



Spalanie i współpalanie osadów ściekowych z dodatkami mineralnymi w aspekcie wiązania chloru i występowania korozji chlorkowej

AUTORZY: Arkadiusz Szydelko^{a,*}, Maciej Pawlak

REKOMENDOWANE PRZEZ: Wiesław Rybak^a

^a Zakład Inżynierii i Technologii Energetycznych, Instytut Techniki Ciepłej i Mechaniki Płynów, Politechnika Wroclawska

* Adres do korespondencji: arkadiusz.szydelko@pwr.edu.pl, tel. 71 320 21 56

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono osady ściekowe z komór fermentacyjnych pochodzące z oczyszczalni ścieków, a także możliwości wykorzystania ich w energetyce. Omówiono także sposób ich wykorzystania w energetyce skupiając się na spalaniu i współpalaniu osadu z węglem w kotłach fluidalnych i rusztowych. Po omówieniu nowoczesnych instalacji oraz przebiegających w nich procesach, zwrócono uwagę na problemy związane z użytkowaniem oraz możliwością występowania różnych niebezpieczeństw związanych ze spalaniem osadów ściekowych. Opisano zjawiska zużłowania, popielenia oraz korozji wysokotemperaturowej oraz możliwości przeciwdziałania tym zjawiskom. W części badawczej przedstawiono wyniki oznaczania zawartości chloru w osadzie ściekowym, a następnie sprawdzono skuteczność metody ograniczania jego emisji za pomocą współpalania z dodatkami mineralnymi dolomitem i kaolinem. Kaolin okazał się dużo skuteczniejszym dodatkiem mineralnym. Analiza wyników pozwoliła stwierdzić, że niebezpieczeństwa zużłowania, popielenia i korozji w przypadku współpalania osadu ściekowego z węglem są niewielkie i łatwe do ograniczenia za pomocą dodatków.

SŁOWA KLUCZOWE: *osady ściekowe, odpady komunalne, spalanie, współpalanie, korozja, zawartość chloru*

1. WPROWADZENIE

Obecnie, pomimo wielu prób mających na celu ograniczenie zużycia energii, nadal rośnie zapotrzebowanie na energię zarówno elektryczną, jak i ciepłą. W związku z malejącą ilością paliw konwencjonalnych oraz wprowadzaniem nowych dyrektyw UE, w energetyce coraz częściej zaczęto stosować paliwa alternatywne, pozyskiwane z przeróżnych źródeł. Część z nich produkowana jest bezpośrednio dla celów energetycznych. Jednak znaczna większość z nich stanowi różnego rodzaju odpady, które są

współspalane z innym paliwem o wyższej wartości opałowej np. węglem. Obecnie wyróżnia się wiele typów odpadów: komunalne, przemysłowe, pochodzące z produkcji rolnej, z produkcji leśnej oraz osady ściekowe. Cechą wspólną odpadów jest to, że wszystkie one w swoim składzie zawierają znaczny udział biomasy. We współczesnej energetyce odpady znajdują coraz to więcej zastosowań, gdyż wprowadzone dyrektywy zakazują składowania odpadów powyżej 5-6 MJ/kg. W związku z tym składowanie osadów jest wielce niewskazane, a prowadzenie badań nad rozwojem technologii ich przekształcania w procesie suszenia i ponownego wykorzystania jako biopaliwa jest konieczne. Ich współspalanie rozwiązuje bowiem dwa problemy – energetyczny oraz ekologiczny.

Ze współspalaniem paliw konwencjonalnych i alternatywnych może wiązać się także pewne ryzyko, wynikające z dużej zmienności składu paliwa. Nieprawidłowe prowadzenie procesu spalania może spowodować wzrost intensywności zużycia, popielenia czy korozji, co w konsekwencji skraca żywotność kotła.

