



národní
úložiště
šedé
literatury

Fluidní spalování suchého stabilizovaného čistírenského kalu v režimu oxy-fuel.

Moško, Jaroslav
2016

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-261511>

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

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

Datum stažení: 12.06.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní nusl.cz .

FLUIDNÍ SPALOVÁNÍ SUCHÉHO STABILIZOVANÉHO
ČISTÍRENSKÉHO KALU V REŽIMU OXY-FUEL
Moško J.^{1,2}, Pohořelý M.^{1,2}, Durda T.^{1,2}, Zach B.^{1,2}, Šyc M.², Svoboda K.²

¹Ústav energetiky, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, tel:
+420220390372, e-mail: jaroslav.mosko@vscht.cz;

michael.pohorely@vscht.cz

²Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Rozvojová 1/135, 165 02 Praha 6 –
Suchdol

Sewage sludge is an inevitable waste stream from wastewater treatment and its disposal is complicated due to specific characteristics of its composition. Sewage sludge combustion/incineration is the only suitable way for disposal of large volumes of sewage sludge containing POPs and some heavy metals. Sewage sludge combustion reduces the volume of such waste and causes destruction of organic contaminants. Oxy-fuel combustion is a technology for simplifying CO₂ sequestration from the flue gas by using nearly pure oxygen instead of air for the combustion. In order to control the combustion temperature, part of the flue gas is recycled to combustion chamber. The paper brings information about investigation of the effects of combustion temperature and concentration of oxygen in inlet combustion media on the emissions of NO_x, N₂O and SO₂ in FB combustion of sewage sludge. The experimental results have shown that an increase in combustion temperature leads to an increase in NO_x and to a decrease in N₂O emissions in the temperature range 750–930 °C. The lowest SO₂ emissions were measured in the temperature interval from 800 to 820 °C in all experiments with different oxygen concentration in inlet gas. It was found that when the oxygen concentration in inlet gas increased, the emissions of SO₂ increased while emissions of NO_x slightly decreased.

1 Úvod

Čistírenský kal vzniká nevyhnutelně jako odpadní proud během čištění odpadních vod. Je to suspenze pevných a koloidních látek organického a anorganického původu. Význačná část kontaminantů obsažených ve vodě je koncentrována do čistírenského kalu [1–3]. S kaly lze nakládat několika způsoby, mezi ně patří aplikace v zemědělství a lesnictví, rekultivace, skládkování nebo energetické využití, zejména spalování. 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 (SČK) 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, farmaceutika, endokrinní hormony, syntetické steroidy, detergenty apod., které výše uvedenou aplikaci znemožňují, či význačně komplikují. Skládkování je problematické zejména kvůli vysokému obsahu látek organického charakteru a vysokému obsahu těžkých kovů. Navíc odpadová politika evropské unie preferuje recyklaci a znovuvyužití odpadů před jejich skládkováním. Na druhou stranu má spalování kalů několik výhod: výrazně redukuje objem odpadu, tepelným

rozkladem destrukuje škodlivé organické látky, vyluhovatelnost těžkých kovů z popela je horší než jejich vyluhovatelnost z kalů. Navíc je možné využít energetický potenciál kalů k výrobě tepla a elektřiny jelikož výhřevnost suchého, anaerobně stabilizovaného kalu činí 9–12 MJ.kg⁻¹ a odpovídá výhřevnosti méně kvalitního energetického uhlí [4–11].

Oxy-fuel spalování je spalování paliva v proudě směsi čistého kyslíku a recirkulovaných spalin složených hlavně z CO₂, vodní páry a kyslíku [12], kterou je nahrazen spalovací vzduch. Hlavním důvodem zavádění technologie oxy-fuel spalování je dosažení vysoké koncentrace CO₂ ve spalinách, což vede k jeho lehčí a levnější separaci. Dalšími výhodami jsou například vyšší účinnost spalování vycházející z vyšší koncentrace kyslíku v komoře nebo vyšší tepelná účinnost kotle díky redukci objemu spalin opouštějících spalovací komoru [13]. Při oxy-fuel spalování mají fluidní kotle výhodu proti práškovým kotlům v tom, že množství potřebných recirkulovaných spalin pro řízení procesu je podstatně nižší [14]. Navíc v nich lze spalovat paliva horší kvality, emise NO_x jsou nižší z důvodu nižších spalovacích teplot a emise SO₂ lze snižovat pomocí přímého dávkování vápence do fluidní vrstvy.

