



národní
úložiště
šedé
literatury

Emise ze spalování suchého stabilizovaného čistírenského kalu v režimu oxy-fuel.

Moško, Jaroslav
2016

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-263098>

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

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

Datum stažení: 24.07.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní nusl.cz .

Emise ze spalování suchého stabilizovaného čistírenského kalu v režimu oxy-fuel

Jaroslav MOŠKO^{1, 2, *}, Michael POHOŘELÝ^{1, 2}, Tomáš DURDA^{1, 2}, Boleslav ZACH^{1, 2},
Michal ŠYC¹, Karel SVOBOBA¹

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

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

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

Při čištění odpadních vod pomocí mechanicko-biologických technologií vzniká nevyhnutelně čistírenský kal. Kaly produkované komunálními čistírnami odpadních vod obvykle obsahují významné množství těžkých kovů a organických látek (POP, detergenty, farmaceutika, endokrinní hormony apod.), které komplikují jejich recyklaci, tj. jejich aplikaci do zemědělské či lesnické půdy. Alternativou k využití kalů v zemědělství a lesnictví je termické zpracování, zejména pak spalování kalů např. ve fluidní vrstvě. Mezi výhody spalování patří využití energetického obsahu kalu a podstatné zmenšení objemu původního odpadu. Příspěvek se zabývá spalováním čistírenského kalu v režimu oxy-fuel v reaktoru se stacionární fluidní vrstvou. Během spalování byl sledován vliv operačních parametrů jako spalovací teplota a obsah kyslíku ve spalovacím mediu na koncentrace NO_x, N₂O a SO₂ ve spalínách opouštějících reaktor. Z výsledků vyplývá, že s rostoucí teplotou rostou emise NO_x, klesají emise N₂O a emise SO₂ vykazují trend poklesu následovaného růstem. Zároveň bylo pozorováno, že s rostoucím obsahem kyslíku ve spalovacím mediu rostou emise SO₂ a emise NO_x mírně klesají.

Klíčová slova: čistírenský kal, fluidní spalování, oxy-fuel

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 0–0. 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 destruuje 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 0–0.

Oxy-fuel spalování je spalování paliva v proudu směsi čistého kyslíku a recirkulovaných spalin složených hlavně z CO₂, vodní páry a kyslíku O₂, 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 redukcí objemu spalin opouštějících spalovací komoru O₂. Při oxy-fuel spalování mají fluidní kotle výhodu proti práškovým kotlům v tom, že množství potřebných recirkulovaných spalin pro řízení procesu je podstatně nižší O₂. 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. 1. 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 0–0.

