľovaní odpadu nasleduje využitie odpadného tepla mechanické a chemické čistenie spalín. K dosiahnutiu emisných limitov znečisťujúcich látok je potrebné použitie technológií ako elektrostatické filtre, mokrá alebo suchá práčka spalín, Dediox. Znečisťujúce látky, ku ktorým patria aj PCDD/F, vznikajú pri spaľovaní odpadov a nachádzajú sa v spalínach alebo viazané na prachové častice. Európskou úniou stanovený limit je $0,1\text{ngTEQ/Nm}^3$. V súčasnosti sa aplikujú najnovšie metódy, ktoré efektívne odstraňujú dioxíny zo spalín [15]. Na obr. 9 je znázornená spalovňa odpadu. Odpad na spálenie je privádzaný do spaľovacej pece (1), kde prebieha proces spaľovania pri vysokých teplotách. Ďalej spaliny putujú do dohrievacej komory kde sú ohriate na teplotu 1100°C . Spaliny sú zbavené tuhých častíc v elektrofiltery (2), ďalej pokračujú na chemické čistenie do práčky (3) mokkými, polosuchými alebo suchými činidlami. Posledným procesom je čistenie v zariadení DeDiox (4) a očistené plyny putujú do komína(5) [15-17].



Obr. 9 Schéma spalovne odpadu[17]

1.Pec s dohrievacou komorou, 2.Filtračná sústava, 3. Mokré alebo suché pranie spalín,
4.Selektívna katalytická redukcia, 5. Komín

2.1 Čistenie spalín

Na mechanické čistenie spalín sa používajú cyklóny, elektrostatické odlučovače a látkové filtre.

2.1.1 Cyklóny

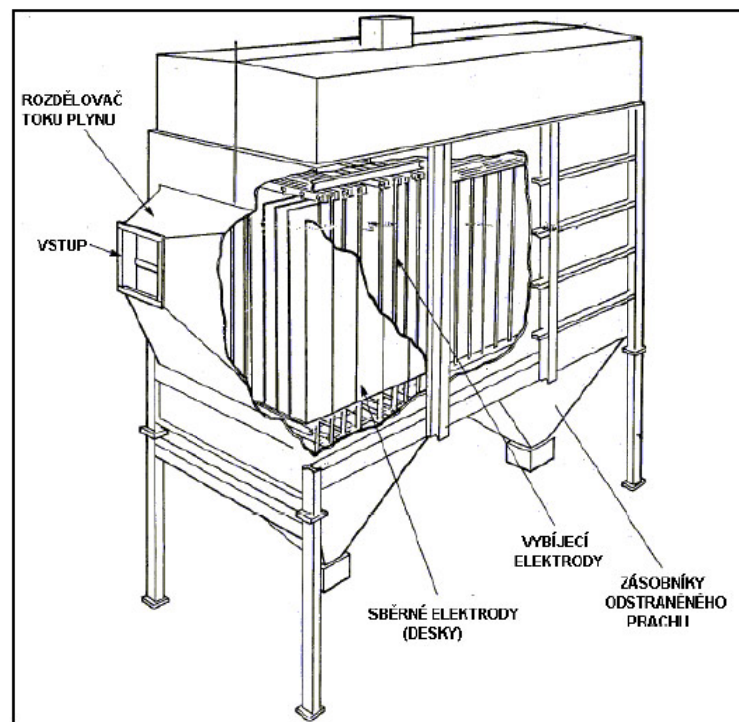
Kruhové filtre s cyklónom (viz. obr. 10) slúžia na odstraňovanie tuhých častíc. Skladajú sa z cyklónového odlučovača a filtrov. Do cyklónového odlučovača sú privedené spaliny, na ktoré začne pôsobiť v dôsledku rotácie odstredivá sila. Tuhé častice odlúčené od plynu padajú po stene cyklónu do zásobníka. Zvyšné spaliny sú odvedené k filtrom. Oddelovanie tuhých častíc predlžuje životnosť filtrov. Nevýhodou cyklónov je, že samostatne nedosahujú v súčasnosti platných limitov emisií. Používajú sa ako predbežný stupeň čistenia spalín. Výhodou použitia cyklónov je možnosť použitia pri rôznych teplotách a ich odolná konštrukcia. U cyklónov môže dochádzať k erózii spôsobenej vstupným prúdom spalín a ich nárazom na stenu cyklónu [15, 16].



Obr. 10 Kruhový filter s cyklónom[16]

2.1.2 Elektrostatické odlučovače

Účinnosť elektrostatických odlučovačov je závislá na mernom elektrickom odpore popolčeka. Pokiaľ hodnota elektrického odporu dosahuje hodnôt 10^{11} až 10^{12} Ωcm , znižuje sa účinnosť. Odpor popolčeka je daný jeho zložením. Síra najčastejšie znižuje hodnotu odporu popolčeka a uľahčuje jeho usadzovanie na v elektrickom poly. Popolček sa usadzuje na kolektorových doskách. Vzhľadom na to, že sa usadzujú jemné



Obr. 11 Schéma elektrostatického odlučovača[18]

častice a aerosóly, dochádza ku kondenzácii. Bežné prevádzkové teploty v elektrostatických odlučovačoch sa pohybujú od 160 do 250°. Pri teplotách vyšších by mohlo dochádzať k tvorbe PCDD/F. Výhodou je vysoká účinnosť odlučovania, nízka tlaková strata, minimálne nároky na údržbu a obsluhu. Na obr. 11 je znázornená schéma elektrostatického odlučovača [15-18].

2.1.3 Tkaninové filtre

Tiež ich nazývame rukávové filtre. Sú aplikované vo veľkom množstve spaľovní odpadov. Vyznačujú sa veľkým rozmedzím zachytávaných častíc. U častíc menších ako 1 mikrón je účinnosť nižšia. Tkaninové filtre sa používajú väčšinou po čistení elektrostatickými odlučovačmi. Pri použití tejto technológie sme schopný dosiahnuť nízke hodnoty emisií prachových častíc. Rukávové filtre bývajú impregnované katalyzátorom alebo je katalyzátor priamo pridaný do vlákna pri výrobe filtra. Teplota plynu vstupujúceho do rukávového filtra by mala dosahovať hodnoty nad 190°C, aby dochádzalo k účinnej eliminácii PCDD/F. Je potrebné aby látkové filtre mali dostatočnú teplotnú, chemickú a fyzikálnu odolnosť a vlastnosti kompatibilné s charakteristikami spalín a popola. Pri použití sa používa zapojenie niekoľkých filtrov v oddelených sekciiach. Pri kontinuálnej prevádzke sa častice zachytávajú na povrchu rukávových filtrov a dochádza k rastu tlakovej straty. Zanesené rukávové filtre je potrebné očistiť. Pri čistení sa odstaví len čistená časť a zachytené častice sa odstránia za použitia:

- akustického meniča
- ofukovaním
- mechanického poklepu

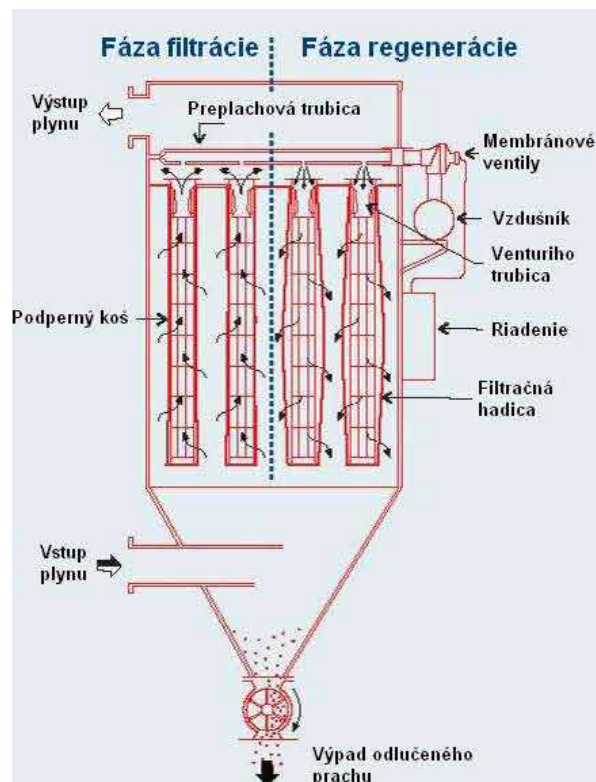
Akustický menič na obr.12 sa skladá z telesa a zvukovodu. Vo vnútri meniča je titánová membrána. Privedený tlakový vzduch rozkmitá membránu a dochádza k vzniku turbulentného prúdenia vzduchu. Rozkmitanie membrány a turbulentné prúdenie vzduchu je zdrojom zvukových vln, ktoré sa zvukovodom dostávajú do prostredia. Použitie takejto technológie vedie k predĺženiu životnosti látkových filtrov. Výmena filtra je potrebná ak dôjde k dosiahnutiu životnosti filtra alebo pri neodstrániteľnom poškodení. Ku kontrole životnosti filtrov slúži kontrola poklesu tlaku, vizuálna kontrola a mikroskopická analýza. Poškodenie filtrov môže byť indikované aj zvýšením emisií. [15, 18]



Obr. 12 Akustický menič[18]

Na obr.13 je vidieť schému použitia rukávových filtrov s použitím metódy čistenia pomocou ofuku. Plyn obsahujúci tuhé častice vstupuje do spodnej časti výsyvky kde pri

poklese rýchlostí prúdenia spalín dochádza k odlučovaniu prvých prachových častíc. Plyn postupuje smerom hore kde je prefiltrovaný cez rukávové filtre a odchádza z výsyvky. Zachytené častice na povrchu rukávových filtrov sa pravidelne odstraňujú pulzovaním stlačeného vzduchu, ktorý je vháňaný do rukávových filtrov cez Venturiho trubicu. Odlúčený prach z filtrov padá na dno výsyvky odkiaľ je odvádzaný na ďalšie spracovanie. Proces odstraňovania prachových častíc z povrchu filtra môže prebiehať pri odstavení zariadenia, ale aj pri jeho nepretržitej prevádzke. [15, 19]



Obr. 13 Schéma použitia rukávových filtrov[19]

Mechanické čistenie rukávov prebieha za použitia kladiviek, ktoré poklepávajú na povrch filtra.

