

# PROBLEMATIKA SPALOVÁNÍ PVC PŘI ENERGETICKÉM VYUŽITÍ ODPADŮ

JAROSLAV HYŽÍK

*EIC AG – Ecological and Industrial Consulting, Poststrasse 3, CH-8954 Geroldswil – Zürich, e-mail: j.hyzik@eicag.ch, EIC spol. s r.o. – Ecological and Industrial Consulting, Modřínová 10, 182 00 Praha 8, e-mail: hyzik.eic@gts.cz*

Došlo dne 18.V.2001

Klíčová slova: PVC, energetický potenciál, spalování, emisní limit, HCl, adsorpční proces, chloridy, těžké kovy, PCDD/F

## Obsah

1. Úvod
2. Spalování PVC z hlediska volby technologie čištění spalin
3. Spalování PVC z hlediska vlivu na životní prostředí
  - 3.1. Chloridy
  - 3.2. Těžké kovy
  - 3.3. Látky typu PCDD/F (dioxiny a furany)
    - 3.3.1. Primární opatření
    - 3.3.2. Sekundární opatření
4. Soubor opatření při energetickém využívání PVC
5. Závěr

## 1. Úvod

Tak jako ostatní plasty se i PVC s neoddiskutovatelnou výhodou používá v mnoha průmyslových odvětvích. Logickým důsledkem tohoto počínání je hledání metod, které vedou k opětovnému používání či látkovému nebo energetickému využívání odpadního PVC. Je vhodné si uvědomit, že k cíli vede mnoho cest. Rozhodujícím kritériem pro volbu vhodné metody by měla být zásada, která je např. prosazována Pracovní unií švýcarského průmyslu zpracovávající PVC (PVCH – Arbeitsgemeinschaft der schweizerischen PVC – Industrie, Aarau), a sice „ekologický přínos za přijatelnou cenu“.

Látkové využití PVC lze praktikovat buď „roztavením“ s následným zpracováním na nové produkty, nebo případně „rozložením“ na původní chemické výchozí produkty (materiálová či surovinová recyklace).

Energetické využití PVC je zajímavé z důvodů jeho vysoké výhřevnosti a je výhodné nasadit je pro takové frakce PVC, u kterých je materiálová či surovinová recyklace již nevýhodná, resp. nesmyslná.

V Senátu PČR a v Poslanecké sněmovně PČR byl projednán nový zákon o odpadech. Účinnost tohoto nového – již téměř evropského – zákona má nastat od 1.1.2002. Podle §23

tohoto zákona se za energetické využití odpadů považuje také případ, kdy se odpad použije jako palivo nebo jako přídatné palivo v zařízeních na výrobu energie nebo v technologickém procesu za podmínek stanovených právními předpisy o ochraně ovzduší.

PVC bude možné energeticky využít v elektrárnách. Je však nutné podrobněji zkoumat vliv přírůstku koncentrace chloru ve spalinách na životnost konvektivních částí elektrárenských parních kotlů. V dalším textu nebude z důvodů nedostatku relevantních informací tato cesta dále sledována. Příspěvek se rovněž nebude zabývat energetickým využitím PVC v cementárnách, protože u cementárenských procesů je díky silně zásaditému prostředí spalin energetické využití relativně bezproblémové.

Předmětem následného posuzování energetického využití PVC je jeho spalování v klasických spalovnách komunálního či průmyslového (nebezpečného) odpadu.

## 2. Spalování PVC z hlediska volby technologie čištění spalin

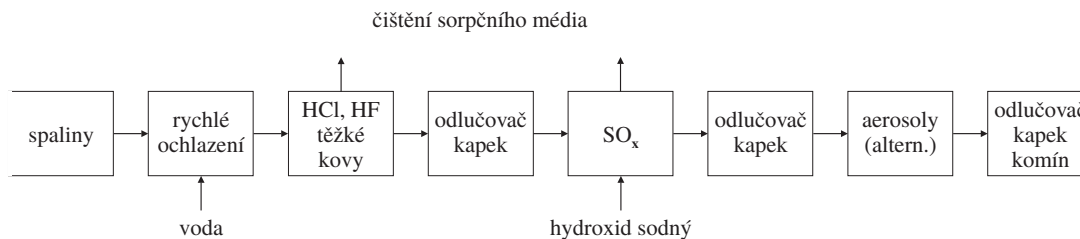
Při každém energetickém využití odpadů se docílí vítaného přínosu – úspory fosilních zdrojů energie. Energetické využití PVC je vhodnou alternativou, je však v klasických spalovnách odpadu silně vázáno na instalovanou technologii čištění spalin.