2 Experimentální část

2.1 Experimentální zařízení

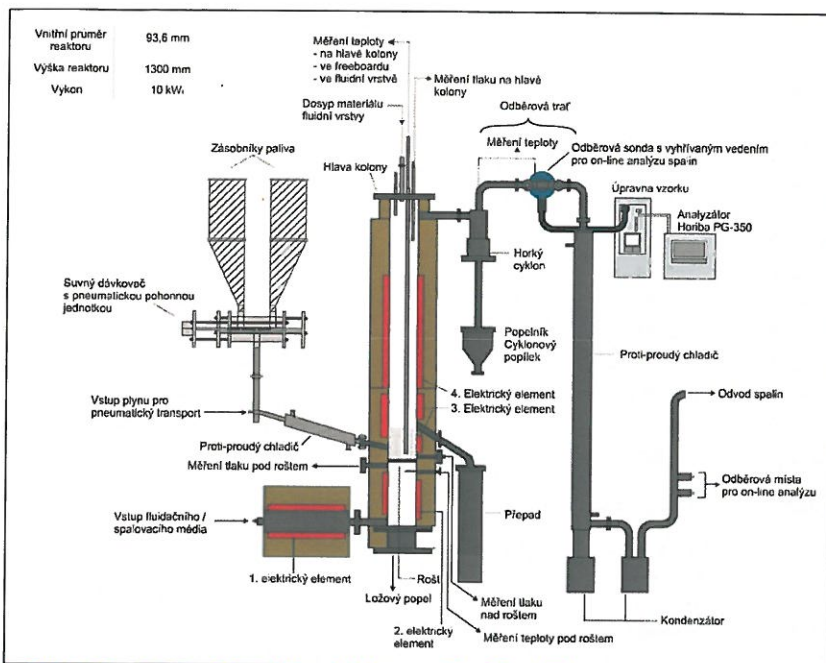
Spalovací experimenty byly provedeny v reaktoru se stacionární fluidní vrstvou, schematicky zobrazeném na Obr. 2. Jedná se o multifunkční experimentální zařízení zkonstruované pro sušící a spalovací experimenty. Jádrem reaktoru je kolona délky 1 300 mm s vnitřním průměrem 93,6 mm, která je vyrobena ze žáruvzdorné německé oceli. Zařízení je dále podrobněji popsáno v [8–10].

2.2 Materiály použité pro experimenty

Suchý čistírenský kal z mesofilní anaerobní stabilizace z čistírny odpadních vod Brno-Modřice (SČK Brno) byl použit jako palivo pro experimenty. Palivo-energetické vlastnosti kalu jsou shrnuty v Tabulka 1. Jako primární materiál fluidní vrstvy byl použit popel z čistírenského kalu získaný z dřívějších experimentů. Obsah popelotvorných prvků vyjádřených ve formě oxidů je uveden v Tabulka 2. Fyzikální vlastnosti čistírenského kalu a popela jsou uvedené v Tabulka 3. Prahová rychlost fluidace popela (za provozních podmínek kotle) byla vypočítána na 18 cm.s⁻¹ a prahová rychlost fluidace kalu (za provozních podmínek kotle) SČK Brno byla vypočítána na 31 cm.s⁻¹. Výsledky naznačují, že částice SČK budou primárně hořet ve vrstvě, nebo na povrchu vrstvy.

