

Stabilizace popílků ze ZEVO s mokrým čištěním spalin vápennou vypírkou

Michal Šyc, Ústav chemických procesů AV ČR, Rozvojová 135, Praha 6, syc@icpf.cas.cz

*Ekaterina Korotenko, Ústav chemických procesů AV ČR, Rozvojová 135, Praha 6,
korotenko@icpf.cas.cz*

Lukáš Grič, CHEMCOMEX, a.s., Elišky Přemyslovny 379, 156 00 Praha 5 – Zbraslav

Tomáš Baloch, Pražské služby, a.s., Pod Šancemi 441/1, 190 00 Praha 9

Pavel Drápela, Plzeňská teplotárenská, a.s., Doubravecká 2578, 301 00 Plzeň 4

Souhrn

Popílek z mokrého čištění spalin vápennou vypírkou je komplikovaný a komplexní odpad nebezpečného charakteru. Environmentální politika EU se v současné době zaměřuje na snižování jejich produkce či odstraňování jejich nebezpečných vlastností. Nebezpečné vlastnosti popílků pocházejí obvykle z vysokého podílu rozpustných solí, přítomnosti těžkých kovů a v některých případech i persistentních organických polutantů (POP). Příspěvek představuje možnosti jejich stabilizace s ohledem na odstranění nebezpečných vlastností či možnosti jejich využití.

Klíčová slova: popílek, energetické využití odpadů, stabilizace

Úvod

Popílký či pevné zbytky z čištění spalin (APCr) jsou spolu se škvárou vedlejším výstupem vznikajícím v zařízeních pro energetické využití odpadů (ZEVO). Environmentální politika EU se v současné době silně zaměřuje na snižování produkce nebezpečných odpadů či odstraňování jejich nebezpečných vlastností pomocí přepracování namísto jejich skládkování. Nebezpečné vlastnosti popílků či pevných zbytků z čištění spalin pocházejí obvykle z vysokého podílu rozpustných solí, přítomnosti těžkých kovů a v některých případech i persistentních organických polutantů (POP). Tři ZEVO v ČR jsou vybavena systémem čištění spalin s rozprašovací sušárnou (s dávkováním slurry aktivního uhlí a hašeného vápna) s následným odprášením spalin na rukávových filtrech či elektrostatických odlučovačích. Spaliny jsou pak vedeny do dvoustupňové mokré pračky (quench + mokrá vápenná vypírka) a dále do dalších aparátů systému čištění spalin. Vzniklé APCr mají tedy troj-složkový charakter, a to popílek (úlet ze spalovací komory) a zreagovaný sorbent tvořený produkty odstranění kyselých složek plynu (směs chloridů a síranů alkalických kovů a kovů alkalických zemin zejména Ca) a aktivním uhlím se sorbovanými těžkými kovy či persistentními organickými polutanty.

Technologie pro zpracování popílků

Historicky se na tyto typy odpadů navíc s nebezpečným charakterem pohlíželo jako na nežádoucí a těžko-odstranitelné odpady. Tato situace do jisté míry pořád přetrvává, nicméně v současné době je vyvíjena řada metod pro odstranění nebezpečných vlastností těchto materiálů spolu s možností získání i vybraných složek z nich, jako jsou kovy či soli. Pro zpracování APCr s cílem získat kovy či sole se většinou používají hydrometalurgické metody, kdy jako extrakční činidlo je použita kyselá technologická voda z čištění spalin. V průmyslové praxi je v současné době aplikovaná technologie – FLUWA/FLUREC vyvinutá ve Švýcarsku. Ve stádiu pilotní jednotky či stavby provozní jednotky jsou pak technologie HALOSEP vyvinutá v Dánsku nebo švédská technologie společnosti RENOVA.