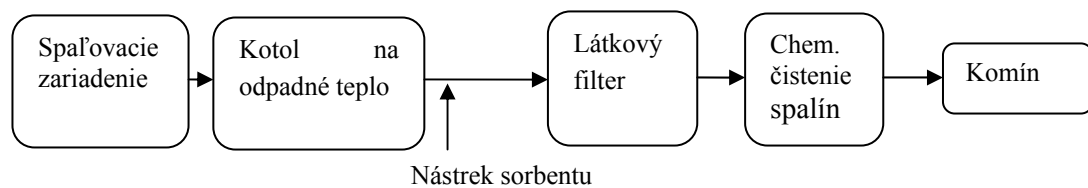
2.2 Znižovanie emisií dioxínov

So sprísňujúcou sa legislatívou je potrebné zaraďovať k primárnym systémom spracovania spalín aj sekundárne zariadenia, ktoré znižujú množstvá emisií nežiaducích látok ako sú dioxíny.

2.2.1 Adsorpčná metóda nástrekom

Sorbent sa pri tejto metóde vstrekuje do prúdu spalín pred látkovými filtrami. Na obr. 14 je znázornené umiestnenie nástreku, ktorý musí byť umiestnený v dostatočnej vzdialenosti od látkových filtrov aby došlo k dostatočnému premiešaniu sorbentu a spalín. Používa sa metóda injektovaním spalín aktívnym uhlím. Do spalín pred prechodom rukávcami sa injektuje aktívne uhlie. Zmes spalín s aktívnym uhlím prichádza k filtrom, kde aktívne uhlie vytvára na rukávcoch vrstvu so zachytenými PCDD/F látkami. Po čase

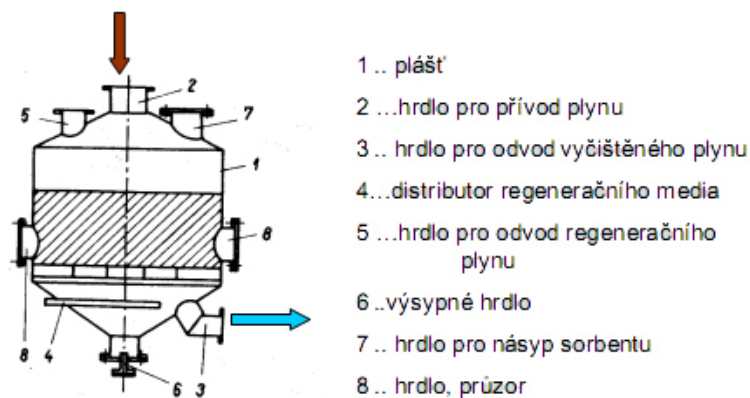
keď sa rukávce zanesú dôjde k odstráneniu usadeného prachu oklepaním. Tuhé častice s uhlím popadajú do zásobníka. Väčšinu aktívneho uhlia sa podarí recyklovať a znova použiť na injektovanie. Ako sorbent sa najčastejšie používa aktívne uhlie, hnedouhoľný koks, Sorbalit (zmes vápenatého hydrátu 90%, aktívneho uhlia). Výhody tejto metódy spočívajú v malej náročnosti na rozmery, nízke investičné náklady a účinnosť 0,09 až 0,06 ng TEQ/Nm³. Nevýhodou je vyššia spotreba sorbentu, potreba spracovania použitého sorbentu a nevhodnosť pre vysoké vstupné koncentrácie dioxínov. Táto metóda nerieši odstraňovanie dioxínov, ale len ich adsorpciu, čím vzniká veľké množstvo kontaminovaného odpadu. [15, 21, 22].



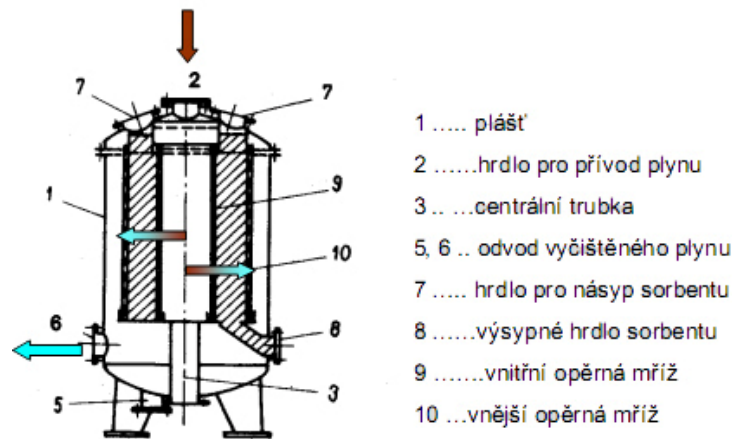
Obr. 14 Schéma injektovania aktívneho uhlia

2.2.2 Adsorpcia cez pevné lože

Vo filtroch s pevným lože sa používa granulované aktívne uhlie. Stacionárnou vrstvou aktívneho uhlia prechádza čistený plyn, najčastejšie zdola nahor. Výška vrstvy sa pohybuje najčastejšie od 1 do 3m. Doba zotrvania v kontakte s uhlím je 0,1 až 0,5 sekundy. Na obr. 15 je znázornený adsorbér s axiálnym tokom plynov, kde spaliny si privádzané zhora nadol. Na obr.16 je znázornený adsorbér s radiálnym tokom plynov, kde čistený plyn je privádzaný zhora [15, 21, 22].



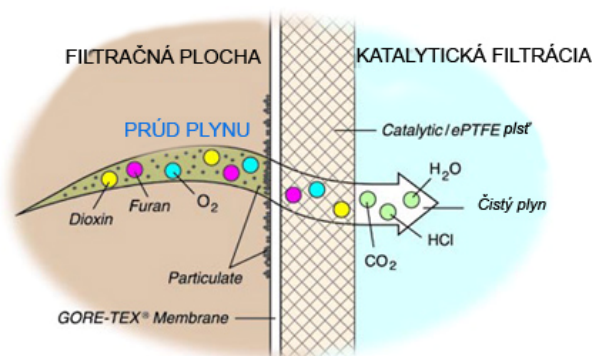
Obr. 15 Schéma adsorbérov [21]



Obr. 16 Adsorbér s radiálnym tokom plynov [21]

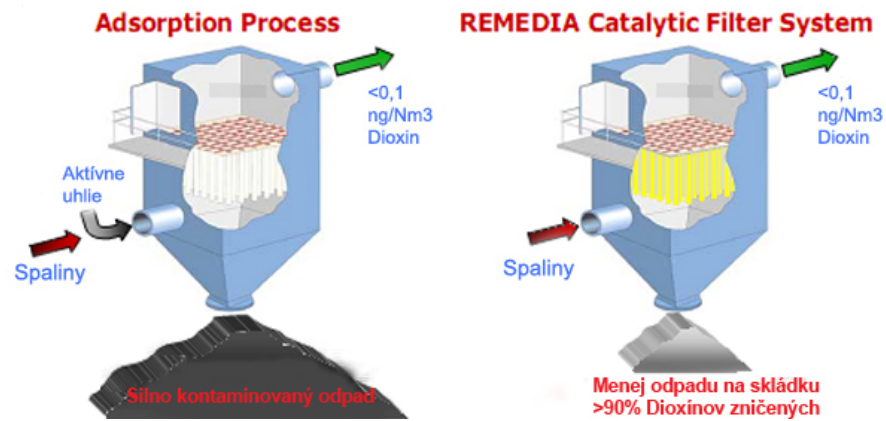
2.2.3 Katalytická filtrácia REMEDIA D/F

Rukávové filtre vyrába spoločnosť GORE. Táto technológia sa nazýva REMEDIA D/F. Metóda je založená na dvoch technológiách a to na katalytickej, a plošnej filtrácii. Systém pozostáva z ePTFE membrány a katalytického plsteného substrátu. Katalytická plst' ničí plynné PCDD/F za nízkych teplôt 160 až 260°C, za pôsobenia katalytickej reakcie. Nastáva rozklad dioxínov na stopové množstvá H₂O, CO₂ a HCl. GORE-TEX membrána, zachytáva jemné čiastočky, chráni katalyzátor pred poškodením. Plynné PCDD/F prejde membránou do katalytickej plsti, kde sú zničené. Použitie tejto technológie sa vyznačuje vysokou účinnosťou, životnosťou a spoľahlivo dosahuje emisný limit PCDD/F 0,1ng TEQ/mN₃. Na obr. 17 je znázornené schéma rezu naprieč filtračnou tkaninou [20].



