VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV PROCESNÍHO A EKOLOGICKÉHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
DEPARTMENT OF PROCESS AND ENVIROMENTAL ENGINEERING

ZNEŠKODŇOVÁNÍ ODPADNÍCH PLYNŮ ZNČIŠTĚNÝCH FREONY

TREATMENT OF WASTE GASES POLLUTED BY FREONS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE — TOMÁŠ FRYDRYCH
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — Ing. RADEK DVOŘÁK, Ph.D.
SUPERVISOR

BRNO 2008

ABSTRAKT

Předkládaná diplomová práce se zabývá experimentálním výzkumem zneškodňování freonu R-22 ($CHClF_2$ - chlorodifluorometan) za různých provozních podmínek, pomocí poloprovozní experimentální jednotky, instalované v těžkých laboratořích Ústavu procesního a ekologického inženýrství v Brně. Tato jednotka umožňuje zneškodnění odpadních plynů, resp. spalin pomocí termické nebo katalytické oxidace. Vycházelo se z teoretického výzkumu, ve kterém bylo provedeno zneškodňování freonu R-22 v laboratorním měřítku. V rámci experimentálních prací byly navrženy režimy pro spalování freonu R-22, dále bude provedeno samotné zneškodňování freonu R-22 pomocí katalytické oxidace na katalyzátoru Pt/Al_2O_3 a následně budou tyto zkoušky vyhodnoceny. Součástí práce je také rešerše základních způsobů zneškodňování freonů, popis experimentálního zařízení a diskuze výsledků.

Klíčová slova

odpadní plyn, freon, katalytická oxidace, R-22, Pt/Al_2O_3

ABSTRACT

This thesis inquire into experimental decomposition of freon R-22 ($CHClF_2$ - chlorodifluorometan) for different process conditions, by the help of pilot experimental unit in heavy laboratories department of process and enviromental engineering Brno. This unit can decomposition waste gas, as the case may be combustion gas by the thermic oxidation or catalytic oxidation. Ground was in theoretical research, in which had been executed decomposition of freon R-22 in laboratory. In terms of experimental work were to be execution states for decomposition of freon R-22, next will be decomposition of freon R-22 by catalytic oxidation on catalyst Pt/Al2O3 and consequently this experiment will be analyse. Part of this thesis is exploration of facts basic way to decomposition of freon R-22, accounting of experimental unit and discussion of results.

Key words

waste gas, freon, catalytic oxidation, R-22, $Pt/Al_2/O_3$

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE PRÁCE

FRYDRYCH, T. Zneškodňování odpadních plynů znečištěných freony. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2008. 49 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Radek Dvořák, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma zneškodňování odpadních plynů znečištěných freony vypracoval samostatně a s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu použité literatury.

Datum …….

Jméno a příjmení diplomanta

Poděkování

Děkuji svému vedoucímu práce Ing. Radku Dvořákovi, Ph.D. za odbornou pomoc, cenné rady, poskytnuté informace, připomínky a zkušenosti.

Obsah

Seznam symbolů **7**
1 Úvod **9**
1.1 Cíl práce 9
1.2 VOC 9
1.2.1 HOC 10
1.2.2 Freony 10
1.2.3 Výskyt a použití VOC a HOC 11
1.3 Hlavní metody odstraňování VOC a HOC 12
1.3.1 Termická oxidace 12
1.3.2 Katalytická oxidace 13
1.3.3 Kondenzace 18
1.3.4 Adsorpce 18
1.3.5 Absorpce 19
1.3.6 Biologická filtrace 19
2 Popis experimentálních prací **20**
2.1 Teorie odstraňování freonu R-22 ($CHClF_3$) 20
2.2 Experimentální odstranění freonu R-22 na poloprovozní jednotce 22
2.3 Schéma a popis měření 23
2.4 Vyhodnocení 25
2.5 Návrh experimentálních režimů jednotky 26
2.5.1 Navrhované režimy 29
3 Popis experimentální jednotky **30**
3.1 Zapojení experimentální jednotky 31
3.2 Princip činnosti 32
4 Vypočtená a naměřená data **33**
4.1 Příklad výpočtu pro 1. režim 33
4.1.1 Naměřená data 33
4.1.2 Vypočtená data 34
4.1.3 Výsledné tabulky 37
4.1.4 Výsledné grafy 41
5 Diskuze výsledků **45**
6 Závěr **47**
Seznam použité literatury **48**
Seznam příloh **49**
Přílohy **P-1**
Příloha 1 – zpráva laboratoře TESO® **P-2**

Seznam symbolů

Symbol	Význam	Jednotka
$C_{CO,bezR22,B}$	Koncentrace CO bez dávkování freonu R-22 na výstupu	ppm
$C_{CO,R22,B,po\ konverziCO2}$	Koncentrace CO vzniklé rozkladem freonu R-22 po konverzi CO2 na výstupu	ppm
$C_{co,sR22,B}$	Koncentrace CO s dávkováním freonem R-22 na výstupu	ppm
$C_{R22,A}$	Koncentrace freonu R-22 na vstupu	ppm
$C_{R22,A[mg/Nm3]}$	Přepočet koncentrace freonu R-22 na vstupu	ppm
$C_{R22,B}$	Koncentrace freonu R-22 na výstupu	ppm
$C_{R22,B[mg/Nm3]}$	Přepočet koncentrace freonu R-22 na výstupu	ppm
$C_{R23,B}$	Koncentrace freonu R-23 na výstupu	ppm
$C_{VOC.bezR22,B}$	Koncentrace VOC bez feronu R-22 na výstupu	ppm
$C_{VOC.sR22,B}$	Koncentrace VOC s freonu R-22 na výstupu	ppm
d_A	Vnitřní průměr vstupního potrubí	m
d_B	Vnitřní průměr výstupního potrubí	m
$G_{R22,A}$	Hmotnostní tok freonu R-22 na vstupu	kg/h
$G_{R22,B}$	Hmotnostní tok freonu R-22 na výstupu	kg/h
K	Stupeň konverze freonu R-22	%
MW_C	Molekulová hmotnost uhlíku	kg/kmol
MW_{CHF2Cl}	Molekulová hmotnost freonu R-22	kg/kmol
MW_{Cl}	Molekulová hmotnost chloru	kg/kmol
MW_F	Molekulová hmotnost fluoru	kg/kmol
MW_H	Molekulová hmotnost vodíku	kg/kmol
p_A	Absolutní tlak na vstupu	kPa
p_B	Absolutní tlak na výstupu	kPa
SE_{CO}	Stupeň selektivity oxidu uhelnatého	%
SE_{CO2}	Stupeň selektivity oxidu uhličitého	%
t	Teplota uprostřed katalytického lože	°C
t_A	Teplota na vstupu	°C
t_B	Teplota na výstupu	°C
t_N	Teplota nastavená	°C
t_1	Teplota skutečná před katalytickým ložem	°C
t_2	Teplota skutečná za katalytickým ložem	°C
v_A	Rychlost proudění na vstupním potrubí	m/s
v_B	Rychlost proudění na výstupním potrubí	m/s
$V_{CO2,B}$	Objemový tok oxidu uhličitého na výstupu	kmol/h
$V_{CO,pred\ konverziCO2}$	Objemový tok oxidu uhelnatého před konverzí na CO2	kmol/h
$V_{CO,B,po\ konverziCO2}$	Objemový tokoxidu uhelnatého po konverzi CO2 na výstupu	kmol/h
$V_{OP,A}$	Objemový tok odpadního plynu na vstupu	m^3/h
$V^N_{OP,A}$	Objemový tok odpadního plynu na vstupu za normálních podmínek	Nm^3/h
$V_{R22,A}$	Objemový tok freonu R-22 na vstupu	kmol/h
$V_{R22,B}$	Objemový tok freonu R-22 na výstupu	kmol/h
$V_{S,B}$	Objemový tok spalin na výstupu	m^3/h

$V^N_{S,B}$	Objemový tok spalin na výstupu za normálních podmínek	Nm^3/h
V_{ZP}	Spotřeba zemního plynu	m^3/h
$X_{CO2,bezR22,B}$	Složení kyslíku bez dávkování freonu R-22 na výstupu	%
$X_{CO2,sR22,B}$	Složení oxidu uhličitého s dávkování freonu R-22 na výstupu	%
$X_{O2,A}$	Složení atmosférického kyslíku	%
$X_{O2,bezR22,B}$	Složení kyslíku bez dávkování freonu R-22 na výstupu	%
$X_{O2,sR22,B}$	Složení kyslíku s dávkování freonu R-22 na výstupu	%

1 Úvod

Freony byly a stále jsou používány k mnoha účelům, například jako chladící médium, nadouvadla při výrobě pěnových umělých hmot, dále jako čistící prostředky nebo rozpouštědla v elektrotechnickém průmyslu a ještě se dosud někde používají jako hnací plyny v aerosolových sprejích. V poslední době se stále více omezuje používání freonů nebo dochází k jejich úplnému zákazu, jelikož poškozují ozónovou vrstvu a napomáhají ke skleníkovému efektu. V důsledku toho se hromadí nepoužívaná zařízení a odstavují se staré chemické provozy, které jsou zdrojem velkého množství freonů. Následně nastává problém s jejich likvidací, proto se hledají nové a lepší způsoby zneškodnění freonů.

1.1 Cíl práce

Hlavním cílem této práce je vyhodnocení experimentálních zkoušek zneškodňování freonu R-22 za různých provozních podmínek. Základ všech experimentální měření vychází z teoretického výzkumu hydrolýzy freonu R-22 na různých typech katalyzátoru. Bude ověřováno, jestli se tato technologie chová stejně i ve větším měřítku na experimentální jednotce s hořákem na zemní plyn, katalytickým reaktorem a výměníkem pro rekuperaci tepla. To spočívalo především v navržení režimů a v úpravě experimentální jednotky pro danou technologii. Tyto režimy se navrhnou pomocí bilančního softwaru. Vyhodnocená data z měření poslouží k určení optimálního režimu s největší konverzí freonu R-22.

1.2 VOC

Pod pojmem těkavá organická sloučenina (VOC-Volatile organic compounds) se rozumí podle definice [1] taková organická sloučenina, která má při teplotě 293,15 K tlak par 0,01 kPa nebo vyšší nebo která má odpovídající těkavost za konkrétních podmínek jejího použití. Těkavé organické sloučeniny jsou tekuté nebo tuhé fáze, které obsahují organický uhlík (vodík, dusík nebo síru, ale ne uhličitan jako je $CaCO_3$, také ne CaC_2, CO nebo CO_2). Těkavé organické látky lze také charakterizovat jako organické sloučeniny s méně než 12 atomy uhlíku v molekule. VOC jsou pravděpodobně druhou nejrozšířenější a různorodou třídou emisí po partikulárních látkách. Některé organické látky (např. benzen) jsou toxické a karcinogenní a jsou regulovány individuálně, jako nebezpečné polutanty [2]. Většina VOC nejsou toxické (nebo jen mírně toxické). Těkavé organické sloučeniny se účastní reakcí, které vedou k vytváření sekundárních složek v atmosféře, čímž přispívají k problému globálního oteplování.

VOC se často rozděluje na dvě kategorie, metan CH_4 a ne-metan (NMVOC) [2]. Metan je jeden z hlavních skleníkových plynů, který přispívá ke globálnímu oteplování země. Ostatní uhlovodíky VOC jsou také významné skleníkové plyny, jelikož prodlužují životnost metanu v atmosféře, ačkoliv účinek se mění v závislosti na místní čistotě ovzduší. NMVOC obsahují aromatické sloučeniny, jako například benzen, toluen nebo xylen, které mohou být karcinogenní [2]. Některé těkavé

organické sloučeniny také reagují ve vzduchu s oxidy dusíku za přítomnosti slunečního světla a tvoří ozón. Ačkoliv je ozón prospěšný v horní atmosféře, protože absorbuje UV záření, ve spodních vrstvách způsobuje dýchací problémy.

Jednou z podskupin těkavých organických sloučenin, kterou se zabývá tato práce, jsou halogenové organické sloučeniny (HOC). Dále ještě např. alkoholy, aldehydy, ketony, étery, estery, atd.

1.2.1 HOC

Podskupinou VOC jsou halogenové organické sloučeniny (HOC – halogenated organic compounds). Podle definice [1] to jsou takové organické látky, které obsahují v každé molekule alespoň jeden atom fluoru (F), chloru (Cl), bromu (Br) nebo jodu (I), tzv. halogenů. Dále se lze setkat s těmito podskupinami HOC [2], [3]:

- plně halogenované chlorované a fluorované organické látky tzv. tvrdé freony (CFC – fully halogenated chlorofluorocarbons)
- neúplně halogenované chlorované a fluorované organické látky tzv. měkké freony (HCFC – non-fully halogenated chlorofluorocarbons)
- bromované chlorované a fluorované organické látky tzv. halony

1.2.2 Freony

Freony jsou deriváty uhlovodíků, v jejichž molekulách jsou na uhlíkový řetězec vázány převážně atomy chloru a fluoru [5]. Chlorfluorkarbony (CFC), také tzv. „tvrdé freony" obsahují pouze chlor, fluor a uhlík. Jestliže obsahují také vodíkové atomy, mají označení hydrochlorofluorokarbony (HCFC), resp. „měkké freony“.

Chlorfluorkarbony byly vyvinuty v třicátých letech dvacátého století a na trh uvedeny pod obchodním označením freony [5]. Jsou neobyčejně chemicky stálé, nehořlavé, téměř netoxické a mají příznivé fyzikální parametry, a proto byly používané především jako náplně do chladících zařízení, i jako výborné a bezpečné hnací plyny do sprejů. Freony se také používány jako výchozími surovinami pro polymery odolnými korozivnímu prostředí, vysokým teplotám a záření a jsou využívány též jako hasiva, léčiva, maziva apod.

Freony v přírodě přirozenou cestou nevznikají a připravují se uměle. Jednou ze stěžejních metod přípravy a výroby fluorderivátů je substituce (výměna) halogenu (chloru, bromu) fluorem. První chlorfluorkarbony se začaly vyrábět tzv. Swartsovou metodou, pomocí fluoridu antimonitého, obsahujícího chlorid antimoničný a pomocí fluorovodíku. Základ velkoprůmyslu fluorderivátů tvoří trichlorofluorometan s kódem R-11 (1-1), dichlorodifluorometan s kódem R-12 (1-2), chlorodifluorometan čili R-22 a trichlorotrifluorometan s kódem R-113 [5]. Uvedené kódy jsou mezinárodní s tímto významem: R je označení typu sloučeniny z anglického refrigerant (chladivo), prvé číslo udává počet atomů uhlíku minus jedna, druhé počet vodíků plus jedna, a třetí počet fluorových atomů [5]. Pokud to jsou jednouhlíkaté deriváty, tak se prvé číslo neuvádí.

$$CCl_4 + HF\,(SbCl_5) \rightarrow CCl_3F + HCl \qquad (1 - 1)$$

$$CCl_4 + 2HF\,(SbCl_5) \rightarrow CCl_2F_2 + 2HCl \qquad (1 - 2)$$

Později se ovšem zjistilo, že se freony dostávají do ozonosféry, kde se z nich za působení ultrafialového slunečního záření odštěpuje chlór, který pak katalyticky rozkládá ozón. Ozón působí jako atmosférický štít, pohlcující ultrafialové záření slunce. Jeden atom chlóru takto může rozložit až 10 000 molekul ozónu. Chlorfluorkarbony (CFC) začaly být nahrazovány hydrochlorofluorokarbony (HCFC), které tolik nerozkládají ozón, ale zase se podílejí na skleníkovém efektu.

