

TESTOVÁNÍ METODY ŽHAVENÉHO DRÁTU PŘI DESTRUKCI PAR TOLUENU VE VZDUŠINĚ

TESTING OF HOT WIRE METHOD FOR DESTRUCTION OF TOLUENE VAPOUR IN THE AIR MASS

D. Chabičovská¹⁾, J. Piša¹⁾, P. Jevič²⁾, P. Machač³⁾

¹⁾ ILD CZ, s.r.o., Kladno

²⁾ Výzkumný ústav zemědělské techniky, Praha 6-Ruzyně,

³⁾ Vysoká škola chemicko technologická, Praha 6-Dejvice

Abstract

When assessing any industrial and agricultural activities, the question of air quality, compliance with permitted emission limits and minimizing of odour load are at the forefront. Physical - chemical methods of cleaning of polluted air by odorous substances are less problematic and lead to minimizing of operating costs and maintenance requirements in comparison with traditional technological processes. Technologies of elimination of selected air pollutants by their destruction on hot wire belong among the new techniques that can be applied in particular to eliminate unpleasant odours or highly toxic substances, which also operates in high dilution. In the experiment there were verified toluene vapour in the air, which were prepared in the toluene gas generator. Combustion line contained among other things sampling points on inlet and outlet. Results were then verified by using mobile combustion unit (MCU) HW001 equipped with four grids with hot wires. The destruction efficiency of toluene vapour was 90 %. Factors affecting the efficiency of destruction are temperature and time of staying in the hot zone.

Keywords: odour load, destruction of odours on hot wire, toluene vapour in the air, mobile combustion unit

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 likvidace vybraných škodlivin v ovzduší jejich destrukcí na žhaveném drátu patří mezi nové technologie. Uplatnění může nacházet zejména tam, kde se potřebujeme zbavit velmi nepříjemných pachů nebo velmi toxických látek, které působí i ve velkém zředění (například u nervově-paralytických bojových plynů typu sarinu). 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.

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. Prováděcím předpisem k Zákonu o ochraně ovzduší je Vyhláška č. 415/2012 Sb., o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování. Tento předpis stanovuje obecné a specifické limity pro znečišťování ovzduší. Obecné emisní limity jsou uvedeny v tab. 1. 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). 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.

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 > 2 500	200 150
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
Sírouhlik	> 100	20
Chlor a jeho plynné anorganické sloučeniny vyjádřené jako HCl	> 500	50
Fluor a jeho plynné anorganické sloučeniny vyjádřené jako HF	> 100	10

Každá chemická látka má určité vlastnosti, které závisí na jejím složení a struktuře. U organických sloučenin je jejich stabilita vůči destrukci v přítomnosti vysokého stechiometrického přebytku vzdušného kyslíku závislá na polaritě a symetrii. Odolnost nebezpečných organických sloučenin vůči spalování se posuzuje experimentálně a vytvářejí se stupnice [1], podle nichž je možno předpovídat výsledky destrukce podle použitých podmínek. Poměrně odolné jsou například aromáty (benzen, naftalen, toluen), středně odolné heterocykly (pyridin), alkoholy, fenol a krezoly, málo odolné merkaptany. Při ověřování parametrů procesů a vývoji nových technik nebyly z bezpečnostních důvodů zpočátku používány vysoce toxické látky, ale látky relativně neškodné, jejichž koncentrace je možno dobře sledovat, a které mají z hlediska termické stability podobné vlastnosti jako cílové složky. V tomto příspěvku předkládáme některé výsledky, které byly získány s parami toluenu ve vzduchu. Toluén byl vybrán nejen proto, že patří k látkám odolnějším vůči termické destrukci, ale i proto, že tvoří podstatnou část ředidel do barev, je součástí automobilových benzínů a je nepřehlédnutelnou složkou spektra organického znečištění průmyslového ovzduší. Jeho přípustný expoziční limit (PEL) činí 200 mg/m³, nejvyšší přípustná koncentrace v pracovním ovzduší (NPK-P) 500 mg/m³ [2].