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

Tab. 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

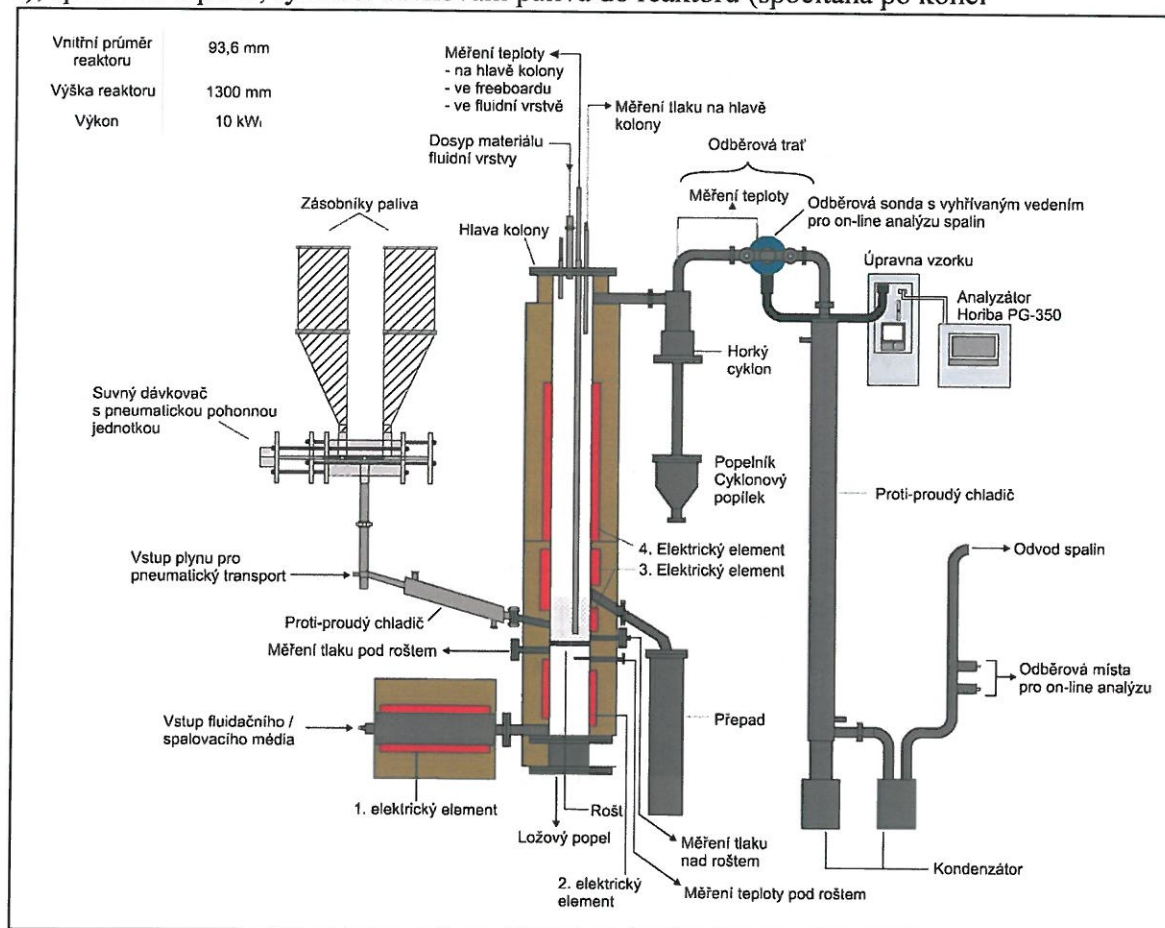
Tab. 2. Fyzikální vlastnosti čistírenského kalu a popela jsou uvedené v

Tab. 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

Tab. 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



Obr. 1 Schéma atmosférického fluidního reaktoru se stacionární fluidní vrstvou

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.

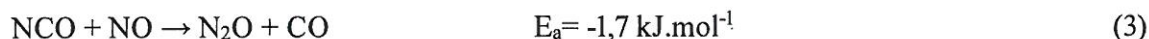
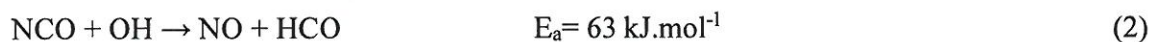
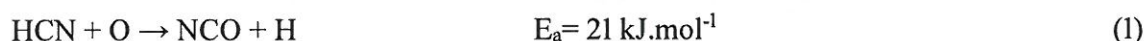
3 Výsledky a diskuze

Koncentrace jednotlivých polutantů ve spalinách (emise) jsou zobrazeny na Obr. 2 (NO_x), Obr. 3 (N₂O) a Obr. 4 (SO₂). Z grafů je patrné, že s rostoucí teplotou spalování rostou koncentrace

NO_x a zároveň klesají emise N₂O. NH₃ a HCN jsou dusíkaté prekursory pro vznik jak NO_x tak N₂O v plynné fázi. NH₃ reaguje především za vzniku NO, zatímco HCN je být prekursorem jak NO, tak N₂O dle závislosti na teplotě spalování. Je nutné vzít v potaz, že jak NO, tak N₂O vznikají z HCN přes společný intermediát NCO. Za vyšších teplot jsou 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 0–0.

Tab. 1 Palivo-energetické vlastnosti čistírenského kalu

Vlastnost, veličina	Jednotka	SČK Brno
Vlhkost, W	hm. %	8.73
Hořlavina, h	hm. %	51.1
Popel, 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



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 (

Tab. 2) získává čistírenský kal/popel schopnost částečně odsiřovat 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. 4). 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 0.