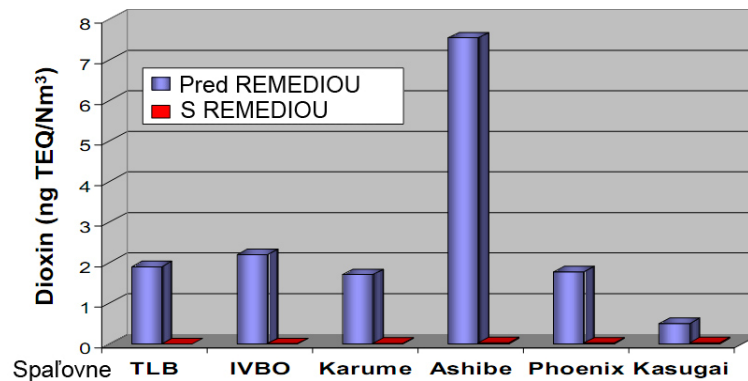
Obr. 17 Rez katalytickým filtrom[20]

Použitie technológie REMEDIA má vysokú účinnosť, 99,95%. Spaliny na výstupe obsahujú menej ako 0,06 až 0,03 ng TEQ/Nm³. Výhodou tejto technológie oproti metóde adsorpčnej je aj to, že množstvo popolčeka je malé. Na obr. 18 je porovnanie adsorpčnej metódy s metódou REMEDIA. Z obrázkov vyplýva, že pri použití metódy REMEDIA získame menej toxického odpadu ako pri adsorpčnej metóde. Je to vďaka tomu, že pri adsorpčnej metóde je nutné pridávať do spalín aktívne uhlie [20].



Obr. 18 Porovnanie adsorpčnej metódy a REMEDIA[20]

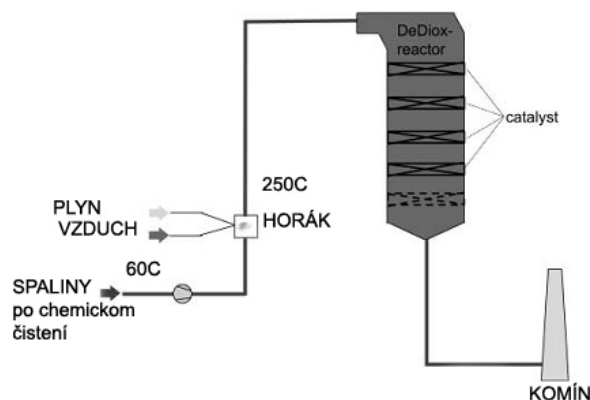
V grafe 8 je porovnanie množstva emisií vypúšťaných do ovzdušia zo spaľovní pred zavedením technológie REMEDIA a po jej zavedení. Z rozdielu množstva emisií vyplýva vysoká účinnosť tejto technológie [20].



Graf. 8 Emisie v spaľovniach vo svete[20]

2.2.4 DeNox/DeDiox

DeNox/DeDiox je technológia na zníženie množstva látok PCDD/F a súčasne na odstránenie emisií oxidu dusíka. Katalyzátory pôvodné slúžili len na redukciu NO_x . Postupne boli tieto technológie použité pre katalytickú oxidačnú redukciu PCDD/F v zariadeniach na



Obr. 19 Schéma zapojenia reaktora DeDiox [22]

spracovanie odpadu. Aktivita katalyzátoru počas doby užívania postupne klesá. Na pokles aktivity katalyzátoru má vplyv zloženie spalín a prevádzková teplota. Potom ako dôjde k spotrebovaniu redukčnej látky na povrchu katalyzátora, dôjde k oxidácii, pri ktorej začne prebiehať katalytický deštrukčný proces. Pri tomto procese dôjde k neutralizácii PCDD/F na C, H, Cl, F, O. Pred čistením je spaliny potrebné ohriať. Po dosiahnutí pracovnej teploty 250 až 300°C môže prebiehať reakcia aj DeNox, aj DeDiox. Táto metóda môže byť inštalovaná priamo za elektrostatickým filtrom. Účinnosť odbúravania PCDD/F je okolo 98 % [22].

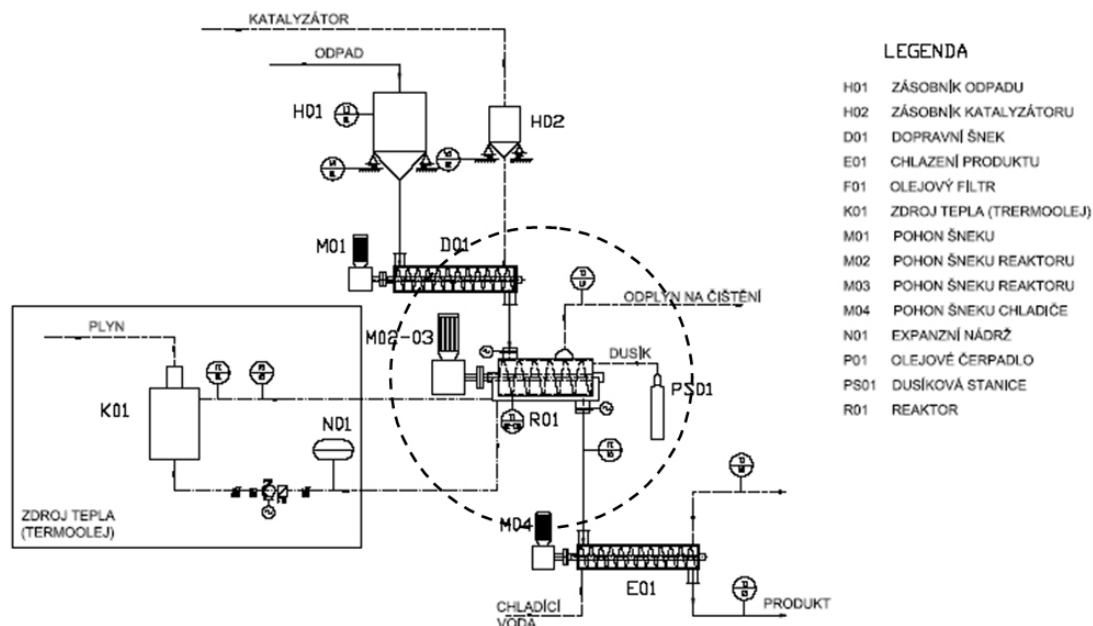
3 TECHNOLOGIA CMD

Technológia CMD (Copper Mediated Destruction)(Ústav chemických procesov AV ČR, Praha) je česká patentovaná technológia, určená na zníženie obsahu dioxínov v popolčeku zo spaľovní. Technológiu nájdeme pod patentom CZ 294995 B6. Technológia CMD využíva katalytickej reakcie, pri ktorej dochádza ku dechlorácii všetkých perzistentných organických látok. Výsledkom procesu sú netoxické produkty, ktoré sa môžu ďalej využiť pri výrobe stavebného materiálu. CMD je určený pre spracovanie popolčeka napr. z elektrofiltra a z rukávových filtrov s technológiou REMEDIA [23, 24].

Chemický rozklad je založený na princípe reakcie halogénovej aromatickej látky s meďou v kovovej forme alebo vo forme zlúčeniny medi, donoru vodíka, uhlíka a aspoň jednej látky, ktorá je schopná redukovať meďnaté a medené ionty na elementárnu meď. Celá reakcia prebieha za teplotu 300°C v uzavretom systéme, v inertnej atmosfére. Bez pridania medi a inertnej atmosféry by detoxikácia neprebehla a mohlo by sa stať, že popolček by mal ešte vyššiu toxicitu ako pre dehalogenáciu. Pri tejto technológii sa dosahuje veľmi vysokej účinnosti, za optimálnych podmienok až 99,9% [24].

3.1 Aplikácia CMD

Hlavným cieľom bakalárskej práce je návrh reaktora na spracovania popolčeka zo spaľovne odpadu, za použitia technológie CMD. Na obr. 20 je znázornená celá spracovateľská linka, kde v krúžku je vyznačené navrhované technologické zariadenie. Zariadenie je určené na spracovania popolčeka z elektrofiltrov a z rukávových filtrov. Popolček zo spaľovne vstupuje do procesu spracovania ako odpad a je uskladnený v zásobníku H01. Popolček je dávkovaný do skrutkového dopravníka M01, kde sa na konci zmieša s katalyzátorom zo zásobníka H02. Zmes sa nasype do reaktora R01, kde je zmes pomaly ohrievaná na teplotu 320°C. Objem zmesi v reaktore je 0,250m³, čo je približne 68kg. Spracovávaná zmes je neustále premiešavaná, aby dochádzalo k rovnomernému ohrevu a dokonalému premiešaniu zmesi. Na úplný priebeh dechlorácie je potrebné zdržanie 2 hodiny na pracovnej teplote 320°C. Do reaktora je privádzaný inertný plyn (dusík) z PS01, ktorý zabezpečí inertnú atmosféru. K ohrevu sa používa termoolej z ohrievača K01, ktorý je privedený do ohrievacieho labyrintu reaktora. Prebytočný plyn, ktorý je pri reakcii uvoľňovaný, je odvádzaný do jednotky čistenia odplynu. Po skončení dechlorácie je zmes nasypaná do chladiča E01, kde je zmes ochladená a po vyprázdnení sa môže ďalej spracovávať, napríklad na výrobu stavebných materiálov [23].