V České republice je zakázáno vyrábět a používat CFC, avšak stále se zde nacházejí nebezpečné zdroje jejich úniků. Tyto zdroje jsou například stará chladicí zařízení a průmyslové provozy. Likvidace freonů není bezproblémová, protože hořením freonů stejně jako dalších chlorovaných látek mohou vznikat nebezpečné dioxiny.

1.2.3 Výskyt a použití VOC a HOC

S procesy produkující emise VOC a HOC se lze nejčastěji setkat v těchto odvětvích (výrobách) [2], [3]:

- chemické továrny
- rafinerie ropy
- farmaceutický průmysl
- automobilový průmysl
- letecký průmysl
- textilní průmysl
- polygrafický průmysl
- továrny na elektronické komponenty
- místní spalování dřeva
- skladování a transport VOC
- zneškodňování skládek a recyklace
- výroba rozpouštědel

VOC se používají především pro výrobu paliv, jako čistící prostředky, barvy, odmašťovadla, atd. HOC se dříve používala jako plniva sprejů, hasících přístrojů, chladící médium do chladniček a mrazáků. A také se s nimi setkáváme při výrobě léčiv, plastů a kosmetiky.

1.3 Hlavní metody odstraňování VOC a HOC

Metod, které slouží k odstraňování VOC a HOC je celá řada. Tyto metody lze primárně rozdělit na destruktivní a regenerační. Regenerační metody se používají tam, kde odpadní plyn obsahuje cenné organické látky. Hlavní metody odstraňování organických látek z odpadních plynů [3], [4] :

- termická oxidace
- katalytická oxidace
- kondenzace
- absorpce
- adsorpce
- biodegradace

Mezi další metody lze ještě uvést filtraci, membránovou filtraci, fotooxidaci, ozónizaci, biofiltraci, odbourávání organických látek pomocí nízkoteplotní plazmy. Metody vhodné k likvidaci freonu jsou především katalytická oxidace, kondenzační metoda a také biologická filtrace.

1.3.1 Termická oxidace

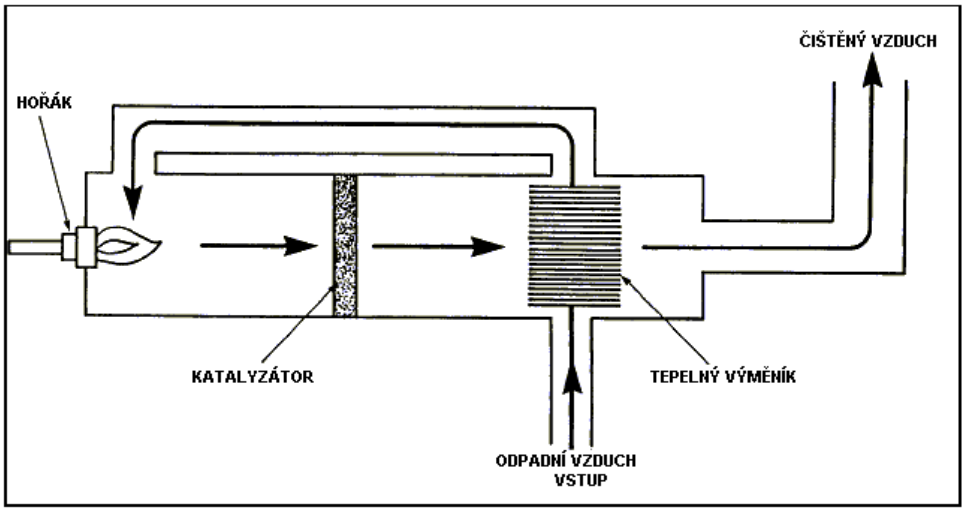
Termická oxidace je proces hoření spalitelných látek, obsažených v toku odpadních plynů eventuelně spalin. Směs znečišťujících látek se vzduchem nebo kyslíkem se ve spalovací komoře zahřívá nad samozápalnou teplotu a vysoká teplota se udržuje dostatečně dlouho na to, aby se dokončilo spálení. Účinnost a rychlost spalovacího procesu jsou ovlivněny časem (obvykle 0,2 až 2 s na vysoké teplotě), teplotou (cca od 600°C do 850°C) [6], vířivým pohybem (mícháním) a dostatkem kyslíku.

Termické jednotky se používají ke snížení emisí z téměř všech zdrojů VOC, včetně odvětrání reaktorů, výdechů v destilacích, zpracování rozpouštědel a operací probíhajících v pecích, sušárnách a rotačních pecích [6]. Je vhodná pro vysoké koncentrace organických látek.

Hlavní nevýhodou termické oxidace jsou vysoké náklady na provoz, jelikož spalovací teplota je vysoká a je zapotřebí více přídavného paliva. S tím jsou spojeny náročnější požadavky na konstrukci a použitý materiál, což vede také k vyšším pořizovacím nákladům. Další nevýhodou je riziko vzniku dioxinů při spalování sloučenin chlóru. Mezi výhody patří vysoká a stálá účinnost, jednoduchý princip, spolehlivý provoz. Metoda termické oxidace se používá pro zneškodňování koncentrací VOC v řádech g/Nm^3.

1.3.2 Katalytická oxidace

Katalytická oxidace organických látek, je obdobná jako termická oxidace, pouze s tím rozdílem, že plyn po průchodu plamenem prochází ložem katalyzátoru. Princip je znázorněn na obr. 1:



***Obr.* 1** *Princip katalytické oxidace [6]*

Tato metoda se používá pro zneškodňování emisí organických látek odpadních plynů do koncentrací cca 5000 ppm. Základní chemická rovnice (1-3) oxidace organické molekuly (HC) je [3]:

$$HC + vzduch\,(O_2) \xrightarrow{katalyzátor} CO_2 + H_2O \qquad (1 - 3)$$

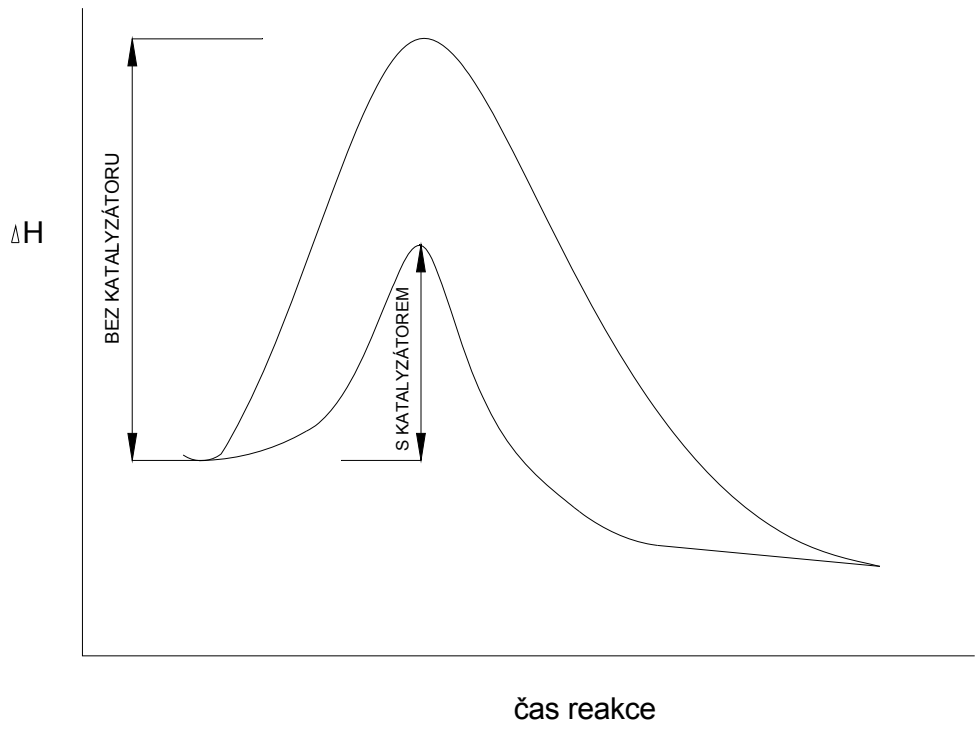
Při katalýze se hořlavé složky oxidují za pomoci vzdušného kyslíku (O_2) na oxid uhličitý (CO_2) a vodní páru (H_2O).

Organické látky s obsahem například fluoru, chloru nebo bromu, oxidují navíc za vzniku kyseliny fluorovodíkové (HF), chlorovodíková (HCl), respektive kyseliny bromovodíková (HBr). Rovnice vzniku kyseliny fluorovodíkové (1-4):

$$C_X H_Y F + vzduch(O_2) \xrightarrow{katalyzátor} CO_2 + H_2O + HF \qquad (1 - 4)$$

1.3.2.1 Katalyzátory

Katalyzátor je materiál, který zvyšuje rychlost (přeměnu molekul v čase) chemické reakce dokud samo nedojde k permanentní změně. Díky katalyzátoru je aktivační energie potřebná pro oxidaci nižší (obr. 2).



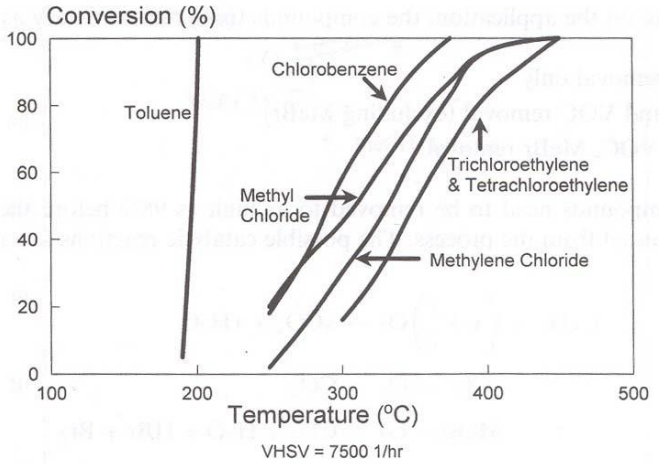
Obr. 2 *Velikost aktivační energie s katalyzátorem a bez katalyzátoru*

Katalyzátory pro oxidaci VOC jsou obvykle drahé kovy, např. platina (Pt), paladium (Pd), rhodium (Rh), oxid chromový (CrO_3), oxid kobaltitý (Co_2O_3), tzv. aktivní látky, uložené na keramickém materiálu nebo kovu (tzv. nosné látky) [6]. Mezi nosné látky patří např. Al_2O_3, SiO_2, TiO_2 nebo zeolity.

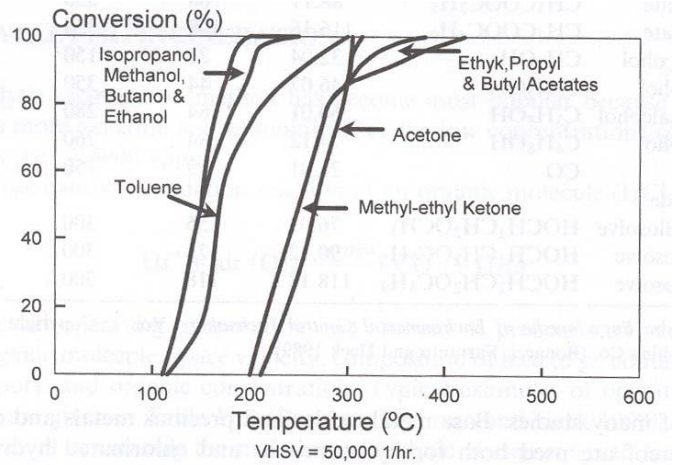
Katalyzátory, jako jsou oxidy chrómu, oxid kobaltu a oxidy mědi se používají pro oxidaci plynů, které obsahují sloučeniny chlóru. Katalyzátory obsahující platinu jsou aktivní při oxidaci VOC obsahujících síru, zatímco v přítomnosti chlóru se deaktivují [6].

V toku odpadních plynů se mohou vyskytovat katalytické jedy (např. znečišťující látky nebo reaktivní chemikálie), které mají značný vliv na životnost katalyzátoru. Tato otrava může být vratná, např. různé oleje na povrchu katalyzátoru, nebo pro určité chemikálie nevratná.

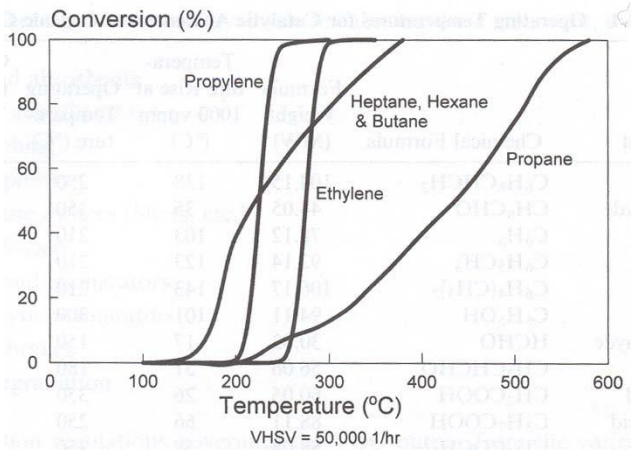
Vlastnosti Pt-katalyzátorů na příkladech jsou uvedeny v následujících grafech (obr. 3, obr. 4, obr. 5).



Obr. 3 *Vlastnosti Pt-katalyzátorů při zpracovávání olefinů a parafinů [3]*
Pozn.: conversion – stupeň konverze (%), temperature – teplota (°C), VHSV – prostorová rychlost (h^{-1})



Obr. 4 *Vlastnosti Pt-katalyzátorů při zpracovávání různých průmyslových rozpouštědel [3]*
Pozn.: conversion – stupeň konverze (%), temperature – teplota (°C), VHSV – prostorová rychlost (h^{-1})



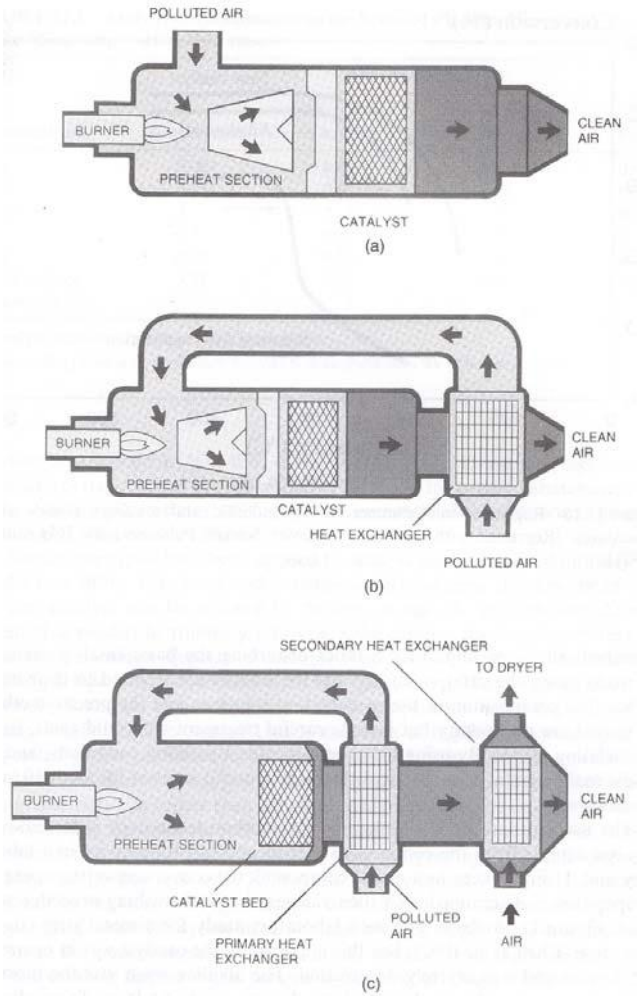
Obr. 5 *Vlastnosti Pt-katalyzátorů při zpracovávání chlorovaných organických látek [3]*
Pozn.: conversion – stupeň konverze (%), temperature – teplota (°C), VHSV – prostorová rychlost (h^{-1})

Zařízení

Pro katalytické zpracování odpadních plynů se v praxi používá několik základních typů zařízení. Podle principu činnosti je lze rozdělit na zařízení určená pro [7] :

- Katalytickou oxidaci bez rekuperace
- Rekuperativní katalytickou oxidaci
- Regenerativní katalytickou oxidaci (RCO)
- Zkoncentrování organických látek na zeolitech nebo vrstvě aktivního uhlí a následnou katalytickou oxidaci
- Adsorpci a oxidaci v absorbentech s nanesenou katalytickou vrstvou

Nejběžněji používaná jsou zařízení určená pro rekuperativní katalytickou oxidaci. Zde se energie spalin využívá pro předehřev odpadního plynu či jiného média, pomocí jednoho či více výměníků tepla. Na obr. 6 je znázorněno klasické uspořádání zařízení pro rekuperativní katalytické zpracování organických látek.



a) bez využití energie spalin
b) s využitím energie spalin pro předehřev odpadního plynu
c) s využitím energie spalin pro předehřev odpadního plynu a ohřev vzduchu

Obr. 6 *Tři typy uspořádání zařízení pro rekuperativní katalytické zpracování organických látek [3]*
Pozn.: air – vzduch, burner – hořák, catalyst – katalyzátor, clean air – čistý vzduch, primary (secondary) heat exchanger – primární (sekundární) výměník tepla, polluted air – znečištěný vzduch, preheater section – předehřívací sekce, to dryer – do sušárny

Použití katalytické oxidace

Katalyzátor zintenzivňuje oxidační reakce a umožňuje konversi při nižších reakčních teplotách (cca 150 až 300 °C), než je tomu u oxidace termické, kdy jsou teploty cca 600 °C a vyšší [3]. Což se dá označit za nespornou výhodu oproti termické oxidaci, jelikož energetická úspora při předehřevu znečištěného odpadního plynu je značná. Díky tomu je katalytická oxidace často používaná, neboť provozní náklady jsou nižší i při dosažení stejného stupně konverze. Částečně i investiční náklady jsou menší, jelikož se kladou nižší nároky na konstrukci reaktorů.

