



národní
úložiště
šedé
literatury

Spalovací test suchého stabilizovaného čistírenského kalu z čistírny odpadních vod Brno – Modřice

Pohořelý, Michael
2015

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-201030>

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

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

Datum stažení: 04.05.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní nusl.cz .

Spalovací test suchého stabilizovaného čistírenského kalu z čistírny odpadních vod Brno – Modřice

Combustion test of dry stabilized sewage sludge from the wastewater treatment plant Brno – Modřice

*Michael Pohorelý^{1,2}, Tomáš Durda^{1,2}, Jaroslav Moško^{1,2}, Michal Šyc¹, Petra Kameníková¹,
Boleslav Zach^{1,2}, Karel Svoboda¹, Miloslav Hartman¹, Miroslav Punčochář¹*

¹ Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Rozvojová 135/1, 165 02 Praha 6

² Ústav energetiky, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6

* **Email:** pohorely@icpf.cas.cz, michael.pohorely@vscht.cz

V přednášce jsou shrnuty výsledky spalovacího testu suchého stabilizovaného čistírenského kalu z čistírny odpadních vod Brno – Modřice ve fluidním reaktoru se stacionární bublinovou vrstvou.

The lecture summarizes the results of the combustion test of dry stabilized sewage sludge from the wastewater treatment plant Brno – Modřice in the fluidized-bed reactor with a stationary bubbling bed.

Klíčová slova: fluidized bed, incineration, sewage sludge

1 Úvod

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.

2 Cíl spalovacího testu:

- stanovení účinnosti spalovacího procesu a emisí hlavních nežádoucích polutantů (CO, NO_x, SO₂, N₂O, tuhé znečišťující látky – TZL, HCl, HF) za praktických provozních podmínek,
- účinnost spalovacího procesu je porovnávána na základně chemického nedopalu (koncentrace CO ve spalinách) a mechanického nedopalu (obsah uhlíku v pevné fázi).

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

3 Popis experimentální jednotky

Experimentální fluidní reaktor s hustou bublinovou fluidní vrstvou se nachází ve čtvrté provozní hale Ústavu chemických procesů AV ČR, v.v.i. a je detailně popsán v citacích [[2] – [9]]. Odběr vzorků pro on-line analýzu a off-line analýzu je zabezpečen níže uvedenými postupy (Tab. 2). Vzhledem k lokálním dispozicím v místě odběru nelze realizovat isokinetický odběr. Obsah plynných chloridů vyjádřených jako HCl a HF (respektive Cl⁻, F⁻) ve spalinách byl stanoven iontovou chromatografií na přístroji Dionex ICS-5000.

Tab. 2 Odběr vzorků pro on-line a off-line analýzu

Odběr	Místo	Sledovaná látka	Přístroj/Norma	Max. rozsah
On-line	Na komíně	O ₂	Oxymat 5 M	0–100 obj. %
On-line	Na komíně	CO	Uras 14	0–4000 ppm
On-line	Na komíně	N ₂ O	Uras 14	0–400 ppm
On-line	Spalinovod mezi cyklonem a chladičem	NO _x	Horiba PG 350	0–2500
On-line		SO ₂		0–3000
On-line		CO		0–5000
On-line		CO ₂		0–30
On-line		O ₂		0–25
Off-line	Spalinovod mezi	TZL*	ČSN EN 13284-1	
Off-line	cyklonem a	SP**	ČSN EN 14385	
Off-line	chladičem	Cl, F***	ČSN EN 1911	

*TZL – tuhé znečišťující látky, **SP – stopové prvky (nutriční prvky, popelotvorné prvky, těžké kovy), ***použitý absorpční roztok – 0,1M NaOH

4 Legislativa ochrany ovzduší

Současná legislativa ochrany ovzduší se řídí zákonem 201/2012 Sb. [[10]], o ochraně ovzduší a vyhláškou č. 415/2012 Sb. [[11]] o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší. Výsledky

jsou srovnány se specifickými emisními limity pro stacionární zdroje tepelně zpracovávající
odhadem naznačují, že časice BOK budou přijímat hodnoty ve vřstve, nebo

Tab. 4 Fyzikální vlastnosti suchého stabilizovaného čistírenského kalu Brno

Materiál	Brno
Velikost částic (mm)	0,5-2,0
Střední velikost částic (mm)	1,25
Sypná hmotnost (kg/m ³)	814
Zdánlivá hustota (kg/m ³)	1542
Skutečná hustota (kg/m ³)	1740
Porozita částice (%)	11
Mezerovitost vrstvy (%)	47
Prahová rychlost fluidace* (cm/s)	45
Prahová rychlost fluidace** (cm/s)	31
Prahová rychlost úplné fluidace* (cm/s)	74
Prahová rychlost úplné fluidace** (cm/s)	68

*při 25°C a 101,325 kPa

**při 850°C a 101,325 kPa

5.3 Palivo-energetické vlastnosti SČK

Palivo-energetické vlastnosti suchého SČK Brno jsou v Tab. 5.