Se zpřísněním emisních limitů se vyvíjely přirozené i technologie či systémy čištění spalin. Je vhodné upozornit na skutečnost, že se rozhodným způsobem prosadily tzv. „mokré“ systémy čištění spalin. Spaliny či kouřové plyny vzniklé při energetickém využívání odpadu (spalování) musí být po odevzdání své energie před odvodem do atmosféry zpracovány tak, aby emise v nich obsažené nebyly zatěžující pro životní prostředí. Před vstupem do vlastního procesu čištění jsou spaliny zpravidla nejprve částečně zbaveny tuhých látek. V následujícím prvním procesním kroku musí být docíleno další výrazné omezení emisí tuhých látek jakož i omezení anorganických škodlivin (HCl, HF, SO<sub>2</sub> + SO<sub>3</sub>) a těžkých kovů. V dalších procesních krocích jsou omezeny emise oxidů dusíku (NO<sub>x</sub>) a látek typu PCDD/F (dioxinů a furanů).

Při spalování komunálního odpadu (bez příměsí průmyslového odpadu nebo PVC) se může koncentrace HCl v surových spalinách či v surovém plynu (před vstupem do procesu čištění) pohybovat mezi cca 500(150)–1000 mg.m<sup>-3</sup>. Při spalování PVC dojde samozřejmě ke zvýšení koncentrace HCl v surovém plynu. Velmi záleží na tom, jaký systém čištění spalin je k technologickým blokům spalování a výroby energie zařazen.

Pro realizaci výše zmíněného prvního procesního kroku jsou na trhu nabízeny procesy tzv. adsorpčního (suchého), adsorpčně-adsorpčního (polosuchého či kvaziusuchého nebo také kvazimokrého) a absorpčního (mokrého) čištění spalin.

\* Objem plynu je vztažen na normální podmínky, platí v celém textu



Obr. 1. Schéma možného řazení jednotlivých stupňů absorpčního čištění spalin

U těchto procesů je nutné znát reakční teploty, látkové výměny, obsah a způsob odlučování škodlivin, množství a druh zbytkových produktů, energetickou náročnost atd. Provedené procesní výpočty a zkušenosti s uvedenými způsoby čištění spalin předurčují volbu absorpčního (mokrého) čištění spalin<sup>1</sup> (obr. 1). Volba mokrého způsobu čištění spalin je zdůvodněna stechiometrickými poměry při odlučovacím procesu, vyšší schopností odlučovat škodlivé složky, menším množstvím zbytkových produktů, malým množstvím sorpčního média, jež lze před vyvedením ze zařízení téměř dokonale vyčistit, a případně aplikovat proces recyklace HCl. Vyčištěné sorpční médium lze kanalizačním systémem přivést do místní čistírny odpadních vod (ČOV). Používané technologie umožňují dosažení kvality vypouštěné vody podle kanalizačního řádu<sup>2</sup>.

V případě přímého přívodu vyčištěného sorpčního média do lokálního vodoteče nejde podle dosud získaných zkušeností k nepřijatelné koncentraci chloridů. Z těchto důvodů bude upuštěno od úvah o zapojení adsorpčního (suchého), adsorpčně-absorpčního (kvazisuchého nebo také kvazimokrého) systému čištění spalin do technologického řetězce v souvislosti s přídatným spalováním PVC. Tyto systémy čištění spalin jsou schopny dosáhnout i relativně nízkých výstupních emisí HCl, avšak přípustné koncentrace HCl v surovém plynu jsou v těchto případech podstatně nižší, než je tomu v případě mokrého systému čištění spalin. Tím je spoluspalování PVC ve spalovnách s instalovaným suchým nebo kvazisuchým systémem výrazně omezeno, ne-li vyloučeno.

V případech vyšších koncentrací HCl v surovém plynu (v průmyslových regionech, kde je výraznější složkou komunálního odpadu tzv. živnostenský odpad, který může způsobit větší vstupní koncentrace HCl) nemusí suchý nebo kvazisuchý systém čištění spalin trvale dosahovat emisních hodnot HCl na úrovni např. 10 mg.m<sup>-3</sup>.