Obr. 20 Schéma okruhu spracovania popolčeka[23]

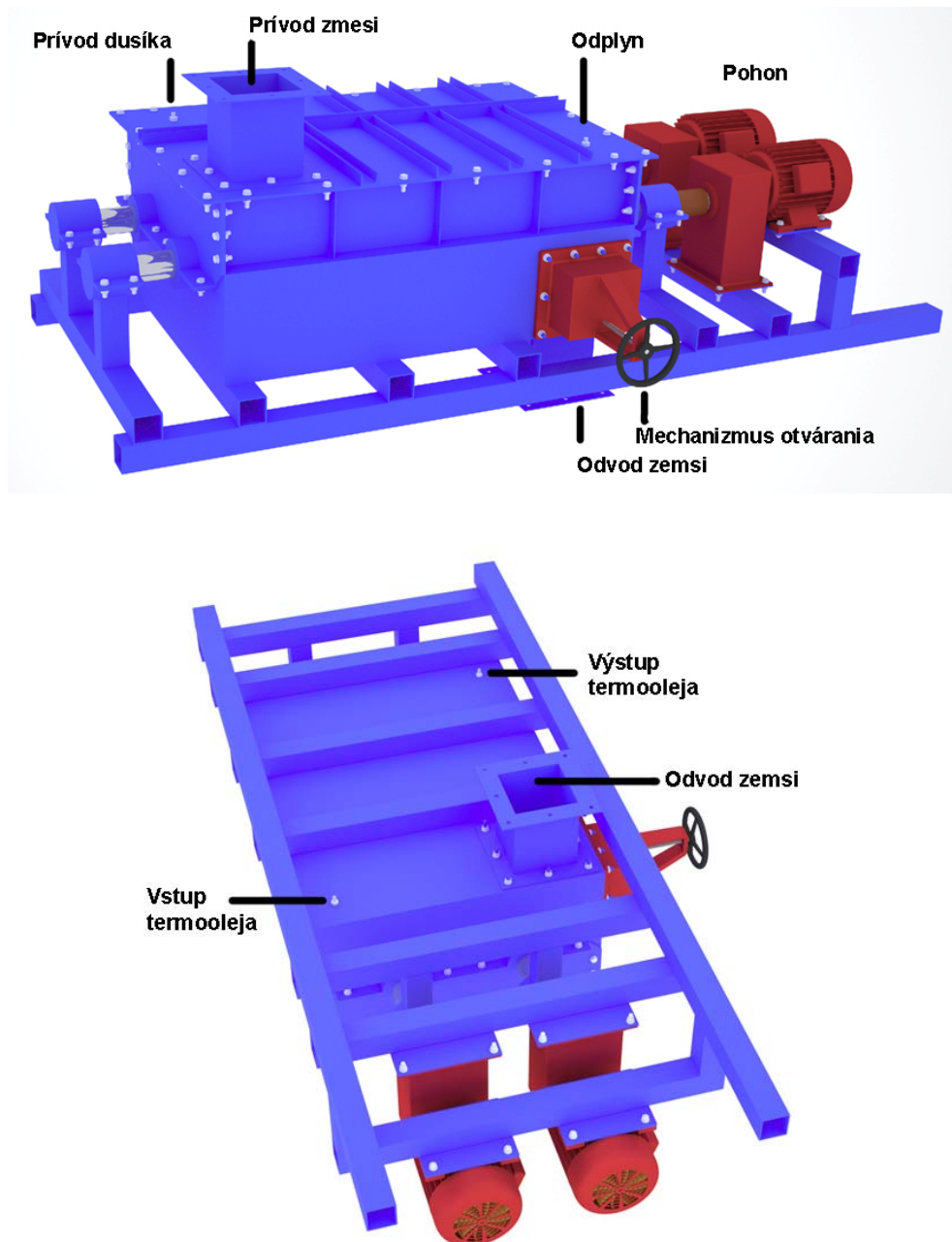
V tabuľke 3 sú výsledky meraní spoločnosti DAPOL. Spoločnosť DAPOL vykonala potrebné merania na zistenie optimálnych podmienok dehalogenácie pre jednotlivé POP látky. V tabuľke sú zosumarizované merania jednotlivých experimentov. Účinnosť uvádzaná v tabuľke je miera detoxikácie látok pri použití metódy CMD [25].

Tab. 3 Hodnoty dehalogenácie pri použití CMD [25]

Látka/zmes	Usporiadanie	Výsledok po reakcii
HCB	LP, SM	Totálna dehalogenácia popísaná cestou dechlorácie. Dechlorácia je kontrolovaná z hľadiska termodynamiky.
Pentachlórfenol	LP, ČL	100% konverzia na fenol
Dekachlóróbifenylyl	LP, TS	Takmer 100% konverzia na bifenylyl
Oktachlórónaftalén	LP	97% dehalogenácia na naftalén
PCDD/F	LP, popolček	97% dehalogenácia
PCB, PCDD/F, HCH, DDT, PCBz,	Spolana, smietky z podlahy LP	99% dehalogenácia (PCB) 99,97% detoxifikácia (PCDD/F) 99,9987% detoxifikácia (HCH) 99,998% detoxifikácia (PCBz, najmä HCB)
PCDD/F	Spolana, zoškrab z omietky	85% detoxifikácia (v dôsledku alkalického prostredia)
Popolček z rukávových filtrov (spaľovňa KO)	PP	99,9998% dehalogenácia 99,992% detoxifikácia
Delor 103, 106 optimalizovaný režim, kontinuálna vsádzka	TS, PP, popílek	99,999% dehalogenácia 99,999% detoxifikácia
Chlórované pesticídy	PP	99,9999% dehalogenácia

Legenda: LP - laboratórne podmienky, PP – poloprevádzkové podmienky, SM – simulovaná matrica, TS – technická zmes (napr. Delor 103, 106), KO – komunálny odpad, ČL – čistá látka

Na obr. 21 sú detaily popisu reaktora pre technológie CMD. Zmes popolčeka s katalyzátorom je privádzané otvorom v hornej časti reaktora. Odvod spracovaného popolčeka sa nachádza v dolnej časti a je ovládaný otváracím mechanizmom. Pohon skrutkovic je riešený dvoma elektromotormi. Na vrchnej doske reaktora sú ventily na prívod dusíka a odplynenie. V spodnej časti sa nachádza prívod a odvod termooleja, ktorý je znázornený na obrázku.



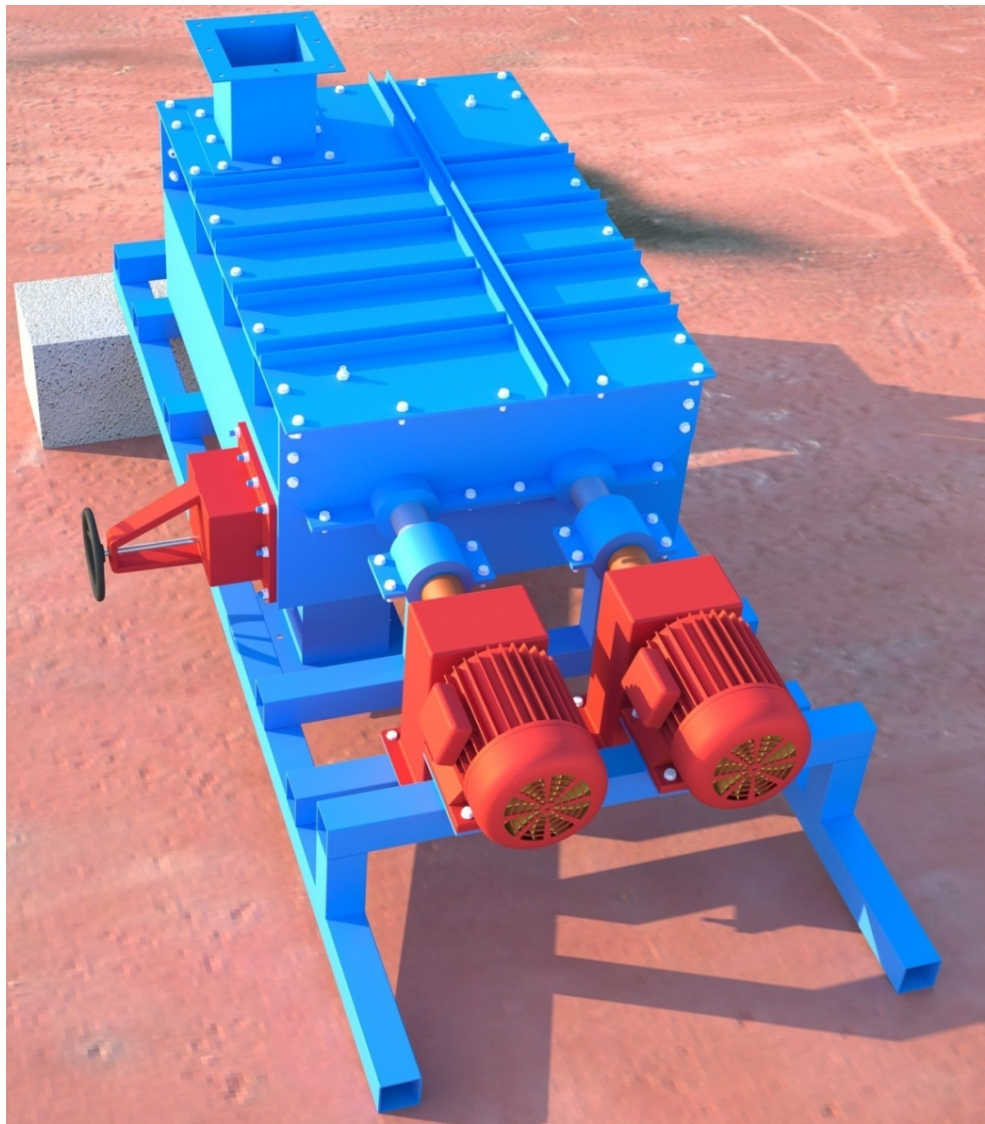
Obr. 21 Popis reaktora pre technológiu CMD