POUŽITÉ PŘÍSTROJE, MATERIÁLY A METODIKA

Příprava par toluenu: přímým odpařováním kapaliny toluenu vytlačované pumpou pro HPLC Laboratorní přístroje Praha, HPP 4001 (toluen p.a., Lachner, čistota > 99 %) a přehříváním par přímo v ocelové nerezové kapiláře o vnitřním průměru 0,5 mm, která byla v úseku cca 200 mm ohřívána jako topný odpor zdrojem Manson SPS 9602 (0- 30 V/0-30 A). Obvykle byla zplyňována 0,1 nebo 0,2 ml toluenu za minutu. Zařízení pro generování toluenových par je uvedeno na obr. 1.

Ředění par toluenu vzduchem: přehřáté páry toluenu o teplotě 250-300°C byly zaváděny na sání ventilátorové sestavy tvořené dvěma malými ventilátory Sunon ECC0251B1-99 v sérii, které jsou schopny

zařízením prosát až 45 m³ za hodinu. Regulace průtoku spalovacím zařízením byla prováděna změnou napětí



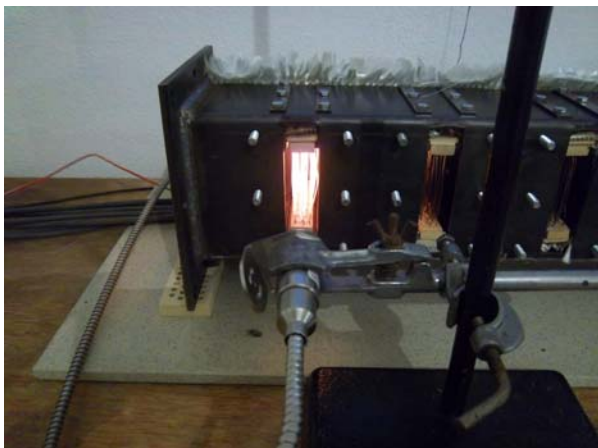
Obr. 1: Generátor plynného toluenu

regulovaného stejnosměrného zdroje Lab 3003 firmy MCI Power (0-30 V/0-3 A).

Měření rychlosti proudění vzdušiny pro výpočet objemového průtoku: prováděno termoanemometrem Velocicalc fy TSI.

Měření teplot na vstupu vzdušiny a na konci spalovací komory bylo prováděno plášťovými termočlánky typu K o průměru 1,5 mm ve spojení s dvoukanalovým teploměrem Greisinger GMH 3230.

Vlastní spalovací trať se skládala ze zdroje par, ventilátorové sestavy, měřicí sekce (měření průtoku, teploty a odběrového místa pro kontrolní analýzy vstupní koncentrace škodlivin do spalovacího zařízení), spalovací sekce se čtyřmi spalovacími pakety z topných drátů Kanthal A1), přechodového úseku a vzdušného chladiče, na jehož konci bylo opět zřízeno odběrové místo pro analýzy vzorků odebíraných na výstupu ze spalovacího zařízení. Každá topná sekce měla vlastní zdroj a vlastní autonomní regulaci podle střední teploty žhaveného drátu. Boční pohled do spalovací trati se žhavenou paketou je uveden na obr. 2. Celkový pohled na spalovací trať je uveden na obr. 3.



Obr. 2: Topná sekce spalovací trati



Obr. 3: Spalovací trať se zdrojem plynného toluenu

Pro odběry vzorků pro stanovení vstupních a výstupních koncentrací škodlivin byly používány skleněné plynové vzorkovnice se septy („myši“) a analýzy byly prováděny jednak na plynovém chromatografu Trace GC s hmotnostně-spektrometrickým detektorem ISQ (Thermo Scientific), jednak na plynovém chromatografu Chrom 5 (Laboratorní přístroje Praha) s náplňovou kolonou se zakotvenou fází TCEP a plamenoionizačním detektorem (FID), přičemž vyhodnocování chromatogramů bylo prováděno stanicí Clarity (DataApex).

