

OXIDACE ORGANICKÉHO DUSÍKU VE STECHIOMETRICKÝCH A BILANČNÍCH VÝPOČTECH SPALOVÁNÍ STABILIZOVANÉHO ČISTÍRENSKÉHO KALU

MILOSLAV HARTMAN, OTAKAR TRNKA
a MICHAEL POHOŘELÝ

Ústav chemických procesů, Akademie věd České republiky,
Rozvojová 135, 165 02 Praha 6
hartman@icpf.cas.cz

Došlo 5.1.06, přijato 13.4.06.

Klíčová slova: oxidace organického dusíku, stechiometrické a bilanční vztahy

Obsah

1. Úvod
2. Vstupní palivo (předsušený, stabilizovaný čistírenský kal) a vzduch jako oxidační médium
3. Oxidace organického (palivového) dusíku
4. Úhrnná chemická rovnice pro spalování vzdušným kyslíkem
5. Výpočtové vztahy pro spalování – příklad výpočtu

1. Úvod

Čistírenské kaly jsou nevyhnutelným a velmi obtížným odpadem z mechanicko-biologického čištění komunálních odpadních vod. Dosud neexistuje žádná univerzálně použitelná technologie k likvidaci těchto kalů. Kaly produkované komunálními ČOV obvykle obsahují významná množství těžkých kovů, které komplikují jejich recyklaci, tj. jejich aplikaci do zemědělské či lesnické půdy. Jako slibný postup k likvidaci čistírenských kalů se v posledních letech jeví jejich spalování např. ve fluidní vrstvě. Mezi výhody této operace patří řádové zmenšení objemu původního odpadu, jež je takto zbaven veškerých organických látek a využití energetického obsahu kalu.

Pro čistírenský kal, jako pro palivo, je charakteristické, že obsahuje vysoké podíly vody, prchavé hořlaviny a popela a dále značné množství reaktivního, organicky vázaného dusíku. Zatímco relativně nízké teploty spalování ve fluidní vrstvě (< 950 °C) prakticky eliminují oxidaci vzdušného dusíku, oxidaci dusíku organického (palivového) zabránit nelze. Oxidace organického dusíku, tj. tvorba oxidů dusíku (NO_x) je zvláště významná za podmínek nízkých koncentrací oxidu uhelnatého (CO) ve spa-

lovacím systému^{1–3}. Je zjevné, že i tento oxidační proces by měl být brán v úvahu ve spalovacích výpočtech. Podle našich zkušeností takovýto rozšířený přístup v současných monografiích chybí^{4,5}.

Výpočtové vztahy prezentované a použité v této práci jsou založeny na prvkovém složení (elementární analýze) paliva (stabilizovaného / vyhnílého a vysušeného čistírenského kalu), na stechiometrii oxidačních reakcí a na látkových (hmotových) bilancích. Platnost vztahů není omezena žádnými zjednodušujícími předpoklady. Vedle výše zmíněné oxidace organicky vázaného dusíku je např. vzata v úvahu také změna molového čísla v úhrnné spalovací reakci. Z praktických důvodů byl jako základ výpočtů podle prezentovaných rovnic vybrán 1 kg kalu obsahující i jistý podíl vlhkosti (H₂O).

2. Vstupní palivo (předsušený, stabilizovaný čistírenský kal) a vzduch jako oxidační médium

V průběhu přibližně dvou let jsme odebírali vzorky stabilizovaných (vyhníklých) kalů produkovaných čtyřmi komunálními čistírnami odpadních vod (Praha, Brno, Plzeň a Liberec). Složení vzorků místně, ani časově příliš nekolísala, a proto lze považovat průměrné výsledky osmi prvkových analýz uvedených v tab. I za dostatečně reprezentativní.