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 0, 0, 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 redukcí NO. Nermalou úlohu pro redukcí NO hraje koksík (z angl. char), jenž působí jako katalyzátor redukce NO, navíc popel z čistírenského je bohatý na CaO, MgO a Fe_2O_3 , což může vést k tvorbě značně aktivní katalytické vrstvě redukcí NO 0, 0, 0. Vyšší koncentrace kyslíku ve spalovacím médiu byla dosažena snížením celkového průtoku spalovacího media (a úpravou poměru O_2/CO_2 ,

Tab. 4) takže i doba zdržení plynu v reaktoru, resp. v okolí katalytické vrstvě redukcí NO byla delší.

Rostoucí koncentrace kyslíku ve spalovacím médiu nemá výrazný vliv na emise N_2O (Obr. 3), avšak z důvodu, že s rostoucí koncentrací kyslíku ve spalovacím médiu klesal celkový průtok spalovacího media (spalin), lze předpokládat, že konverze palivového dusíku na N_2O bude s rostoucím obsahem kyslíku ve spalovacím médiu klesat. Opačně lze vysvětlit trend emisí SO_2 . Z

Tab. 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 koncentrací kyslíku ve spalovacím médiu a ve všech případech bude stejná. Tím pádem s rostoucím obsahem kyslíku ve spalovacím médiu a tedy nižším průtokem spalovacího media (spalin) dojde k prostému zakoncentrování a emise SO_2 budou růst, což taky dokazuje graf na Obr. 4.

Tab. 2 Složení popela vzniklého spalováním čistírenského kalu – měřené XRF analýzou

Vzorek		popel
Složka	Jednotka	
Al_2O_3	hm. %	16,0
CaO	hm. %	14,0
Fe_2O_3	hm. %	13,9
K_2O	hm. %	1,64
MgO	hm. %	2,64
P_2O_5	hm. %	18,2
SO_3	hm. %	2,68
SiO_2	hm. %	28,5
Suma	hm. %	97,6

Tab. 3 Fyzikální vlastnosti čistírenského kalu a popela vzniklého spalováním čistírenského kalu

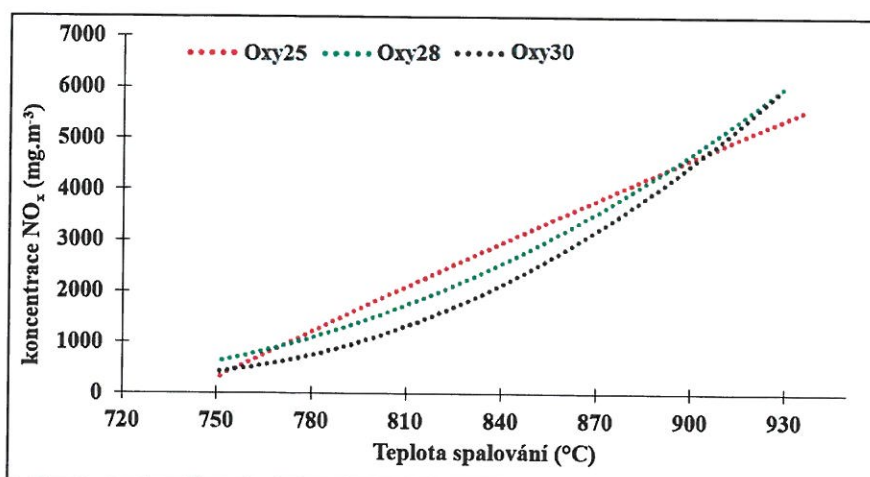
Materiál	SČK Brno	popel
Velikost částic (mm)	0,5–2,0	0,71–1,6
Střední velikost částic (mm)	1,25	1,16
Sypná hmotnost (kg.m ⁻³)	768	581
Zdánlivá hustota (kg.m ⁻³)	1542	1027
Skutečná hustota (kg.m ⁻³)	1740	2354
Porozita částice (%)	11	56
Mezerovitost vrstvy (%)	50	43
Prahová rychlost fluidace* (cm.s ⁻¹)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