1.1. OSADY ŚCIEKOWE

Zgodnie z art. 3 ust. 3 pkt 2 ustawy z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach, przez komunalne osady ściekowe rozumie się osad pochodzący z oczyszczalni ścieków z komór fermentacyjnych oraz innych instalacji do oczyszczania ścieków komunalnych oraz innych ścieków o składzie zbliżonym do składu ścieków komunalnych. Tworzą one swoistą mieszaninę żywych i martwych mikroorganizmów oraz składników organicznych, mineralnych, w tym metali ciężkich (niekiedy w znacznej ilości). Taki skład osadów stwarza konieczność ich szczególnego przygotowania oraz higienizacji umożliwiającej ich gospodarcze wykorzystanie [1].

Według Europejskiego Komitetu Normalizacyjnego (CEN): „osadem ściekowym nazywamy mieszaninę wody i ciał stałych oddzielonych z różnych typów wody w rezultacie procesów naturalnych lub sztucznych”. Definicja ta jest jednak zbyt ogólna i niewyczerpująca. Obecnie uważa się, że osad ściekowy jest odpadem uzyskiwanym w procesie sztucznego oczyszczania wody, który dodatkowo został poddany zabiegom kondycjonowania, zagęszczania, stabilizacji, uzdatniania, odwadniania, higienizacji i może zostać wykorzystany do innych celów.

Zakres recyklingu osadu ściekowego jest dosyć duży. Istnieje możliwość wykorzystania go w celach energetycznych, przy rekultywacji nieużytków (w szczególności hałd hutniczych lub z odpadami po-górnictwem), czy też do nawożenia pól uprawnych. Możliwość wykorzystania go w danym procesie jest jednak ściśle uzależniona od składu chemicznego osadu ściekowego, obecności w nim mikroorganizmów niebezpiecznych dla człowieka, jaj pasożytów, oraz zawartości metali ciężkich, głównie cynku i ołowiu [1].

W tabelach 1 oraz 2 przedstawiono wielkość produkcji oraz wykorzystania osadów ściekowych w Polsce.

Tab. 1. Wykorzystanie komunalnych osadów ściekowych w Polsce [5]

Rok	Składowanie %	Rekultywacja %	Rolnictwo %	Termiczne %
2000	44,6	-	-	3,2
2005	35,5	28,9	8,7	3,3
2009	20,0	18,1	18,3	5,6
2010	18,5	16,8	15,3	7,4
2011	17,5	16,6	15,9	9,3

Raport z wykorzystania komunalnych osadów ściekowych w Polsce sporządzony przez Główny Urząd Statystyczny (nt. Ochrony Środowiska, dla roku 2012) wyraźnie pokazuje, że ilość osadu przekazywana na składowiska odpadów z roku na rok jest coraz mniejsza (tabela 1). Osad jest wykorzystywany w rolnictwie, natomiast jego termiczna utylizacja zyskuje coraz większą popularność.

Tab. 2. Masa wytwarzanych komunalnych os. ściek, w Polsce (w tys. ton suchej masy) [5]

Rok	2000	2005	2009	2010	2011
Osady wytworzone w ciągu roku ogółem	1063,1	1124,4	908,1	895,1	916,8
Stosowane w rolnictwie	-	98,2	166,1	136,9	145,4
Stosowane do rekultywacji terenów	-	324,9	164,7	150,4	152,2
Stosowane do uprawy roślin	28,1	29,6	24,0	31,3	31,4
Przekształcone termicznie	34,1	37,4	50,4	66,4	85,2
Składowane	474,5	399,1	181,4	165,9	160,1
Osady nagromadzone na terenie oczyszczalni – stan w końcu roku	-	9342,8	6772,6	6450,5	6479,6

Na podstawie danych pokazanych w tabelach 1 i 2 można zauważyć, że osady ściekowe są coraz powszechniej wykorzystywane do różnych zastosowań. Jest to efekt coraz prężniej rozwijającej się technologii ich przekształcania do konkretnych celów. W ostatnich latach ilość wytwarzanego osadu zmniejszyła się, a następnie niemal się ustabilizowała. Niestety, w dalszym ciągu większa część odpau jest składowana na terenie oczyszczalni, co oznacza, że jego ilość praktycznie nie zmniejsza się, a tym samym oddziałuje niekorzystnie na środowisko.