2.3 Experimentální podmínky

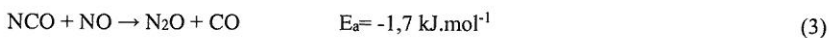
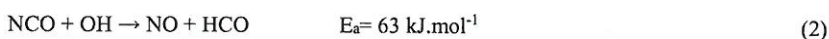
Oxy-fuel spalování bylo simulováno použitím směsi čistého kyslíku a oxidu uhličitého, jenž posloužil jako náhrada za recirkulované spaliny. Provozní podmínky experimentů jsou shrnuté v Tabulka 4. Společné parametry všech experimentů byly: primární materiál fluidní vrstvy, počáteční objem fluidní vrstvy (650 ml), poměr výšky nehybné vrstvy a vnitřního průměru reaktoru (cca 1), spalovací teplota, rychlost dávkování paliva do reaktoru (spočítaná po konci experimentů). Obsah kyslíku ve spalinách nebyl během všech experimentů udržen konstantní z důvodu komplikovaného řízení dávkování paliva a dále bude vliv tohoto parametru částečně zanedbán. Koncentrace polutantů ve spalinách (plynu odcházejícím z kolony reaktoru) jsou přepočítané na normální podmínky (0°C a 101,325 kPa) a bez započtení plynu pro pneumatický transport paliva do reaktoru.



Obr. 2 Schéma atmosférického fluidního reaktoru se stacionární fluidní vrstvou

3 Výsledky a diskuze

Koncentrace jednotlivých polutantů ve spalinách (emise) jsou zobrazeny na Obr. 3 (NO_x), Obr. 4 (N_2O) a Obr. 5 (SO_2). Z grafů je patrné, že s rostoucí teplotou spalování rostou koncentrace NO_x a zároveň klesají emise N_2O . NH_3 a HCN jsou dusíkaté prekursory pro vznik jak NO_x tak N_2O v plynné fázi. NH_3 reaguje především za vzniku NO , zatímco HCN je být prekursorem jak NO , tak N_2O dle závislosti na teplotě spalování. Je nutné vzít v potaz, že reakce (1) a (2) zodpovědné za vznik NO jako hlavního produktu, zatímco za nižších teplot je reakce (3) schopná probíhat částečně na úkor reakce (2). Aktivační energie reakce v rovnici (3) je malá (prakticky nulová) v porovnání s aktivační energií reakce (2) a z toho plyne, že s rostoucí teplotou je reakce (2) preferovaná a reakce (3) je inhibována [15–18].



Tabulka 1 Palivo-energetické vlastnosti čistírenského kalu

Vlastnost, veličina	Jednotka	SČK Brno
Vlhkost, W	hm. %	8.73
Hořlavina, h	hm. %	51.1
Popeľ, A (550 °C)	hm. %	40.1
Prchavá hořlavina, V	hm. %	44.1
Fixní uhlík, FC	hm. %	7.02
Spalné teplo, HHV	MJ.kg ⁻¹	11.7
Výhřevnost, LHV	MJ.kg ⁻¹	10.8
C	hm. %	26.4
H	hm. %	4.01
N	hm. %	3.74
O	hm. %	16.2
S celková	hm. %	0.822
S spalitelná	hm. %	0.728
Cl	mg.kg ⁻¹	395
F	mg.kg ⁻¹	233

Tabulka 2. Sbězení popela vzniklého spalováním čistírenského kalu změřené v SČK Brno

Vzorek		popel
Složka	Jednotka	
Al ₂ O ₃	hm. %	16,0
CaO	hm. %	14,0
Fe ₂ O ₃	hm. %	13,9
K ₂ O	hm. %	1,64
MgO	hm. %	2,64
P ₂ O ₅	hm. %	18,2
SO ₃	hm. %	2,68
SiO ₂	hm. %	28,5
Suma	hm. %	97,6

