



národní
úložiště
šedé
literatury

Palivo-energetické vlastnosti stabilizovaných čistírenských kalů

Pohořelý, Michael
2015

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-181128>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 28.09.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní [nusl.cz](http://www.nusl.cz) .

Palivo-energetické vlastnosti stabilizovaných čistírenských kalů Fuel-energy properties of stabilized sewage sludge

Michael Pohořelý^{a,b}, Tomáš Durda^{a,b}, Jaroslav Moško^{a,b}, Michal Šyc^a, Petra Kameníková^a,
Boleslav Zach^{a,b}, Karel Svoboda^a, Miloslav Hartman^a, Zdeněk Beňo^c, Helena Parschová^b, Lucie
Houdková^d, Miroslav Punčochář^a

^a Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Rozvojová 135/1, 165 02 Praha 6, pohorely@icpf.cas.cz

^b Ústav energetiky, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, michael.pohorely@vscht.cz

^c Ústav plynárenství koksochemie a ochrany ovzduší, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, zdenek.beno@vscht.cz

^d Ústav procesního a ekologického inženýrství, VUT Brno, Technická 2896/2, 616 69 Brno, houdkova.lucie@fme.vutbr.cz

Souhrn

V příspěvku jsou shrnuty význačné palivo-energetické a fyzikálně-chemické vlastnosti stabilizovaného čistírenského kalu. Pro čistírenský kal, jako palivo, je charakteristické, že obsahuje vysoké podíly vody, prchavé hořlaviny a popela a dále značné množství reaktivního, organicky vázaného dusíku (2–5 hm. % v sušině). Vedle kyslíku jsou v popelu z kalu nejvíce zastoupeny prvky křemík, fosfor, hliník, železo a vápník. Výhřevnost suchého, anaerobně stabilizovaného čistírenského kalu činí 9–12 MJ kg⁻¹ a odpovídá výhřevnosti méně kvalitního hnědého energetického uhlí.

The paper summarizes significant fuel-energy and physico-chemical properties of stabilized sewage sludge. Sewage sludge as a fuel is characterized by high proportions of water content, volatile matter content, ash content and a considerable amount of reactive, organic nitrogen (2–5 wt. % of dry matter). In addition to oxygen; silicon, phosphorus, aluminum, iron and calcium are the most abundant elements in the ash from the sludge. The lower calorific value of dry, anaerobically stabilized sewage sludge is 9–12 MJ kg⁻¹ and it corresponds to a low calorific value of lower-class subbituminous coal or lignite.

Klíčová slova:

Spalování, stabilizované čistírenské kalý, palivářské vlastnosti paliva

Incineration, Stabilized sewage sludge, Fuel properties

Produkce kalu v ČR

V České republice je v současné době (rok 2013) 2 382 čistíren odpadních vod (ČOV), z toho 48 mechanických a 2 334 mechanicko-biologických. V roce 2013 vyprodukovaly ČOV v České republice 156 287 tun sušiny kalů, což odpovídá cca 15 kg stabilizovaného čistírenského kalu (SČK) sušiny/rok a na jednoho obyvatele ČR [1]. Jak plyne z Tab. 1, během předchozích 5 let bylo v průměru pouze 1,9 hm. % (vztaženo na sušinu) spalováno.

Tab. 1 Množství zneškodněných kalů jednotlivými metodami za období let 2009–2013 (v tunách sušiny za rok) [1]

Rok/Způsob zneškodnění kalu	2009	2010	2011	2012	2013
přímá aplikace a rekultivace*	42442	60639	61750	51912	54713
kompostování	80727	45528	45985	53222	50384
skládkování	5931	6177	9527	9340	7123
spalování	2179	3336	3538	3528	3232
jinak	36885	55009	43018	50188	38822
celkem	170173	172699	165829	170202	156287