3.2 Návrh reaktora pre technológiu CMD

Pre technológiu CMD bolo navrhnuté technologické zariadenie zobrazené na obr. 22 a 23. Pri návrhu tohto modelu bola riešených množstvo technických problémov. Zariadenie muselo spĺňať tieto podmienky:

- ohrevu
- dôkladného miešania
- dostatočne rýchleho vyprázdňovania
- zabezpečenie inertnej atmosféry
- ľahká údržba

Na základe týchto požiadaviek bol navrhnutý miešací reaktor (viz obr. 22 a 23). Na nasledujúcich obrázkoch sa nachádzajú vyrendrované obrázky modelu technologickej jednotky navrhnutej v programe Solidworks 2007.

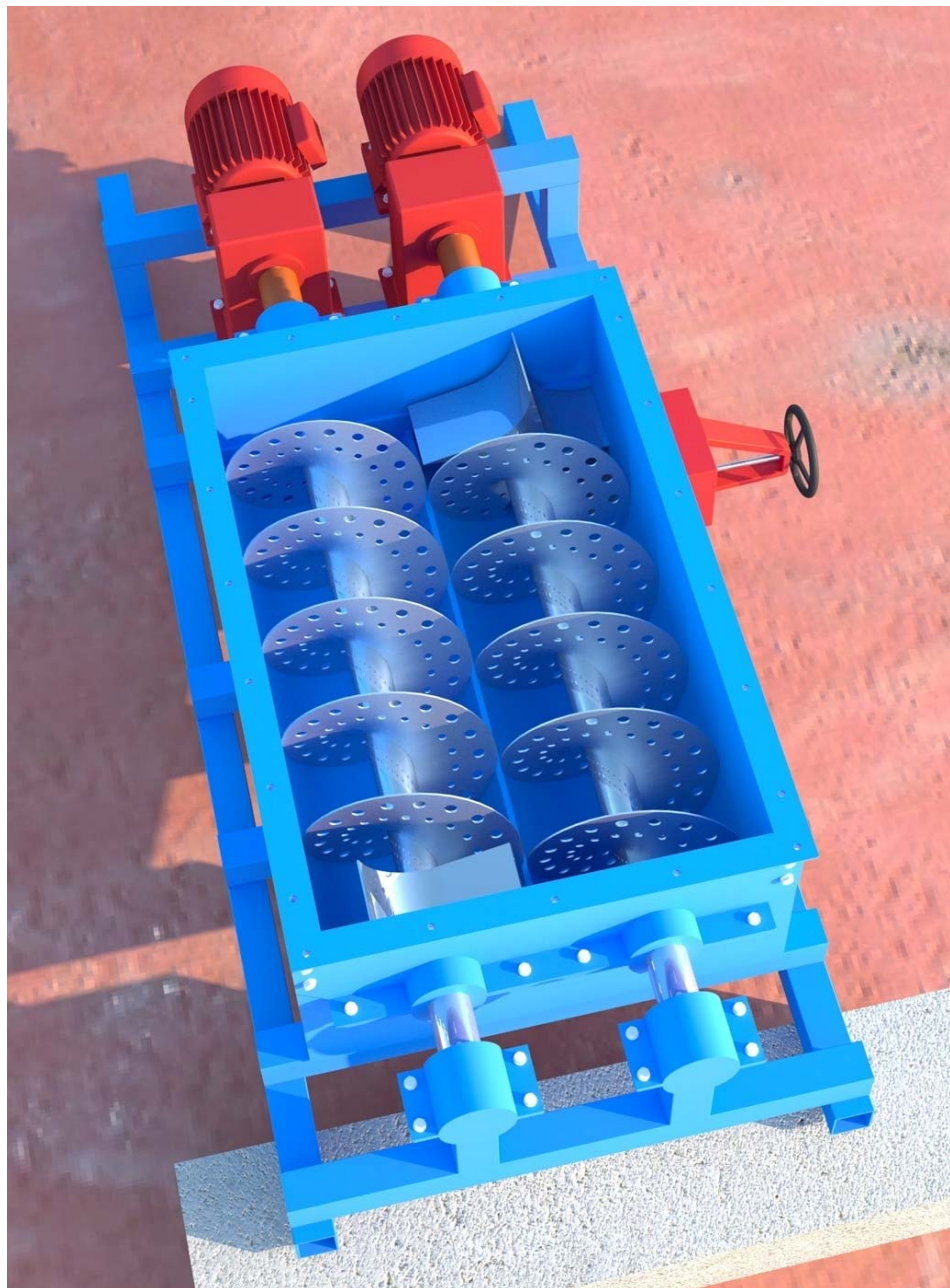


Obr. 22 3D pohľad na technologickú jednotku

S ohľadom na podmienku ľahkej údržby je reaktor navrhnutý tak, aby sa dal ľahko rozobrať. Vrchnú dosku je možné jednoducho odskrutkovať ako aj obe bočné čela, čím sa dostaneme k hriadeľom, ložiskám a skrutkovičiam. Mechanizmus vyprázdňovania sa dá tiež jednoducho odskrutkovať a vykonať jeho údržba.

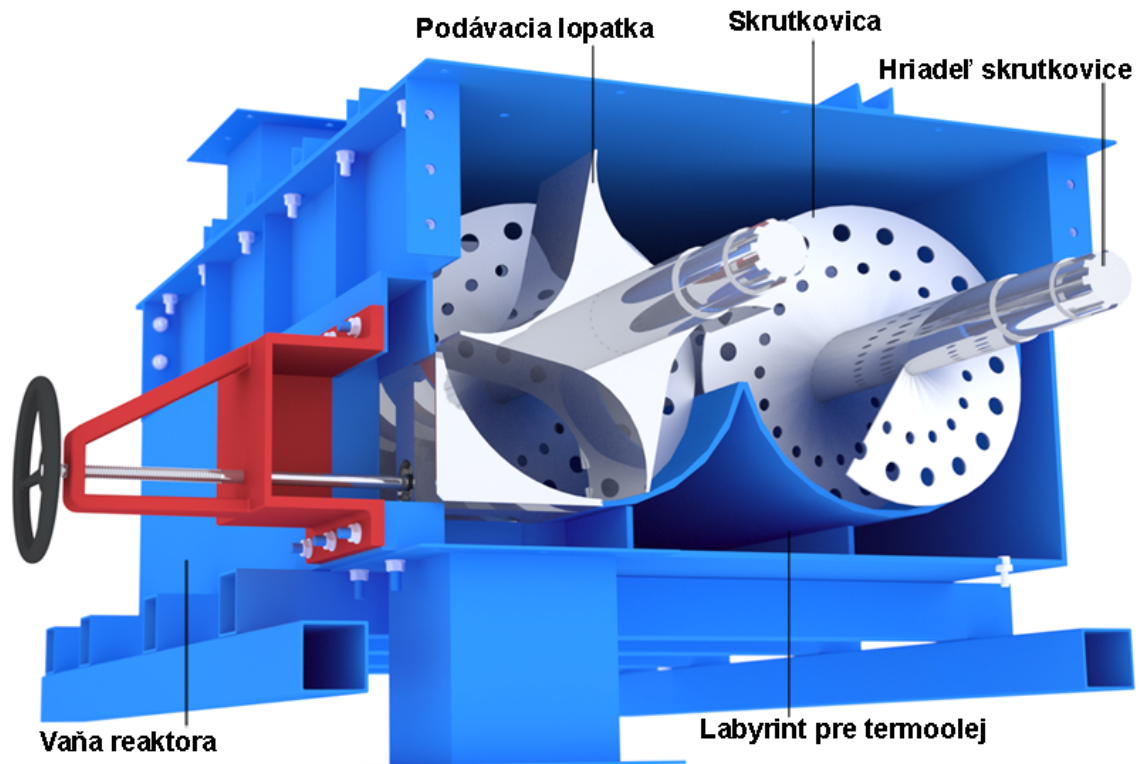
3.2.1 Miešací mechanizmus

Hlavnou časťou navrhovaného reaktora sú dve skrutkovice s podávacími lopatkami, ktoré sú poháňané dvoma elektromotormi s prevodovkami. Týmito lopatkami je zabezpečené dokonalé premiešanie zmesi popolčeka a katalyzátora. Vyprázdňovanie reaktora je na dne pod jednou z podávacích lopatiek.