K převodu hmotnostních zlomků jednotlivých prvků z_i na jejich stechiometrické koeficienty byly použity relativní atomové hmotnosti prvků uváděné Barinem⁶. Stechiometrické koeficienty prezentované také v tab. I udávají počet g-atomů daného prvku v 1 kg paliva. Tato hmotnostní jednotka paliva je potom vyjádřena sumárním empirickým (formálním) vzorcem:

$$C_{20,2198}H_{35,2501}N_{1,7512}S_{0,2174}Cl_{0,04310}O_{10,5354} \cdot 2,4979 H_2O \cdot A \quad (VI)$$

kde A je množství popela v g na 1 kg paliva (= 474,92).

Vzduch obsahuje celou řadu plynných složek jako jsou dusík, kyslík, vodní pára, argon aj.⁷. Pro spalovací výpočty je však zcela vyhovující pohlížet na vzduch jako na směs pouze kyslíku (20,95 obj./mol.%) a dusíku (79,05 obj.%). Poměr objemových koncentrací dusíku a kyslíku v této suché směsi je potom $k = 3,7733$ a její relativní molekulové hmotnosti činí $M_a^d = 28,848 \text{ g mol}^{-1}$. Tento poměr udává, že s každým molem kyslíku současně vstupuje do spalovacího systému 3,7733 molů dusíku, tj. 3,3033 kg N₂/kg O₂. Suchý vzduch o objemu 1 m³ (n) obsahuje 35,268 molů dusíku (0,98797 kg N₂) a 9,3468 molů kyslíku (0,29929 kg O₂) a váží 1,287 kg.

Vzduch obsahuje prakticky vždy jistý podíl vlhkosti (vodní páry), která je s ním vnášena do spalovací jednotky. Molární zlomek vodní páry ve vzduchu je za normálního tlaku dán vztahem:

$$y_{H_2O}^a = \varphi \frac{P_{H_2O}^*}{101,325} \quad (I)$$

Tabulka I

Průměrné prvkové složení předsušeného stabilizovaného čistírenského kalu^a

Složka	Relativní atomová hmotnost (cit. ⁶)	Hmotnostní zlomek z_i [–]	Počet atomů prvku ve vzorci paliva (V1) [g-atom/kg]
Uhlík	12,011	0,24286	c = 20,2198
Vodík	1,00794	0,03553	h = 35,2501
Dusík organický	14,00674	0,02464	n = 1,7592
Síra	32,066	$6,972 \cdot 10^{-3}$	s = 0,2174
Chlor	35,4527	$1,528 \cdot 10^{-3}$	cl = 0,04310
Kyslík	15,9994	0,16856	o = 10,5354
Vlhkost	18,015	0,0450	$w_f = 2,4979$ [mol kg ⁻¹]
Popel		0,47492	

^a Uvedené hodnoty představují průměry analýz osmi vzorků kalů odebíraných ve velkých čistírnách komunálních odpadních vod (Praha, Brno, Plzeň a Liberec). Průměrná hodnota výhřevnosti činí 10,39 MJ kg⁻¹

kde ϕ je relativní vlhkost vzduchu a $p_{\text{H}_2\text{O}}^*$ je rovnovážný tlak vodní páry v kPa určený rov. (2) (cit.⁸):

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^* = \exp\left(18,1304 - \frac{5041,68}{T}\right) \quad (2)$$

Naše dlouhodobá měření ukazují, že relativní vlhkost vzduchu v Praze se pohybuje od 0,65 (červenec) do 0,93 (listopad), přičemž průměrná celoroční hodnota činí 0,81. Tato vlhkost potom vede k $y_{\text{H}_2\text{O}}^a$ (20 °C) = 0,020304 a relativní molekulové hmotnosti vlhkého vzduchu $M_a^w = 28,628$ g mol⁻¹.