* přímá aplikace na zemědělskou a lesnickou půdu

Palivo-energetické vlastnosti SČK a vlastnosti popela

Význačné vlastnosti SČK

Mechanicky odvodněný, anaerobně stabilizovaný čistírenský kal obsahuje kolem 70 hm. % vody, kterou lze i za mírných podmínek sušení odstranit. Přítomnost organických látek a významný obsah hnojivových složek (dusík, fosfor, draslík, hořčík a vápník) předurčují slibný potenciál stabilizovaného čistírenského kalu pro jeho využití jako hnojiva/kypřidla pro zemědělské a lesnické půdy. Na druhou stranu však kal obvykle obsahuje nezanedbatelné množství těžkých kovů a látek typu POP, které výše uvedenou aplikaci znemožňují, či význačně ztěžují. Výhřevnost suchého, anaerobně stabilizovaného kalu činí 9–12 MJ kg⁻¹ a odpovídá výhřevnosti méně kvalitního energetického uhlí [2–6].

Pro čistírenský kal jako palivo je charakteristické, že obsahuje vysoké podíly vody, prchavé hořlaviny a popela a dále značné množství reaktivního, organicky vázaného dusíku (2–5 hm. % v sušině). Vedle kyslíku jsou nejvíce zastoupeny prvky v popelu z kalu křemík, hliník, železo, vápník, hořčík, fosfor a draslík. V popelu převažuje křemen, silně je zastoupený hematit, přítomny jsou též živec, apatit a anhydrit. Popel z kalu nevykazuje žádné známky měknutí a lepivosti ještě při teplotě 950 °C [2–6].

Způsob úpravy vzorku

Vzorky čistírenského kalu byly odebrány v létě 2014 na třech velkých čistírnách odpadních vod v ČR (Praha, Brno, Plzeň) s produkcí kalu vhodnou pro stavbu zařízení na energetické využití suchého stabilizovaného čistírenského kalu. Bezprostředně po dovezení na ÚCHP AV ČR byl SČK předsušen níže uvedenými způsoby na vlhkost okolo 10 hm. %:

- rozložením na nerezové plechy v provozní hale na ÚCHP AV ČR,
- sušením v sušárně za teploty max. 40 °C.

Z takto předsušených vzorků byly vykvartovány reprezentativní vzorky pro další analýzy. Vzorky byly dále upraveny rozemletím na analytickou frakci (částice menší než 0,2 mm) a vysušeny při 105 °C do konstantní hmotnosti s přesností na dvě desetinná místa. Reprezentativní vzorek sloužil pro veškeré provedené analýzy a pro výrobu popela pro stanovení obsahu stopových prvků metodou XRF a termoplastických vlastností popela.

Veškeré analýzy, vyjma obsahu vlhkosti pro spalovací testy, byly tedy provedeny v suchém analytickém vzorku (dry „d“).

Vzorky byly odebrány na čistírnách odpadních vod: ČOV Brno – Modřice (označení Brno), ČOV Plzeň (označení Plzeň), ÚČOV Praha (označení Praha).

Metodika analýzy vzorků

Jednotlivé analýzy byly provedeny následujícími postupy:

Obsah vlhkosti (W) v původním vzorku byl stanoven dle ČSN EN 15414-3 [7], tj. vysušením vzorku kalu v analytické sušárně do konstantní hmotnosti na dvě desetinná místa při teplotě 105 ± 2 °C. Počet opakování u jednoho vzorku: 4.

Obsah popela (A) ve vzorku kalu byl stanoven dle ČSN EN 15403 [8], tj. nízkoteplotním spálením vzorku kalu v muflové peci do konstantní hmotnosti na dvě desetinná místa při teplotě 550 ± 10 °C. Počet opakování u jednoho vzorku: 4.

Obsah prchavé hořlaviny (V) ve vzorku kalu byl stanoven dle ČSN EN 15402 [9], tj. odplyněním vzorku kalu v uzavřeném kelímku v muflové peci po dobu 7 minut při teplotě 900 ± 10 °C. Počet opakování u jednoho vzorku: 4.

Obsah zdánlivé hořlaviny (h) a neprchavé hořlaviny (fixního uhlíku, FC) byl vypočten dle níže uvedených rovnic:

$$h^d = 100 - A^d \quad \text{rovnice 1}$$

$$FC^d = h^d - V^d \quad \text{rovnice 2}$$

Spalné teplo (HHV) vzorku kalu bylo stanoveno kalorimetricky dle ČSN EN 15400 [10]. Měření bylo provedeno na přístroji IKA 2000. Počet opakování u jednoho vzorku: 3.