Koncentrace SO₂ v plynu opouštějícím reaktor mírně klesala s rostoucí teplotou od 750 °C do cca 810 °C. Při dalším růstu teploty koncentrace SO₂ v plynu opouštějícím reaktor už rostla. Díky vyššímu obsahu vápníku v popelu (Tabulka 2) získává čistírenský kal/popel schopnost částečně odsířovat spaliny. Maximální stupeň odsíření je dosažen při ideální teplotě, jenž je ovlivněna reakční atmosférou, zejména pak parciálním tlakem oxidu uhličitého. Lze tak předpokládat, že během oxy-fuel spalování čistírenského kalu bez přidavku aditiv pro odsíření (vápenec, dolomit a pod.) je ideální teplota z pohledu emisí SO₂ kolem 810 °C, což vysvětluje prvotní pokles emisí SO₂ (Obr. 5). Nad ideální teplotou dále emise SO₂ s rostoucí teplotou rostou, což může být důsledek tepelné deformace částic a tedy zhoršeného přístupu k aktivním místem. Dále pak zvyšující se teplota inhibuje retenci síry některými oxidy kovů obsažených v popelu vznikajícím při spalování kalu [19].

Tabulka 3.3. Fyzikální vlastnosti čistírenského kalu a popela vzniklého spalováním čistírenského kalu

Materiál	SČK Brno	popel
Velikost částic (mm)	0,5–2,0	0,71–1,6
Střední velikost částic (mm)	1,25	1,16
Sypná hmotnost ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	768	581
Zdánlivá hustota ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1542	1027
Skutečná hustota ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1740	2354
Porozita částice (%)	11	56
Mezerovitost vrstvy (%)	50	43
Prahová rychlost fluidace* ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)	45	30
Prahová rychlost fluidace** ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)	31	18
Prahová rychlost úplné fluidace* ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)	74	45
Prahová rychlost úplné fluidace** ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)	68	33

*při 25 °C a 101,325 kPa

**při 850 °C a 101,325 kPa

Tabulka 4.1. Plovozní podmínky experimentů

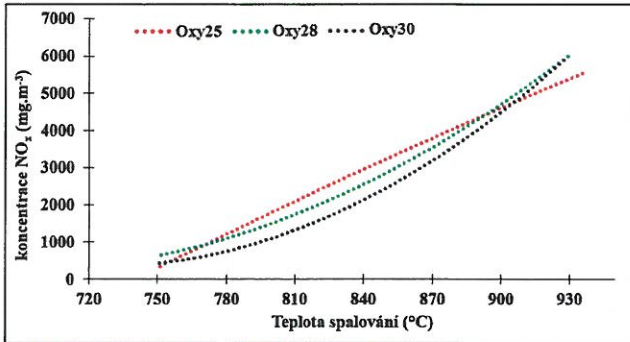
Experiment	Oxy25	Oxy28	Oxy30
Spalovací médium (O_2/CO_2 , obj. %)	25/75	28/72	30/70
Teplota fluidní vrstvy (°C)	750–940	750–930	750–930
Dávkování ($\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$)	697	699	697
Průměrný O_2 ve vlhkých spalinách* (obj. %)	4,3	3,6	2,6
Průměrný O_2 v suchých spalinách* (obj. %)	5,1	4,3	3,1
Průtok spalovacího média ($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$)	2,3	2,0	1,8
Průtok plynu pro transport paliva do vrstvy ($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$)	1,0	1,0	1,0
Tok vlhkých spalin* ($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$)	2,7	2,3	2,2
Tok suchých spalin* ($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$)	2,3	1,9	1,8