Tab. 5 Chemické vlastnosti SČK – Brno

Vlastnost, veličina	Jednotka	Brno		
		raw	dry	daf
vlhkost, W	hm. %	8,94	-	-
hořlavina, h	hm. %	51,0	56,0	100
popel, A (550°C)	hm. %	40,0	44,0	-
prchavá hořlavina, V	hm. %	44,0	48,3	86,3
fixní uhlík, FC	hm. %	7,00	7,69	13,7
spalné teplo, HHV	MJ.kg ⁻¹	11,6	12,8	22,8
výhřevnost, LHV	MJ.kg ⁻¹	10,8	11,8	21,1
C	hm. %	26,3	28,9	51,6
H	hm. %	4,00	4,39	7,84
N	hm. %	3,73	4,10	7,31
O	hm. %	16,1	17,7	31,6
S _{celk}	hm. %	0,820	0,900	1,61
S _{spal}	hm. %	0,726	0,797	1,42
Cl	mg/kg	394	433	773
F	mg/kg	237	255	455

5 Spalovací test

5.1 Fyzikálně-chemické vlastnosti primárního materiálu fluidní

Jako primární materiál fluidní vrstvy pro spalovací test byl zvolen křemenný písek, který je vhodný z hlediska mechanicko-transportních vlastností. V další fázi se uvažuje o použití popela jako primárního materiálu fluidní vrstvy získaného z př...

í vrstvy

použit křemenný písek,
fázi se uvažuje o použití

5.4 Spalovací test

Provozní podmínky experimentu jsou uvedeny v Tab. 6, emise vybraných látek v Tab. 7, obsah nedopalu (uhlíku) v popelovinách v Tab. 8, konverze N, S, Cl a F z paliva do spalin suchých na molárním základě v Tab. 9 a bilance popelovin v Tab. 10.

Koncentrace CO ve spalinách byla na úrovni okolo 16 mg/m^3 , což s ohledem na velikost zařízení a nízkou teplotu nadvrstevového prostoru indikuje dobrou kvalitu procesu spalování a dobré rozptýlení paliva ve vrstvě. Obsah CO ve spalinách byl na třetině legislativního limitu pro spalovací stacionární zdroje tepelně zpracovávající odpad. Též obsah nedopalu v popelovinách je velmi nízký, viz Tab. 8. Výše uvedené naznačuje, že proces spalování byl veden za vhodných a ustálených podmínek.

Ve spalinách byl měřen i obsah legislativně sledovaných polutantů TZL, NO_x , SO_2 , a dále koncentrace plynných chloridů vyjádřených jako HCl, koncentrace plynných fluoridů vyjádřených jako HF a N_2O , kde emisní limit stanoven není. Obsah SO_2 a HCl byl sledován i z důvodu, že S a Cl mají zásadní vliv na chování a tím i na distribuci SP, zejména pak TK. Obsah TZL za horkým cyklónem byl několikanásobně vyšší než je legislativní limit dle vyhlášky – citace [[11]]. Obsah NO_x ve spalinách překročil legislativní limit 8x a obsah SO_2 36x dle vyhlášky – viz citace [[11]]. Obsah rajskeho plynu (N_2O) byl přijatelný a průměrná hodnota koresponduje s nízkým obsahem CO ve spalinách. Obsah HCl v plynu byl též vyšší, než je legislativní limit a obsah HF překročil legislativní limit 8x dle vyhlášky – citace [[11]].