1.2. SPALANIE OSADÓW NA RUSZCIE

Termiczne przekształcanie odpadów można przeprowadzać w instalacjach z paleniskiem rusztowym, w piecach obrotowych, w instalacjach fluidalnych o różnej konstrukcji, w układach wykorzystujących proces quasi-pirolizy i w instalacjach umożliwiających zeszkliwienie [6]. Z punktu widzenia osadów ściekowych nie zaleca się palenisk rusztowych, za to najbardziej opłacalne są paleniska fluidalne.

Przekształcanie osadów ściekowych w podobnych instalacjach jest możliwe w przypadku współspalania z odpadami komunalnymi lub paliwami konwencjonalnymi. Część strumienia ciepła z procesu spalania można wykorzystać do osuszania osadów. Warunkiem jest odpowiednio duża wartość opałowa spalanej paliwa. Infrastruktura spalarni odpadów jest w dużym stopniu wykorzystywana dla realizacji spalania osadów (wspólny węzeł oczyszczania spalin, odzuchacz, składowanie i przerób

żuźła oraz popiołów). Może się to jednak wiązać z problemami wynikającymi z odmiennej charakterystyki, a w konsekwencji z innych wymagań, jakie musi spełniać instalacja.

Współspalanie odbywać się może w kotłach rusztowych oraz pyłowych. Kotły pyłowe mają większą pewność ruchową i są bardziej niezawodne, spełniają też wymagania prawne odnośnie dopuszczalnych emisji, temperatury procesu i czasu przebywania spalin, co oznacza, że metoda spalania w kotła z palnikami pyłowymi jest bardziej opłacalna. Umożliwia ona spalanie osuszonego oraz uwodnionego osadu, jeśli zachowane są odpowiednie proporcje wilgoci zawartej w węglu i osadach [2].

1.3. TECHNOLOGIE SPALANIA W WARSTWIE FLUIDALNEJ

Technologie spalania w warstwie fluidalnej są zdecydowanie najbardziej rozwiniętymi technologiami zarówno konstrukcyjnie, jak i technicznie, przez co mają coraz więcej zastosowań przy spalaniu paliw. W przypadku spalarni osadów ściekowych kocioł fluidalny ma kształt cylindra z wewnętrzną wykładziną izolacyjną, a w dolnej jego części znajduje się perforowane dno, na którym zalega piaskowe złożo fluidalne. Osady, wraz z paliwem wspomagającym i podgrzanym w wymienniku powietrzem, wprowadza się do złoża, w którym następuje odparowanie składników ciekłych, a składniki organiczne ulegają spalaniu i jako drobne cząstki są unoszone przez mieszaninę pyłu i spalin ze złoża fluidalnego aż do komory dopalania. Popiół uniesiony ze spalinami ma cząstki o średnicy mniejszej niż 0,15 mm [2]. Na skutek mechanicznego działania poruszających się ziaren, grudki popiołu są rozdrabniane, co jest efektem dodatkowego intensywnego mieszania w strumieniu piasku. Po wysuszeniu osad wprowadza się do pieca przewodem rurowym za pomocą pomp i rozprowadza się go na całej powierzchni złoża fluidalnego, gdzie panują dobre warunki do właściwego odparowania i spalanie, dzięki czemu eliminuje się powstawanie sadzy i tlenku węgla. Niespalona mineralna część osadu zostaje uniesiona z pieca przez gazy spalinowe.

Technologie fluidalne dają możliwość przekształcenia termicznego odwodnionego mechanicznie lub częściowo wysuszonego osadu. W przypadku takiego spalania błędem jest suszenie osadów do 90% suchej masy przed rozpoczęciem procesu, gdyż prowadzi to do strat ciepła. W instalacjach fluidalnych można spalać wilgotne odpady [2].