Oproti tomu nevýhodou katalytické oxidace je nutný nákup drahého katalyzátoru (cena cca 5000 Kč/kg). Během provozu dochází také k postupné deaktivaci katalyzátoru a je proto nutné pravidelné obměňování, které náklady zvyšuje. Nesmíme zapomínat ani na již zmíněné katalytické jedy. Rozhodnutí zda bude použita katalytická oxidace nebo jiná technologie musí vycházet z ekonomické analýzy.

1.3.3 Kondenzace

Kondenzace je technika, která odstraňuje výpary rozpouštědel z toku odpadních plynů tak, že je ochladí pod teplotu rosného bodu [6]. Tato metoda se používá pro zneškodňování emisí organických látek větších než koncentrace 5000 ppm.

Ke kondenzaci dochází kontaktem plynu s chladicí kapalinou (tj. přímým chlazením) nebo chlazením pomocí tepelného výměníku (tj. nepřímým chlazením) [6]. Nepřímé kondenzaci se dává přednost, protože přímá kondenzace vyžaduje dodatečný separační stupeň. Systém umožňuje rekuperaci tepla. Rekuperační systémy se liší složitostí, od jednoduchých kondenzátorů po složité. Multikondenzátorové systémy se konstruují tak, aby umožňovaly maximální rekuperaci energie a par.

Kondenzace chladícím médiem je kompaktní technologie. Proces lze dobře řídit a alespoň přibližně spočítat emise.

1.3.4 Adsorpce

Adsorpce je heterogenní reakce, při které se molekuly plynu zachycují na povrchu pevné látky (adsorbentu). Tato látka lépe zachycuje určité sloučeniny než látky ostatní a tak je odstraňuje z toků odpadních látek. Pokud její povrch adsorboval takové množství, které mohl kapacitně přijmout, adsorbovaný obsah je poté desorbován. Jako absorbery se používají [6]:

- granulované aktivní uhlí (GAC)
- zeolity
- makroporézní polymerní částice
- silikagel
- hlinito-sodné silikáty

Použití adsorpce zahrnuje rekuperaci VOC (surovin, produktů, rozpouštědel, atd.) pro opětovné použití nebo recirkulaci. Dále se používá k snižování obsahu znečišťujících látek (nebezpečných látek z výroby nebo čistících zařízení (např. ČOV), jako jsou VOC, zapáchající látky, stopové plyny, atd.), které nemohou být recirkulovány nebo jinak využity.

Adsorpce je vysoce účinná technika při odstraňování VOC a jejich rekuperaci. Avšak slouží pro záchyt malých koncentrací. Je to jednoduchá a robustní technologie a snadná na údržbu a instalaci.

1.3.5 Absorpce

Absorpce (mokré praní) je přenos hmoty mezi rozpustným plynem a rozpouštědlem (často vodou) při jejich vzájemném kontaktu. Absorpci dělíme na fyzikální praní, chemické praní a fyzikálně chemické praní [6]. Fyzikálnímu praní se dává přednost kvůli rekuperaci chemikálií, zatímco chemické praní se omezuje na odstranění a snižování obsahu plynných složek. Fyzikálně chemické praní je mezi nimi. Procesy absorpce pro čištění odpadních plynů se používají především pro odstranění plynných znečišťujících látek, např. halogenvodíků, SO_2, amoniaku, sirovodíku nebo těkavých organických rozpouštědel.

Absorpce je velmi rozšířenou technikou rekuperace surovin a produktů pro separaci a čištění plynů, které obsahují vysoké koncentrace VOC a zvládá i hořlavé a výbušné plyny (prachy) s malým rizikem.

1.3.6 Biologická filtrace

Biologická filtrace je relativně nová technologie používána pro efektivní odstranění emisí těkavých organických látek, anorganických látek a také zápachu. Tok odpadních plynů prochází ložem organického materiálu, jako je rašelina, vřes, kompost, nebo některým z inertních materiálů, jako je jíl, dřevěné uhlí nebo polyuretan, a je biologicky oxidován přirozenými mikroorganismy na oxid uhličitý, vodu a biomasu.

Biologická filtrace má mnoho výhod oproti stávajícím čistícím technologiím, jako jsou nízké náklady na instalaci a provoz, nízké nároky na údržbu, dlouhou životnost biofiltrů a šetrnost k životnímu prostředí. Efektivita odstranění pro zapáchající složku je to od 98 do 99%, pro těkavé organické látky je to zhruba 65 až 99% [6]. Tato efektivita je dosažitelná u nízkých koncentrací (méně než 1000 ppm eventuálně 1500 ppm) a také záleží na charakteru biofiltru, médiu, teplotě, pH a obsahu vlhkosti.

2 Popis experimentálních prací

Experimentální měření provedené v rámci této diplomové práce mají návaznost na výzkum katalytického zneškodňování freonu R-22 (chlorodifluorometanu) [8]. Cílem těchto měření je zjistit, jestli je vůbec možné provést destrukci freonu použitou technologií katalytické oxidace s rekuperací tepla, na základě teoretického výzkumu.

2.1 Teorie odstraňování freonu R-22 ($CHClF_3$)

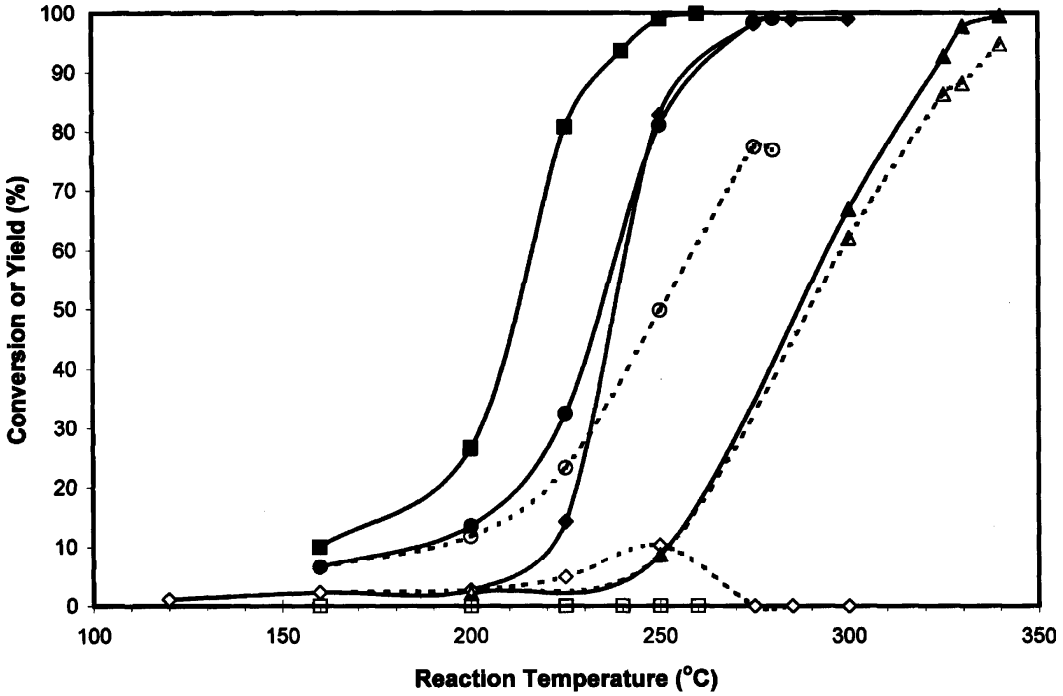
Experimentální práce popsané v rámci laboratorního měření se zabývají zneškodňováním freonu R-22 katalytickou hydrolýzou. Byla měřena funkčnost katalyzátorů a míra zneškodnění látek vznikajících při katalytické hydrolýze freonu R-22. Tato měření byla provedena na různých katalyzátorech. Jako první byl použit katalyzátor TiO_2-ZrO_2, označený jako TZ. Příprava tohoto katalyzátoru spočívala v hydrolýze roztoku $TiCl_4$ a $ZrOCl_2$ (obsažených v roztoku v poměru molů 7:3) ve vodném roztoku amonném za přítomnosti peroxidu vodíku. Vysušená směs oxidů se vypaluje za přístupu vzduchu (kalcinace) na teploty 650°C, po dobu 8 hodin. Pro druhý typ použitého katalyzátoru označeného TZNS, se část nevypálené směsi oxidů napustí vodným roztokem SO_4TiZr a poté se vypaluje při teplotě 650°C po dobu 8 hodin. Jako další dva katalyzátory byly použity Pt/TZ a Pt/TZNS. Jsou to stejné dva katalyzátory jako předchozí s tím rozdílem, že do každého bylo přidáno 1 hmotnostní % platiny, metodou napuštění vodným roztokem kyseliny chloridu platičitého, poté se vypaluje na dobu 2 hodiny při teplotě 350°C. Poslední katalyzátor je sulfátový TiO_2-ZrO_2, označen TZS.

Porovnání katalyzátorů vzhledem k jejich aktivitě na základě konverze freonu R-22 při 225 °C a rychlosti reakce ukazuje tab. 1:

Tab. 1 *Rychlost konverze freonu R-22 na katalyzátorech při 225 °C [8]*

Katalyzátor	Konverze Freonu R-22	rychlost reakce	
	[%]	[mol s^{-1} g^{-1}]	[mol s^{-1} m^{-2}]
TZ	14,3	4,9 x 10	6,6 x 10
TZNS	80,8	2,8 x 10	3,7 x 10
TZS	4,0	1,4 x 10	9,0 x 10
Pt/TZ	4,9	1,7 x 10	3,7 x 10
Pt/TZNS	32,5	1,1 x 10	1,8 x 10

Konverze Freonu R-22 a obsah CO_2 na katalyzátoru při různých teplotách je dobře patrná z obr. 7. Dále je zde vidět efekt platinového katalyzátoru, který potřebuje vetší reakční teplotu ke konverzi.



Obr. 7 *Graf závislosti reakční teploty na konverzi Freonu R-22, resp. obsahu CO_2 (■) konverze $CHClF_2$, TZNS; (●) konverze $CHClF_2$, Pt/TZNS; (♦) konverze $CHClF_2$, TZ; (▲) konverze $CHClF_2$, Pt/TZ; (□) obsah CO_2, TZNS; (○) obsah CO_2, Pt/TZNS; (◊) obsah CO_2, TZ; (Δ) obsah CO_2,Pt/TZ [8]*
Pozn.: Conversion – konverze, yield – obsah, reaction temperature – reakční teplota

Reakce spalování freonu R-22 za přítomnosti vodní páry a kyslíku probíhá podle následujících rovnic:

$$CHClF_2 + H_2O \rightarrow CO + HCl + 2HF \qquad (2 - 5)$$

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2CO_2 \qquad (2 - 6)$$

$$CHClF_2 + HF \rightarrow CHF_3 + HCl \qquad (2 - 7)$$

Reakcí (spalováním) freonu R-22 (chlorodifluorometanu - $CHClF_2$) s vodní parou vzniká oxid uhelnatý (CO), kyselina chlorovodíková (HCl) a kyselina fluorovodíková (HF). Vzniká meziprodukt CO, který dále reaguje s kyslíkem za vzniku oxidu uhličitého (CO_2). Kyselina chlorovodíková a kyselina fluorovodíková jsou znečišťující látky. Následně chlordifluormethan reaguje s kyselinou fluorovodíkovou a vzniká trifluoromethan (CHF_3) a opět kyselina chlorovodíková. Při likvidaci freonů je snaha dosáhnout toho, aby probíhaly pouze reakce podle rovnic (2-5) a (2-6). Reakce podle rovnice (2-7) je nežádoucí z důvodu vzniku freonu R-22 CHF_3, který se dále musí likvidovat.

Měření popsané v článku [8] probíhalo v laboratorním reaktoru za použití elektrického ohřevu. Výsledy zneškodňování freonu R-22 jsou uvedeny v tab. 2:

Tab. 2 *Charakteristika katalyzátorů pro zneškodňění Freonu R-22*

Katalyzátor	Teplota potřebná k 100% konverzi freonu R-22 [°C]	selektivita CO [%]	selektivita CO_2 [%]	selektivita CHF_3 [%]	Teplota potřebná k 100% konverzi CO [°C]
TZ	280	78	0	22	>425
TZNS	250	72	0	28	>425
TZS	340	100	0	0	neproběhlo
Pt/TZ	340	5	95	0	160
Pt/TZNS	275	22	78	0	180

Přídavek platiny snížil aktivitu katalyzátoru při hydrolýze Freonu R-22. Nicméně selektivita směrem k žádanému produktu CO_2 byla zvýšena na úkor vzniku CHF_3 a potlačení vzniku CO. Platinové nesulfátované katalyzátory (Pt/TZ a Pt/TZNS) mají vysokou selektivitu CO_2 (až 95%), při kompletní konverzi freonu R-22. Tyto katalyzátory jsou také stabilní, pouze malý pokles aktivity, ale žádný pokles selektivity katalyzátoru je patrný po déle než 60 hodinách provozu.

Selektivita udává, myšleno ke vzniku produktu, kolik procent určitého prvku ze sloučeniny, která se účastní chemické reakce, přechází do výsledného produktu.

