

Elżbieta M. BULEWICZ

Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej

Czesława JURYS

Stanisław KANDEFER

Instytut Inżynierii Sanitarnej i Ochrony Środowiska

Politechniki Krakowskiej

## SPALANIE ODPADÓW SADZOWYCH W PALENISKU FLUIDALNYM

Streszczenie. Przy produkcji acetylenu metodą półspalania metanu powstaje sadza. Jest ona uciążliwym odpadem, nie daje się bezpośrednio zastosować jako sadza techniczna ani spalić konwencjonalnymi metodami. W pracy przedstawiono rezultaty prób laboratoryjnych spalania sadzy w palenisku fluidalnym. Określono przebieg temperatury stabilnego procesu oraz skład produktów spalania. Nieużyteczny odpad może być doskonałym paliwem, bez popiołu i siarki, o ile będzie spalany odpowiednią metodą.

### 1. WSTĘP

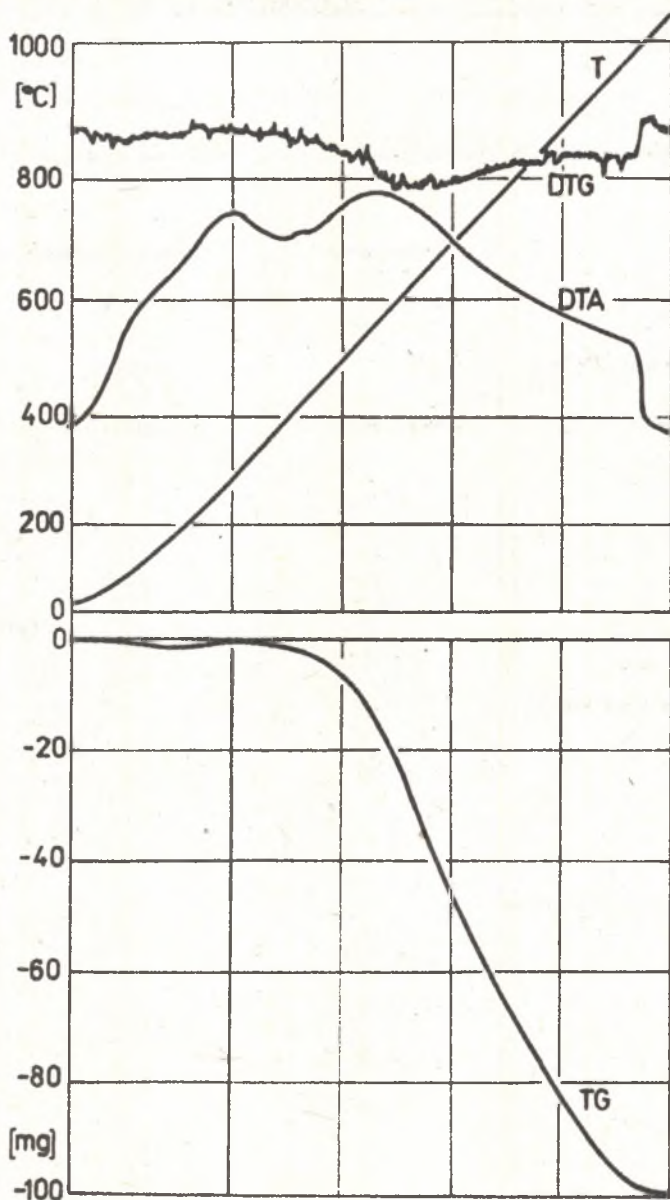
Jednym z wielu różnorodnych odpadów przemysłu chemicznego jest sadza powstająca przy półspalaniu metanu. Technologia ta jest efektywnym sposobem produkcji acetylenu z gazu ziemnego. Sadza wymywana jest z gazów podczas gaszenia płomienia wodą i sedymentuje w podajnikach bądź oddzielana jest na prasach filtracyjnych. W postaci surowej jest półpłynną lub ciastowatą masą, zawierającą ponad 70 % wilgoci. Charakteryzuje się ostrym zapachem, a w wodzie łatwo przechodzi w zawiesinę. Jest odpadem uciążliwym i szkodliwym, gdyż obok pierwiastkowego węgla zawiera spory udział węglowodorów. Jednym z nich jest rakotwórczy benzo(a)piren. Sadzy odpadowej powstaje rocznie kilka tysięcy ton, a ponieważ nie znajduje ona żadnego zastosowania odrzuca się ją na hałdę, która jest bardzo uciążliwa dla środowiska zapyłając otoczenie oraz zanieczyszczając wody zawiesinami i związkami rozpuszczalnymi. Ponieważ nie da się zmodyfikować procesu półspalania w taki sposób, aby