Obr. 23 Vnútorne usporiadanie skrutkovič s podávacími lopatkami

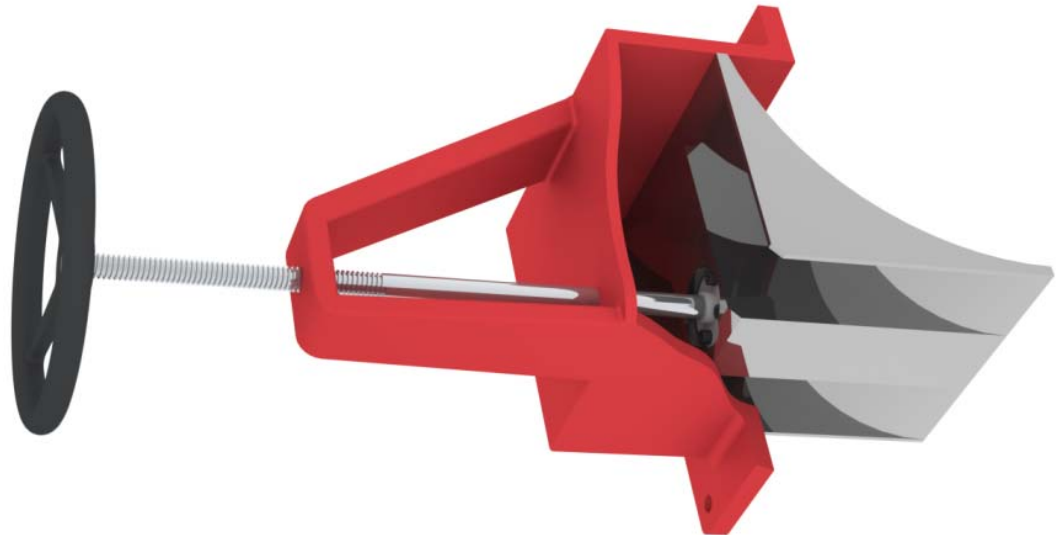
Pri návrhu tvaru lopatiek bolo potrebné zohľadniť sypkosť materiálu, tak aby dochádzalo k jeho presunu z jednej do druhej skrutkovice. Preto majú navrhnuté lopatky na obr. 24 konce natočené. Prášok by po nich mal bez problémov sklízať do druhej skrutkovice.



Obr. 24 Rez reaktorom

3.2.2 Mechanizmus vysypávania

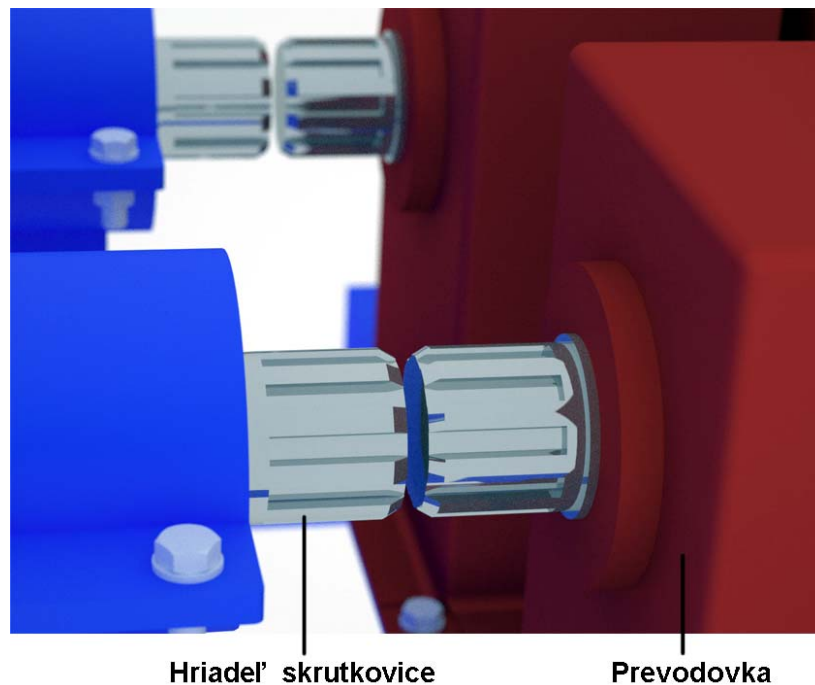
Pri návrhu reaktora bol riešený problém vyprázdňovania reaktora. Pre tento účel bolo navrhnuté riešenie v princípe posuvného ventilu obr. 24. Mechanizmus musel spĺňať podmienky pre bezproblémovú obsluhu, žiadne zanášanie posuvných líšt, musel byť dostatočne veľký pre rýchle vyprázdňovanie, v prípade poruchy musel byť dobre prístupný a odolávať veľkému mechanickému, a tepelnému namáhaniu. Všetky tieto podmienky boli zohľadnené pri jeho návrhu. Mechanizmus je k reaktoru priskrutkovaný, aby v prípade poruchy mohol byť rýchlo opravený. Princíp otvárania je riešený posúvaním uzáveru pomocou dlhej skrutkovice. Toto riešenie sa vyznačuje ľahkou manipuláciou a jednoduchou údržbou. Vzhľadom na vysokú prašnosť je závit umiestnený tak, aby nedochádzalo jeho vstupu do priestoru reaktora a tým k jeho zanášaniam prachovými časticami. Konec závitov vo ventilu je umiestnený v čape, v ktorom sa môže voľne otáčať. Uzáver je dostatočne robustný, aby bol schopný odolávať vysokým tlakom pôsobiacim v reaktore pri premiešavaní zmesi. Je možné použiť aj pohon servomotorom, ktorý by zaručil automatizáciu procesu.



Obr. 25 Uzatvárací mechanizmus

3.2.3 Redukcia teplotnej dilatácie

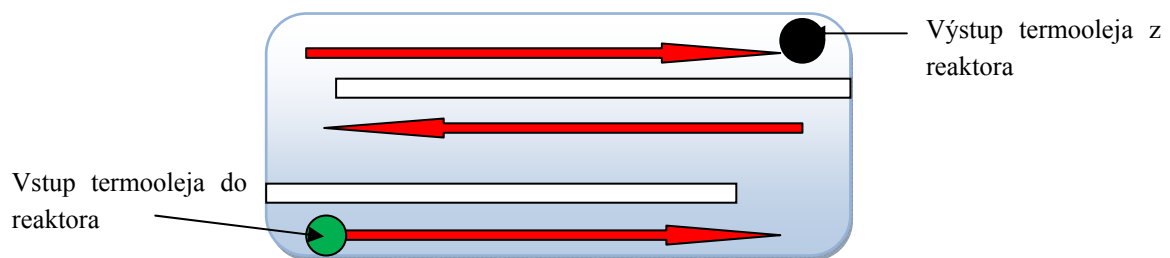
Pri riešení problému spojenia hriadeľov skrutkovic (viz. obr. 26) museli byť zohľadnené teplotné dilatácie. S ohľadom na tieto fakty bol spoj riešený drážkovaním s malými vôľami medzi hriadeľmi, aby nedochádzalo k ich priamemu kontaktu a možnému poškodeniu zariadenia. Hriadeľ skrutkovice je s hriadeľom prevodovky spojený pomocou drážkovaného náboja. Na obr. 26 je vidieť spôsob spojenia bez náboja.



Obr. 26 Prepojenie hriadeľov

3.2.4 Ohrev reaktora

Pri ohreve reaktora bolo potrebné vyriešiť problém s rovnomerným ohrievaním celej vane. Ako riešenie sú použité priečky privarené na dno vane, tak aby ohriaty termoolej prúdil do všetkých častí. Labyrintom umiestneným medzi dnom a vaňou reaktora (viz. obr. 24 a 27) je olej vedený pomedzi dve priečky v smere šípok.



Obr. 27 Schéma prúdenia oleja v reaktore

5. ZÁVER

Cieľom práce bol návrh miešacieho reaktora, ktorý by mal byť súčasťou poloprevádzkovej linky s technológiou CMD. Na linke by mal byť spracovávaný popolček zo spaľovania tuhého odpadu, ktorý je odlúčený pri čistení spalín. Popolček by sa mal spracovávať v reaktore, s použitím technológie CMD pracujúcej na princípe dehalogenácie. Pri dehalogenácii touto technológiou sú nežiaduce látky ako dioxíny rozložené.