*při 25 °C a 101,325 kPa
 **při 850 °C a 101,325 kPa

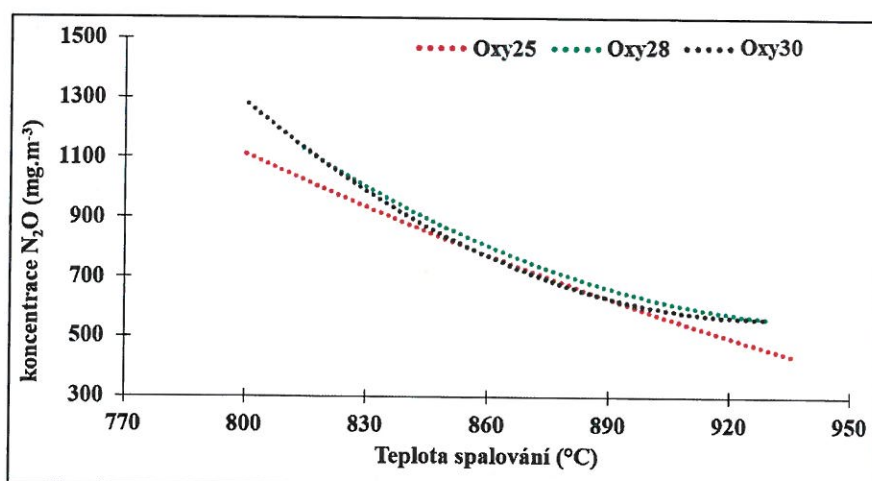
Tab. 4 Provozní podmínky experimentů

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 (g.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 (m ³ .h ⁻¹)	2,3	2,0	1,8
Průtok plynu pro transport paliva do vrstvy (m ³ .h ⁻¹)	1,0	1,0	1,0
Tok vlhkých spalin* (m ³ .h ⁻¹)	2,7	2,3	2,2
Tok suchých spalin* (m ³ .h ⁻¹)	2,3	1,9	1,8

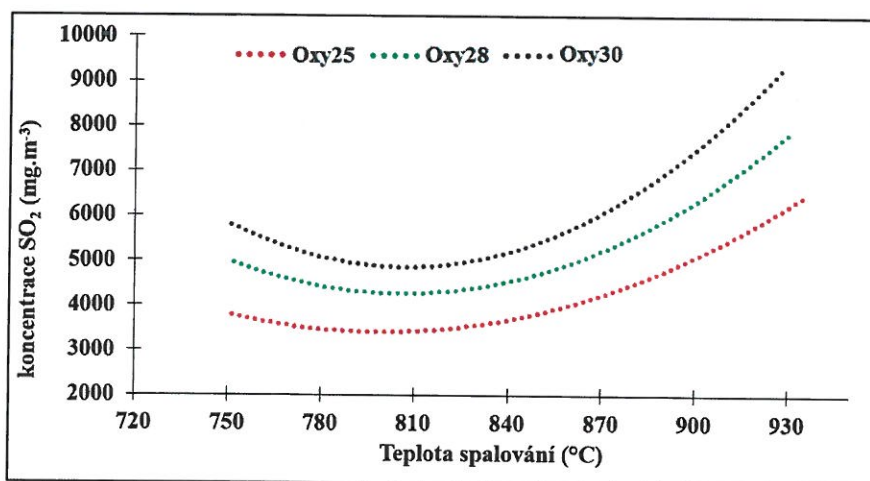
*počítané bez plynu použitého pro transport paliva do vrstvy



Obr. 2 Koncentrace NO_x ve spalinách ze spalování čistírenského kalu



Obr. 3 Koncentrace N₂O ve spalinách ze spalování čistírenského kalu



Obr. 4 Koncentrace SO₂ ve spalinách ze spalování čistírenského kalu

4 Závěr

Tento příspěvek popisuje vliv provozních parametrů na koncentraci NO_x , N_2O a SO_2 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 N_2O . Dále bylo zjištěno, že koncentrace SO_2 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 SO_2 .

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.

Použitá literatura

- [1] Šťasta 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 vedecko-technických informací pre pôdohospodárstvo 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., Trnka 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 kW_{th} 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).