Další nevýhodnou skutečností pro spoluspalování PVC je u suchých a kvazisuchých systémů při dávkování sorpčního prostředku nutný stechiometrický přebytek (cca 1,5–2,5 násobek), který je pak zodpovědný za generaci většího množství zbytkových materiálů. Tyto zbytkové materiály musí být kvalifikovány jako nebezpečný odpad.

V případě volby mokrého procesu<sup>3</sup> čištění spalin u spaloven komunálního odpadu je vhodné dimenzovat absorpční aparát na vstupní koncentrace HCl ve výši 2000 (2500) mg.m<sup>-3</sup>. U spaloven průmyslového a nebezpečného odpadu je pak rozumné dimenzovat absorpční aparát na vstupní koncentrace HCl na úrovni kolem 6000 mg.m<sup>-3</sup>. U takových spaloven by tedy bylo možné podíl spalovaného PVC zvětšit. Nicméně tyto spalovny zpracovávají rovněž jiné vysokochlorované látky (ředitla, PCB). Pro každou pracovní směnu se stanoví dopředu tzv. spalovací program, který zohledňuje složení jednotlivých druhů odpadů, a zajišťuje dodržení přípustných koncentrací ve

spalinách vstupujících do systému čištění; nelze tedy hovořit pouze o spalování PVC, respektive o jeho spoluspalování.

V této souvislosti je nutné si uvědomit, že koncentrace HCl ve vyčištěných spalinách je v současné době vyžadována na max. úrovni 10 mg.Nm<sup>-3</sup>, a že požadavky právě na emise HCl byly v některých státech Evropy v posledních 25 letech 10x zpřísněny. Zatímco v sedmdesátých letech minulého století stačilo např. v SRN podle tehdy platného předpisu „Technische Anleitung Luft 74“ (TAL 74) omezení emisí HCl na 100 mg.m<sup>-3</sup>, vyžaduje poslední směrnice o spalování odpadů EU 2000/76 ze 4.12.2000 emisní hodnotu HCl 10 mg.m<sup>-3</sup>. Prakticky neustálým zpřísněním či zaváděním nových emisních limitů HCl byly samozřejmě dotčeny i další složky spalin (oxidy dusíku, oxidy síry, těžké kovy, dioxiny a furany). Z uvedeného příkladu lze snadno odvodit, že z relativně jednoduchých praček spalin se staly komplexní systémy čištění s náročnou technologií.

Tabulka I podává porovnání aktuálních emisních limitů podle směrnice EU a emisních limitů v ČR, SRN a ve Švýcarsku.

I když to přímo nesouvisí s tématem tohoto příspěvku, je zajímavé si všimnout, že na rozdíl od EU, ČR a SRN – Švýcarsko, které není členem EU, neomezuje emise dioxinů a fu-

Tabulka I

Porovnání emisních limitů podle platných směrnic EU, ČR, SRN a Švýcarska; hodnoty emisí jsou uvedeny v mg.m<sup>-3</sup> (kromě a) a jsou vztaženy na suchý plyn

Parametr	Emisní limity			
	EU	ČR	SRN	Švýcarsko
Přepočtová koncentrace O <sub>2</sub>	11 %	11 %	11 %	11 %
Tuhé emise	10	30	10	10
Org. C	10	20	10	20
SO <sub>x</sub> jako SO <sub>2</sub>	50	300	50	50
NO <sub>x</sub> jako NO <sub>2</sub>	200	350	200	80
NH <sub>3</sub>	–	–	–	–
CO	50	100	50	50
HCl	10	30	10	20
HF	1	2	1	2
PCDD/PCDF <sup>a</sup>	0,1	0,1	0,1	–
Hg	0,05	0,2 <sup>c</sup>	0,05	0,05
Cd	0,05 <sup>b</sup>	–	0,05 <sup>b</sup>	0,05
Pb, Zn	–	5 <sup>d</sup>	1	–
Ostatní těžké kovy	0,5	2 <sup>e</sup>	0,5	0,5