2.2 Experimentální odstranění freonu R-22 na poloprovozní jednotce

V rámci této práce bylo provedeno měření navazující na předchozí teoretický výzkum, avšak na poloprovozní experimentální jednotce umístěné v těžkých laboratořích Ústavu procesního a ekologického inženýrství v Brně. Zařízení má tyto technické parametry (tab. 3):

Tab. 3 *Technické parametry experimentální jednotky*

Zpracovávaný průtok odpadního plynu	m_N^3/h	500 až 1000
Typ znečišťujících látek	-	VOC (HOC)
Typ katalytické náplně	-	Pt/Al_2O_3
Výška katalytické vrstvy	m	0,15
Průměr katalytické vrstvy	m	0,6
Hmotnost katalytické náplně	kg	40
Pracovní teplota v katalytickém reaktoru	°C	250 až 400
Maximální tepelný výkon hořáku	kW	160
Spotřeba el. energie	kW	3 až 6
Spotřeba zemního plynu	m_N^3/h	dle výkonu 0 až 10
Tlaková ztráta jednotky	kPa	6

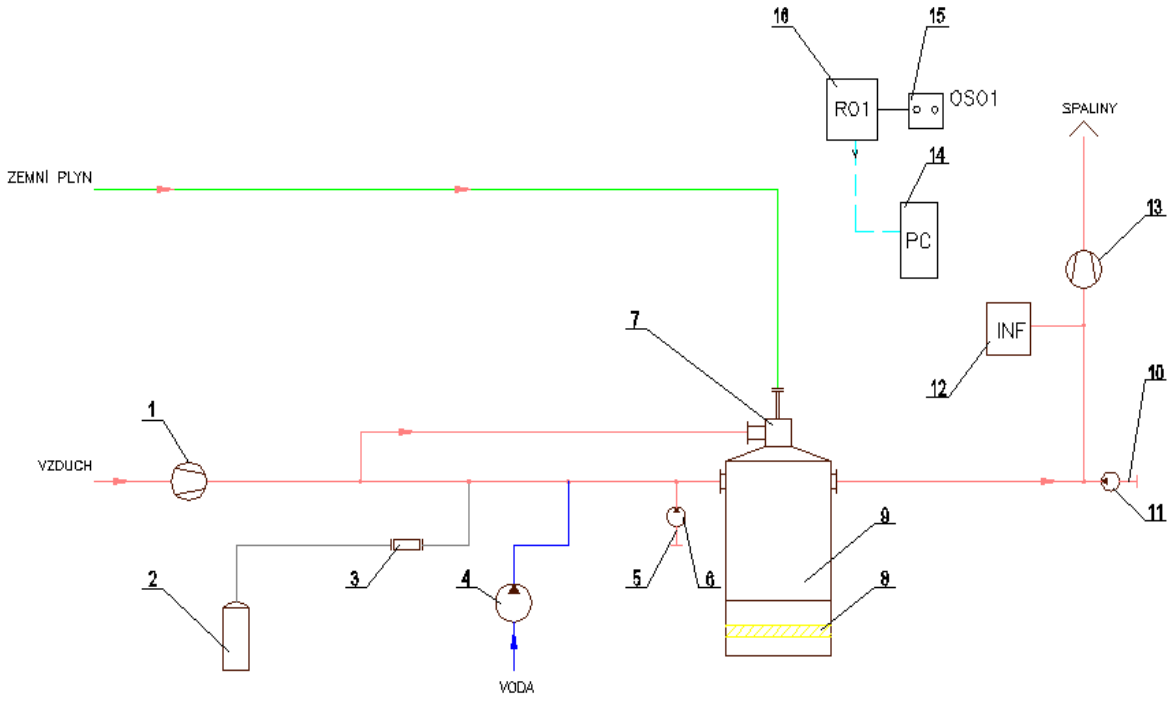
Další odlišnost od způsobu měření použitého při laboratorních měření je, že k ohřevu v poloprovozní experimentální jednotce je použit hořák na zemní plyn. Díky tomu mohou vznikat problémy, jelikož lze hůře provést vyhodnocení konverze CO a CO_2, protože spalováním zemního plynu vzniká právě CO a CO_2 a není možno zjistit, jak se chová zemní plyn. Tuto reakci nelze oddělit od reakce spalování freonu. V článku bylo užito elektrického ohřevu, tudíž je možno provést přesné vyhodnocení konverze CO a CO_2.

Výsledek, který se očekává, je aby došlo k shoření veškerého freonu R-22, bez vzniku meziproduktu CHF_3 s co největší selektivitou CO_2. Vycházelo se z teoretického výzkumu, kde freon R-22 dobře hoří na platinovém katalyzátoru, proto měření provedené v rámci této práce bylo také na platinovém katalyzátoru, i když na jiném nosiči. V případě teoretického výzkumu bylo použito jako nosiče směs oxidů TiO_2-ZrO_2, v případě experimentálního měření bylo použito nosiče Al_2O_3.

2.3 Schéma a popis měření

Na technologickém schématu (obr. 7) je vidět jak bylo provedeno měření.

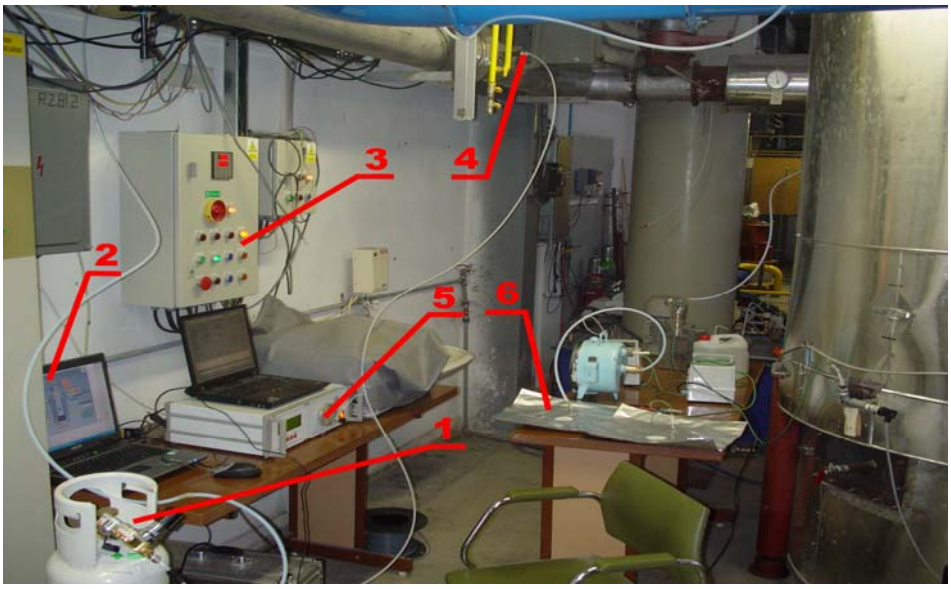
Pozn.: podrobnější technologické schéma viz příloha č. 2



Obr. 8 *Schéma měření*

1 – ventilátor pro přivádění odpadního plynu
2 – tlaková láhev s freonem R-22
3 – průtokoměr freonu
4 – dávkovací čerpadlo vody
5 – odběr vzorků na vstupu
6 – čerpadlo pro odběr vzorků
7 – hořák na zemní plyn
8 – katalytická vrstva Pt/Al_2O_3
9 – katalytický reaktor
10 – odběr vzorků na výstupu
11 – čerpadlo pro odběr vzorků
12 – analyzátor Infralyt 50
13 – ventilátor pro odvod spalin
14 – počítač pro záznam dat
15 – ovládací panel
16 – rozvaděč

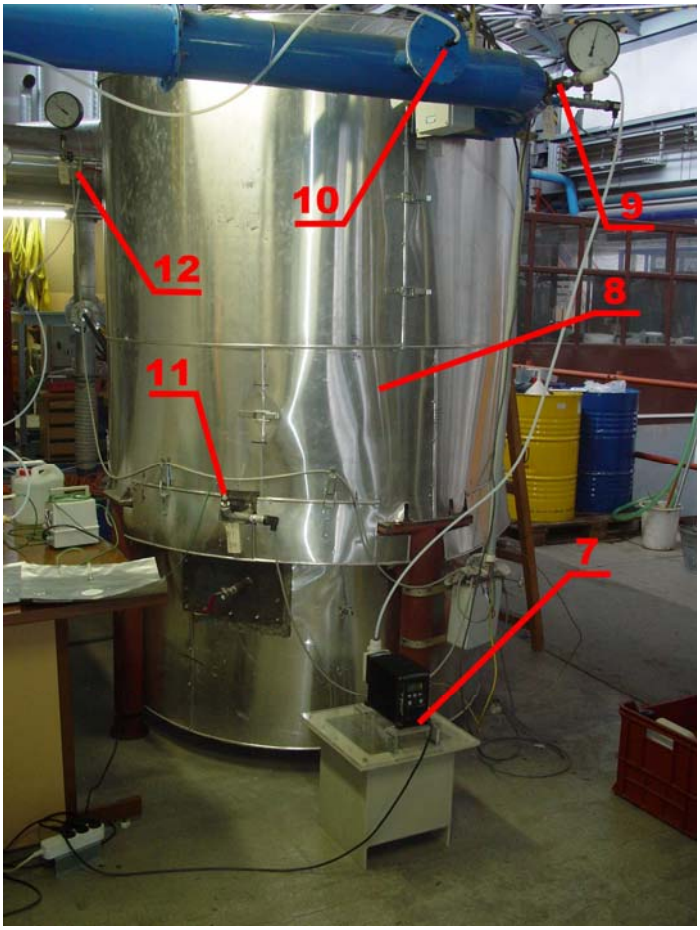
Samotné měření bylo provedeno, tak že se katalytický reaktor (7) musel nejprve ustálit na určité teplotě (podle zvoleného režimu), poté bylo zapnuto čerpadlo pro dávkování vody (4) a podle průtokoměru (3) se nastavovalo požadované množství freonu (také podle zvoleného režimu). Následně se nechala experimentální jednotka opět ustálit na požadované teplotě. K provedení experimentu bylo nutné vytvořit dvě odběrová místa. První odběrové místo na vstupu (5) a se skládalo z čerpadla, a plynotěsného odběrového vaku. Druhé odběrové místo (9) bylo na výstupu, kde spaliny procházely čerpadlem, přes dvě probublávačky, v kterých se na roztoku NaOH zachytávalo HCl a HF, tyto vodné roztoky se analyzují (výsledky viz kapitola 4). Spaliny po průchodu laboratorním průtokoměrem končí opět v odběrovém plynotěsném vaku o kapacitě 10 litrů. Po ustálení na požadovanou teplotu byly zapnuty čerpadla (6,11) a odběr vzorků probíhal do připravovaných vaků. Analyzátor Infralyt 50 (12) umožňuje kontinuálně sledovat obsah O_2, CO_2, CO, NO, SO_2, VOC (jeho C_3H_8).



Obr. 9 *Pracoviště měření, 1 – tlaková láhev freonu R-22, 2 – PC pro záznam dat, 3 – ovládací panel katalytického reaktoru, 4 – místo odběru spalin pro analýzu, 5 – Infralyt 50, 6 – odběrové plynotěsné vaky*

Pracoviště měření je ukázáno na obr. 9. Na potrubí pro odvod spalin bylo odběrové místo pro zjištění koncentrace CO, CO_2, O_2, C_3H_8 ve spalinách pomocí Infralytu 50. Ovládací panel slouží pro nastavení teploty v katalytickém reaktoru a počítač slouží pro záznam dat z čidel experimentální jednotky.

Na obr. 10 je vidět celá experimentální jednotka s odběrovými místy na vstupu a výstupu, čerpadlo zajišťující nástřik vody a místo pro vstup přiváděného freonu.

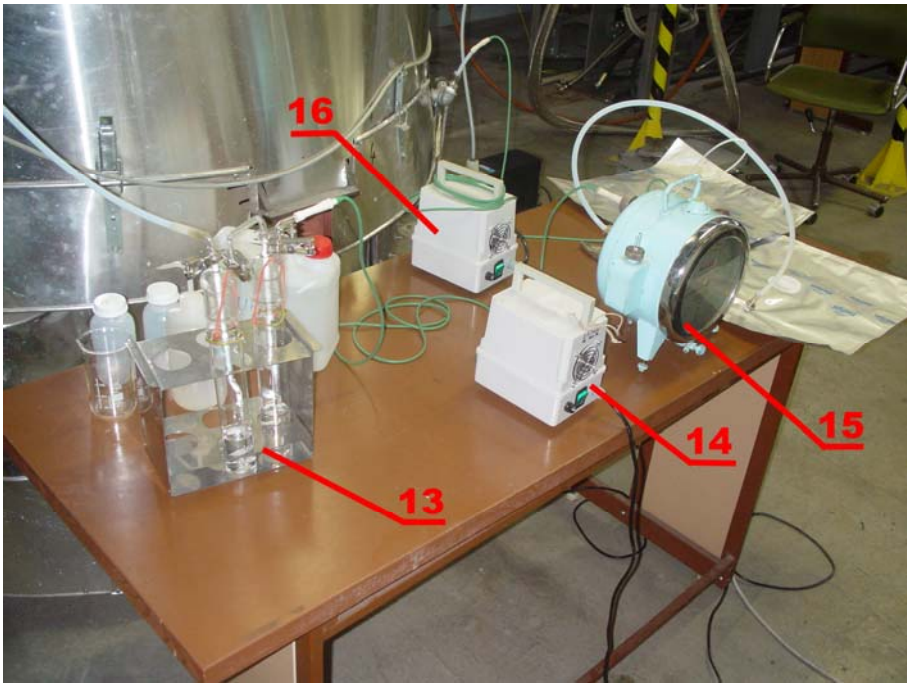


Obr. 10 *Experimentální jednotka s odběrovými místy, 7 – čerpadlo na vodu, 8 – experimentální jednotka, 9 – vstup pro nástřik vody, 10 – vstup pro přiváděný freon, 11 – odběrové místo na vstupu, 12 – odběrové místo na výstupu*

2.4 Vyhodnocení

Vyhodnocení odebraných vzorků do plynotěsných odběrových vaků a halogenidů HCl, HF zachycených v probublávačkách (obr. 11) na roztok NaOH, provedla externí analytická laboratoř TESO (zpráva viz příloha č. 1). Kontinuální analýzou pomocí Infralytu 50 bylo provedeno vyhodnocení množství CO, CO_2, O_2, C_3H_8 ve spalinách a zaznamenáno do počítače. Na experimentální jednotce je řada čidel (viz technologické schéma, příloha č. 2) pomocí níž zaznamenáváme do počítače teploty a tlaky v různých místech. Průtoky měříme pomocí laboratorního

průtokoměru a digitálního průtokoměru Omega, který je propojen také s počítačem. Pro měření bylo naplánováno 6 režimů, které jsou uvedeny v následující kapitole.