1.4. ŻUŻLOWANIE, POPIELENIE I KOROZJA

Zjawiska żużlowania oraz popielenia są zjawiskami normalnymi przy spalaniu różnych paliw w kotłach, jednak w zależności od dobranego paliwa, mogą zachodzić z różną intensywnością. Żużlowanie jest to tworzenie się osadów w palenisku lub innych powierzchniach, które są wystawione na promieniowanie cieplne, takich jak obmurze w palenisku. Popielenie natomiast oznacza wytwarzanie się osadów popiołowych w temperaturach poniżej temperatury topnienia popiołu na konwekcyjnych powierzchniach wymiany ciepła. Oba te zjawiska powodują korozję oraz znaczne zmniejszenie szybkości wymiany ciepła. Stopień żużlowania i popielenia różni się w zależności od miejsca w kotle i zależy od lokalnej temperatury gazu, powierzchni

rur, jak i lokalnej atmosfery gazowej, prędkości spalin, kierunku, rozmieszczenia rur oraz składu paliwa. To, w jaki sposób zachowują się popioły, których źródłem jest węgiel współspalany z odpadami komunalnymi, ma wpływ na pracę wielu elementów siłowni, w których odbywa się ten proces.

Ilość popiołu zawarta w odpadach stałych jest znacząco mniejsza od tej w węglu, a ich pochodzenie mineralogiczne jak i natura chemiczna są zupełnie różne. Temperatury, w jakich topi się mieszanina popiołów przy współspalaniu są dużo niższe niż dla spalania samego węgla, co zwiększa ryzyko żuźlowania i popielenia powierzchni ogrzewalnych. Ryzyko to zależy od chemicznej natury popiołów, ich temperatury topliwości oraz od udziału odpadów w spalanej mieszaninie.

Część paliw zawiera również duże ilości chloru, co prowadzi do korozji wysokotemperaturowej rur kotłowych, takich jak przegrzewacze pary pierwotnej i wtórnej. Korozja wysokotemperaturowa przegrzewaczy pary oraz rur parownika jest zależna od warunków, w jakich pracuje kocioł i jakości spalanej w nim biomasy, a także jej typu. Mechanizm tego procesu jest złożony, niejasny i nie do końca poznany. Korozja związana jest z własnościami paliwa i składem substancji mineralnej. Powstaje pod rozległymi warstwami osadu popiołów i żużla, zawierających złożone siarczany, najczęściej $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ i $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$. Szybkość korozji jest zależna od temperatury rur oraz otoczenia gazowego, a także od zawartości chlor, siarki, sodu, potasu, glinu w paliwie [3].

1.5. DODATKI MINERALNE

W celu ograniczenia szkodliwych dla kotła zjawisk, poza zabiegami czysto projektowymi, można również dodać do mieszanki paliwowej dodatki mineralne. Dzięki nim temperatura topliwości odpadów w czasie spalania podwyższa się. Przykładowymi dodatkami mogą być kaolin czy dolomit. Wzbogacają one popiół o substancje pozbawione sodu, potasu lub chloru, które występują w osadach ściekowych w dużych ilościach [3]. Kaolin jest ilastą skałą osadową składającą się głównie z kaolinitu oraz innych materiałów ilowych, jak np. kwarc i mika [4]. Dolomit jest minerałem - węglanem wapnia i magnezu. Może zawierać domieszki manganu, kobaltu, ołowiu i cynku. Jest głównym składnikiem skały osadowej o tej samej nazwie [9].

2. MATERIAŁY I METODY

2.1. MATERIAŁ BADAWCZY

Do badań użyto granulowany ustabilizowany osad ściekowy pochodzący z oczyszczalni ścieków w Świdnicy oraz materiał skalny w postaci zmielonych minerałów kaolinu oraz dolomitu. Na początku materiały zostały wysuszone do stanu analitycznego, a następnie rozdrobnione za pomocą młyna krzyżakowo-bijakowego Retsch SK 100 uzyskując frakcję do dalszych analiz laboratoryjnych, której średnicy ziaren były poniżej 200 mikrometrów. Osad ściekowy przyjął postać proszku o jasnobrązowej barwie, a obydwa minerały barwy białej. W dalszej kolejności przygotowano próby paliwowe czystego paliwa oraz mieszanin paliwa z dodatkiem mineralnym. Zmieszano osad ściekowy z dolomitami bądź kaolinami w udziałach 10 % i 20 % każdy.