Miešací reaktor bol navrhnutý podľa požiadaviek technológie CMD. Pri návrhu bolo vyriešených niekoľko problémov napríklad ako zaistiť jednoduchú údržbu, presypávanie popolčeka z jednej skrutkovice do druhej, mechanizmus rýchleho vysypávania a rovnomerného vyhrievania vane reaktora. Všetky tieto problémy boli vyriešené a spracované do 3d modelu miešacieho reaktora. Reaktor môže byť predmetom ďalších výskumov, aby sa dospelo k optimalizácii navrhnutých riešení. Na reaktore by bolo potrebné spraviť výpočty teplotných dilatácií, pevnostné výpočty premiešavacieho zariadenia, ložísk, hriadeľov a výpočet elektromotorov.

ZOZNAM OBRÁZKOV

Obr. 1 Molekulová skladba PCDD [6].....	12
Obr. 2 Molekulová skladba PCDF [6]	12
Obr. 3 Tabuľka varujúca pred konzumáciou kontaminovaných rýb [8].....	14
Obr. 4 Koncentrácia dioxínov a furánov vo vegetácii [8].....	15
Obr. 5 Súprava GTE s KOMBIBOXOM[14]	22
Obr. 6 Kondenzačná zostava GTE v kombinácii s KOMBIBOXOM [14]	23
Obr. 7 Vysávač s časticovým filtrom [10]	24
Obr. 8 Odberná sonda pôdy [10].....	24
Obr. 9 Schéma spaľovne odpadu[17].....	25
Obr. 10 Kruhový filter s cyklónom[16]	26
Obr. 11 Schéma elektrostatického odlučovača[18].....	26
Obr. 12 Akustický menič[18].....	27
Obr. 13 Schéma použitia rukávových filtrov[19]	28
Obr. 14 Schéma injektovania aktívneho uhlia	29
Obr. 15 Schéma adsorbérov [21]	29
Obr. 16 Adsorbér s radiálnym tokom plynov [21].....	30
Obr. 17 Rez katalytickým filtrom[20]	30
Obr. 18 Porovnanie adsorpčnej metódy a REMEDIA[20]	31
Obr. 19 Schéma zapojenia reaktora DeDiox [22]	31
Obr. 20 Schéma okruhu spracovania popolčeka[23]	34
Obr. 21 Popi reaktora pre technológiu CMD	35
Obr. 22 3D pohľad na technologickú jednotku.....	36
Obr. 23 Vnútorne usporiadanie skrutkovic s podávacími lopatkami.....	37
Obr. 24 Rez reaktorom.....	38
Obr. 25 Uzatvárací mechanizmus	39
Obr. 26 Prepojenie hriadeľov	39
Obr. 27 Schéma prúdenia oleja v reaktore.....	40
Obr. 29. Pohľad spredu	47
Obr. 28. Pohľad zhora	47
Obr. 30. Pohľad zospodu	48
Obr. 31. Pohľad zozadu	48
Obr. 32. Pohľad sprava	49
Obr. 33. Pohľad zľava.....	49

ZOZNAM GRAFOV

Graf. 1 Rozdelenie príjmu dioxínov [9].....	16
Graf. 2 Závislosť pohlavia, veku ,BMI a TEQ(ppm) [10].....	17
Graf. 3 Koncentrácia dioxínov (TEQ) v materskom mlieku vo vybraných štátoch [8].....	20
Graf. 4 Emisie dioxínov zo spaľovní v SR, rok 1992 [9]	20
Graf. 5 Vývoj emisií PCDD/PCDF v rokoch 1990-2005 [13].....	21
Graf. 6 Podiel subsektorov priemyslu na celkových emisiách PCDD/PCDF 1990-2005, [13].....	21
Graf. 7 Vývoj emisií POPs I-TEQ vzhľadom k plneniu medzinárodných dohovorov [13]	22
Graf. 8 Emisie v spaľovniach vo svete[20].....	31

LITERATÚRA

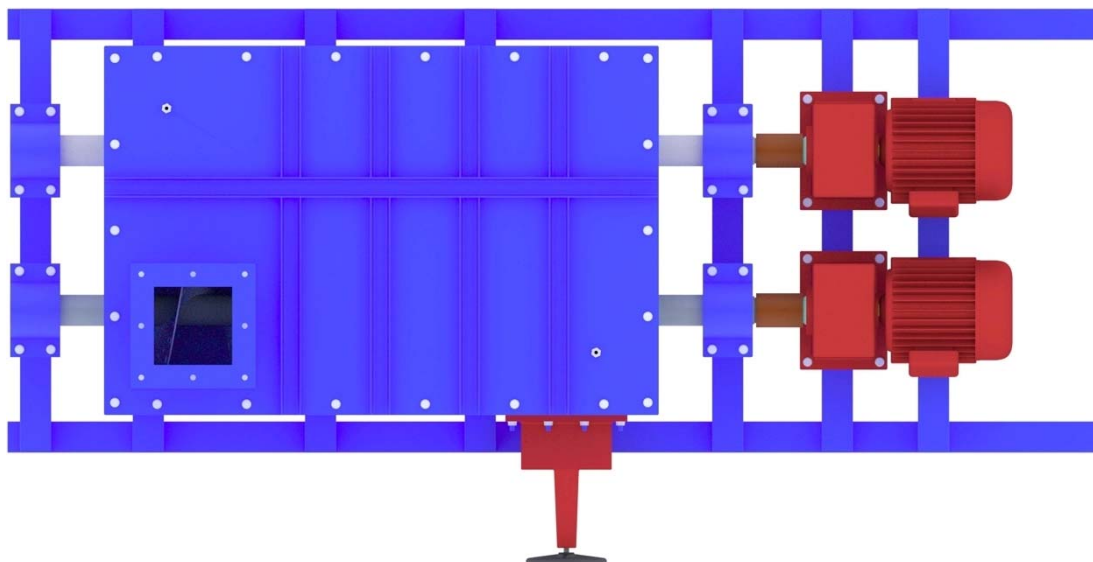
- [1] ALCOK R., BASKHIN V., BISSON M., BRECHER R., BREE L., CRAST C., COLOSIO C., DESQUEYROUX H., EVSTAFJEVA E., FEELEY M., FILYK G., GUARDANS R., HAKANSSON H., HAUSMANN T., HOLOUBEK I., JAKUBOWSKI M., JOHANSSON N., KRAUTHACKER B., KRYZANOWSKI M., KVAEVEN B., LOTZ T., MALANICHEV A., NICIU E., OPOPOL N., PHILLIPS K., PICHARD A., PISCHELOVA I., REPASO- SUBANG T., SCHLABACH M., SHALARU I., SEUM S. STONE D., STRAEHL P., TAJAJ L., VICKERS C., WHO EUROPE, *Health risks of persistent organic pollutants from long-range transboundary air pollution* [online], publikované [2003], dostupné z WWW: <<http://www.euro.who.int>>.
- [2] Dioxin Homepage, *What is dioxin?* [online], publikované sept. 1994, dostupné z WWW: <<http://www.ejnet.org>>.
- [3] Greenpeace, *Dioxíny – tichí zabijaci* [online], publikované máj.2002, dostupné z WWW: <<http://www.greenpeace.org>>.
- [4] Slovenská agentúra životného prostredia, *PCDD+PCDF (dioxíny+furány) (ako TEQ)* [online], [cit. 24.apríl 2008], publikované jan.2004, dostupné z WWW: <<http://www.sazp.sk>>.
- [5] Integrovaný registr znečisťovania, *Látka: PCDD+PCDF (dioxíny+furány) (jako TEQ)* [online], dostupné z WWW: <<http://www.irz.cz>>.
- [6] Wikimedia, *Image:Dioxine pcdd.png* [online], publikované okt.2007, cit[2008-04-24], dostupné z WWW: <<http://commons.wikimedia.org>>.
- [7] PEŤKOVÁ S., *Dioxíny – majú nás v hrsti ?*, SME [online], publikované 2008, dostupné z WWW: <<http://zena.sme.sk>>.
- [8] GORDON B., MACKAY R., REHFUES E., *The atlas of children`s health and the environment* [online], publikované [2004], dostupné z WWW: <<http://www.who.int>>.
- [9] Priatelia Zeme SPZ, *Dioxíny* [online], [cit. 1.mája 2008], dostupné z WWW: <<http://www.priateliazeme.sk>>.