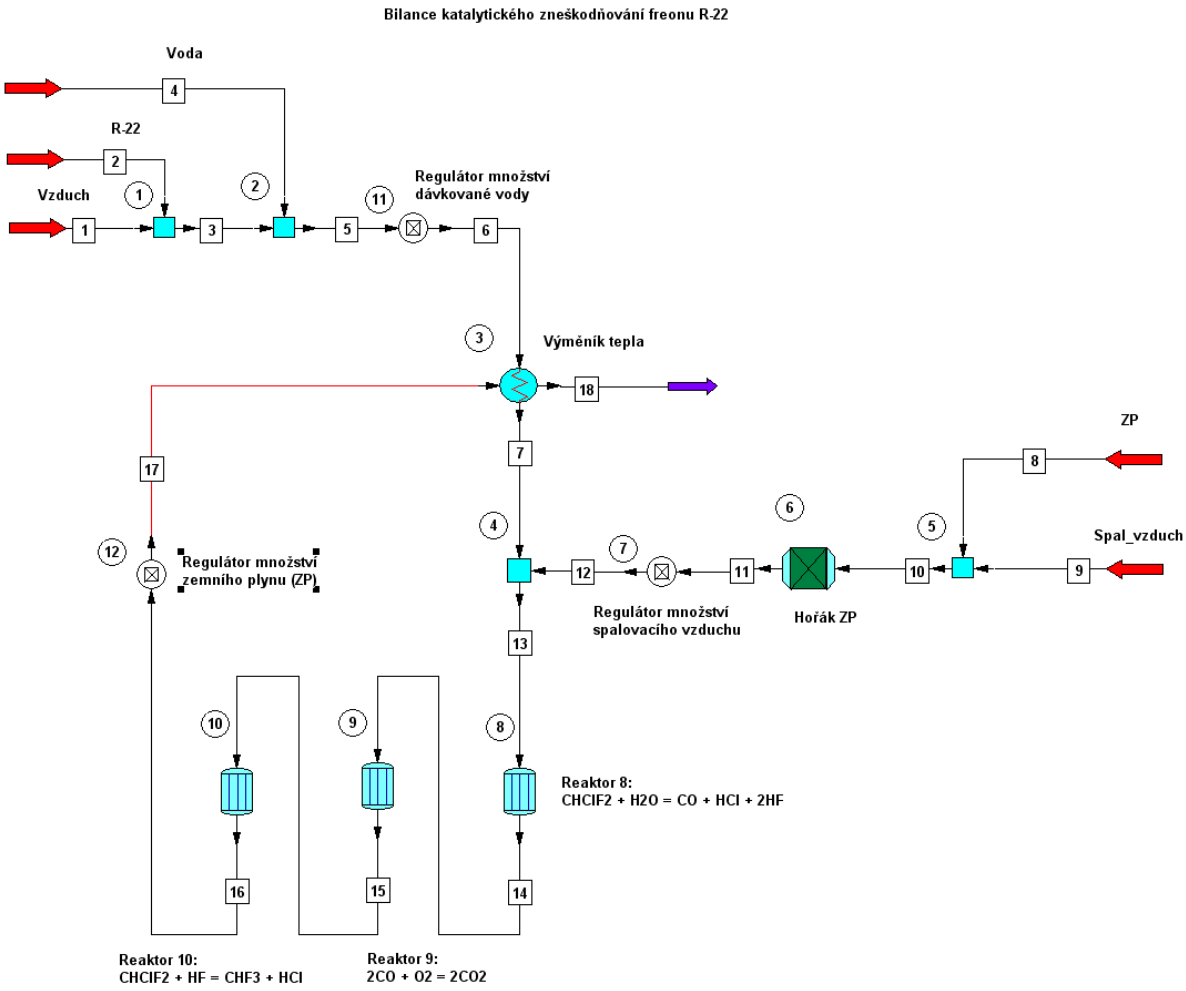
Obr. 11 *Odběr vzorků, 13 – probublávačky s roztokem NaOH, 14 – čerpadlo pro odběr vzorků na výstupu, 15 – laboratorní průtokoměr, 16 – čerpadlo pro odběr vzorků na vstupu*

2.5 Návrh experimentálních režimů jednotky

Při návrhu experimentální režimů zařízení pro termické a katalytické zpracování odpadních plynů se vychází především z možností tohoto zařízení, dále z možností použitého katalyzátoru a přítomného odpadního plynu.

Pro navrhované režimy se provedla tepelná a hmotnostní bilance. Tyto bilance jsou důležité, jelikož není předem známo chování spalovaného plynu v experimentální jednotce a hlavně neznáme množství potřebné pro dávkování vstupních produktů (freon R-22 a voda). Dále se ověří funkčnost celé experimentální jednotky. Namodelování, hmotnostní a tepelné bilance se provedla pomocí simulačního softwaru ChemCAD.

V tomto programu je nejprve nutné sestavit schéma experimentální jednotky z jednotlivých aparátů. Toto technologické schéma je na obr 12.



Obr. 12 *Schéma experimentální jednotky v programu ChemCAD*

Jednotlivé aparáty a jejich označení v technologickém schématu:

- (1) vstřikovací zařízení freonu do přiváděného vzduchu (stream mixer)
- (2) vstřikovací zařízení vody do přiváděného vzduchu s freonem (stream mixer)
- (3) koaxiální výměník tepla (heat exchanger)
- (4) prostor nad spalovací komorou (stream mixer)
- (5) směšovač zemního plynu a spalovacího vzduchu - hořák (stream mixer)
- (6) spalovací komora (Gibbs reactor)
- (7) regulátor množství spalovacího vzduchu (controller)
- (8) katalytický reaktor (stoichiometric reactor)
- (9) katalytický reaktor (stoichiometric reactor)
- (10) katalytický reaktor (stoichiometric reactor)
- (11) regulátor množství dávkované vody (controller)
- (12) regulátor množství zemního plynu (controller)

Jednotlivé proudy a jejich označení v technologickém schématu:

- {1} přiváděný vzduch
- {2} freon, který je dávkován do přiváděného vzduchu
- {3} směs freonu se vzduchem

- {4} nástřik vody
- {5-6} namodelovaný odpadní plyn
- {7} namodelovaný ohřátý odpadní plyn
- {8} zemní plyn
- {9} spalovací vzduch
- {10} směs zemního plynu a spalovacího vzduchu
- {11-12} spaliny z hoření zemního plynu a spalovacího vzduchu
- {13} směs odpadního plynu a spalin
- {14-15-16-17} výstup spalin z katalytického reaktoru
- {18} spaliny ochlazené ve výměníku

Do přiváděného vzduchu {1} se pomocí vstřikovacího zařízení dávkuje freon R-22 (1), takto se modeluje odpadní plyn. Do takto namodelovaného odpadního plynu se vstřikuje ještě voda, nutná k uskutečnění chemické rekce spalování freonu R-22. Následně tato směs vstupuje do koaxiálního výměníku tepla (3), kde se předehřívá. Po předehřátí se namodelovaný odpadní plyn přivádí do prostoru nad spalovací komorou (4). Pro přídavné spalování se používá směs zemního plynu {8} a spalovacího vzduchu {9}, která vstupuje do hořáku (spalovací komora (1)), kde zahoří. Následně se spaliny ze spalování zemního plynu {11-12} smíchají s odpadním plynem {7} a dojde k oxidaci odpadního plynu, který vstupuje do katalytického reaktoru (8-9-10), kde dojde k oxidaci organických látek. Poté spaliny {14-15-16-17} vystupují koaxiálním výměníkem tepla (3), kde předávají teplo pro předehřev odpadního plynu, do komína.

Po sestavení schématu experimentální jednotky musíme zadat vstupní proudy. V tomto případě se zadává 5 vstupních proudů, tj. přiváděný vzduch {1}, přiváděný freon {2} nástřik vody {4}, zemní plyn {8} a spalovací vzduch {9}. Dále je nutné zadat vstupní podmínky pro správnou funkci regulátorů. U regulátoru množství dávkované vody (11) je podmínkou poměr freonu ku poměru vody 1 kmol ku 1 kmol. Regulátor množství spalovacího vzduchu je nastaven tak, aby množství kyslíku ve spalinách za hořákem byl 5% obsahu kyslíku před hořákem. Třetí regulátor množství zemního plynu (12) je zadán s podmínkou, aby na základě teplot za katalytickým reaktorem řídil množství zemního plynu.

K správné funkci modelu je zapotřebí ještě zadat stechiometrické rovnice příslušných reagujících látek. Hydrolýza freonu probíhá na základě tří rovnic (2-8, 2-9, 2-10), které zadáme do tří katalytických reaktorů (8-9-10).

Primární chemická rovnice rozkladu freonu R22:

$$CHClF_2 + H_2O \rightarrow CO + HCl + 2HF \qquad (2-8)$$

Sekundární chemická rovnice konverze oxidu uhelnatého na oxid uhličitý:

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2 \qquad (2-9)$$

Paralelní primární chemická rovnice rozkladu freonu R-22:

$$CHClF_2 + HF \rightarrow CHF_3 + HCl \qquad (2-10)$$

Stupeň konverze u těchto katalytických reaktorů je zadán 1, tzn. 100% přeměně znečišťujících organických látek.

Jako poslední údaj potřebný k zadání je tepelný výkon koaxiálního výměníku (3).

2.5.1 Navrhované režimy

Bylo navrženo 6 režimů, podle kterých bylo provedeno měření (tab. 4). Množství dávkované vody bylo vypočítáno softwarem ChemCAD. Na vstupu do zařízení byl při každém režimu nastaven přetlak 2,8 kPa. Podrobný výpočet všech proudů je přiložen v příloze 3.

Tab. 4 *Navrhované režimy měření*

REŽIM	Teplota na vstupu [°C]	Tlak na vstupu [kPa]	Množství přiváděného vzduchu [m^3/h]	Teplota v reaktoru [°C]	Množství freonu R-22 (plynná fáze) [l/min]	Množství dávkované vody [l/hod]
1	20	2,8	1000	263,2	3	0,145
2	20	2,8	1000	245,7	6	0,290
3	20	2,8	1000	281,8	6	0,290
4	20	2,8	1000	282,7	3	0,145
5	20	2,8	1000	325,0	3	0,145
6	20	2,8	1000	330,4	6	0,290

Teploty udávané jako navrhované jsou teploty nastavované, ale reálné teploty se liší. Vzhledem k vypočtenému malému množství vody, které nebylo možno dávkovat, se u každého režimu dávkovaly 3 l za hodinu. Nastavené množství dávkování freonu při měření se navrhovaným hodnotám blížilo, protože přesné nastavení nebylo také možné.

3 Popis experimentální jednotky

Experimentální jednotka (obr. 13) byla vyvinuta a postavena jako alternativa k běžně používanému uspořádání spalovací komora – propojovací potrubí – výměník tepla. Později k tomuto uspořádání přibyl katalytický reaktor, umožňující katalytické spalování odpadních plynů. Jednotka slouží pro spalování organických látek a provádění různých experimentálních měření. K tomu je jednotka vybavena různými měřícími a regulačními členy.

Obr. 13 *Experimentální jednotka, 1 – katalytický reaktor, 2 – potrubí pro odvod spalin, 3 – ovládací panel, 4 – přívod zemního plynu a spalovacího vzduchu*

Všechny tři aparáty (spalovací komora, katalytický reaktor, výměník tepla) jsou integrovány do jednoho celku. Výměník, složený ze soustředných válcových ploch, zajišťuje předehřev vstupujícího odpadního plynu. Chladná a horká pracovní látka proudí v tomto výměníku proti sobě, díky vhodně navrženým přepážkám po šroubovicové trajektorii. Termická oxidace probíhá ve spalovací komoře, katalytická oxidace, probíhá v katalytickém reaktoru, umístěném ve spodní části této spalovací komory. Výhodou této jednotky je kompaktnost celého zařízení, jelikož spalovací komora, katalytický reaktor a výměník tepla jsou integrovány do jednoho celku. Díky tomu dochází k malým tepelným ztrátám a lze dosáhnout

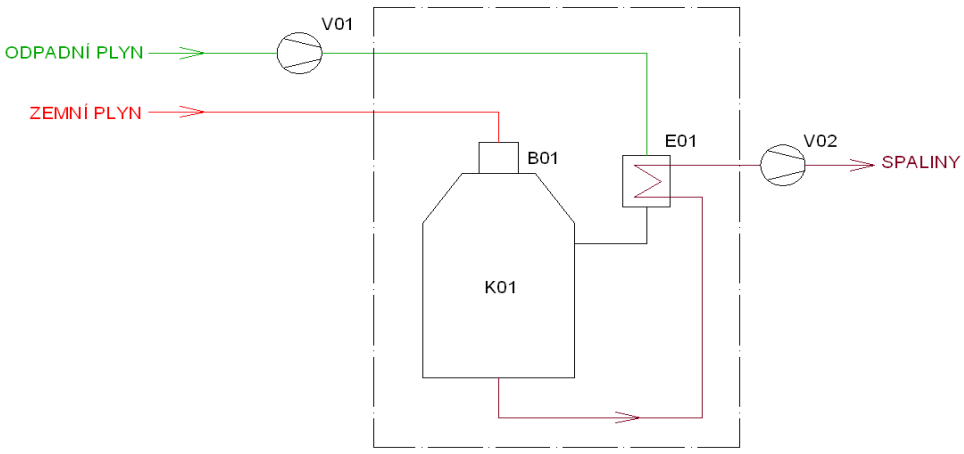
autotermního režimu. V tomto režimu není nutné dodávat přídavné palivo, což ušetří náklady na provoz celého zařízení.

Na obr. 14 je vrchní část experimentální jednotky s potrubím pro přívod vzduchu, v kterém je vstup pro modelování odpadního plynu. Tímto způsobem se modeluje odpadní plyn a je přiváděn do spalovací komory.

Obr. 14 *Vrchní část experimentální jednotky, 5 – potrubí pro přívod vzduchu, 6 – vstup do přiváděného vzduchu pro modelování odpadního plynu*

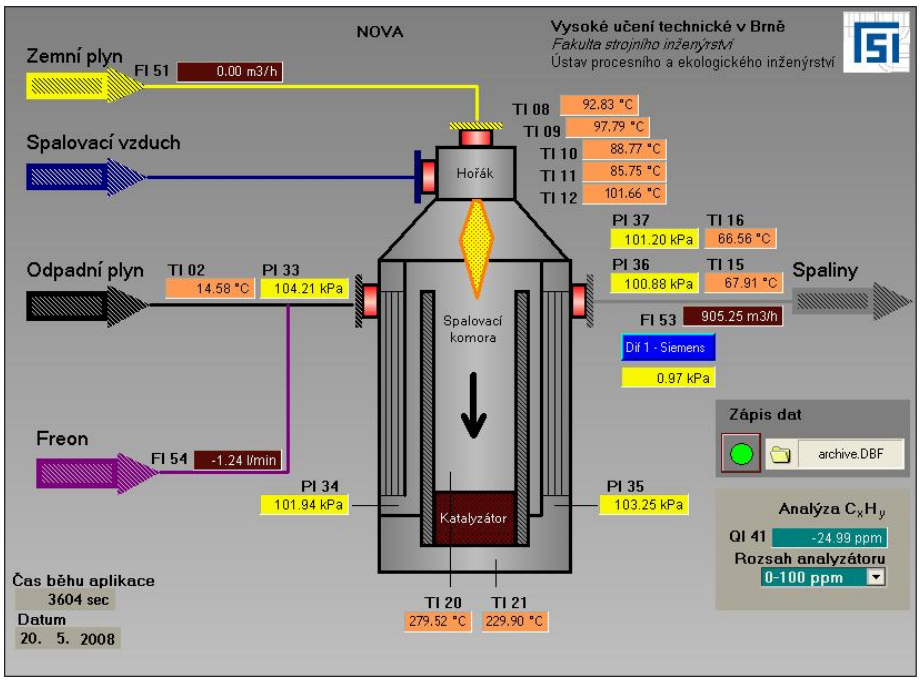
3.1 Zapojení experimentální jednotky

Zapojení experimentální jednotky ukazuje zjednodušené schéma (obr. 15).



Obr. 15 *Schéma zapojení experimentální jednotky*

Tento okruh se skládá ze spalovací komory a katalytického reaktoru K01, hořáku B01, výměníku tepla E01, tyto aparáty tvoří jeden celek - experimentální jednotka. Pro přivádění odpadního plynu je použit ventilátor V01 a pro odvod spalin ventilátor V02. Dále je zde ovládací panel a na zařízení jsou nainstalovány měřící a regulační prvky, které umožňují měřit různé veličiny, resp. ovládat celé zařízení. Naměřená data lze zpracovat pomocí počítače, na obr. 16 je ukázka programu sloužícího pro zpracování a vyhodnocení dat získaných z měření na experimentální jednotce.