Konverze N, S, Cl a F byla velmi rozdílná pro jednotlivé prekurzory legislativně zpoplatněných a regulovaných emisních polutantů. Velmi nízká byla konverze N na N_2O a též na NO_x , což lze vysvětlit mechanismem jejich vzniku. Dominantní dusíkatou prchavou složkou jsou NH_3 a HCN, jejichž koncentrace závisí na teplotě a mechanismu odplynění. Za nižších teplot spalování ve fluidním ohništi je dominantní složkou NH_3 . NO proto vzniká dvěma způsoby, oxidací dusíkatých skupin v plynné fázi a heterogenně katalyzovanou oxidací dusíku vázaného v koksíku, která je u SČK málo významná. V prvním případě se NH_3 může rozkládat na NH_2 a NH radikály, které mohou být buď oxidovány kyslíkem za tvorby NO anebo mohou reagovat s dostupnými NO a OH radikály za tvorby molekuly dusíku. NH_3 je tedy dle převládajících okolností buď zdrojem, anebo redukujícím činidlem NO. HCN se může rozkládat na NCO pomocí kyslíkového radikálu a následně reagovat s NO za vzniku N_2O , což je hlavní mechanismus tvorby N_2O během spalování pevných paliv ve fluidním ohništi. Formulí (NO_x) se označuje směs oxidu dusnatého (NO) a oxidu dusičitého (NO_2), který je toxičtější a dráždivější než NO. Podle našich zkušeností je za „praktických“ spalovacích podmínek pouze 9–9,5 % z celkových emisí NO_x tvořeno oxidem dusičitým. Výsledky korespondují s našimi dřívějšími pracemi, kdy bylo vyšetřeno, že konverze palivového dusíku na NO_x byla pouze necelých 10 hm. % a na N_2O cca 5 hm. % [[2] , [4] , [5] , [13]]. Konverze síry byla vysoká, což dokazuje nízkou samo-odsířovací schopnost SČK z důvodu nízkého množství zejména kovů alkalických zemin a alkalických kovů. Druhou příčinou je vysoký obsah P_2O_5 v kalu, který reaguje s CaO za vzniku např. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ a tím brání odsíření [[13] , [14]]. Hlavními formami síry v kalech jsou merkaptany, sulfidy, thiofén, sulfoxidy, sulfony a sulfáty, ze kterých se síra snadno uvolňuje a reaguje na SO_2 , což je prokázáno nejenom diskutovanými experimenty, ale i analytickým stanovením obsahu celkové a spalitelné síry, viz Tab. 5. Nízkou konverzi Cl, respektive F do spalin lze vysvětlit relativně nízkou spalovací teplotou, vysokým obsahem popela v SČK a jeho složením, zejména vysokým obsahem CaO a též vysokým přebytkem vzduchu [[15] , [16] , [17]].

Po experimentu byla vrstva rozsívána a bylo zjištěno, že vrstva neobsahuje nadsítnou frakci. Nedošlo tudíž k významné sintraci primárního materiálu fluidní vrstvy a popela.

V případě zařízení se stacionární fluidní vrstvou nelze distribuci popelovin jednoznačně predikovat (diskutovat), neboť je určena technologickou linkou zařízení a konstrukcí jednotlivých technologických celků (např. zařízení s recirkulací či bez recirkulace popela). Distribuce částic popela je význačně posunutá směrem k ložovému popelu, což naznačuje, že ořer popela z SČK je velmi nízký a nezatíží význačně čistící trať.

Tab. 6 Provozní podmínky experimentu – SČK Brno

Čistírenský kal	Brno
Materiál fluidní vrstvy	písek
Spalovací médium	vzduch
λ (-)	1,72
Délka experimentu (hod:min)	3:43
Dávkování paliva (g/h)	488
Dávkování suchého paliva (g/h)	445
O ₂ ve spalínách* (obj. %)	8,9
t fluidní vrstva (°C)	864 ± 10
t freeboard (°C)	857 ± 10
t horký cyklon (°C)	387 ± 10
t vzorkování spalin (°C)	233 ± 10

* v suchých spalínách bez pneustransportu

Tab. 7 Průměrné emise vybraných látek – SČK Brno

Sledovaná látka	Hodnota	Emisní limit - denní průměr
NO _x (mg/m ³)*	1618	200
SO ₂ (mg/m ³)*	1817	50
CO (mg/m ³)*	16	50
N ₂ O (mg/m ³)*	390	–
TZL (mg/m ³)*	62	10
HCl (mg/m ³)*	11	10
HF (mg/m ³)*	8	1

*přepočítáno na 11 % O₂ v suchých spalínách bez pneustransportu a normální teplotu a tlak