2.2. OPIS PROCEDURY BADAWCZEJ

Z racji tego, iż osad ściekowy jest paliwem stosowanym w energetyce od niedawna brak jest norm i procedur badawczych poświęconych przygotowaniu paliwa i wykonaniu podstawowych oznaczeń fizykochemicznych paliwa. Zastosowano więc odpowiednie normy i procedury badawcze przeznaczone dla paliw węglowych oraz stałych paliw wtórnych. W ramach badań właściwości fizykochemicznych i energetycznych osadu ściekowego wykonano: analizę techniczną, analizę pierwiastkową oraz wyznaczono kaloryczność paliwa. Wykonane analizy posłużyły scharakteryzowaniu paliwa i odniesieniu do paliw węglowych.

Analizę techniczną osadu ściekowego będącego w stanie powietrznosuchym (analitycznym) została wykonana w piecu muflowym firmy Carbolite zgodnie z normami jak dla paliw węglowych: PN-G-04511:1980, PN-G-04512:1980, PN-G-04516:1998. Zawartość stałych części palnych FC i wskaźnik paliwowy FR wyznaczono ze wzorów:

$$FC = 100 - W - A - V \quad (1)$$

$$FR = \frac{FC}{V} \quad (2)$$

gdzie:

W - zawartość wilgoci, A - zawartość popiołu, V - zawartość części lotnych.

Analizę pierwiastkową wykonano analizatorem automatycznym TruSpec CHN z modułem S firmy LECO zgodnie z normami: PN-G-04571, PN-ISO 351.

Zawartość tlenu pierwiastkowego w próbce wyznaczono pośrednio ze wzoru:

$$O = 100 - C - H - N - S - A - W \quad (3)$$

gdzie: C, H, N, S, O to odpowiednio zawartość w paliwie pierwiastkowego węgla, wodoru, azotu, siarki i tlenu.

Zawartość rtęci całkowitej w próbce paliwa wyznaczono analizatorem automatycznym AMA 252 firmy LECO zgodnie z normami: PN-ISO 15237:2007, PN-G-04562:1994.

Kaloryczność paliwa (to jest ciepło spalania) wykonano za pomocą kalorymetru IKA C2000 Basic, według norm: PN-G-04513:1981, PN-ISO 1928:2002.

Wartość opałową wyznaczono z wartości ciepła spalania według zależności:

$$Q_i = Q - 24,42 \cdot (W_t^r + 8,94H) \quad (4)$$

gdzie:

Q_i - wartość opałowa,

Q - ciepło spalania,

W_t^r - zawartość wilgoci w paliwie w stanie roboczym.

Zawartość chloru całkowitego w próbce paliwa oznaczono za pomocą multimetru Thermo SCIENTIFIC Orion Versastar wyposażonego w elektrodę jonoselektywną 9417BN do pomiaru zawartości jonów chlorkowych. Do dekompozycji paliwa wykorzystano kalorymetr IKA C2000 Basic. Procedurę badawczą przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 15408:2011.

Procentową zawartość chloru w suchej masie paliwa wyznaczono według zależności:

$$w = \frac{(C - C_0) \cdot V}{m} \cdot 100 \quad (5)$$

gdzie:

- C – stężenie chloru odpowiednio w mg/dm^3 w roztworze,
- C_0 – stężenie chloru odpowiednio w mg/dm^3 w próbce ślepej,
- V – objętość roztworu w dm^3 ,
- m – masa suchej próbki użytej do badań w mg,
- w – całkowita zawartość chloru wyrażona w % suchej masy.