Obr. 16 *Ukázka programu pro zpracování a vyhodnocení dat z experimentální jednotky*

3.2 Princip činnosti

Namodelovaný odpadní plyn vstupuje přes vstupní rozdělovací komoru do rekuperačního výměníku tepla. Dále proudí ohřívaný odpadní plyn kanálem výměníku (šroubovicové vynutí) směrem dolů a v sousedních kanálech opačným směrem proudí horké spaliny. Tímto je dosaženo koncepce protiproudého výměníku. Po průchodu výměníkem je odpadní plyn předehřát na teplotu cca 200 až 300°C. Toto je teplota potřebná k uskutečnění katalytické oxidace znečišťujících látek v odpadním plynu, a proto není zapotřebí tolik tepla od hořáku, díky tomu se ušetří spotřeba paliva. Ohřátý odpadní plyn vystupuje v dolní části výměníku do obratové komory, z které stoupá meziprostorem k lopatkám vířiče, pomocí kterého se usměrňuje tok odpadního plynu do spalovacího prostoru. Následně plyn prochází spalovací komorou, umístěnou uvnitř výměníku, do katalytického reaktoru, kde nejdříve projde přes vrstvu inertních kuliček a poté přes samotný katalyzátor, na kterém proběhne oxidace znečišťujících látek. Vystupující spaliny z katalyzátoru proudí, přes dolní obratovou komoru do výměníkové části, kde předají tepelnou energii chladnému odpadnímu plynu. Ochlazené spaliny zbavené znečišťujících látek vycházejí přes výstupovou komoru do komína.

4 Vypočtená a naměřená data

Naměřená a vypočtená data z měření na poloprovozní experimentální jednotce jsou uvedena v následujících tabulkách. Pro lepší názornost jsou též vypracovány grafy účinnosti zneškodnění freonu R-22, grafy selektivity prvků freonu R-23, CO, CO_2 a graf stupně konverze freonu R-22 při různých režimech.

4.1 Příklad výpočtu pro 1. režim

Pro lepší názornost je zde uveden příklad výpočtu pro 1. navrhovaný režim.

4.1.1 Naměřená data

Koncentrace O_2, CO, CO_2, VOC (C_3H_8) bylo naměřeno pomocí zařízení Infralyt 50. Množství freonu R-22, R-23 a množství HCl a HF vyhodnotila z odebraných vzorků specializovaná analytická laboratoř. Kompletní výpis naměřených dat z počítače a zpráva z analytické laboratoře viz příloha č. 1.

nastavená teplota	t_N=300°C
skutečná teplota před katalytickým ložem	t_1=282,8°C
skutečná teplota za katalytickým ložem	t_2=243,6°C
spotřeba ZP	V_{ZP}=4 m^3/h

Naměřená data bez dávkování freonu R-22 na výstupu (B)

složení O_2	$X_{O2,bezR22,B}$=19,8%
koncentrace CO	$C_{CO,bezR22,B}$=52,2 ppm
složení CO_2	$X_{CO2,bezR22,B}$=0,36%
koncentrace VOC (C_3H_8)	$C_{VOC.bezR22,B}$=61,7 ppm

Naměřená data s dávkováním freonu R-22 na výtupu (B)

složení O_2	$X_{O2,sR22,B}$=20,16%
koncentrace freonu R-22	$C_{R22,B}$=108,1 ppm
koncentrace freonu R-23 (CHF_3)	$C_{R23,B}$=0 ppm
koncentrace HCl	<1 mg/Nm^3
koncentrace HF	<1 mg/Nm^3
koncentrace CO	$C_{CO,sR22,B}$=38,4 ppm
složení CO_2	$X_{CO2,sR22,B}$=0,28%
koncentrace VOC (C_3H_8)	$C_{VOC.sR22,B}$=48,3 ppm

Koncentrace HCl a HF nebylo možno vyhodnotit, jelikož při měření nastaly nezjištěné okolnosti a nebyly odebrány kvalitní vzorky potřebné pro vyhodnocení.

Pravděpodobně to bylo způsobeno vlhkostí, jelikož množství dávkované vody bylo vetší než vypočtené. Tato vlhkost mohla absorbovat HCl a HF.

Naměřená data na vstupu (A)

Složení kyslíku (O_2) je stejná jako v atmosférickém vzduchu.

složení O_2	$X_{O2,A}$=20,9%
koncentrace freonu R-22	$C_{R22,A}$=193,8 ppm
vnitřní průměr potrubí	d_A=0,15 m
rychlost proudění v potrubí	v_A=13,32 m/s
absolutní tlak	p_A=104,1 kPa
teplota	t_A=16,3°C

Naměřená data na výstupu (B)

vnitřní průměr potrubí	d_B=0,2 m
absolutní tlak	p_B=100,8 kPa
teplota	t_B=76,7°C
průtok spalin	$V^N_{S,B}$=866,1 Nm^3/h

4.1.2 Vypočtená data

Normální podmínky v soustavě SI: 0°C, 1atm (101325 Pa)

1) Teplota uprosřed katalytického lože:

$$t = \frac{t_1 + t_2}{2} = \frac{282{,}8 + 243{,}6}{2} = 263{,}2°C$$

Vypočtená data na vstupu (A)

2) Přepočet koncentrace freonu R-22 z [ppm] do [mg/Nm^3]:

- nejprve je nutno spočítat celkovou molekulovou hmotnost freonu R-22 (CHF_2Cl):

$$MW_{CHF2Cl} = MW_H + MW_C + (2 \cdot MW_F) + MW_{Cl} =$$
$$= 1{,}0079 + 12{,}011 + (2 \cdot 18{,}9984) + 35{,}453 = 86{,}4687 kg/kmol$$

- dále je třeba znát, že 1 kmol zaujímá 22,414 Nm^3 poté lze uskutečnit přepočet:

$$C_{R22,A[mg/Nm^3]} = (MW_{CHF_2Cl} / 22{,}414) \cdot C_{R22,A[ppm]} =$$
$$= (86{,}4687 / 22{,}414) \cdot 193{,}8 = 747{,}7 mg/Nm^3$$

3) Výpočet průtoku odpadního plynu:

$$V_{OP,A} = \frac{\pi \cdot d_A^2}{4} \cdot v_A \cdot 3600 = \frac{\pi \cdot 0{,}15^2}{4} \cdot 13{,}32 \cdot 3600 = 847{,}7 m^3 / h$$

4) Přepočet průtoku odpadního plynu na normální podmínky:

$$V_{OP,A}^N = V_{OP,A} \cdot \left(\frac{273{,}15}{273{,}15 + t_A} \right) \cdot \left(\frac{p_A}{101{,}325} \right) =$$

$$= 847{,}4 \cdot \left(\frac{273{,}15}{273{,}15 + 16{,}3} \right) \cdot \left(\frac{104{,}1}{101{,}325} \right) = 821{,}6 Nm^3 / h$$

5) Výpočet hmotnostního toku freonu R-22:

$$G_{R22,A} = C_{R22,A[mg/Nm^3]} \cdot V_{OP,A}^N / 1000000 = 747{,}7 \cdot 821{,}6 / 1000000 = 0{,}614 kg / h$$

6) Výpočet objemového toku freonu R-22:

$$V_{R22,A} = G_{R22,A} \cdot MW_{CHF_2Cl} = 0{,}614 \cdot 86{,}4687 = 0{,}007104 kmol / h$$

<u>*Vypočtená data na výstupu (B)*</u>

7) Přepočet koncentrace freonu R-22 z [ppm] do [mg/Nm^3]:

$$C_{R22,B[mg/Nm^3]} = (MW_{CHF_2Cl} / 22{,}414) \cdot C_{R22,B[ppm]} =$$

$$= (86{,}4687 / 22{,}414) \cdot 108{,}1 = 417 mg / Nm^3$$

8) Přepočet naměřeného průtoku spalin za normálních podmínek na průtok spalin za naměřené teploty a tlaku:

$$V_{S,B} = V_{S,B}^N \cdot \left(\frac{101{,}325}{p_B} \right) \cdot \left(\frac{t_B + 273{,}15}{273{,}15} \right) = 866{,}1 \cdot \left(\frac{101{,}325}{100{,}8} \right) \cdot \left(\frac{76{,}7 + 273{,}15}{273{,}15} \right) = 1115{,}1 m^3 / h$$

9) Výpočet rychlosti proudění v potrubí:

$$v_B = \frac{\frac{\pi \cdot d_B^2}{4}}{\frac{V_{S,B}}{3600}} = \frac{\frac{\pi \cdot 0{,}2^2}{4}}{\frac{1115{,}1}{3600}} = 9{,}86 m / s$$

10) Výpočet hmotnostního toku freonu R-22:

$$G_{R22,B} = \frac{C_{R-22,B[mg/Nm^3]} \cdot V_{S,B}^N}{1000000} = \frac{417 \cdot 866{,}1}{1000000} = 0{,}361 kg / h$$

11) Výpočet objemového toku freonu R-22:

$$V_{R22,B} = G_{R22,B} \cdot MW_{CHF_2Cl} = 0{,}361 \cdot 86{,}4687 = 0{,}004177 kmol/h$$

12) Výpočet CO vzniklé rozkladem freonu R-22 (po konverzi na CO_2):

- Byl zaveden předpoklad, že pokud dojde ke spálení freonu R-22, tak bude ve spalinách více CO, jelikož spalováním freonu vzniká také právě CO, než když se freon nebude dávkovat a dojde pouze k hoření zemního plynu. Tento předpoklad se ale nepotvrdil, množství CO bez spalování freonu bylo více než se spalováním freonu. Je složité určit, z čeho co vzniklo, jestli ze spalování zemního plynu nebo freonu. Proto byl zaveden nový zjednodušující předpoklad, že 50% CO vznikne spálením zemního plynu a 50% vznikne spálením freonu R-22.

- 50% z CO na výstupu s dávkováním freonu R-22:

$$C_{CO,R22,B,po\ konverziCO2} = C_{CO,R22,B} / 2 = 38{,}4 / 2 = 19{,}2\, ppm$$

13) Přepočet CO (po konverzi na CO_2) v [ppm] na objemový tok [kmol/h]:

$$V_{CO,B,po\ konverziCO2} = \left(\frac{C_{CO,R22,B,po\ konverziCO2}}{22{,}414}\right) \cdot \left(\frac{V_{S,B}^{N}}{1000000}\right) = \left(\frac{18{,}2}{22{,}414}\right) \cdot \left(\frac{866{,}1}{1000000}\right) =$$
$$= 0{,}000742 kmol/h$$

14) Výpočet objemového toku CO (před konverzí na CO_2):

- v analytické laboratoří z odebraných vzorků nenaměřili žádný freon R-23, proto předpokládáme, že paralelní primární chemická reakce (2-10) neproběhne, proto lze spočítat objemový tok CO před konverzí na CO_2 následujícím způsobem:

$$V_{CO,pred\ konverziCO2} = V_{R22,A} - V_{R22,B} = 0{,}007104 - 0{,}004177 = 0{,}002926 kmol/h$$

15) Výpočet objemového toku CO_2 dle bilance:

$$V_{CO2,B} = V_{CO,pred\ konverziCO2} - V_{CO,B,po\ konverziCO2} = 0{,}002926 - 0{,}000742$$
$$= 0{,}002185 kmol/h$$

Vyhodnocení zneškodnění freonu R-22

16) Stupeň konverze freonu R-22:

$$K = \frac{V_{R22,A} - V_{R22,B}}{V_{R22,A}} \cdot 100 = \frac{0{,}007104 - 0{,}004177}{0{,}007104} \cdot 100 = 41{,}2\%$$

17) Výpočet stupně selektivity CO:

$$SE_{CO} = \frac{V_{CO,R22,B,po\ konverziCO2}}{V_{CO,pred\ konverzí\ CO_2}} \cdot 100 = \frac{0{,}000742}{0{,}00296} \cdot 100 = 25{,}4\%$$

18) Výpočet stupně selektivity CO_2:

$$SE_{CO2} = \frac{V_{CO2,B}}{V_{CO,pred\ konverzí\ CO_2}} \cdot 100 = \frac{0{,}002185}{0{,}00296} \cdot 10 = 74{,}6\%$$

4.1.3 Výsledné tabulky

Pro ostatní režimy se postupovalo stejným způsobem jako pro uvedený příklad 1. režimu v předchozí kapitole. Pro přehlednost jsou uvedeny vypočtené a naměřené hodnoty v následujících tabulkách.

Jednotlivé časy měření pro každý režim, nastavované a skutečné teploty před a za katalytickým ložem ukazuje tab. 5.

Tab. 5 *Skutečné teploty v reaktoru*

	datum	**čas**		**nastavená teplota před katalytickým ložem**	**skutečná teplota před katalytickým ložem**	**skutečná teplota za katalytickým ložem**
		od	**do**			
		[hh:mm]	**[hh:mm]**	**[°C]**	**[°C]**	**[°C]**
Režim 1	8.5.2008	12:10	13:10	300	282,8	243,6
Režim 2	8.5.2008	13:35	14:35	300	281,9	245,7
Režim 3	8.5.2008	15:11	16:11	350	333,0	281,8
Režim 4	8.5.2008	10:00	11:00	350	334,4	282,7
Režim 5	8.5.2008	11:45	12:45	400	385,1	325,0
Režim 6	8.5.2008	13:00	14:00	400	384,5	330,4

Teplota uprostřed katalytického lože (tab. 6) je aritmetický průměr skutečné teploty před katalytickým ložem a skutečné teploty za katalytickým ložem. Spotřeba zemního plynu se pro jednotlivé režimy výrazně nemění.

Tab. 6 *Výstup bez dávkování freonu R-22*

	teplota uprostřed katalytického lože	Spotřeba ZP	Výstup (B) - bez dávkování freonu R-22			
			Kyslík O2	CO	CO2	VOC (C3H8)
	[°C]	[m3/h]	[%]	[ppm]	[%]	[ppm]
Režim 1	263,2	4	19,8	52,2	0,36	61,7
Režim 2	263,8	4	19,8	52,2	0,36	61,7
Režim 3	307,4	4,56	19,7	43,4	0,48	42,2
Režim 4	308,6	4,56	19,7	43,4	0,48	42,2
Režim 5	355,1	4,98	19,5	44,2	0,57	26,1
Režim 6	357,5	4,98	19,5	44,2	0,57	26,1

Hodnoty freonu R-22 (tab. 7) na vstupu byly vyhodnoceny analytickou laboratoří z odebraných vzorků. Složení kyslíku (O_2) je z atmosférického vzduchu.

Tab. 7 *Koncentrace freonu R-22 a složení kyslíku na vstupu*

	Vstup (A)		
	Kyslík O2	R-22	
	[%]	[ppm]	[mg/Nm3]
Režim 1	20,9	193,8	747,6
Režim 2	20,9	379,6	1464,4
Režim 3	20,9	358,4	1382,6
Režim 4	20,9	125,9	485,7
Režim 5	20,9	108,9	420,1
Režim 6	20,9	606,4	2339,4

Hodnoty kyseliny chlorovodíkové (HCl) a kyseliny fluorovodíkové (HF) se analytické laboratoři nepodařilo vyhodnotit (tab. 8). Možné příčiny viz kapitola 4.1.1.

Tab. 8 *Naměřené hodnoty na výstup*

	Výstup (B)					
	Kyslík O2	HCl	HF	CO	CO2	VOC (C3H8)
	[%]	[mg/Nm3]	[mg/Nm3]	[ppm]	[%]	[ppm]
Režim 1	20,16	< 1	< 1	38,4	0,28	48,3
Režim 2	20,18	< 1	< 1	48,3	0,27	52,6
Režim 3	20,03	< 1	< 1	42,3	0,37	40,4
Režim 4	19,63	< 1	< 1	31,4	0,36	43,5
Režim 5	19,4	< 1	< 1	34,4	0,47	18
Režim 6	19,45	< 1	< 1	53,3	0,45	27,7

Na výstupu ve spalinách nebylo analytickou laboratoří naměřené žádné množství freonu R-23 (CHF_3), tudíž se předpokládá, že paralelní primární chemická reakce (2-10) neprobíhá (tab. 9).