sadza nie powstawała, istnieje pilna wręcz konieczność zajęcia się tym odpadem. Taki problem mają Zakłady Azotowe w Tarnowie stosujące technologię półspalania i oferujące licencję kontrahentom zagranicznym, ale brak uporządkowania gospodarki odpadami znacznie obniża jej wartość.

## 2. SADZA ODPADOWA I JEJ WŁASNOŚCI

Własności odpadu z różnych okresów produkcji praktycznie się nie różnią. Instalacja półspalania pracuje w ruchu ciągłym i jedynym zmiennym czynnikiem jest strumień i twardość wody uzupełnianej w zamkniętym obiegu gazującym. Decyduje to o ilości substancji mineralnej wytrącanej wraz z sadzą. Popiołu jest jednak mało i udział jego nie przekraczał nigdy 2 % suchej masy, a zwykle wynosi poniżej 1 %. Podstawowe własności sadzy opisano w tablicy 1 i 2.

Sadza może stać się dobrym paliwem, musi być jednak użytkowana odpowiednią technologią. Spalanie sadzy na ruszcie daje dosyć dobre efekty energetyczne, ale trudno uchronić środowisko przed emisją dymów o ostrym charakterystycznym zapachu, prawdopodobnie dosyć toksycznych /badań nie przeprowadzono/. Mokrej sadzy nie udaje się sprawnie spalać w palenisku pyłowym. Dodanie jej do węgla w większej ilości powoduje zatykanie się młynów węglowych, palników pyłowych i jest przyczyną znacznych perturbacji w pracy paleniska, co przynosi w rezultacie straty ekonomiczne. Do spalania sadzy idealnie nadaje się technologia fluidalna zapewniając wysoką efektywność energetyczną procesu i nie obciążając środowiska toksycznymi składnikami spalin.



Rys. 1. Derywatogram sadzy w stanie powietrzno-suchym /przyrząd Derivatograph OD 102/. Próbkę 100 mg. Efekty egzotermiczne: 270, 420, 520±1000°C. Przyrost masy w przedziale temperatury 250÷300°C wywołany prawdopodobnie przyłączeniem tlenu przez ciężkie związki organiczne.

Fig. 1. Derivatogram of air-dry soot /device Derivatograph OD 102/. Sample 100 mg. Egzothermic effects: 270, 420, 52±1000°C. Mass increase in the temperature range of 250÷300°C probably due to oxygen bonding by heavy organic compounds.

Tablica 1

Właściwości fizyczne sadzy /rozdrobnionej na frakcję 0+4 mm/

| stan                                | surowy    | powietrzno-suchy |
|-------------------------------------|-----------|------------------|
| wilgotność, %                       | 67        | 1                |
| gęstość nasypowa, kg/m <sup>3</sup> | 480       | 180              |
| wartość opałowa, kJ/kg              | 9500+9660 | 33500+34000      |
| /obliczone wg [1] /                 |           |                  |

Tablica 2

Skład sadzy /sucha masa/

|            |        |
|------------|--------|
| węgiel /C/ | 92,6 % |
| popiół     | 1 %    |