3. CEL BADAŃ

Celem badań było określenie różnic właściwości fizykochemicznych osadu ściekowego i węgla zgodnie z najważniejszymi kryteriami klasyfikowania paliw stałych. Cel obejmował także poznanie mechanizmu oddziaływania dodatków mineralnych: kaolinu i dolomitu na proces wiązania chloru wydzielającego się podczas spalania paliwa. W przeprowadzonych badaniach określono procentową zawartość chloru w przygotowanym paliwie i w mieszaninie tego paliwa z dodatkami mineralnymi.

4. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

4.1. CHARAKTERYSTYKA OSADU ŚCIEKOWEGO

W ramach oceny właściwości fizykochemicznych osadu ściekowego wykonano analizę techniczną (wyznaczono zawartość wilgoci, popiołu oraz części lotnych), analizę pierwiastkową (oznaczono zawartość węgla, wodoru, azotu, siarki, chloru, rtęci w substancji organicznej paliw), a także oznaczono ciepła spalania oraz wartości opałowe.

Tab. 3. Analiza techniczna osadu ściekowego (stan analityczny)

W	A	V	FC	Q	Q _i	FR
%	%	%	%	MJ/kg	MJ/kg	-
2,82	34,94	51,38	10,85	13,77	12,72	0,21

Tab. 4. Analiza pierwiastkowa osadu ściekowego (stan analityczny)

C	H	N	S	O	Cl	Hg
%	%	%	%	%	% s. m.	ppm
55,19	4,49	0,65	1,24	0,66	0,06	0,74

Przeprowadzone badania pozwoliły scharakteryzować osad ściekowy na tle innych paliw. Ustabilizowany osad ściekowy zawiera około 50 % części lotnych, co jest wartością porównywalną do wartości otrzymywanych dla węgla brunatnego [7] i aż ponad 30 % popiołu, co jest wartością wysoką w porównaniu do paliw wyprodukowanych z biomasy, stałych paliw wtórnych, w których ta wartość jest bardzo niska [7]. Wartość opałowa osadu ściekowego wyniosła 12,72 MJ/kg, co jest wielkością porównywalną z niektórymi wartościami dla biomas [7,8]. Należy nadmienić, że bardzo niska zawartość wilgoci analitycznej osadu ściekowego nie jest wynikiem błędnym, ponieważ dostarczony ustabilizowany osad ściekowy był uprzednio poddany procesom higienizacji, suszenia i granulacji. Tak niska zawartość wilgoci w osadzie ściekowym w praktyce jest niespotykana. Zawartość wilgoci w osadach ściekowych jest na znacznie większym poziomie dopiero zastosowanie procesów filtracji i suszenia pozwala znacznie obniżyć zawartość wilgoci. Dostarczony osad ściekowy charakteryzuje się też znaczną zawartością siarki (> 1%) i azotu (0.65 %). Zawartości pierwiastków C, H, N, S, Hg, Cl poza zawartością O są bardzo porównywalne jak dla węgla brunatnego [7].

4.2. WIĄZANIE CHLORU PRZEZ DODATKI MINERALNE

Celem badania było sprawdzenie efektywności wiązania chloru podczas współspalania przez wprowadzony dodatek mineralny do osadu ściekowego w postaci dolomitu lub kaolinu. Użyte w doświadczeniach minerały był uprzednio wysuszone i zmielone do cząstek o średnicy mniejszej niż 0,2 mm. Do badań użyto osad ściekowy o charakterystyce przedstawionej w tabelach 3–4. Badaniu na zawartość chloru poddano osad ściekowy (OS) bez dodatku mineralnego oraz z dodatkiem mineralnym kaolin (K) lub dolomit (D) w udziałach 10 % oraz 20 %. Zawartość wilgoci kaolinu i dolomitu oznaczono w piecu muflowym uzyskując wartość wilgoci w stanie analitycznym wynoszącą odpowiednio 0,54 % i 0,05 %.