Tab. 9 *Koncentrace freonu R-22 na výstupu*

	Výstup (B)		
	R-22		**R-23**
	[ppm]	**[mg/Nm3]**	**[ppm]**
Režim 1	108,1	417,0	0
Režim 2	259,1	999,6	0
Režim 3	189,1	729,5	0
Režim 4	63,69	245,7	0
Režim 5	55,83	215,4	0
Režim 6	313,3	1208,6	0

Rychlost proudění (tab. 10) odpadního plynu bylo měřeno pomocí vrtulové sondy TESTO 445. Teplota a absolutní tlak byly zaznamenávány počítačem každou sekundu a pro jednotlivé režimy se provedl aritmetický průměr.

Tab. 10 *Naměřené a vypočtené hodnoty na vstupu*

	Vstup (A)							
	vnitřní průměr potrubí	**rychlost proudění v potrubí**	**průtok odpadního plynu**	**absolutní tlak**	**teplota**	**průtok odpadního plynu**	**hmotnostní tok R-22**	**objemový tok R-22**
	[m]	**[m/s]**	**[m3/h]**	**[kPa]**	**[°C]**	**[Nm3/h]**	**[kg/h]**	**[kmol/h]**
Režim 1	0,15	13,32	847,4	104,1	16,3	821,6	0,614	0,007104
Režim 2	0,15	13,32	847,4	104,1	17,1	819,3	1,200	0,013876
Režim 3	0,15	12,9	820,7	104,1	17,2	793,2	1,097	0,012683
Režim 4	0,15	12,9	820,7	104,2	16,5	795,9	0,387	0,004470
Režim 5	0,15	12,22	777,4	104,2	16,7	753,4	0,317	0,003660
Režim 6	0,15	12,22	777,4	104,2	17,3	751,8	1,759	0,020341

Ze zaznamenaných dat průtoku spalin za normálních podmínek počítačem, se zpětně dopočítal průtok spalin za dané teploty a absolutního tlaku a z tohoto se dopočítala rychlost proudění v potrubí (tab. 11). Průtok spalin byl měřen pomocí clony MATTECH.

Tab. 11 *Naměřené a vypočtené hodnoty na výstupu*

	Výstup (B)							
	vnitřní průměr potrubí	**rychlost proudění v potrubí**	**průtok spalin**	**absolutní tlak**	**teplota**	**průtok spalin**	**hmotnostní tok R-22**	**objemový tok R-22**
	[m]	**[m/s]**	**[m3/h]**	**[kPa]**	**[°C]**	**[Nm3/h]**	**[kg/h]**	**[kmol/h]**
Režim 1	0,2	9,86	1115,1	100,8	76,7	866,1	0,361	0,004177
Režim 2	0,2	9,88	1117,5	100,8	78,4	863,8	0,863	0,009985
Režim 3	0,2	9,85	1114,0	100,8	85,5	844	0,616	0,007121
Režim 4	0,2	9,84	1112,8	100,8	84	846,7	0,208	0,002406
Režim 5	0,2	9,79	1107,6	100,7	98,6	808,8	0,174	0,002015
Režim 6	0,2	9,86	1115,5	100,7	102	807,2	0,976	0,011283

Tab. 12 ukazuje množství oxidu uhelnatého (CO) na výstupu vzniklé rozkladem freonu R-22 po konverzi spočítané ze zavedeného předpokladu, že 50% CO vznikne spálením zemního plynu a 50% vznikne spálením freonu. Oxid uhličitý (CO_2) je dopočítán bilančně z rovnice (2-9), kde známe objemový tok CO před konverzí na CO_2 a objemový tok CO po konverzi na CO_2. Po odečtení se stanoví množství CO, které zreagovalo a odpovídá množství CO_2, které vznikne.

Tab. 12 *Oxid uhelnatý (CO) a oxid uhličitý (CO_2) vzniklé rozkladem freonu R-22*

Výstup (B) - CO vzniklé rozkladem R-22		Výstup (B) - CO2 (dle bilance)	
CO (po konverzi na CO2)	**objemový tok CO (po konverzi na CO2)**	**objemový tok CO2**	**objemový tok CO (před konverzí na CO2)**
[ppm]	**[kmol/h]**	**[kmol/h]**	**[kmol/h]**
19,2	0,000742	0,002185	0,002926
24,2	0,000931	0,00296	0,00389
21,2	0,000796	0,004766	0,005563
15,7	0,000593	0,001471	0,002065
17,2	0,000621	0,001025	0,001646
26,7	0,000960	0,008098	0,009058

Vyhodnocení zneškodňování freonu R-22 je uvedeno v tab. 13. Stupeň konverze udává v procentech, kolik freonu R-22 bylo přeměněno chemickou reakcí. Selektivita freonu R-23 je nulová, jelikož freon R-23 není obsažen ve spalinách.

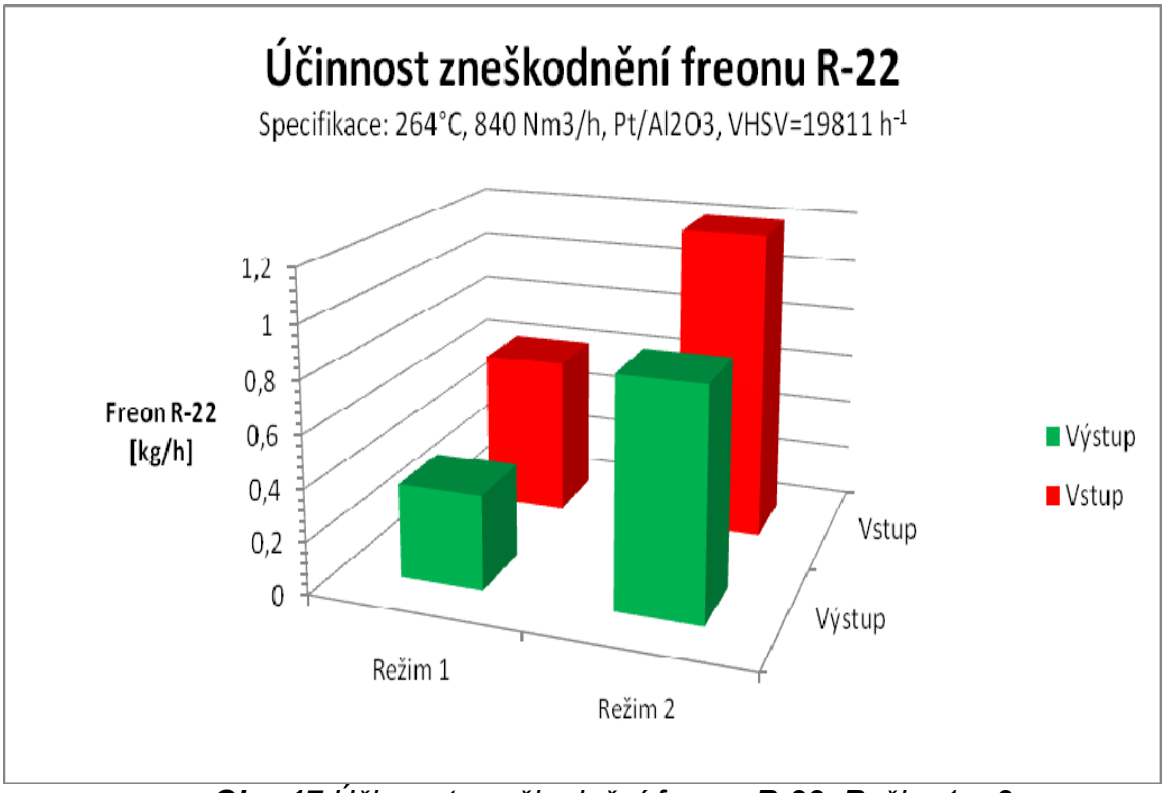
Tab. 13 *Vyhodnocení zneškodňování freonu R-22*

	Vyhodnocení zneškodňování freonu R-22			
	Stupeň konverze R-22	**Selektivita R-23**	**Selektivita CO**	**Selektivita CO2**
	[%]	**[%]**	**[%]**	**[%]**
Režim 1	41,2	0,0	25,4	74,6
Režim 2	28,0	0,0	23,9	76,1
Režim 3	43,9	0,0	14,3	85,7
Režim 4	46,2	0,0	28,7	71,3
Režim 5	45,0	0,0	37,7	62,3
Režim 6	44,5	0,0	10,6	89,4

Selektivita určitého prvku (CO, CO_2) udává, kolik procent těchto prvků účastnících se chemické reakce přešlo do výsledného produktu (např. množství CO_2 po konverzi k množství CO před konverzí, udává selektivitu CO_2) Pro lepší názornost jsou v následující kapitole z této tabulky vytvořeny grafy.

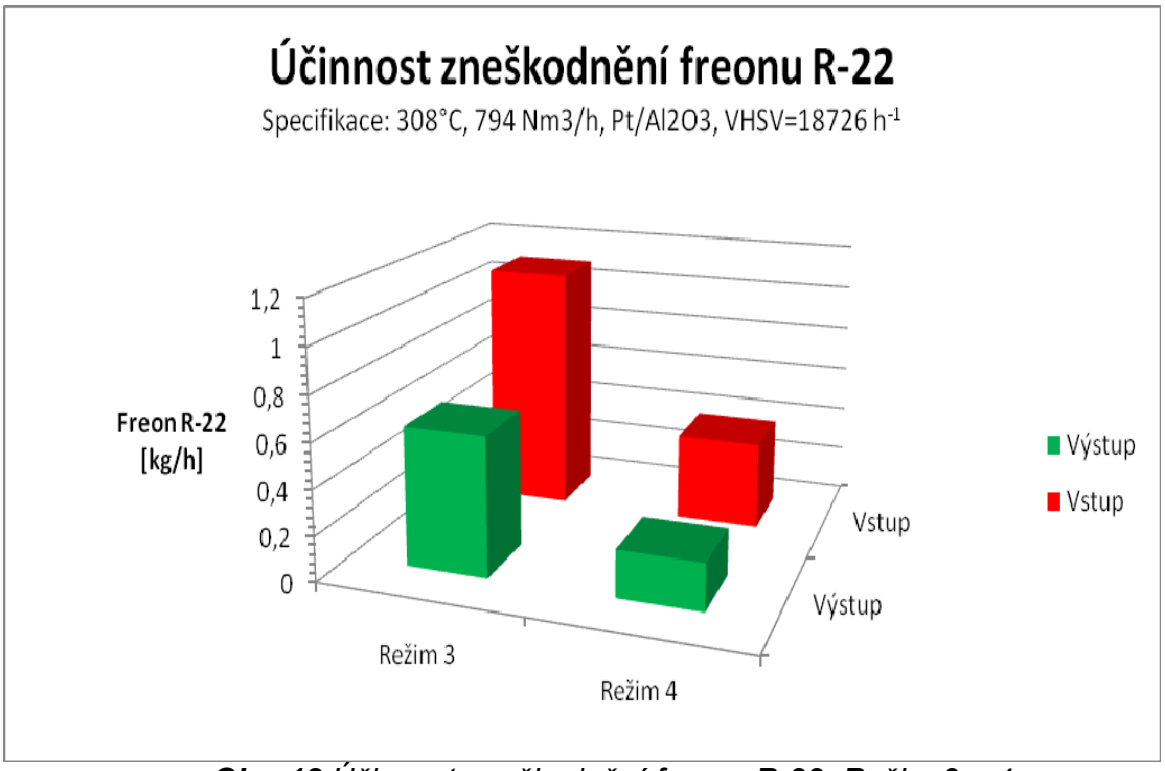
4.1.4 Výsledné grafy

Grafy byly sestrojeny na základě naměřených a vypočtených hodnot, uvedených v tabulkách. Na následujících obr. 17, obr. 18 a obr. 19 je vidět účinnost zneškodnění freonu R-22 na katalyzátoru Pt/Al_2O_3, při jednotlivých režimech a to na vstupu i výstupu.



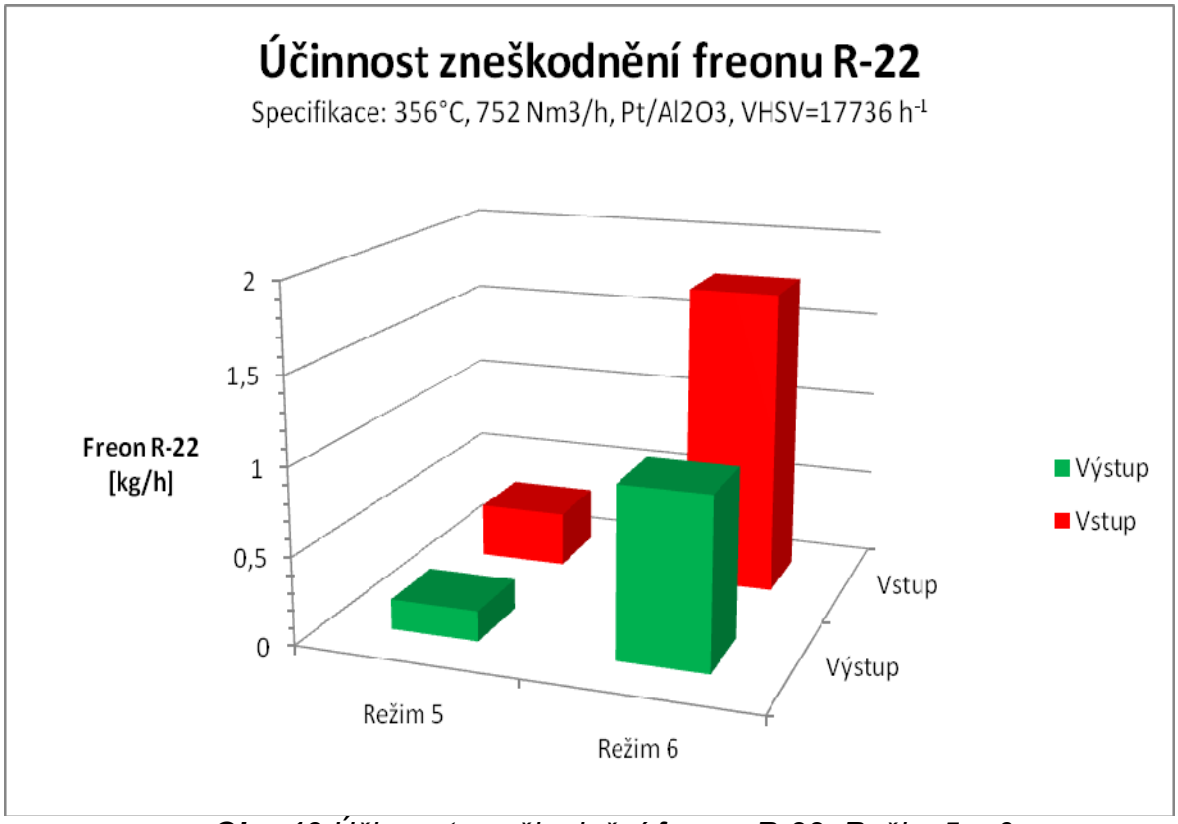
Obr. 17 *Účinnost zneškodnění freonu R-22, Režim 1 a 2*

Tyto dva režimy byly měřeny při nastavené teplotě 300°C a průměrnému toku odpadního plynu 840 Nm^3/h.