- [10] GARABRANT D., *Factors that predict serum dioxin concentrations in Michigan, USA* [online], publikované dec.2007, [cit. 3.mája 2008], dostupné z WWW:<<http://www.sph.umich.edu>>.
- [11] HONG B., *Impact of the changes in who TEF values from 1998 to 2005 on the total TEQ values in serum, household dust and soil* [online], publikované sept.2008, dostupné z WWW:< <http://www.sph.umich.edu> >.
- [12] *Smernica 2000/76/ES Európskeho parlamentu a rady zo 4.decembra 2000 o spaľovaní odpadov* [online], publikované [dec.2000] dostupné z WWW:<<http://eur-lex.europa.eu>>.
- [13] KLINDA J, LIESKOVSKÁ Z. a kol. *Správa o stave životného prostredia Slovenskej republiky v roku 2006* [online], publikované [2007], dostupné z WWW: <<http://enviroportal.sk>>.
- [14] TESO, *Kondenzační sestava* [online], dostupné z WWW:<<http://www.teso.cz>>.
- [15] Evropská komise, *Integrovaná prevence a omezování znečištění* [pdf] , publikované [júl.2005],
- [16] EET s.r.o. , *Cyklóny a odlučovače cyklónového tvaru* [online], dostupné z WWW:<<http://www.eet.sk/>>.
- [17] Alstom Power, *SCR - Tail End and Low Dust SCR Systems* [online], dostupné z WWW:<<http://www.power.alstom.com>>.
- [18] Mosa, *Elektrostatické odlučovače* [online], dostupné z WWW: <<http://www.jmosa.com>>.
- [19] Skanska, *Odprašovanie - Látkové filtre* [online], dostupné z WWW:<<http://www.skanska.sk>>.
- [20] GORE, *Catalytic destruction of PCDD/F in a fabric filter* [online], publikované [2001], dostupné z WWW: <<http://www.gore.com>>.
- [21] BÉBAR L., *Postupy čistení spalín vznikajících při spalování odpadů* [online], publikované [2008], dostupné z WWW: <<ftp://147.229.135.9/Vyuka/Syst.in%9E%20II.-proc.linky/>>.

- [22] HARTENSTEIN U., *Dioxin and furan reduction Technologies for combustion and industrial thermal process facilities*[pdf], publikované 2003
- [23] PAŘÍZEK T, *Průběh řešení projektu Detox* [pdf], publikované [jún 2006], Vysoké technické učení v Brně.
- [24] PEKÁREK V.,HAPALA P.,FIĚROVÁ E., *Způsob dehalogenační detoxifikace halogenovaných aromatických nebo/a cyklických sloučenin* [pdf], publikované [april 2003],Patentový spis CZ 294 995 B6
- [25] DAPOL , *Technologie*[online], dostupné z WWW: <<http://www.dapol.eu> >.

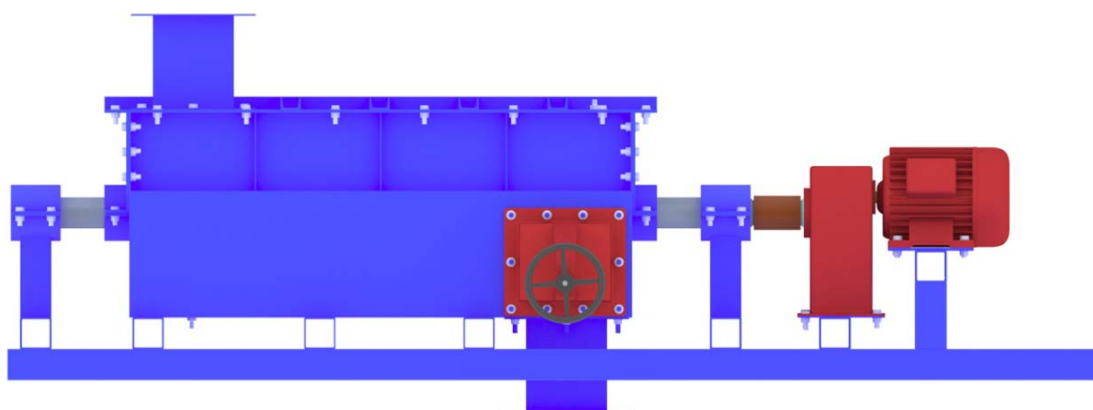
PRÍLOHA 1

Pohľad zhora na reaktor



Obr. 28. Pohľad zhora

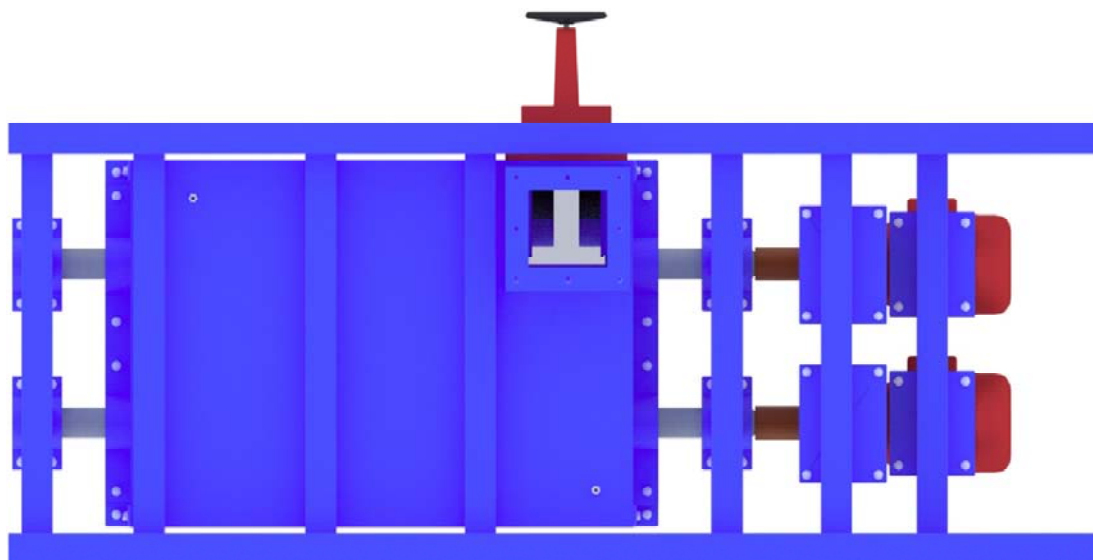
Pohľad spredu na reaktor



Obr. 29. Pohľad spredu

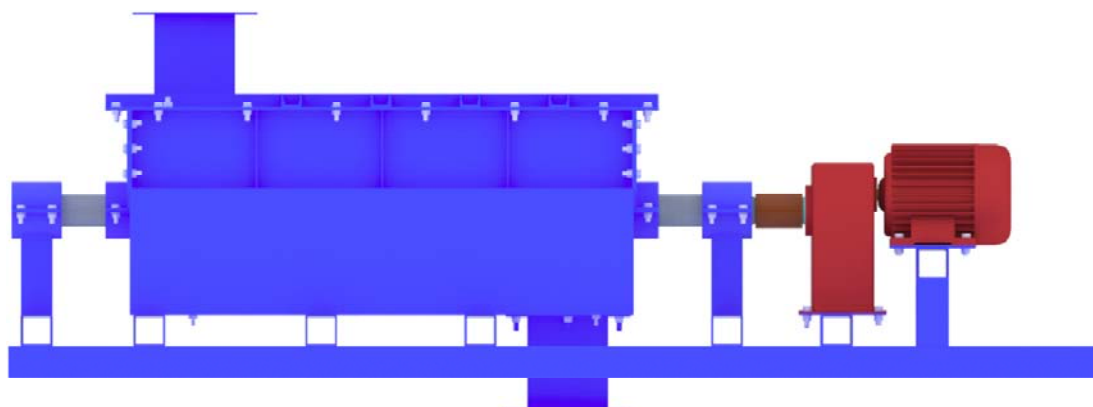
PRÍLOHA 2

Pohľad zospodu na reaktor



Obr. 30. Pohľad zospodu

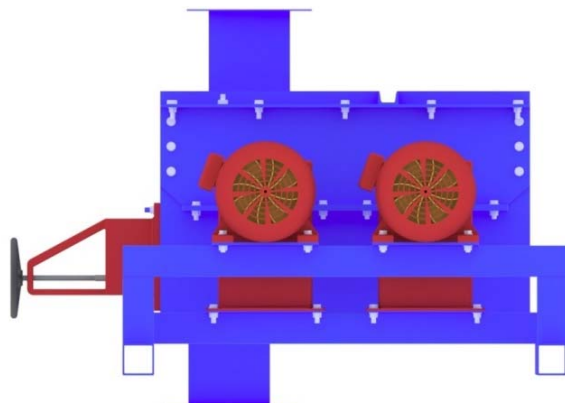
Pohľad zozadu na reaktor



Obr. 31. Pohľad zozadu

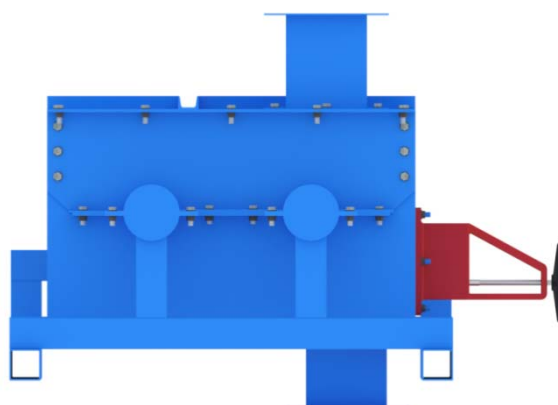
PRÍLOHA 3

Pohľad sprava na reaktor



Obr. 32. Pohľad sprava

Pohľad zľava na reaktor



Obr. 33. Pohľad zľava