Idea badania polegała na spalaniu około 1g homogenicznego rozdrobnionego paliwa o średnicy cząstek mniejszej niż 1 mm w obecności tlenu w szczelnie zamkniętej bombie kalorymetrycznej (ciśnienie 20 bar). W wyniku dekompozycji paliwa powstałe gazy ulegały rozpuszczeniu w 10 ml roztworu absorbującego, wcześniej wlanego do bomby kalorymetrycznej. Następnie otrzymany roztwór z zaabsorbowanymi gazami po spalaniu próbki paliwa poddawano oznaczeniu na zawartość jonów chloru. Otrzymane wyniki zawartości chloru rozpuszczonego w roztworze absorpcyjnym przeliczono na procentową zawartość chloru w suchej masie paliwa uwzględniając w obliczeniach zawartość wilgoci próbek paliwa oraz procentowy udział dodatków mineralnych.

W tabeli 5 przedstawiono wyniki badań wpływu różnych dodatków mineralnych na efekt wiązania chloru przez składniki mineralne zawarte w minerałach.

Tab. 5. Wpływ dodatków mineralnych (kaolinu i dolomitu) na wiązanie chloru

nr	nazwa próbki	udział masowy %	zawartość Cl w przeliczeniu na suchą masę paliwa %	ubytek zawartości Cl %
1	OS	100	0,055	0
2	OS+K	90/10	0,037	19
3	OS+K	80/20	0,022	51
4	OS+D	90/10	0,046	1
5	OS+D	80/20	0,038	6

W wyniku przeprowadzonych badań i obliczeń oznaczono zawartość chloru w suchej masie osadu ściekowego na poziomie 0,055%. W przygotowanych mieszaninach osadu ściekowego z kaolinem dla prób, w których udział masowy osad/kaolin wynosił: 90/10 oraz 80/20, zawartość chloru w suchej masie paliwa wynosiła odpowiednio: 0,037% oraz 0,022%. Z kolei dla prób osadu ściekowego i dolomitu, w których udział masowy osad ściekowy/dolomit również wynosił 90/10 oraz 80/20 zawartość chloru w suchej masie wynosiła odpowiednio 0,046% oraz 0,038%. Na podstawie otrzymanych wyników badań można zauważyć, że dodatki mineralne w postaci kaolinu i dolomitu przyczynia się do redukcji zawartość chloru w spalinach powstałych po dekompozycji paliwa. Chlor zostaje związany przez składniki minerału w powstałym po spalaniu żużlu. W przypadku 10% dodatku mineralnego obserwuje się ubytek chloru w stosunku do próbki referencyjnej (bez dodatku mineralnego) dla kaolinu na poziomie 19% a dla dolomitu 1%. Natomiast dla 20% udziału dodatku mineralnego otrzymujemy ubytek chloru na poziomie 51% dla kaolinu oraz 6% dla dolomitu.

5. WNIOSKI

Przeprowadzone badania dowodzą, że stosowanie wybranych dodatków mineralnego podczas współspalania mieszaniny osadu ściekowego z kaolinem lub dolomitem powoduje zmniejszenie ilości chloru w emitowanych spalinach. Zmniejszenie stężenia chloru w spalinach było spowodowane związaniem powstałych cząsteczek chloru przez składniki mineralne kaolinu/dolomitu, najprawdopodobniej przez związki wapnia. Jest to rezultat bardzo korzystny z punktu widzenia realizacji procesu spalania osadu ściekowego lub współspalania go z węglem kamiennym czy też brunatnym z dodatkami mineralnymi w kotłach energetycznych. Rezultatem stosowania tego rozwiązania jest możliwość zmniejszenia emisji chloru do środowiska oraz zmniejszenie negatywnego efektu oddziaływania chloru na ściany urządzeń kotłowych. Stosowanie dodatków mineralnych może wpływać na uniknięcie konieczności i częstotliwości napraw oraz odstawieniem instalacji spowodowanymi koniecznymi remontami wywołanymi korozją chlorkową. Dalsze badania różnorodnych dodatków mineralnych i form skalnych pozwolą na wyselekcjonowanie tych, które przy minimalnym użyciu pozwolą na wiązanie dużych zawartości chloru, a w konsekwencji na współspalanie z węglem osadów ściekowych i innych paliw alternatywnych np. produkowanych z odpadów stałych o znacznych zawartościach chloru.