Praktická je veličina w_a [mol H₂O / mol O₂] definovaná rov. (2a):

$$w_a = (1 + k) \frac{y_{\text{H}_2\text{O}}^a}{1 - y_{\text{H}_2\text{O}}^a} \quad (2a)$$

vyjadřující počet molů vodní páry vztažený na 1 mol kyslíku ve vzduchu. Hodnota $y_{\text{H}_2\text{O}}^a = 0,020804$ vede k $w_a = 0,098926$ mol H₂O/mol O₂. Tyto hodnoty odpovídají hmotnostnímu zlomku vlhkosti v běžném, standardním vzduchu 0,012777 kg H₂O/kg vlhkého vzduchu.

Při atmosferickém spalování ($p = 101,325$ kPa) je možno předpokládat ideální chování plynné fáze, kdy molární objem plynu V_m (0 °C) = 22,414 l mol⁻¹ (cit.⁶) a V_m (20 °C) = 24,055 l mol⁻¹.

Vliv teploty T [K] a tlaku p [kPa] na měrnou hmotnost plynu ρ_g [kg m⁻³] lze vyjádřit ze stavové rovnice ideálního plynu jako:

$$\rho_g = 0,12027 \frac{p M_g}{T} \quad (3)$$

kde M_g [g mol⁻¹] je relativní molekulová hmotnost plynu.

Podobně potom:

$$\rho_g^m = 120,27 \frac{p}{T} \quad (4)$$

kde ρ_g^m [mol m⁻³] je měrná molární hmotnost plynu. Z rov. (3) plyne, že při 20 °C a 101,325 kPa je měrná hmotnost suchého vzduchu 1,1992 kg m⁻³, měrná molární hmotnost činí 41,570 mol m⁻³.

3. Oxidace organického (palivového) dusíku

Naše dřívější poznatky získané při spalování organických látek ve fluidním reaktoru^{9,10} indikují, že konverze (stupeň přeměny) palivového dusíku X_N na NO_x (NO_{1,1}) je ovlivňována hlavně koncentrací kyslíku v plynné fázi, obsahem organického dusíku v palivu a teplotou spalování. Výsledná korelace pro teplotu 850 °C má tvar:

$$X_N = 0,418 z_N^{-0,3185} \cdot (y_{\text{O}_2}^w)^{0,614} \quad (5)$$

Symboly z_N a $y_{\text{O}_2}^w$ označují hmotnostní zlomek organického dusíku v palivu a objemový zlomek kyslíku ve vlhkých spalínách. Po dosazení $z_N = 0,02464$ z tab. I a $y_{\text{O}_2}^w = 0,08$ do rov. (5) dostaneme $X_N = 0,2884$. Tato hodnota vypovídá, že více než čtvrtina (28,84 %) organického dusíku přítomného v palivu se zoxiduje na NO_x. Touto formulí se označuje směs oxidu dusnatého (NO) a oxidu dusičitého (NO₂), který je toxičtější a dráždivější než NO. Podle našich zkušeností^{9,10} je za praktických spalovacích podmínek pouze 9–9,5 % z celkových emisí NO_x tvořeno oxidem dusičitým. Této směsi (NO + NO_x) potom odpovídá formule NO_{1,1}.

Tabulka II

Vypočtené molární zlomky složek y_i v suchých a vlhkých spalínách ze stabilizovaného čistírenského kalu^a, molární hmotnosti M_g a hustoty spalín ρ_g

Složka	Molekulová hmotnost [g mol ⁻¹]	Suché spaliny (y_i^d) ₁	Mokrý spaliny y_i^w	Suché spaliny (y_i^d) ₂
CO ₂	44,010	0,10213	0,090981	0,12756
H ₂ O (g)	18,015	–	0,10916	–
N ₂	28,013	0,80419	0,71641	0,80760
NO _{1,1}	31,606	2,5626·10 ⁻³	2,2829·10 ⁻³	3,2006·10 ⁻³
O ₂	31,999	0,089802	0,0800 ^b	0,0600 ^c
SO ₂	64,065	1,0981·10 ⁻³	9,7821·10 ⁻⁴	1,3715·10 ⁻³
HCl	36,461	2,1770·10 ⁻⁴	1,9393·10 ⁻⁴	2,7190·10 ⁻⁴
Σy_i		1	1	1
M_g , g mol ⁻¹		30,0554	28,7412	
ρ_g , kg m ⁻³ (n)		1,34090	1,28226	