Dánska technologie HALOSEP je primárně zaměřená na získávání solí, Zn a další kovy jsou ovšem získávány rovněž. Proces HALOSEP lze použít na ZEVO s mokrým systémem čištění spalin, kde vstupní surovinou mohou být APCr ze zařízení, kde dochází k zachytu kyselých složek pomocí směsného sorbentu (např. typu Sorbalit) či i z polosuché metody. Popílek nebo APCr je extrahován kyselou vodou z quenche. Vzniklý extrakt obsahující soli a kovy ve vysokých koncentracích je čištěn v několika fázích. V prvním kroku dochází k odstranění nerozpuštěných pevných částic nad 1 mm včetně aktivního uhlí se zachycenými organickými látkami, tento proud je veden zpět do spalovacího zařízení. Pro odstranění vybraných nežádoucích složek (např. Hg) před následnou alkalizací je používáno TMT 15. V dalším kroku jsou pak těžké kovy vysráženy z kapalného extraktu do pevné fáze pomocí alkalizace hydroxidem sodným. Pevná fáze je pak odfiltrována a promyta vodou do výsledného filtračního koláče s obsahem Zn až 50 %, který je veden na další zpracování ve slévárenském průmyslu. Hmotnostně je filtračního koláče na úrovni cca do 5 % z hmotnosti vstupního popílku. Zbývá kapalná fáze pak obsahuje především chloridy alkalických kovů a kovů alkalických zemin, které jsou získávány krystalizací či produktem je roztok solanky. Tato technologie umožňuje snížit původní hmotnost popílku až o 50 % a odstranit z popílku až 98 % chloridů. Složení solí se liší podle původu extrahovaného materiálu a použitého systému čištění spalin, výsledkem je směs chloridů s převážným obsahem buď NaCl z mokré vypírky pomocí NaOH či CaCl₂ při použité mokré či polosuché vápenné metody. Množství získaných solí je na úrovni 20-50 % hmotnosti vstupního APCr. Vyextrahovaný popílek, kterého má cca 2/3 původní hmotnosti, z technologie HALOSEP pak plní kritéria pro uložení na skládku ostatních odpadů, neboť jeho nebezpečné vlastnosti pramenící z obsahu organických látek, vyluhovatelných solí či těžkých kovů byly odstraněny. V současné době je snaha nalézt pro tento popílek nějaké uplatnění, a to zejména v cementářském průmyslu či jako přísada do různých stavebních materiálů.

Příspěvek sumarizuje dosavadní aktivity zaměřené na zpracování popílku s cílem odstranit jejich nebezpečné vlastnosti se současným zvážením možnosti získávat soli či kovy.

Analýza vzorků

Celkem bylo analyzováno 19 vzorků APCr ze dvou ZEVO. U všech vzorků byly provedeny analýzy základních vlastností, jako jsou pH, obsah vlhkosti, popela, nedopalu, rozpustnost, dále pak prvkové složení a výluhové testy dle ČSN EN 12457-4. Veškeré analýzy byly provedeny ve třech opakováních. Vzhledem k vysokému obsahu hygroskopického CaCl₂ v APCr byla analýza vlhkosti provedena při teplotě 200 °C, tj. při teplotě vyšší než teplota rozkladu hydrátů CaCl₂.

Výsledky a diskuse

Výsledky analýzy základních vlastností APCr z jsou uvedeny v Tab. 1. Vzhledem k hydroskopickému charakteru CaCl₂, který je jednou z klíčových složek APCr mají APCr tendenci k samovolné sorpci vzdušné vlhkosti. Vlhkost obou APCr i přes uskladnění v uzavřených nádobách byla na úrovni 95-98 %. Obsah popelu v obou APCr byl na úrovni 88-91 %. Nedopal byl tvořen zejména obsahem aktivního uhlí, které je dávkováno do spalin v rámci rozprašovací sušárny. APCr mají vysoký obsah rozpustných složek a solí, a to v rozpětí 34-59 %, přičemž medián je 44-45 %. Rozpustný podíl je dán obsahem CaCl₂ a dalších chloridů alkalických kovů ze zachyceného chloru ze spalin. Rozdílný parametr u vzorků APCr bylo pH. Vyšší pH vzorků z jednoho ZEVO ukazuje na vyšší obsah nezreagovaného sorbentu (tj. Ca(OH)₂ či CaO).

Tab. 1 Základní vlastnosti APCr

	APCr	
	min	max
Sušina (200 °C) [hm. %]	90,4	99,1

Popel sušina	[hm. %]	80,9	92,7
Popel surový	[hm. %]	76,3	91,4
Rozpustnost	[hm. %]	33,9	59,0
pH (-)		8,8	12,3

Z výsledků testů vyluhovatelnosti a analýzy složení vyplynuly následující fakta:

- Vyluhovatelnost DOC plní limity pro třídu vyluhovatelnosti I dle 294/2005 Sb.,
- Ca – obsah 200-230 g/kg, vyluhovatelný podíl Ca 40-47 %, vyšší podíl nezreagovaného sorbentu u APCr s vyšším pH,
- Na – obsah 24-38 g/kg, vyluhovatelný podíl 70-93 %,
- K – obsah 9-14 g/kg, vyluhovatelný podíl >90 %,
- Mg – obsah 8,0-11,5 g/kg, vyluhovatelný podíl <1 %,
- Cl - vyluhovatelnost Cl – 21-38 g/l,
- SO₄²⁻ - obsah 90-130 g/kg, vyluhovatelný podíl 7-13 %, 9,5 % Chotíkov (7-11 %), 11 % Malešice (8-13 %) z obsahu,
- As - obsah 30-150 mg/kg, vyluhovatelnost pod mezí detekce
- Cd – obsah 100-250 mg/kg, vyluhovatelný podíl je <1 % z obsahu,
- Cu – obsah 400-650 mg/kg, vyluhovatelný podíl Cu <1 % z obsahu,
- Cr – obsah 80-120 mg/kg, vyluhovatelný podíl Cr cca 1 % z obsahu,
- Ni – obsah 20-70 mg/kg, vyluhovatelný podíl 1-3 % z obsahu,
- Pb – obsah 1 000-3 500 mg/kg, vyluhovatelný podíl Pb <1 % u APCr s pH okolo 10, cca 10 % u APCr s pH nad cca 11,5,
- Zn – obsah 8-28 g/kg, vyluhovatelný podíl Pb <1 % u APCr s pH okolo 10, cca 10 % u APCr s pH nad cca 11,5.

Z analýz vyplývá, že nebezpečné vlastnosti APCr vycházejí z rozpustného podílu a obsahu solí, nikoliv z obsahu těžkých kovů či As. Výjimkou je pouze Pb v případě silně alkalických APCr vysokým obsahem nezreagovaného sorbentu. V ostatních případech výluhy z APCr plní limity pro třídu vyluhovatelnosti IIa dle 294/2005 Sb. Klíčovým krokem stabilizace je tedy odstranění rozpustných složek APCr. Samotné převedení těchto látek ovšem samotný problém neřeší a je nutné navrhnout i vhodný postup pro následné odstranění či získání z kapalné fáze.

Rozpustné látky jsou tvořeny převážně chloridy Ca, Na a K. Podíl jednotlivých chloridů, stejně jako vyluhovatelnost přepočtená na g/kg APCr u vybraného vzorku popílku je uvedena v Tab. 2. Vzhledem k variabilitě složení patrné z dat výše lze nicméně očekávat výraznější rozptyl než jsou uvedené hodnoty v Tab. 2.

Tab. 2 Složení chloridů vyluhovatelných z APCr

	Vyluhovatelnost [g/kg]	Přepočet na chloridy [g/kg]	Podíl chloridů [%]
Ca	116	321	76
Na	30	77	18
K	13	25	6
Suma	189	480	100

Postupy řešení

Uvedená směs chloridů je z pohledu dalšího využití komplikovaná. Principiálně lze využít jako posypovou sůl, přičemž kvalitativní kritéria jsou stanovená technickými podmínkami ministerstva dopravy (TD - 116) a vyhláškou 104/1997 Sb. Jako prostředek pro odstraňování námrazy lze použít chlorid sodný, chlorid vápenatý, jejich směs či roztok těchto chloridů. Z těchto důvodů budou pro další řešení sledovány postupy s cílem získání solí a jejich následné využití z kapalného extraktu. Variantně je zvažována i možnost získávání kovů z APCr pomocí extrakce kyselou vodou z prvního stupně mokré pračky, která je na ZEVO s mokřým čištěním k dispozici.

Poděkování

Tato práce vznikla díky podpoře Technologické agentury ČR, projekt TH04030103 Komplexní řešení popílkového hospodářství pro zařízení na energetické využití odpadů a projektu Strategické partnerství pro environmentální technologie a produkci energie (Projekt číslo CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_026/0008413) s podporou Evropských strukturálních a investičních fondů, Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání, Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

Odkazy

Korotenko E., Šyc M., Jadrný J. (2019). Moderní postupy zpracování popílku ze ZEVO v kontextu cirkulární ekonomiky. Odpadové fórum, 20(6), 16-17.

Quina, M. J. et al. (2018) Technologies for the management of MSW incineration ashes from gas cleaning: New perspectives on recovery of secondary raw materials and circular economy. Sci. Total Environ. 635, 526–542.