Účinnost eliminace škodliviny se vyjadřuje indexem DRE (Destruction and Removal Efficiency). Pokud při eliminaci nedochází ke změně objemu vzdušiny, vypočte se ze zjištěných vstupních a výstupních koncentrací dané látky.

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

kde: $C_{(A)}^{Out}$ koncentrace látky A na výstupu z destrukční jednotky

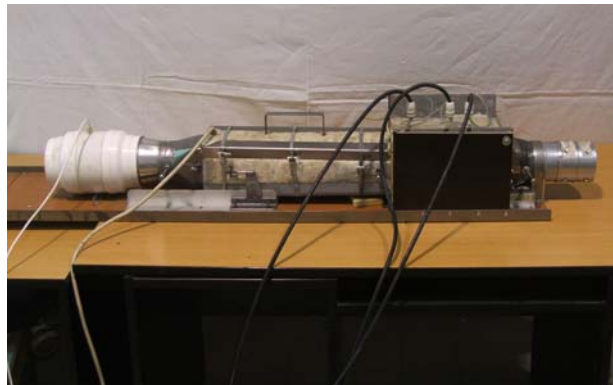
$C_{(A)}^{In}$ koncentrace látky A na vstupu do destrukční jednotky.

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.

Pro praktické ověření technologie žhaveného drátu bylo dále provedeno provozní testování. K tomuto účelu je použita Mobilní spalovací jednotka HW 001 (MSJ). Toto zařízení, které je uvedeno na obr. 4, 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 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 předehříván a vstupuje do reakčního modulu, v němž jsou za sebou umístěny mřížky se žhavenými dráty. Předehřev vzduchu je topným odporovým tělesem 2,2 kW. 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.



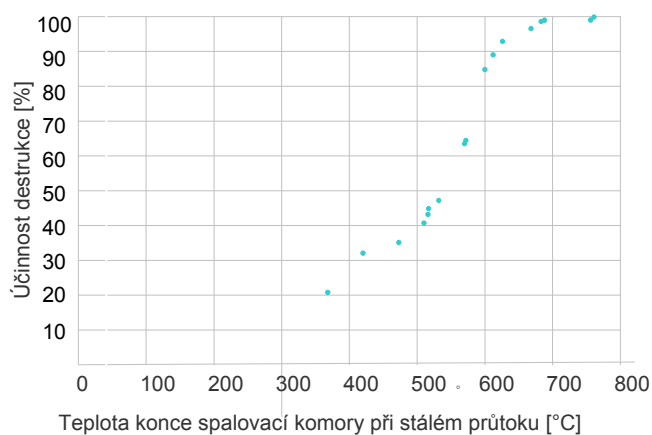
Obr. 4: Technologická část mobilní spalovací jednotky

VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Účinnost destrukce dané látky – v tomto případě par toluenu - při nízkých koncentracích (hluboko pod dolní mezí výbušnosti) v přebytku vzduchu závisí na teplotě vzdušiny a době jejího setrvání v horkém pásmu. Při zkouškách, jejichž výsledky jsou uvedeny v grafu, jsme používali vstupní koncentrace toluenu v rozmezí cca 146-295 mg/m³_{NS}. Tyto koncentrace při úplném spálení toluenu zvýší teplotu vzdušiny jen o jednotky °C, nebezpečí přepálení topnice nehrozí. Výsledky měření jsou uvedeny v grafu na obr. 5.

Získané výsledky byly následně ověřovány použitím MSJ. Byly použity 4 mřížky se žhavenými dráty. Průtok vzdušiny byl 11,0 dm³/s. Dosažené výsledky jsou následující:

Koncentrace – vstup	210 – 430 mg/m ³
Koncentrace – výstup	21 – 42 mg/m ³
Účinnost destrukce	> 90 %



Obr. 5: Účinnost destrukce par toluenu ve spalovacím zařízení s vermikulitovou izolací

DISKUSE A ZÁVĚR

Při vysokém stechiometrickém přebytku vzdušného kyslíku vůči spalované látce závisí účinnost její