Výhřevnost (LHV) byla vypočtena dle ČSN EN 15400. Pro úplnost autoři přikládají rovnici výpočtu výhřevnosti ze spalného tepla.

$$LHV = HHV - \frac{2441,5}{100} (W + 8,94H) \quad \text{rovnice 3}$$

Stanovení obsahu C, H, N a S bylo uskutečněno na přístroji Flash EA 1112 v konfiguraci CHNS/O od firmy Thermo Fisher Scientific. Základní princip stanovení těchto prvků spočívá v mžikovém spálení suchého vzorku v proudu kyslíku za vysokých teplot. Plynné produkty spálení (dusík, oxid uhličitý, oxid siřičitý a voda) jsou následně separovány na chromatografické náplňové koloně a analyzovány tepelně-vedivostním detektorem. Počet opakování u jednoho vzorku: 3.

Obsah kyslíku v hm. % byl následně dopočítáván ze vztahu:

$$O = 100 - C - H - N - S - A \quad \text{rovnice 4}$$

Stanovení obsahu spalitelné síry (S_{spal}), Cl a F bylo uskutečněno iontovou chromatografií na přístroji Dionex ICS-5000 od firmy Thermo Fisher Scientific ve výplachu z kalometrické láhve. Počet opakování u jednoho vzorku: 3.

Chemické složení popela z čistírenských kalů bylo získáno rentgenovou fluorescenční analýzou (XRF) na spektrometru ARL 9400 XP vyrobeném firmou THERMO ARL. Popel pro analýzu byl připraven dle ČSN EN 15403. Počet opakování u jednoho vzorku: 3.

Termofyzikální (termoplastické) vlastnosti popela byly stanoveny dle ČSN ISO 540 [11]. Popel pro analýzu byl připraven dle ČSN EN 15403. Počet opakování u jednoho vzorku: 3.

Palivo-energetické vlastnosti

Palivo-energetickými vlastnostmi je míněn souhrn vlastností získaných z technického (základního, hrubého) rozboru paliva a prvkového (elementárního) rozboru paliva. Výsledky jsou uvedené v Tab. 2.

Výsledky význačných palivo-energetických vlastností SČK uvedených v Tab. 2 ukazují, že jednotlivé uvedené vlastnosti jsou pro všechny tři lokality obdobné a že výsledky korespondují s našimi poznatky získanými během řešení pětiletého grantu základního výzkumu „Spalování splaškových kalů v cirkulující fluidní vrstvě“ (IAA4072201). Během grantu byly sledovány diskutované vlastnosti po dobu tří let (4 odběry ročně – jaro, léto, podzim, zima) a výsledné hodnoty jsou v intervalu hodnot zjištěných minulými analýzami. Dále bylo vyšetřeno, že roční období nemá význačný vliv na palivo-energetické vlastnosti, proto již nebyl tento vliv opětovně sledován [2–6].

Tab. 2 Palivo-energetické vlastnosti SČK

Vlastnost, veličina	Jednotka	Praha	Plzeň	Brno
hořlavina, h	hm. %	50,6	49,0	55,4
popel, A	hm. %	49,4	51,0	44,6
prchavá hořlavina, V	hm. %	45,9	41,9	48,3
fixní uhlík, FC	hm. %	4,68	7,10	7,04
spalné teplo, HHV	MJ.kg ⁻¹	11,5	10,7	12,8
výhřevnost, LHV	MJ.kg ⁻¹	10,6	9,9	11,8
C	hm. %	26,3	24,6	28,9
H	hm. %	4,03	3,94	4,39
N	hm. %	3,06	3,09	4,10
O	hm. %	16,2	16,2	17,1
S _{celk}	hm. %	1,02	1,16	0,900
S _{spal}	hm. %	0,961	1,04	0,797
Cl	mg/kg	352	336	433
F	mg/kg	218	217	255