Obr. 18 *Účinnost zneškodnění freonu R-22, Režim 3 a 4*

Režim 3 a 4 dosáhl průměrného toku odpadního plynu 794 Nm^3/h.

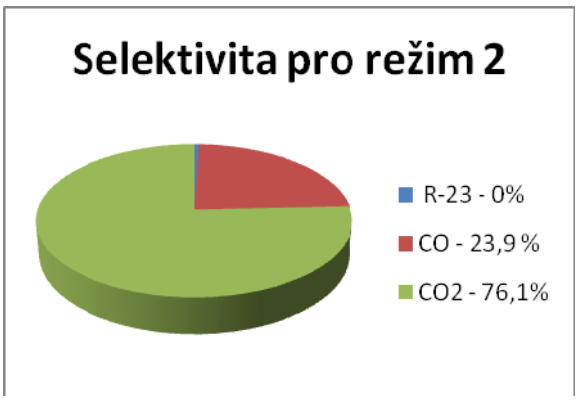


Obr. 19 *Účinnost zneškodnění freonu R-22, Režim 5 a 6*

V režimu 5 je nejnižší objemový tok freonu R-22 ze všech navržených režimů a to jak na vstupu, tak i na výstupu.

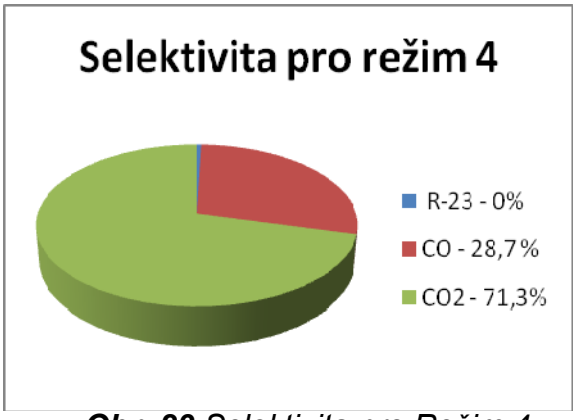
Na tzv. koláčových grafech (obr. 20, 21, 22, 23, 24, 25) je selektivita oxidu uhelnatého (CO), oxidu uhličitého (CO_2) a freonu R-23 jednotlivě znázorněna pro každý režim. Selektivita freonu R-23 (CHF_3) je uvedena přesto, že je nulová.

Obr. 20 *Selektivita pro Režim 1*



Obr. 21 *Selektivita pro Režim 2*

Obr. 22 *Selektivita pro Režim 3*



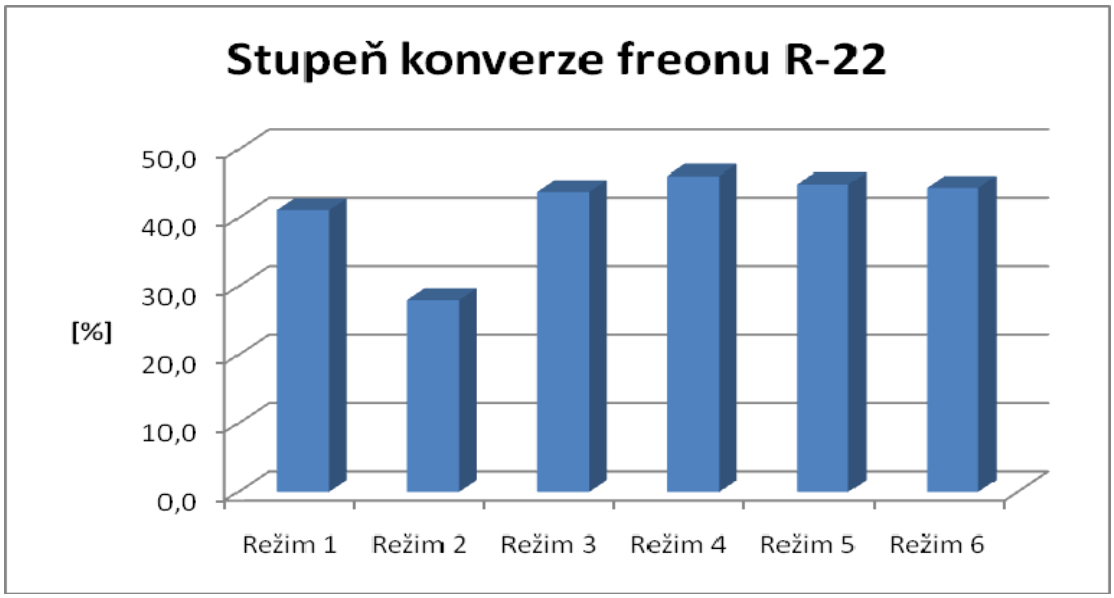
Obr. 23 *Selektivita pro Režim 4*

Obr. 24 *Selektivita pro Režim 5*

Obr. 25 *Selektivita pro Režim 6*

Největší selektivita oxidu uhličitého (CO_2) je při režimu 3, nejmenší selektivita je při režimu 5. Naopak je tomu u oxidu uhelnatého (CO).

Obr. 26 představuje graf stupně konverze freonu R-22 pro jednotlivé režimy.



Obr. 26 *Stupeň konverze freonu R-22*

Nejvíce procent freonu R-22 se chemickou reakcí přeměnilo při režimu 4.

5 Diskuze výsledků

Při provádění experimentálního měření se vycházelo z teoretického výzkumu, na základě kterého se zjišťovalo, jestli se technologie odstranění freonu R-22 v poloprovozním měřítku chová stejně, jako v laboratorním měřítku. Pro porovnání posloužila tabulka 14. Z této tabulky vyplývá, že příměs platiny na katalyzátoru, byť na jiném nosiči, vede k úplnému odstranění CHF_3 a neprobíhá paralelní primární chemická reakce (2-10), což je žádoucí, jelikož odpadá potřeba dalšího nakládání s freonem R-22 (triflourometanem - CHF_3). Při použití nesulfátových katalyzátorů s nosičem TiO_2-ZrO_2 a přídavkem platiny dojde k 100% konverzi freonu R-22 při nižších teplotách než u katalyzátoru Pt/Al_2O_3, který je použit u experimentálního měření. Při navrhovaných režimech se nepodařila 100% konverze freonu R-22. Maximální proběhnutá konverze byla při teplotách nad 300°C.

Možnost srovnání katalyzátorů bez přídavků platiny není možná, jelikož experimentální měření proběhly pouze na jednom typu katalyzátoru a to s přídavkem platiny.

Dále je patrné, že vzhledem k selektivitě CO a CO_2 se výsledky nejvíce shodují s katalyzátorem Pt/TZNS.

Tab. 14 *Porovnání výsledků z teoretického a experimentálního měření*

Katalyzátor	Teplota potřebná k 100% konverzi freonu R-22 [°C]	selektivita CO [%]	selektivita CO2 [%]	selektivita CHF3 [%]
TZ	280	78	0	22
TZNS	250	72	0	28
TZS	340	100	0	0
Pt/TZ	340	5	95	0
Pt/TZNS	275	22	78	0
Pt/Al_2O_3	264[1]	24,6	75,3	0
Pt/Al_2O_3	308[2]	24,6	75,3	0
Pt/Al_2O_3	356[3]	21,5	78,5	0

Pozn.: [1] *– při této teplotě je stupeň konverze* freonu R-22 *- 34,6% (průměrná teplota z režimu 1 a 2),*

[2] *– při této teplotě je stupeň konverze* freonu R-22 *- 45% (průměrná teplota z režimu 3 a 4),*

[3] *– při této teplotě je stupeň konverze* freonu R-22 *- 44,7% (průměrná teplota z režimu 5 a 6).*

Při vyhodnocování selektivity jednotlivých prvků je žádoucí, aby byla hodnota selektivity oxidu uhelnatého (CO) a triflourometanu (CHF_3) co nejmenší a hodnota selektivity oxidu uhličitého co největší. Tomuto nejlépe odpovídá režim 6, naopak u režimu 5 je největší podíl CO ze všech režimů.

Jak již bylo zmíněno, neproběhla při navrhovaných teplotách stoprocentní konverze freonu R-22. Nejvyššího stupně konverze bylo dosaženo při režimu 4. Avšak vzhledem k nízké selektivitě CO a vysoké konverzi u režimu 6, se jeví tento režim jako optimální pro zneškodňování freonu R-22. Naopak nevhodný se ukazuje režim 2, s nejnižším stupněm konverze a průměrnou selektivitou CO.

6 Závěr

Tato diplomová práce se zabývala zneškodňováním odpadních plynů znečištěných freony v poloprovozní jednotce metodou katalytické oxidace. Byl použit katalyzátor Pt/Al_2O_3 v množství 40kg (0,0424 m^3). Cílem práce bylo vyhodnocení experimentálních zkoušek zneškodňování freonu R-22 za různých provozních podmínek. Postupně byly provedeny zkoušky při teplotách od cca 260 do 360°C. Zpracovávaný průtok odpadního plynu byl cca od 750 do 820 Nm^3/h. Množství freonu R-22 se vždy dávkovalo pro jeden teplotní režim přibližně 3 a 6 l/h. Pro zjištění průběhu oxidace freonu musela být dávkována také voda.

Po vyhodnocení zkoušek byla naměřena účinnost rozkladu freonu R-22 od 28 do 46,2%. Selektivita vzniku CO byla naměřena od 10,6 do 37,7%. Selektivita CO_2 byla naměřena od 62,3 do 89,4%. Naměřené hodnoty účinnosti (konverze freonu R-22) z poloprovozní jednotky jsou nižší než hodnoty zjištěné z laboratorních zkoušek. Naopak hodnoty selektivity jednotlivých látek odpovídaly laboratorním zkouškám.

Seznam použité literatury

[1] Směrnice rady 99/13/EC ze dne 11. března 1999 o omezování emisí těkavých organických sloučenin (VOC) vznikající při užívání organických rozpouštědel při některých činnostech a v některých zařízeních. 30 s.

[2] NEVERS, N. *Air pollution control engineering*. *2nd edition*. Singapore : McGraw-Hill, 2000. 586 s. ISBN 0-07-116207-0.

[3] HECK , R.M., FARRAUTO, R.J., GULATI, S.T. *Catalytic air pollution control. 2nd edition*. New York : John Wiley&Sons, 2002. 416 s. ISBN 978-0-471-43624-9.

[4] SCHNELLE, K.B.Jr., BROWN, Ch.A. *Air pollution control technology handbook*. [s.l.] : CRC Press, 2002. 386 s. ISBN 0-8493-9588-7.

[5] PETRLÍK. *Chlorofluorouhlovodíky* [online]. 2005 [cit. 2008-04-20]. Dostupný z WWW: <http://bezjedu.arnika.org/chemicka-latka.shtml?x=563859>.

[6] Integrovaná prevence a omezování znečištění (IPPC). *Referenční dokument o nejlepších technikách, Běžné čištění odpadních vod a odpadních plynů, Systémy managementu v chemickém průmyslu.* 2002. 433 s.

[7] ŠVRCULA, J. Katalytické spalování a katalytické systémy pro snižování emisí VOC, sborník přednášek “Emise organických látek z technologických procesů a metody jejich snižování”. Pardubice : [s.n.], 2005. s. 47-58.

[8] HONGXIA, Zhang, CHING, Fai Ng, SUK, Yin Lai. Catalytic decomposition of chlorodifluoromethane (HCFC-22). Applied Catalysis B: Environmental. 2005, no. 55, s. 301-307.

Seznam příloh

Příloha č. 1: zpráva analytické laboratoře TESO®

Příloha č. 2: výkres: Technologické schéma, 2-VUT-T01

Příloha č. 3: CD obsahující:

-elektronickou podobu diplomové práce

-zdrojové soubory bilančního návrhu v programu ChemCAD

-výsledkové tabulky a grafy v programu Microsoft Excel

-výkres Technologické schéma v programu AutoCad

-zpráva analytické laboratoře „Výsledky stanovení freonu R 22 z vaků“ v programu Microsoft Excel

-zpráva analytické laboratoře: „Výsledky stanovení halogenidů“ v programu Microsoft Excel

Přílohy

Příloha 1 – zpráva laboratoře TESO®

1. zpráva Výsledky stanovení freonu R 22 z vaků

Analytická laboratoř TESO®, Oldřichova 25, 128 00 Praha 2, tel./fax 420224936917
E- mail: tesolab@mbox.vol.cz

Výsledky stanovení freonu R 22 z vaků

Označení zakázky: VUT Brno, ing. R. Dvořák, PhD.
Datum odběru vzorků: 8.-9.5.2008
Laboratoř převzala vzorky dne: 12.5.2008

Označení vzorku	Koncentrace R 22 [ppm]	Poznámky
1A	193,8	
1B	108,1	
2A	379,6	
2B	259,1	
3A	358,4	
3B	189,1	
4A	125,9	
4B	63,69	
5A	108,9	
5B	55,83	
6A	606,4	
6B	313,3	

Vzorky plynu byly do laboratoře doručeny v plynotěsných vacích Linde Plastigas. Stanovení freonu R 22 (tj. chlordifluormethanu, $CHClF_2$) bylo provedeno metodou plynové chromatografie (Chrom 5, Laboratorní přístroje Praha) na náplňové koloně (Carbowax 20M na Carbopacku B) s plamenoionizační detekcí (FID). Pro integraci píků byla použita integrátorová stanice Clarity firmy DataApex. Odhad nejistoty jednotlivého stanovení: 10 %.

V Praze dne 15.5.2008

RNDr. Jiří Píša, CSc.

2. zpráva Výsledky stanovení halogenidů

Analytická laboratoř TESO®, Oldřichova 25, 128 00 Praha 2, tel./fax 420224936917
e-mail: tesolab@mbox.vol.cz

Výsledky stanovení halogenidů

Označení zakázky: **VUT Brno, ing. Radek Dvořák, PhD.**

Datum odběru vzorků : **8.-9.5.2008**

Laboratoř převzala vzorky dne: **12.5.2008**

Označení vzorku	Obsah fluoridů [mg/odběr]	Obsah chloridů [mg/odběr]	Jako HF [mg/odběr]	Jako HCl [mg/odběr]	Poznámky 1)
Slepý v laboratoři	0,0030	0,009	0,0032	0,010	
Režim 1	0,0157	0,026	0,0166	0,026	
Režim 2	0,0248	0,024	0,0261	0,025	
Režim 3	0,0188	0,013	0,0198	0,013	
Režim 4	0,0054	0,026	0,0057	0,027	
Režim 5	0,0056	0,023	0,0059	0,024	
Režim 6	0,0156	0,025	0,0164	0,026	

Poznámky:

1) Pozadí ze slepého vzorku nebylo odečteno!

Stanovení fluoridů bylo provedeno podle ČSN 834752, částí 1, 2 a 3 (potenciometrická metoda stanovení fluoridových iontů). Stanovení chloridů bylo provedeno podle ČSN EN 1911-3, kap.3.3 - Argentometrická titrace s potenciometrickou indikací.

Tabulka odhadu nejistot stanovení pro vzorky o typickém objemu kolem 250 ml. Nejistoty jsou vyjádřeny jako dvojnásobky odhadu směrodatných odchylek stanovení.

Fluoridy		**Chloridy**	
Obsah [mg/odběr]	**Nejistota stanovení [%]**	**Obsah [mg/odběr]**	**Nejistota stanovení [%]**
		> 5	4
> 0,5	6	1 - 5	6
0,1 - 0,5	8	0,5 - 1	8
0,05 - 0,1	10	0,1 - 0,5	10
0,01 - 0,05	15	0,05 - 0,1	15
0,005 - 0,01	20	0,01 - 0,05	20
< 0,005	> 20	< 0,01	> 20

V Praze dne 14.5.2008

RNDr. Jiří Píša, CSc.