*počítané bez plynu použitého pro transport paliva do vrstvy

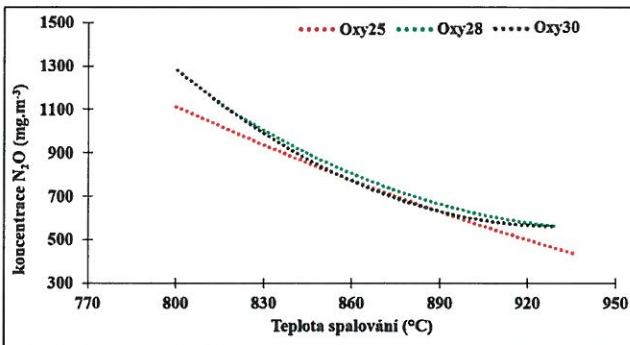
Dále bylo pozorováno, že s rostoucí koncentrací kyslíku ve spalovacím médiu klesají emise NO_x , co nemusí být nutně v rozporu s literaturou, např. stejný trend byl pozorován v [20, 21], ovšem vysvětlení může být odlišné. Nutno vzít v potaz, že s rostoucí koncentrací kyslíku ve spalovacím médiu klesal koeficient přebytku vzduchu z důvodu obtížného řízení dávkování, což vede ke zhoršeným podmínkám spalování ve smyslu zvýšené koncentrace oxidu uhelnatého, který hraje důležitou roli v redukci NO. Nemalou úlohu pro redukci NO hraje taky koksík (z angl. char), jenž působí jako katalyzátor redukce NO, navíc popel z čistírenského kalu je bohatý na CaO, MgO a Fe_2O_3 , což může vést k tvorbě značně aktivní katalytické vrstvy redukující NO [7, 22, 23]. Vyšší koncentrace kyslíku ve spalovacím médiu byla dosažena snížením celkového průtoku spalovacího média (a úpravou poměru O_2/CO_2 , Tabulka 4) takže i doba zdržení plynu v reaktoru, resp. v okolí katalytické vrstvy redukující NO byla delší.

Rostoucí koncentrace kyslíku ve spalovacím médiu nemá výrazný vliv na emise N_2O (Obr. 4), avšak z důvodu, že s rostoucí koncentrací kyslíku ve spalovacím médiu klesal celkový průtok

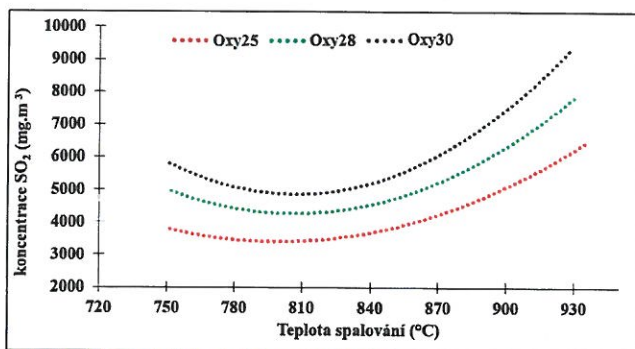
spalovacího média (spalin), lze předpokládat, že konverze palivového dusíku na N_2O bude s rostoucím obsahem kyslíku ve spalovacím mediu klesat. Opačně lze vysvětlit trend emisí SO_2 . Z Tabulka 1 lze vyčíst, že téměř veškerá síra obsažená v kalu je ve formě lehce spalitelné za teplot fluidního spalování a dá se tedy předpokládat, že konverze palivové síry na SO_2 bude nezávislá na koncentraci kyslíku ve spalovacím mediu a ve všech případech bude stejná. Tím pádem s rostoucím obsahem kyslíku ve spalovacím mediu a tedy nižším průtokem spalovacího média (spalin) dojde k prostému zakoncentrování a emise SO_2 budou růst, což taky dokazuje graf na Obr. 5.



Obr. 3. Koncentrace NO_x ve spalinách ze spalování čistírenského kalu



Obr. 4. Koncentrace N_2O ve spalinách ze spalování čistírenského kalu



Obr. 5. Koncentrace SO₂ ve spalínách ze spalování čistírenského kalu

4 Závěr

Tento příspěvek popisuje vliv provozních parametrů na koncentraci NO_x, N₂O a SO₂ ve spalínách (plynu opouštějícím reaktor) ze spalování suchého anaerobně stabilizovaného čistírenského kalu v reaktoru se stacionární fluidní vrstvou v simulovaném režimu oxy-fuel. Bylo zjištěno, že s rostoucí teplotou spalování od 750 °C do 930 °C ve spalínách roste koncentrace NO_x a klesá koncentrace N₂O. Dále bylo zjištěno, že koncentrace SO₂ ve spalínách s rostoucí teplotou nejdříve klesá a pak roste, kdy nejnižší koncentrace byla při teplotě kolem 810 °C. Současně bylo zjištěno, že s rostoucím obsahem kyslíku ve spalovacím médiu klesají emise NO_x a rostou emise SO₂.

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-SVV/2016.