^a Složení kalu je uvedeno v tab. I. Součinitel přebytku vzduchu λ činí 1,7332, zlomková konverze organického dusíku X_N je rovna 0,2884, ^b zvolená hodnota, $\lambda_1 = 1,7332$, ^c zvolená hodnota, $\lambda_2 = 1,3922$

$$n_{out}^d = n_{in}^d + \Delta n^d = 200,62 - 2,63672 = 197,983 \text{ mol kg}^{-1} \quad (16)$$

$$4,4376 \text{ m}^3(\text{n}) \text{ kg}^{-1}$$

$$n_{out}^w = n_{in}^w + \Delta n^w = 204,778 + 17,46468 = 222,243 \text{ mol kg}^{-1} \quad (17)$$

$$4,9814 \text{ m}^3(\text{n}) \text{ kg}^{-1}$$

Molární zlomky jednotlivých složek spalín y_i jsou určeny rov. (18):

$$y_i = n_i / n_{out} \quad (18)$$

kde veličina n_i je počet molů složky „i“ ve spalínách daný reakcí (R1), veličina n_{out} je dána rov. (16) a (17). Takto vypočtená složení suchých a vlhkých spalín jsou uvedena v tab. II. Koncentrace složek v suchých a mokřích spalných plynech jsou vázány rov. (19):

$$y_i^w = (n_{out}^d / n_{out}^w) y_i^d = (1 - y_{H_2O}) y_i^d = 0,89084 y_i^d \quad (19)$$

Naměřené koncentrace jednotlivých polutantů y_1^d (CO, CO₂, NO_x, SO₂, HCl) se často přepočítávají pro spaliny s požadovaným (uzančným) obsahem kyslíku ($y_{O_2}^d$)₂ pomocí vztahu

$$y_2^d = [1 - (1 + k) (y_{O_2}^d)_2] y_1^d / [1 - (1 + k) (y_{O_2}^d)_1] \quad (20)$$

Pro často volenou koncentraci kyslíku jako standardní ($y_{O_2}^d$)₂ = 0,06 dostaneme

$$y_2^d = 1,24898 y_1^d \quad (21)$$

Je zřejmé, že rov. (20) a (21) neplatí pro dusík. Pro přepočet obsahu dusíku v suchých spalínách je vhodná rov. (21a) v kombinaci s rov. (10):

$$\frac{(y_{N_2}^d)_2}{(y_{N_2}^d)_1} = \frac{(n/2 + \lambda_2 \alpha k) [\lambda_1 \alpha (1 + k) + \Delta n^d]}{(n/2 + \lambda_1 \alpha k) [\lambda_2 \alpha (1 + k) + \Delta n^d]} \quad (21a)$$

Koncentrace všech uvažovaných složek suchých spalín přepočtená pro $y_{O_2}^d = 0,06$ jsou též uvedeny v tab. II.

Jak je známo, koncentrace kyslíku a oxidu uhličitého ve spalných plynech jsou vzájemně závislé. Pro případ suchých spalín lze vztah mezi obsahy těchto plynů vyjádřit rov. (22):

$$(y_{CO_2}^d)^{-1} = \frac{(1 + k)(\alpha + y_{O_2}^d \Delta n^d)}{c[1 - (1 + k) y_{O_2}^d]} + \frac{\Delta n^d}{c} \quad (22)$$

Vyčíslení této rovnice vede k identickým koncentracím oxidu uhličitého jak jsou uvedeny v příslušných sloupcích v tab. II.