Obsah popela stanovený při 550 °C do konstantní hmotnosti odpovídá metodice uznávané a používané na čistírnách odpadních vod a označované jako ztráta žiháním (ZŽ). Poměr mezi hořlavinou a popelem (v sušině) je obvyklý pro stabilizovaný čistírenský kal a naznačuje, že nejen vliv technologie čistírny (např. termofilní stabilizace – Praha a Plzeň vs. mezofilní stabilizace – Brno), ale i průmyslové podniky (např. Plzeňský prazdroj, a.s.) a účinnost procesu čištění odpadní vody mají zásadní vliv na chemické vlastnosti kalu.

Spalné teplo nám slouží pro výpočet výhřevnosti, tj. energie vázané v čistírenském kalu. Pro výpočet byla použita rovnice 3. Výhřevnost je množství tepla, které se vyvine dokonalým spálením jednotkového množství paliva na produkty dokonalého spalování, jestliže se spaliny ochladí na původní teplotu paliva a voda po spálení je v plynném stavu. Nejvyšší výhřevnosti v suchém stavu vykazoval kal z Brna, cca 11,8 MJ/kg. Ostatní dvě průměrné hodnoty výhřevnosti čistírenského kalu se pohybovaly mezi 9,5–11,5 MJ/kg, což je interval hodnot výhřevnosti typický pro sušinu stabilizovaného čistírenského kalu. [2, 3].

Obsah prchavé hořlaviny, respektive obsah fixního uhlíku dokresluje skutečnost, že technickým rozbořem bylo zjištěno, že vzorky jsou typickým zástupcem stabilizovaného čistírenského kalu vzniklého v teplotním intervalu 40–50 °C, tj. mezofilním a termofilním procesem, kdy hmotnostní poměr mezi hořlavinou (organickou částí) a popelem (anorganickou částí) je cca 1:1.

Prvkovým složením je myšlen obsah C, H, N, O, S a případně i Cl a F. Také prvková analýza potvrdila, že se jedná o vzorky, které lze označit jako typické pro stabilizovaný čistírenský kal vzniklý pomocí mezofilních, či termofilních mikroorganismů. Výsledky jsou srovnatelné s daty uveřejněnými v našich dřívějších pracích [2–6, 12]. Výsledky ukazují, že čistírenský kal je velice obtížným odpadem, jehož vlastnosti lze jen velmi těžce předvídat a proto je nutné vždy před jeho energetickým využitím provést aktuální měření relevantních fyzikálně-chemických a palivo-energetických vlastností. S ohledem na energetické využití a výsledné emise je problematický zejména vyšší obsah N, S a Cl.

Chemické vlastnosti popela

Obsah popelotvorných prvků vyjádřených ve formě oxidů je uveden v Tab. 3. Hlavním důvodem sledování složení popela je predikce termo-fyzikálních vlastností popelovin s ohledem na možné aglomerace. Znalost složení popelovin je pak také důležitým faktorem pro volbu způsobu dalšího nakládání s popelem (materiálové využití či volba vhodného typu skládky). Dominantní je obsah klasických popelotvorných prvků jako jsou Si, Al, Fe, P, Ca a S. Obsah fosforu, který je význačným nutričním prvkem a je potenciálně vhodný k recyklaci (ke zpětnému získání a využití na zemědělskou půdu) kolísá u všech měření mezi 15–20 hm. % P_2O_5 . Překvapivě rozdílný obsah Al a Fe ve vzorcích plzeňského kalu a pražského i brněnského kalu je způsoben nepoužíváním srážecího činidla ($Fe_2(SO_4)_3$) v době odběru (v létě) na čistírně odpadních vod v Plzni a specifickou vlastností splaškové vody v Plzni, což je způsobeno odpadní vodou z pivovaru (vysoký obsah Al) a přímíšením kalové vody z úpravny vody (flokulant na bázi $Al_2(SO_4)_3$).