<sup>a</sup> [ngTEQ.m<sup>-3</sup>], TEQ značí přepočet na toxický ekvivalent

<sup>b</sup> Cd, Tl, <sup>c</sup> Hg, Cd, Tl, <sup>d</sup> Pb, Cu, Mn, <sup>e</sup> As, Ni, Cr, Co

ranů; zato švýcarské nařízení „Luftreinhalteverordnung 92“ (LRV 92) výrazně omezuje emise oxidů dusíku (tabulka I). Tato strategie souvisí se zkušenostmi získanými při omezení emisí oxidů dusíku<sup>4</sup> (ve Švýcarsku je v provozu 31 spaloven komunálního odpadu). Jak při nasazení nekatalytické (SNCR), tak katalytické (SCR) technologie k odlučování oxidů dusíků bylo zjištěno, že dochází k významné redukci emisí látek PCDD/F. Při použití technologie SNCR vykazuje aplikovaný redukční prostředek (např. vodný roztok amoniaku) inhibiční účinky, a může dojít k omezení emisí dioxinů a furanů až o 50 %. Při nasazení technologie SCR lze patřičně dimenzovaný katalyzátor umístit do oblasti vyčištěného plynu a využít jej ke katalyticko-oxidační destrukci látek typu PCDD/F až na emisní úroveň 0,1 ngTEQ.m<sup>-3</sup>. Z hlediska švýcarské filozofie ohledně strategie stanovování emisních limitů jsou emise dioxinů a furanů v úrovni nad 0,1 ngTEQ.m<sup>-3</sup> méně významné než emise oxidů dusíku v úrovni 200 mg.m<sup>-3</sup>. Důvody této filozofie vycházejí podle předního švýcarského toxikologa prof. Schlattera např. ze skutečnosti, že při trvalém zvýšení imisního zatížení oxidy dusíku o 10 μg.m<sup>-3</sup> dochází ke snížení vitální kapacity plic až o několik procent, zatímco emise dioxinů a furanů v úrovni nižší než 0,1 ngTEQ.m<sup>-3</sup> jsou z hlediska vlivu na zdraví lidí bezvýznamné<sup>5</sup>. Jako bezvýznamný posuzuje vliv emisí látek typu PCDD/F v úrovni pod 0,1 ngTEQ.m<sup>-3</sup> na zdraví lidí rovněž přední český toxikolog prof. J. Kotulán<sup>6</sup>.

### 3. Spalování PVC z hlediska vlivu na životní prostředí

#### 3.1. Chloridy

Za předpokladu, že 45 % hmotnosti PVC představuje chlor, lze pro mokré procesy čištění spalin při spalování komunálního odpadu uvažovat o spoluspalování PVC v množství cca 20 kg PVC na 1t komunálního odpadu. V tomto případě je nutné počítat s výslednou koncentrací HCl v surovém plynu v hodnotě kolem 2500 mg.m<sup>-3</sup> (1000 mg.m<sup>-3</sup> z komunálního odpadu a 1500 mg.m<sup>-3</sup> z PVC). Vznikne-li při spálení jedné tuny komunálního odpadu spolu s přidaným PVC cca 6000 m<sup>3</sup> surového plynu a cca 300 kg vyčereného sorpčního či pracího média (vyčerené „prací vody“), bude teoreticky 50 g Cl<sup>-</sup> v 1l vyčerené prací vody nebo 15 kg Cl<sup>-</sup> v tuně spalovaného komunálního odpadu s přídavkem PVC. Jedná se o limitní hodnotu při spoluspalování PVC. Je nutné si uvědomit, že se koncentrace chloridů při spalování komunálního odpadu bez přidání PVC pohybuje od 10–20 g Cl<sup>-</sup> v 1l vyčerené prací vody nebo 3–6 kg Cl<sup>-</sup> v tuně spalovaného komunálního odpadu.

Co znamenají tato čísla? Při spálení 100 000 t komunálního odpadu za rok bez přidání PVC lze očekávat roční zátěž městské kanalizace cca 600 t Cl<sup>-</sup>. Při spoluspalování 2000 t PVC za rok lze očekávat roční zátěž cca 1500 t Cl<sup>-</sup>. Tato čísla se týkají spalovny, která vykazuje kapacitu 100 000 t komunálního odpadu za rok a nachází se ve městě se 100 000 obyvateli. Co znamená cca 600 t Cl<sup>-</sup> nebo 1500 t Cl<sup>-</sup> za rok pro město se 100 000 obyvateli ve srovnání s množstvím posypové soli použité během zimního období?

Z výše uvedených příkladů vyplývá, že pokud možno rovnoměrně dávkovaný cca 2 % podíl PVC se při jeho spoluspalování s komunálním odpadem jeví jako bezproblémový.