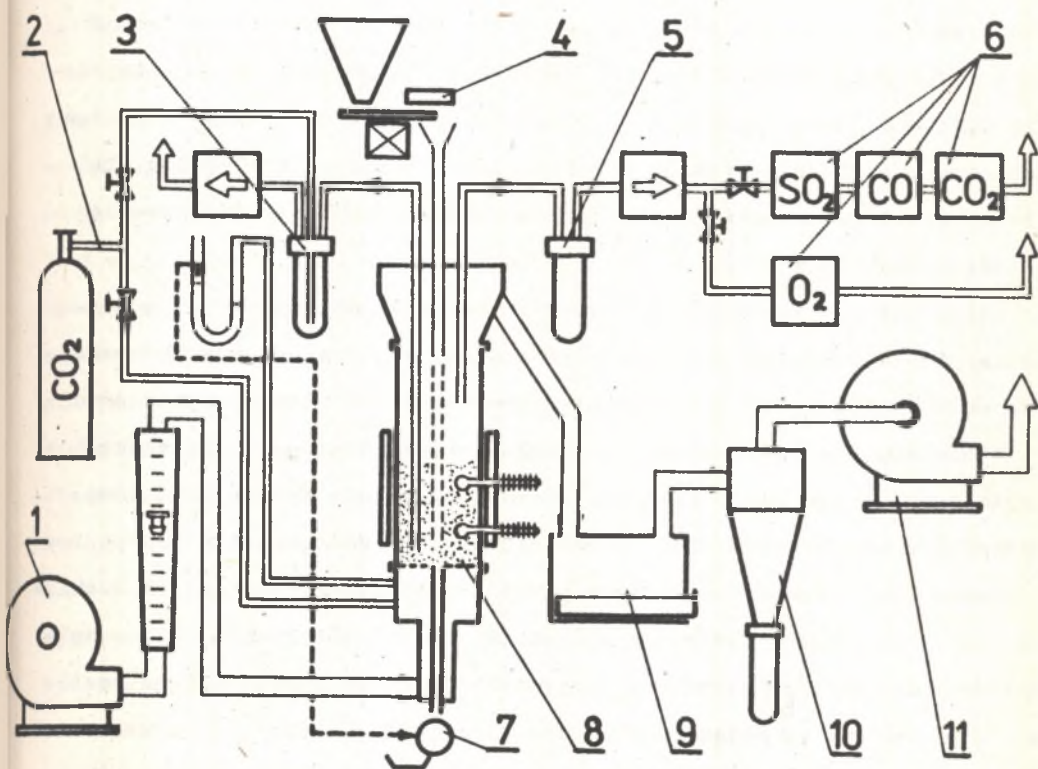
Składniki rozpuszczalne w:

|            |       |
|------------|-------|
| n-heptanie | 2,7 % |
| toluenie   | 4,3 % |
| acetonie   | 4,2 % |
| dioksanie  | 6,4 % |

### 3. INSTALACJA BADAWCZA

Badania nad możliwością użytkowania sadzy jako paliwa dla paleniska fluidalnego przeprowadzono w małej instalacji z reaktorem fluidalnym o średnicy 96 mm i wysokości 500 mm. Palenisko stanowiła rura kwarcowa, co pozwalało na radiacyjne chłodzenie złoża fluidalnego, a także umożliwiało wizualną obserwację procesu. Oprzyrządowanie paleniska było typowe [2]. Paliwo dostarczano od góry z otwartego dozownika talerzowego.

Wentylator wyciągowy wytwarzał niewielkie podciśnienie w urządzeniach odpylających i nad złożem fluidalnym. Otworowe dno sitowe miało prześwit 5,9 %. Schemat instalacji przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Schemat stanowiska badawczego: 1 - wentylator podmuchowy, 2 - instalacja gasząca, 3 - sonda do pobierania złoża, 4 - dozownik paliwa, 5 - separator pyłów, 6 - analizatory spalin, 7 - bębnowy odbieracz złoża, 8 - palenisko fluidalne, 9 - komora sedymentacyjna - 10 - cyklon - 11 wentylator wyciągowy

Fig. 2. Test stand flow diagram: 1 - fan, 2 - extinguish plant, 3 - probe for bed sampling, 4 - fuel feeder, 5 - dust separator, 6 - exhaust gas analyser, 7 - dump bed receiver, 8 - fluid-bed furnace, 9 - sedimentation chamber, 10 - cyclone, 11 - suction fan.

#### 4. BADANIA I ICH WYNIKI

Spalano sadzę suchą i nieco podsuszoną /ok. 30 % wilgoci/. Próbowano także - z powodzeniem - spalać sadzę surową, zawierającą ponad 60 % wody. Jako materiał inertyny stosowano piasek kwarcowy o uziarnieniu  $0,43 + 0,50$  mm. Prędkość fluidyzacji wynosiła 0,22 m/s /na pustym palenisku, w 20°C/, a nadmiar powietrza około 1,2. Rozpalanie złoża, znacznie wzbogaconego w paliwo, przeprowadzono, opracowaną wcześniej, własną technologię [3].