6. Vztah mezi koncentrací NO_x (NO_{1,1}) v suchých spalínách a konverzí organického (palivového) dusíku na tyto oxidy

Ačkoliv se úloha, jak určit zlomkovou konverzi organického dusíku obsaženého v palivu na NO_x (NO_{1,1}), vyskytuje dosti často, neexistuje dosud v literatuře rigorózní vztah mezi těmito veličinami. V naší práci se pro tento účel osvědčuje rov. (23):

$$X_N = \frac{1}{n} \cdot \frac{(1 + k) \alpha + \Delta n^d}{D} \quad (23)$$

kde

$$D = (1/y_{NO_x}^d + 0,05) [1 - (1 + k) y_{O_2}^d] - (1 + k) (0,55 - 0,05 y_{O_2}^d) \quad (24)$$

Je nutno zdůraznit, že veličiny α a Δn^d v rov. (23),

a které jsou definovány rov. (6) a (7), odpovídají situaci, kdy $X_N = 0$. Tato konstrukce eliminuje nutnost iterativního řešení rov. (23) a (24).

Po vyčíslení dostaneme pro $\alpha (X_N = 0) = 23,9712 \text{ mol kg}^{-1}$ a $\Delta n^d (X_N = 0) = -2,61135 \text{ mol kg}^{-1}$. Dosadíme-li do rov. (23) dále dvojice hodnot z tab. II $y_{O_2}^d = 0,089802$ a $y_{NO_{1,1}}^d = 2,5626 \cdot 10^{-3}$, nebo $y_{O_2}^d = 0,0600$ a $y_{NO_{1,1}}^d = 3,2006 \cdot 10^{-3}$ pro konverzi organického dusíku na $NO_{1,1}$, obdržíme v obou případech hodnotu

$$X_N = 0,2884 \quad (25)$$

To je hodnota určená z empirické korelace (5) a použitá již na začátku našeho výpočtu.

7. Závěr

Prezentované výpočetní vztahy vycházejí z prvkového složení paliva a jsou založeny na stechiometrii oxidačních rovnic. Při odvození rovnic nebyly učiněny žádné zjednodušující předpoklady a platí tedy rigorózně.

LITERATURA

- Hartman M., Svoboda K., Veselý V., Trnka O., Chour J.: Chem. Listy 97, 976 (2003).
- Pohořelý M., Svoboda K., Hartman M.: Powder Technol. 142, 1 (2004).
- Hartman M., Svoboda K., Pohořelý M., Trnka O.: Ing. Eng. Chem. Res. 44, 3432 (2005).
- Flagan R. C., Seinfeld J. H.: *Fundamentals of Air Pollution Engineering*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.Y. 1988.
- Basu P., Frazer S. A.: *Circulating Fluidized Bed Boilers*. Butterworth-Heinemann, Boston 1991.
- Barin I.: *Thermochemical Data of Pure Substances*, 2. vyd. VCH, Weinheim 1993.
- Rabinovitz V. A., Chavin Z. J.: Chemická příručka. SNTL, Praha 1985.
- Hartman M., Veselý V., Svoboda K., Trnka O., Beran Z.: AIChE J. 47, 2332 (2001).
- Svoboda K., Hartman M.: Fuel 70, 865 (1991).
- Svoboda K., Hartman M., Čárský M.: Ochrana ovzduší 5(23), 32 (1991).

Tato studie vznikla při řešení grantového projektu č. A 4072201 podporovaného Grantovou agenturou Akademie věd ČR.

M. Hartman, O. Trnka, and M. Pohořelý (*Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Oxidation of Organic Nitrogen in Stoichiometric and Balance Calculations of the Combustion of Stabilized Sewage Sludge**

One of the important features of sewage sludge is its high content of organic nitrogen. This reactive nitrogen undergoes oxidation in the combustion. This essential fact must be taken into account in the stoichiometric and the balance relations governing the process of incineration.