V Tab. 4 je uveden obsah vybraných stopových prvků, zejména těžkých kovů. Tyto prvky jsou důležité z hlediska emisí při energetickém využití kalu a rozhodujícím kritériem výběru vhodné metody nakládání s kalem a jeho popelem po případném spálení. V případě splnění daného limitu je možné kaly využít přímo na zemědělskou/lesnickou půdu, či k rekultivačním účelům. V případě překročení limitu je nutné kaly zpracovat jinak, a to např. spálením či skládkováním. Při termickém využití/likvidaci determinuje obsah těžkých kovů způsob nakládání s jednotlivými proudy popelovin.

Tab. 3 Složení popela čistírenského kalu měřené XRF analýzou – popelotvorné prvky

vzorek		Praha	Plzeň	Brno
Složka	jednotka			
Al_2O_3	hm. %	16,7	24,6	16,0
CaO	hm. %	15,4	9,00	14,0
Fe_2O_3	hm. %	14,1	6,80	13,9
K_2O	hm. %	1,35	1,58	1,64
MgO	hm. %	2,37	3,05	2,64
MnO	hm. %	0,124	0,156	0,0830
Na_2O	hm. %	0,523	0,701	0,756
P_2O_5	hm. %	18,3	16,6	18,2
SO_3	hm. %	3,66	3,37	2,68
SiO_2	hm. %	25,9	32,4	28,5
TiO_2	hm. %	0,831	0,796	0,780
Suma	hm. %	99,3	99,1	99,2

Tab. 4 Složení popela čistírenského kalu měřené XRF analýzou – stopové prvky (zejména těžké kovy), PMD – pod mezí detekce

vzorek		Praha	Plzeň	Brno
prvek	jednotka			
Ba	g/kg	1,97	2,11	1,93
Co	mg/kg	193	175	234
Cu	g/kg	1,87	1,04	1,60
Cr	mg/kg	52,0	378	540
Ga	mg/kg	21,0	46,0	36,0
Nb	mg/kg	PMD	83,0	PMD
Ni	mg/kg	165	190	292
Pb	mg/kg	271	275	257
Rb	mg/kg	PMD	127	58,0
Sr	g/kg	1,48	0,780	1,20
V	mg/kg	235	290	189
Zn	g/kg	5,27	8,74	6,78
Zr	mg/kg	490	690	570

Termoplastické vlastnosti popela

Termoplastické vlastnosti popela byly stanoveny pro všechny vzorky v oxidační atmosféře a jsou uvedeny v Tab. 5. Pro komplexnost přístupu ke spalování čistírenského kalu je proto třeba zdůraznit známý fakt, že v redukční atmosféře jsou charakteristické teploty tavitelnosti popelovin o 50–150 °C nižší než v atmosféře oxidační, např. citace [13]. Teplota deformace udává přibližnou teplotu, kdy dochází ke změnám plastických vlastností popela. Charakteristické teploty byly u všech analyzovaných kalů velmi podobné a jsou prakticky totožné z výsledky zjištěnými v letech 2003–2005 [2–6]. Výsledné hodnoty charakteristických teplot naznačují, že popel z čistírenského kalu nebude náchylný k aglomeraci fluidní vrstvy.

Tab. 5 Termoplastické vlastnosti popela dle ČSN ISO 540

vzorek		Praha	Plzeň	Brno
tavitelnost popela	jednotka			
teplota deformace	°C	1095	1070	1095
teplota měknutí	°C	1135	1100	1135
teplota tání	°C	1190	1150	1190
teplota tečení	°C	1230	1210	1230

Teoretický výpočet spalování

Výpočet objemu stechiometrického spalovacího kyslíku a teoretického objemu spalin pro vzorky suchého SČK byly provedeny na základě hodnot uvedených v Tab. 2. Základem pro bilanci byl 1 kg suchého paliva. Veškeré hodnoty jsou vztaženy na normální podmínky, tj. na teplotu 0 °C a tlak 101,325 kPa. Bylo předpokládáno ideální chování veškerých plynů s měrným objemem 22,414 m³/kmol. Odchylka od skutečných hodnot je dána hustotou reálných plynů a par. Pro výpočet bylo předpokládáno složení vzduchu 20,95 obj. % kyslíku a 79,05 obj. % dusíku. Při technických a chemicko-inženýrských výpočtech se výše uvedených zjednodušujících předpokladů obvykle užívá. Složení jednotlivých směsí je uvedeno v Tab. 6. Stechiometrický koeficient (přebytek) vzduchu je definovaný jako poměr skutečného kyslíku ve spalovacím mediu ke kyslíku ve spalovacím mediu teoretickému (stechiometrickému, potřebnému) ke spálení jednotkového množství paliva.