Wilgotność paliwa miała stosunkowo niewielki wpływ na proces spalania. Ciężkie, nasączone wodą ziarna sadzy miały tendencję do opadania na dno paleniska, lecz już po kilku sekundach ulegały wysuszeniu i zapaleniu. Dla pokrycia strat ciepła parowania wilgoci wystarczało częściowe przesłonięcie kwarcowej ściany paleniska osłoną azbestową. Materiał o wilgotności 30 % spalał się prawie identycznie z suchym.

Sadza jest doskonałym paliwem pod względem kaloryczności jak i składu chemicznego. Nie zawiera praktycznie żadnych substancji, które po spalaniu byłyby toksyczne, np. stężenie  $SO_2$  w spalinach jest na poziomie śladowym i nie przekracza 50 ppm /tablica 3/. Sadza nie zawiera metali ciężkich ani zauważalnych ilości związków azotowych mogących przy spalaniu przechodzić w  $NO_x$  [4].

Tablica 3

Skład gazów spalinowych /suchych/ przy spalaniu sadzy

|        |                        |
|--------|------------------------|
| $CO_2$ | 14,9 % <sub>obj.</sub> |
| CO     | 0,1 %                  |
| $O_2$  | 4,3 %                  |
| $SO_2$ | 35 ppm                 |

Spalanie fluidalne, prowadzone w stosunkowo niskiej temperaturze, nie umożliwia syntezy  $\text{NO}_x$  ze składników powietrza fluidyzującego [5]. Popioł z sadzy jest kamieniem kotłowym, więc nie jest toksyczny. Występuje on w postaci delikatnej siateczki mineralnej, niszczonej w złożu równolegle ze spalaniem ziarna sadzy i unoszony jest do cyklonu. Palenisko nie wymaga zatem odpopielenia. Z drugiej zaś strony może będzie wymagać rozważenia kwestia pewnego, choć niewielkiego zapylenia spalin.

Przedział temperatury, w której można spalać sadzę, jest bardzo szeroki, znacznie szerszy niż innych paliw np. węgla. Dolna granica stabilnego procesu przebiega poniżej  $600^\circ\text{C}$ , trudno jednak uzyskać wtedy dostateczny stopień utlenienia CO. Górna granica uwarunkowana jest praktycznie temperaturę mięknięcia inerty złoża fluidalnego. Doświadczalnie stwierdzono przy zastosowaniu piasku kwarcowego, że można przez dłuższy czas utrzymywać temperaturę rzędu  $1100^\circ\text{C}$ . Względnie szeroki przedział temperatury spalania, brak popiołu, wysoka kaloryczność, duża jednorodność materiału predysponuje sadzę jako paliwo dla małych palenisk, pracujących przez dłuższe okresy bez nadzoru. Wydaje się, że może ona być zastosowana do palenisk o mocy kilkunastu kilowatów /np. ogrzewanie domku jednorodzinnego/, pod warunkiem przemysłowego uzdatnienia surowca. Najlepiej gdyby był on granulowany i wysuszony. Sadza może stać się wtedy paliwem pozwalającym użytkować palenisko z komfortem obsługi niewiele odbiegającym od palników gazowych czy olejowych.

Odpowiednio przygotowana sadza, ze względu na szeroki przedział temperatury spalania, a także ze względu na niską temperaturę zapłonu i bardzo niską energię aktywacji potrzebną do zapalenia ziarna/wysoka porowatość i niskie przewodnictwo cieplne/ nadaje się doskonale na paliwo rozruchowe dla palenisk fluidalnych. W miejsce niezbędnych do podgrzania inerty w palenisku, kosztownych palników olejowych czy gazowych o dużych mocach można zastosować zapalarkę elektryczną o niewielkiej mocy /kilkunastu watów/ wystarczającą do zapalenia kilku

ziarn sadzy. Poprzez odpowiednią regulację prędkości fluidyzacji można osiągnąć szybką propagację spalania na następne ziarna i dalej na całe złożo, odpowiednio wzbogacone w paliwo. Wzbogacenie złożo jest niezbędne dla zapewnienia kontaktu zapalanych ziarn, a także jako zasobnik energii dla podgrzania masy inertyjnej. Taka metoda rozpalania umożliwia rozruch paleniska w czasie nieporównywalnie krótszym niż przy wstępnym podgrzewaniu inertyj palnikami. Zużycia sadzy jest również niewielkie i nie przekracza 10-minutowego zapotrzebowania paleniska na paliwo w ruchu ustalonym.