5 Použitá literatura

1. Štáta P.: Využití čistírenských kalů jako alternativního paliva. Dizertační práce, Ústav procesního a ekologického inženýrství VUT Brno, Brno 2009.
2. Dohányos M., Zábranská J.: Strategie nakládání s čistírenskými kaly v EU a u nás. Konference kaly a odpady 2004, Ústav vědecko-technických informací pro půdohospodárstvo Nitra (2004).
3. Dohányos M.: Strategie nakládání s čistírenskými kaly. Odpadové forum 5 (5), 8–11 (2004).
4. 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.
5. Hartman M., Pohořelý M., Tmka O.: Chemická a palivová charakteristika anaerobně stabilizovaného čistírenského kalu a jeho popela. Chem. Listy 100(9), 813–820 (2006).
6. Pohořelý M.: Komentář a přehled hlavních výsledků vědecké a odborné práce a současné autorovo zaměření. Habilitační práce, Ústav energetiky VŠCHT Praha & Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Praha 2015.

7. Wherter J., Ogada T.: Sewage sludge combustion. *Progress in Energy and Combustion Science* 25, 55–116 (1999).
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., Patented: 15.02.25.
9. 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).
10. 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).
11. Smith S.R.: Organic Contaminants in Sewage Sludge (Biosolids) and Their Significance for Agricultural Recycling. *Phil. Trans. R. Soc. A* 367, 4005–4041 (2009).
12. Sadegh Seddighi K., Pallares D., Normann F., Johnsson F.: Carbon Monoxide Formation during Oxy-fuel-Fired Fluidized-Bed Combustion. *Energy and Fuels* 27, 2275 – 2282 (2013).
13. Czakiert T., Bis Z., Muskala W., Nowak W.: Fuel conversion from oxy-fuel combustion in a circulating fluidized bed. *Fuel Processing Technology* 87, 531 – 538 (2006).
14. Mathekga H.I., Oboirien B.O., North B.C.: A review of oxy-fuel combustion in fluidized bed reactors. *International Journal of Energy Research*, (2016), Published online in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com).
15. Pels J. R., Wójtowicz M. A., Kapteijn F., Moulijn J. A.: Trade-Off between NO_x and N₂O in Fluidized-Bed Combustion of Coals. *Energy & Fuels* 9, 763–752 (1995).
16. Kramlich J. C., Cole J. A., McCarthy J. M., Lanier W. S., McSorley J. A.: Mechanisms of nitrous oxide formation in coal flames. *Combustion and Flame* 77, 375–384 (1989).
17. Kilpinen P., Hupa M.: Homogenous N₂O chemistry at fluidized bed combustion conditions: A kinetic modeling study. *Combustion and Flame* 85, 94–104 (1991).
18. Houser T. J., McCarville M. E., Zhou-Ying G.: Nitric oxide formation from fuel-nitrogen model compound combustion. *Fuel* 67, 642–650 (1988).
19. Folgueras M. B., Diaz R. M., Xiberta J.: Sulphur retention during co-combustion of coal and sewage sludge. *Fuel* 83, 1315–1322 (2004).
20. Díez L.I., Lupiáñez C., Guedea I., Bolea I., Romeo L.M.: Antracite Oxy-Combustion Characteristics in a 90 kWth Fluidized Bed Reactor. *Fuel Processing Technology* 139, 196–203 (2015).
21. Pikkarainen T., Saastamoinen J., Saastamoinen H., Leino T., Tourunen A.: Development of 2nd generation oxyfuel CFB technology – small scale combustion experiments and model development under high oxygen concentrations. *Energy Procedia* 63, 372–85 (2014).
22. Johnsson J.E., Dam-Johansen K.: Formation and reduction of NO_x in a fluidised bed combustor. Anthony E.J., editor. *Proceedings 11th International Conference on Fluidised Bed Combustion*. Montreal: ASME, 1389–1396 (1991).
23. Johnsson J.E.: A kinetic model for NO_x formation in fluidised bed combustion. Manaker A.M., editor. *Proceedings 10th International Conference on Fluidised Bed Combustion*. New York: ASME, 1111–1118 (1989).