Vyšší podíl spalování PVC ve spalovnách komunálního odpadu je možný v případě instalovaného mokrého systému čištění spalin, nicméně je nutné akceptovat odpovídající množství chloridů v pracím médiu.

#### 3.2. Těžké kovy

Dosud získané zkušenosti s provozem mokrych systémů čištění spalin, respektive s jejich odlučovacím potenciálem, opakovaně potvrdily, že těžké kovy všech skupin jsou odlučovány až na zlomky přípustných zákonných emisních limitů. Z tohoto důvodu jsou z hlediska negativního vlivu spoluspalování PVC na kvalitu vyčištěných spalin možné pouze neopodstatněné spekulace.

#### 3.3. Látky typu PCDD/F (dioxiny a furany)

Často jsou vyjadřovány názory, že koncentrace HCl či chloridů ve spalinách ovlivňuje koncentraci látek PCDD/F ve spalinách. Aniž je nutné s tímto názorem polemizovat, je třeba si uvědomit, že v České republice bude předběžně od května 2003 platit emisní hodnota pro dioxiny a furany 0,1 ngTEQ.m<sup>-3</sup>.

K úspěšnému a efektivnímu omezení emisí látek PCDD/F při spalování odpadu, a tedy i při spoluspalování PVC, je nutná kombinace tzv. primárních a sekundárních opatření<sup>7</sup>. Již samotné nasazení primárních opatření vede sice k výraznému snížení emisí těchto látek, ne však až na úroveň zlomků nanogramu v kubickém metru spalin. Pouhým nasazením sekundárních opatření lze (podle druhu použité technologie) docílit redukci emisí PCDD/F až na 0,1 ngTEQ.m<sup>-3</sup> (i méně), zařízení se však zpravidla musí navrhovat s patřičnými rezervami a vycházejí rozměrově velká, což má za následek neúměrné pořizovací a provozní náklady. V této souvislosti se nabízí poukázat na výše uvedenou zásadu „ekologický přínos za přijatelnou cenu“.

##### 3.3.1. Primární opatření

Mezi primární opatření<sup>7</sup> lze zahrnout:

- Spalovací a dopalovací prostory jsou dimenzovány jako dostatečně velké, aby došlo k dokonalému rozkladu chlorovaných aromatických uhlovodíků.
- Popílků mají setrvat v odlučovacích výsypkách při „kritických teplotách“ jen nezbytně nutnou dobu, čímž je minimalizována pravděpodobnost aktivace tzv. De-Novo-Syntézy („novotvorby“ dioxinů/furanů).
- Rychlé ochlazení spalin (pokud je technologicky možné). Odlučování tuhých emisí probíhá tedy při nízkých provozních teplotách, které rovněž limitují tvorbu dioxinů/furanů.
- Odlučovač tuhých emisí (např. elektrostatický odlučovač) má být dimenzován na vysoce efektivní odlučování úletového popílku.
- Vysoce účinný proces čištění spalin (několikastupňová absorpce), který zaručuje dosažení minimálních emisních hodnot (hluboko pod platné zákonné normy). Tím je rovněž podpořena minimální emise dioxinů/furanů do atmosféry.
- Nasazení automatického řízení spalovacího procesu. Automaticky řízený spalovací proces zvyšuje významným způsobem fond provozní doby, umožňuje stejnoměrnou produkci

páry, jakož i stejnoměrný teplotní profil ve spalovacím prostoru, čímž rovněž přispívá k redukci emisí dioxinů/furanů.

### 3.3.2. Sekundární opatření

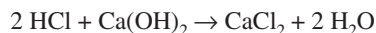
Technologické procesy vedoucí k sekundárnímu snížení emisí látek typu PCDD/F jsou komplexní, doposud technologicky ne zcela optimalizované a finančně náročné:

- Vhánění adsorpčního prostředku (aktivní uhlí, aktivní koks) do adsorpčního okruhu pračky. Systém byl vyzkoušen na více zařízeních – např. u spalovny v holandském Duivenu.
- Nasazení reaktoru, jehož jednotlivé elementy (kazety) jsou naplněny aktivním uhlím a aktivním koksem. Systém je instalován např. ve spalovně RZR Herten (SRN).
- Nasazení textilního filtru s aplikovanou vrstvou směsi sorpčního prostředku (zpravidla směs hydroxidu vápenatého a aktivního koku). Systém je instalován např. ve spalovně komunálního odpadu v Brně.
- Nasazení katalyzátorového reaktoru. Systém je instalován např. ve spalovně Spittelauer Lände ve Vídni.