Tab. 8 Nedopal v popelovinách – SČK Brno

Čistírenský kal	Brno
n/F [%]	0,026
n/F^d [%]	0,029
n/C_F^d [%]	0,100

n - nedopal F^d - suché palivo
 C_F^d - obsah uhlíku v suchém palivu F - palivo

Tab. 9 Konverze N, S, Cl a F z paliva do spalin suchých – SČK Brno

Konverze	Brno
$X_{N \rightarrow NO_x}^*$ (mol/mol)	0,0701
$X_{N \rightarrow N_2O}^*$ (mol/mol)	0,0174
$X_{S \rightarrow SO_2}^*$ (mol/mol)	0,589
$X_{Cl \rightarrow HCl}^*$ (mol/mol)	0,157
$X_{F \rightarrow HF}^*$ (mol/mol)	0,209

* konverze látky plyn/palivo

Tab. 10 Bilance popelovin – SČK Brno

	Ložový popel	Cyklonový popílek	Spaliny a ukávaný popílek
Distribuce (hm. %)	96,7	3,2	0,1
Nedopal (hm. %)	<0,1	1,6	6,2

6 Závěr

Výsledky naznačují, že snížení obsahu sledovaných polutantů na hodnoty přikázané ve vyhlášce 415/2012 [[11]], nepůjde dosáhnout výhradně primárními opatřeními (suchá aditivní metoda odsíření + dehalogenace, stupňovitý přívod vzduchu + selektivní nekatalytická redukce, apod.) v kotelní části zařízení na energetické využití suchého SČK a optimalizací provozních podmínek (přebytek vzduchu, teplota, apod.), ale bude nutné navrhnout komplexní čisticí trať.

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

SČK – stabilizovaný čistírenský kal
SP – stopové prvky
TZL – tuhé znečišťující částice

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] Pohořelý M.: Vliv reakčních podmínek na fluidní zplyňování uhlí, dřeva a plastů. Doktorská disertační práce. Ústav energetiky VŠCHT Praha & Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Praha (2010).
- [4] 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).
- [5] 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).
- [6] Pohořelý M., Vosecký M., Hejdrová P., Punčochář M., Skoblia S., Staf M., Vošta J., Koutský B., Svoboda K.: Gasification of Coal and PET in Fluidized Bed Reactor. *Fuel* 85, 2458–2468 (2006).
- [7] Šyc M., Pohořelý M., Kameníková P., Habart J., Svoboda K., Punčochář M.: Willow Trees from Heavy Metals Phytoextraction as Energy Crops. *Biomass Bioenerg.* 37, 106–113 (2012).
- [8] Pohořelý M., Svoboda K., Šyc M., Durda T., Punčochář M., Hartman M.: Zařízení pro fluidní spalování pevných paliv či suspenzí. Pat. No. PV 2013-638. Applied: 13.08.20.
- [9] Pohořelý M., Svoboda K., Šyc M., Durda T., Punčochář M., Hartman M.: Zařízení pro fluidní spalování pevných paliv či suspenzí. Pat. No. PUV-28341. Applied: 13.08.20.
- [10] Pohořelý M., Svoboda K., Hartman M.: Feeding Small Quantities of Particulate Solids. *Powder Technol.* 142, 1–6 (2004).
- [11] Zákon č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší.
- [12] Vyhláška č. 415/2012 o přípustné úrovni znečištění a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší (novela 155/2014).
- [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] Hartman M., Pohořelý M., Trnka O.: Chemická a palivová charakteristika anaerobně stabilizovaného čistírenského kalu a jeho popela. *Chem. Listy* 100(9), 813–820 (2006).
- [14] Pohořelý M., Durda T., Moško J., Šyc M., Kameníková P., Zach B., Svoboda K., Hartman M., Beňo Z., Parschová H., Houdková L., Punčochář M.: Palivo-energetické vlastnosti stabilizovaných čistírenských kalů. *Odpadové fórum*. Hustopeče. 18.–20. 3. 2015
- [15] Yong Chi, Jun-ming Wen, Dong-ping Zhang, Jian-hua Yan, Ming-Jiang Ni, Ke-fa Cen: HCl Emission Characteristics and BP Neural Networks Prediction in MSW/Coal Co-Fired Fluidized Beds. *Journal of Environmental Sciences* 17, 699–704 (2005).
- [16] Haimeng Hou, Shiyuan Li, Qinggang Lu: Gaseous Emission of Monocombustion of Sewage Sludge in a Circulating Fluidized Bed. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 5556–5562 (2013).
- [17] Wherter J., Ogada T.: Sewage sludge combustion. *Progress in Energy and Combustion Science* 25, 55–116 (1999).