6. PODSUMOWANIE

Jedną z metod zagospodarowania osadu ściekowego jest jego utylizacja termiczna. Najbardziej zaawansowane i przyszłościowe wydają się być spalanie i współspalanie w piecach ze złożem fluidalnym. Technologia ta gwarantuje odzyskanie energii z osadów i nie wymaga poniesienia dużych nakładów inwestycyjnych na przygotowanie instalacji na jego współspalanie a także obróbki tego materiału.

Procesy przekształcania osadów ściekowych nie stanowią zagrożenia dla środowiska, a obecne metody oczyszczania spalin wykluczają wydostanie się szkodliwych związków do atmosfery. Utylizacja osadów może więc być bezpieczna.

Osady ściekowe mogą zawierać znaczne zawartości metali alkalicznych, które mogą powodować ryzyko wystąpienia zjawisk żużlowania i popielenia czy też na skutek znacznych zawartości chloru, może występować korozja elementów kotła. Są to zjawiska bardzo niebezpieczne dla poprawnego działania instalacji, bowiem mogą doprowadzić do jej uszkodzenia lub znacznego obniżenia sprawności. Na skutek tego że w osadzie ściekowym jest dużo popiołu może pojawić się problem z nadmiernym powstawaniu żużla, i jego usuwaniem z paleniska. Popiół natomiast, osiadający na powierzchniach ogrzewanych, może skutecznie zmniejszyć strumień przekazywanego ciepła co w konsekwencji może skutkować potrzebą jego oczyszczenia.

Osad ściekowy współpalany z węglem w niewielkiej ilości, wydaje się być nieszkodliwy i bezpieczny. Przebadany osad ściekowy wykazał małą zawartość chloru w suchej masie. Aby całkowicie zminimalizować ryzyko niechcianych zjawisk, można uzupełnić mieszankę paliwową o dodatek mineralny wiążący chlor. Przeprowadzone badania dowodzą, że z dwóch dodatków mineralnych (kaolin i dolomit), znacznie lepszy okazał się kaolin, który znacząco obniżył zawartość chloru w spalinach wiążąc go w popiele.

LITERATURA

- [1] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz. U. z 2001 r., Nr 112, poz. 1206).
- [2] **Bień J.B., Wystalska K.:** *Przekształcanie osadów ściekowych w procesach termicznych*, Wydawnictwo Seidel-Przywecki, Warszawa 2009.
- [3] **Rybak W.:** *Spalanie i współspalanie biopaliw stałych*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2006.
- [4] **Schroeder P. A.** *Kaolin*. New Georgia Encyclopedia. 05.06.2014. Web. 13.07.2014.
- [5] Główny Urząd Statystyczny, Ochrona Środowiska, 2012.
- [6] **Hrycaj G., Król K., Moroń W., Ferens W. :** *Spalanie osadów ściekowych*, Archiwum Spalania. Vol. 6, 1-4, 143-151, 2006.
- [7] **Moroń W., Szydelko A., Król K., Czajka K., Razum K., Babul K., Rybak W., Andryjowicz Cz., Przegaliński K. :** *Właściwości fizykochemiczne i przydatność do spalania makulatury, osadów ściekowych i odpadów komunalnych*, Archiwum Spalania. Vol. 12, 4, 185-194, 2012.
- [8] **Moroń W., Ferens W., Rybak W., Król K. :** *Wpływ dodatku biomasy na zapłon i spalanie mieszanin*, Archiwum Spalania. Vol. 8, 1/2, 19-27, 2008.
- [9] **Niesyt M., Szydłak T., Wyszomirski P., Wodnicka K. :** *Charakterystyka strukturalno-teksturalna wybranych dolomitów krajowych w aspekcie procesu ich dekarbonatyzacji*, Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk, 83, 121-129, 2012.