Výběr optimální technologie za účelem realizace sekundárních opatření nemůže být proveden náhodně či emotivně. Systematika výběru technologie překračuje jednoznačně rozsah tohoto pojednání.

## 4. Soubor opatření při energetickém využívání PVC

Při vhodně volených parametrech přehřáté páry (do cca 400 °C a 4 MPa) není třeba očekávat problémy s korozí na konvektivních plochách parního kotle. Podíl zhruba 2 % PVC při spoluspalování v případě instalace mokrého způsobu čištění spalin a v případě rovnoměrného dávkování PVC do spalovacího procesu výrazně neovlivňuje kvalitu a množství strusky, úletového popílku a vyčištěných spalin; nicméně koncentrace chloridů ve vyčištěném sorpčním médiu je cca 2× větší. Rovněž je nutné počítat s větší spotřebou neutralizačního prostředku při úpravě sorpčního média podle rovnice



Z výše uvedeného textu vyplývá soubor opatření, který je vhodné při energetickém využívání PVC ve spalovnách odpadu respektovat:

- Při spoluspalování s komunálním odpadem by měl být podíl PVC cca 2 %.
- Rovnoměrné dávkování PVC do spalovacího procesu.
- Instalace „mokrého“ systému čištění spalin.
- Instalace zařízení k omezení emisí PCDD/F (limitní hodnota 0,1 ngTEQ.m<sup>-3</sup>).
- Limitované parametry páry.
- V případě nemožnosti odvodu chloridů do místní ČOV či místního vodoteče zvážit instalaci odparky nebo zařízení k recyklaci HCl.

## 5. Závěr

Tento příspěvek vznikl na základě vlastních zkušeností autora získaných při navrhování, realizaci a provozu zařízení technologických řetězců čištění spalin se společnými zařízeními (příprava chemikálií, zpracování pracích vod a zbytkových materiálů) jako dovybavení k existujícím spalovnám komunálního odpadu např. Bern (uvedeno do provozu v r. 1984), Solothurn (1986), Oftringen (1993), Winterthur (1995), Dietikon (1997).

Rovněž při projektování spalovny komunálního odpadu v Liberci (závodu TVO – termického využití odpadu) se opakovaně potvrdila nezbytnost navrhovat zařízení k čištění spalin a sorpčního média s dostatečnou rezervou.

## LITERATURA

1. Hyžík J.: Sborník konference *Odpady 93: Ekologické a ekonomické aspekty tepelného využití komunálních odpadů*, Praha, 23.–25.11.1993, str. 24.
2. Ecochem: Výsledky analýz odpadních vod z procesu čištění spalin závodu TVO Liberec, Ecochem, Liberec 2000.
3. Hyžík J.: nezveřejněné výsledky.
4. Stettler A.: *Emissionsbegrenzung bei Anlagen zum Verbrennen von Siedlungs- und Sonderabfällen*, Faktenblatt 247.0/Ste/JS667. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern 1994.
5. Schlatter Ch.: (Institut für Toxikologie, Schwerzenbach, Švýcarsko) soukromé sdělení (1995, 1996).
6. Kotulán J.: *Riziková analýza potenciálního vlivu emisí PCDD/F ze spalovny komunálního odpadu v Liberci na obyvatelstvo*. Masarykova univerzita, Brno 2000.
7. Hyžík J.: *Odpady 1999* (10), 13.

**J. Hyžík** (*Ecological and Industrial Consulting, Geroldswil, Zürich-Prague*): **Problems of PVC Combustion in Energetic Utilization of Wastes**

The energetic utilization of PVC is advantageous for those PVC fractions where the material or raw material recycling is already inconvenient or of no sense. The energetic utilization of PVC is strongly dependent on the technology of cleaning of combustion products used in classic refuse incinerating plants. With tightening emission limits, wet methods of cleaning of combustion gases found use. From balance considerations it follows that coincineration of ca. 2 % of PVC evenly dosed with municipal waste causes no problems. A higher proportion of PVC in the refuse incinerating plants using a wet method of cleaning of combustion gases is always possible, but the corresponding chloride loading must be accepted.