## 5. WNIOSKI

Zagospodarowanie sadzy jako paliwa jest realne i może, w pewnej mierze, złagodzić brak węgla /w rejonie Tarnowa/. W taki sposób powinna być - w pierwszej kolejności - wykorzystana sadza złożona na wysypisku. Niewielkie zanieczyszczenie surowca /o ile nie są to np. metale ciężkie/ nie powinny być przeszkodą w jej spalaniu. Możliwe do uzyskania efekty, obok energetycznych, to:

- zlikwidowanie uciążliwej hałdy,
- znikome obciążenie środowiska popiołem,  $SO_2$ ,  $NO_x$  /szczególnie w porównaniu z węglem/.

Sadza odprowadzana na bieżąco z produkcji może być zagospodarowana w inny sposób. Nadaje się świetnie do uzłachetnienia jako paliwo /granulacja/, ale może być też potraktowana jako surowiec do produkcji użytecznych form węgla, np. sadzy technicznej, grafitu itp. Produkcja ich polegać również musi na termicznej obróbce odpadu. Takie zagospodarowanie odpadowej sadzy po półspalaniu metanu byłoby znacznie bardziej efektywne ekonomicznie niż spalanie. Prace w tym kierunku są już rozpoczęte.



## LITERATURA

1. Ochęduszko S.: Termodynamika stosowana, WNT, Warszawa 1973, wyd. 3.
2. Bulewicz E.M., Juryś C., Kandefer S.: Spalanie odpadów niskokalorycznych w złożu fluidalnym, III Ogólnopolski Sympozjon "Termodynamika warstwy fluidalnej" TERMOFLUID'85, Częstochowa 1985.
3. Patent PRL 120926.
4. Pohl J.H., Sarofim A.F.: Devolatilization and Oxidation of Coal Nitrogen, 16th Symposium /Int./ on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1977.
5. Fluidized Beds, Ed. J.R. Howard, Applied Science Publishers, London and New York 1983.

Wpłynęło do Redakcji: grudzień 1986 r.

Recenzent

Doc.dr hab.inż.Janusz Wandracz

## FLUID BED COMBUSTION OF SOOTY WASTES

## S u m m a r y

When acetylene is produced by the partial combustion of methane, sooty sludge is produced as a troublesome byproduct. The wet soot contains an appreciable proportion of hydrocarbons, has an acrid smell and cannot be directly utilized. Burning the air-dried material, by adding it to coal fed into conventional combustors also presents problems. It has, however, been shown, on the basis of laboratory scale experiments, that the material can be successfully burnt, either air dried or directly, in a fluidized bed combustor. Employing this form of combustion should make it possible to dispose of the

accumulation of the sooty waste on the site of the Tarnów Nitrogen Plant, with the recovery of worthwhile amounts of energy. The waste currently produced can be utilized after suitable thermal treatment.

### СЖИГАНИЕ САЖЕВЫХ ОТХОДОВ В ТОПКЕ С КИПЯЩИМ СЛОЕМ

#### Резюме

В процессе производства ацетиленов путём полусгорания метана в качестве отхода образуется мокрая сажа. Отход этот содержит некоторое количество углеводородов, поэтому имеет острый неприятный запах. Сжигание сажи вместе с углём в традиционных топках представляет много трудностей. Нами, лабораторными методами, было установлено, что материал этот можно успешно сжигать, если его высушить на воздухе или непосредственно в топке с кипящим слоем. Применение такой формы сжигания в Тарновском азотном заводе может решить вопрос нагревания там в результате производства ацетиленов отходов и одновременно снабдить завод дополнительным количеством тепловой энергии. Текущие производственные отходы, после их соответствующей термической обработки, могут быть использованы по другому способу.