Abstrakt

Při posuzování průmyslových a zemědělských provozů je otázka čistoty ovzduší, dodržení povolených emisních limitů a minimalizace pachové zátěže na předním místě. Fyzikálně – chemické metody čištění vzduchu znečištěného pachovými látkami jsou v porovnání s tradičními technologickými postupy méně problémové a vedou k minimalizaci provozních nákladů a nároků na údržbu. Technologie likvidace vybraných škodlivin v ovzduší jejich destrukcí na žhavém drátu patří mezi nové postupy, které lze uplatnit zejména pro eliminaci nepříjemných pachů nebo velmi toxických látek, které působí i ve velkém zředění. V experimentu byly ověřeny páry toluenu ve vzduchu, které byly připraveny v generátoru plynného toluenu. Spalovací trať zahrnovala mj. odběrová místa na vstupu i výstupu. Získané výsledky byly následně ověřovány použitím Mobilní spalovací jednotky (MSJ) HW001 se čtyřmi mřížkami se žhavými dráty. Účinnost destrukce par toluenu byla 90%. Faktory, které ovlivňují účinnost destrukce, jsou teplota a doba setrvání v horké zóně.

Klíčová slova: pachová zátěž, destrukce pachů na žhavém drátu, páry toluenu ve vzduchu, mobilní spalovací jednotka

destrukce na více faktorech, z nichž nejvýznamnější je teplota a doba setrvání v horké zóně. Při spalování látek v plameni je významnou orientační hodnotou teplota samovznícení (autoignition temperature, AIT), u zředěných proudů, kde plamen chybí, je naopak třeba dbát, aby nevznikaly „studené jazyky“, kde by mohlo ve větší míře docházet k nežádoucí rekombinaci radikálů za vzniku produktů nedokonalého spalování (PICs). Mezi produkty nedokonalého spalování toluenu patří vedle oxidu uhelnatého i benzen a benzaldehyd. Teplota samovznícení toluenu činí asi 480°C, benzenu 498 a benzaldehydu 192°C [3]. U modelu spalovacího zařízení s vnitřní vermikulitovou tepelnou izolací a vnější tepelnou izolací z minerální plsti a skelné tkaniny byly při teplotě konce spalovací komory vyšší než 620°C koncentrace CO, benzenu i benzaldehydu již pod mezí stanovitelnosti, tedy pod hodnotou 2 ppm_v pro CO, 0,3 mg/m³ pro benzen a 0,8 mg/m³ pro benzaldehyd.

DEDIKACE

Uvedené výsledky byly získány při řešení projektu TA ČR č. TA02020601 „Eliminace některých plynných škodlivin jejich spalováním na žhaveném drátu.“

LITERATURA

- [1] TAYLOR, P.H.; DELLINGER, B.; LEE, C.C.: Environ. Sci. Technol. 1990, 24(3), 316-328. Development of a Thermal Stability Based Ranking of Hazardous Organic Compound Incinerability.
- [2] Příloha č. 2 Nařízení vlády č. 361/2007 Sb., kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví při práci.
- [3] CRC Handbook of Chemistry and Physics (79-th ed., Lide, D.R., ed.) CRC Press, Boca Raton, 1998.
- [4] Zákon o ochraně ovzduší č. 201/2012 Sb.
- [5] Vyhláška o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení Zákona o ochraně ovzduší č. 415/2012 Sb.

Kontaktní adresa:

Ing. Dana Chabičovská
ILD CZ, s.r.o., Kladno
Železárenská 74, 272 01 Kladno
Tel: 312243433
E-mail: chabicoska@ild.cz

RNDr. Jiří Piša, CSc.

Tel: 224936917
E-mail: pisa@ild.cz

Ing. Petr Jevič CSc.

Výzkumný ústav zemědělské techniky, v.v.i.
Drnovská 507, 161 01 Praha 6 - Ruzyně
Tel: 233022302
E-mail: petr.jevic@vuzt.cz

Ing. Pavel Machač, CSc.

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
Fakulta technologie ochrany prostředí
Technická 5, 166 28 Praha 6
Tel: 220444246
E-mail: pavel.machac@vscht.cz

Recenzovali: Ing. Jana Smutná , Ing. Jiří Štefanica