Tab. 6 Výpočet stechiometrického spalování 1 kg sušiny SČK

SČK	Brno	Plzeň	Praha
Teoretická potřeba O ₂ (m ³)	0,61	0,57	0,55
Teoretická potřeba vzduchu (m ³)	2,90	2,73	2,62
Objem spalin suchých (m ³)	2,82	2,65	2,55
Objem spalin vlhkých (m ³)	3,26	3,09	3,07

Závěr

Z výše uvedených palivo-energetických vlastností stabilizovaných čistírenských kalů a z našich zkušeností lze konstatovat, že suchý stabilizovaný čistírenský kal je vhodné palivo pro energetické zhodnocení zejména ve fluidních kotlích či parogenerátorech.

Poděkování

Tato práce vznikla díky finanční podpoře projektu Technologické agentury České republiky „Centrum kompetence pro energetické využití odpadů“ č. TE02000236 a podpoře projektu Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy č. 20/2014 (specifický vysokoškolský výzkum).

Seznam použitých symbolů

PMD – pod mezí detekce

POP – persistentní organické polutanty

SČK – stabilizovaný čistírenský kal

Seznam použité literatury

1. Český statistický úřad: Katalog produktů: Vodovody, kanalizace a vodní toky 2013. Dostupné na: http://www.czso.cz/csu/2014edicniplan.nsf/publ/280021-14-r_2014 (19.10.2014).
2. Pohořelý M.: Spalování stabilizovaných kalů z čistíren odpadních vod ve fluidní vrstvě. Diplomová práce, Ústav energetiky VŠCHT Praha & Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Praha 2004.
3. Hartman M., Pohořelý M., Trnka O.: Chemická a palivová charakteristika anaerobně stabilizovaného čistírenského kalu a jeho popela. Chem. Listy 100(9), 813–820 (2006).
4. Wherter J., Ogada T.: Sewage Sludge Combustion. Progress in Energy and Combustion Science 25, 55–116 (1999).

5. Hartman M., Svoboda K., Pohořelý M., Trnka O.: Combustion of Dried Sewage Sludge in a Fluidized-Bed Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 3432–3441 (2005).
6. Pohořelý M., Svoboda K., Trnka O., Baxter D., Hartman M.: Gaseous Emissions from the Fluidized-bed Incineration of Sewage Sludge. *Chem. Pap.* 59, 458–463 (2005).
7. ČSN EN 15414-3. Tuhá alternativní paliva – Stanovení obsahu vody metodou sušení v sušárně – Část 3: Voda v analytickém vzorku pro obecný rozbor. Praha: ÚNMZ, 2011.
8. ČSN EN 15403. Tuhá alternativní paliva – Stanovení obsahu popela. Praha: ÚNMZ, 2011.
9. ČSN EN 15402. Tuhá alternativní paliva – Stanovení obsahu prchavé hořlaviny. Praha: ÚNMZ, 2011.
10. ČSN EN 15400. Tuhá alternativní paliva – Stanovení spalného tepla a výhřevnosti. Praha: ÚNMZ, 2011.
11. ČSN ISO 540 Tuhá paliva – Stanovení tavitelnosti popela – Vysokoteplotní metoda s trubicí, Praha: ÚNMZ, 2000.
12. Hartman M., Trnka O., Pohořelý M.: Oxidace organického dusíku ve stechiometrických a bilančních výpočtech spalování stabilizovaného čistírenského kalu. *Chem. Listy* 101(4), 310–314 (2007).
13. Černý V., Janeba B., Teyssler J.: Parní kotle. SNTL Praha (1983).