

LABORATORNÍ STUDIE PYROLÝZY PŘEDSUŠENÉHO ČISTÍRENSKÉHO KALU

Buryan Petr, Staf Marek, Skoblia Siarhei

VŠCHT Praha, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Technická 5, 166 28 Praha 6

tel.: 220 444 232, buryanp@vscht.cz

Článek se zabývá problematikou nízkoteplotní pyrolýzy odvodněného čistírenského kalu. Z provedených laboratorních experimentů vyplývá, že tento materiál je dobře rozložitelný za teplot dosažitelných v běžné technologické praxi (350 - 550 °C). Vznikající produkty představují velmi bohatou směs obsahující zcela netoxické, ale i toxické látky. V článku jsou shrnuty poznatky, které byly využity při zprovoznění poloproduční jednotky zaměřené na ověření této technologie likvidace čistírenských kalů v praxi.

Došlo 11. 1. 2011, přijato 2. 3. 2011

1. Úvod

Česká republika ukládá v současné době na skládky více než 80 % vzniklých odpadů, včetně komunálních. V souvislosti s přebíráním legislativy Evropské unie převzala naše republika i závazek postupně omezovat skládkování biodegradabilních komunálních odpadů (směrnice 1999/31/EC o skládkování odpadů), jejichž množství ukládané na skládky musí snížit nejméně o 65 % do roku 2020 v porovnání rokem 1995. I při zvýšené recyklaci odpadu v souladu se směrnicemi EU vyplývá nutnost realizace jiných způsobů zneškodnění odpadů, jimiž jsou kompostování a energetické využití odpadů, především jejich spalování.

Kaly z čistíren odpadních vod (ČOV) představují v současné době jednu z nejobemnějších odpadních hmot, což vzhledem k rostoucímu užívání chemických prostředků v komunálním sektoru vede ke zmenšování rozdílů mezi průmyslovými a komunálními odpadními vodami [1]. Přestože čistírenský kal představuje jen 2 – 3 % objemu odpadní vody, je v něm zkoncentrováno až 80 % znečišťujících látek [2].

V rozmezí let 1989 – 2002 došlo ke zvýšení podílu čistěných odpadních vod u nás ze 71,5 % na 95 % [3]. V minulosti velmi rozšířená aplikace kalů v zemědělství je v současné době opouštěna vzhledem ke zvyšujícím se hygienickým nárokům. Podstatným problémem jejich likvidace, či exploatace je mikrobiologické riziko. Počty a druhy patogenních mikroorganismů obsažených v čistírenských kálech však závisí na místních geografických, klimatických a demografických faktorech [2]. Použití kalů v zemědělství je taktéž nyní výrazně omežováno i zákonem o odpadech č. 185/2001, ve kterém jsou tyto kaly zařazeny mezi vybrané odpady spolu s PCB, odpadními oleji, odpady obsahující azbest, atd. [4].

V současném období jsou vyvíjeny různé technologie jejich likvidace, např. využívající čistírenský kal jako rekultivační substrát. Příkladem může být i nová rakouská technologie, která přepracovává stabilizovaný kal spolu s pilinami, odpady z výroby papíru, pískem apod. [5].

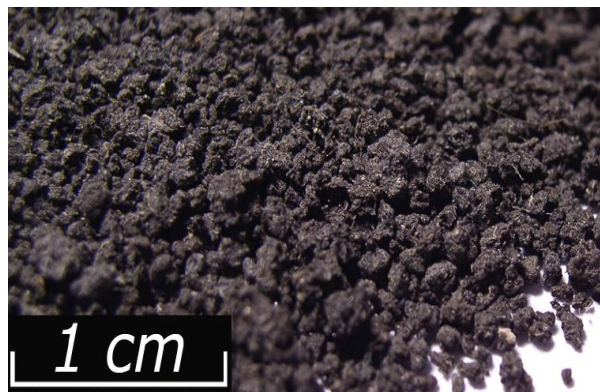
Obecně lze konstatovat, že nakládání s čistírenskými kaly představuje závažný technologický

i ekologický problém. Pyrolýza čistírenských kalů je uvažována jako alternativa k jejich řízenému spalování [6,7]. Výsledky dosažené v této oblasti během laboratorní studie jsou shrnuty do tohoto pojednání.

2. Experimentální postup

2.1 Testovaný kal

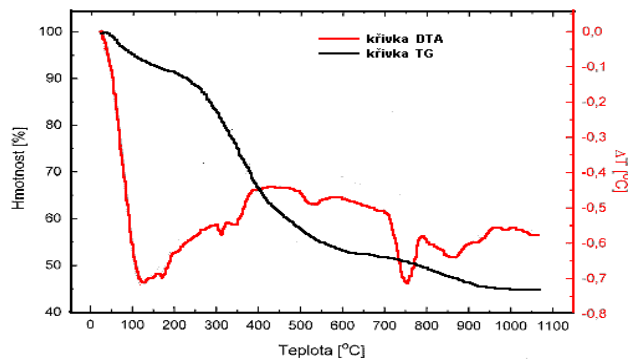
Podklady pro připravovanou poloproduční jednotku pro likvidaci kalu z městské ČOV pyrolyzním postupem byly připravovány prostřednictvím vzorku předsušeného stabilizovaného kalu z městské ČOV v Praze (lab. sušárna, 50 °C, 5 hodin) – viz obr. 1, jehož základní parametry jsou shrnuty v tabulce 1.



Obr. 1 Předsušený čistírenský kal

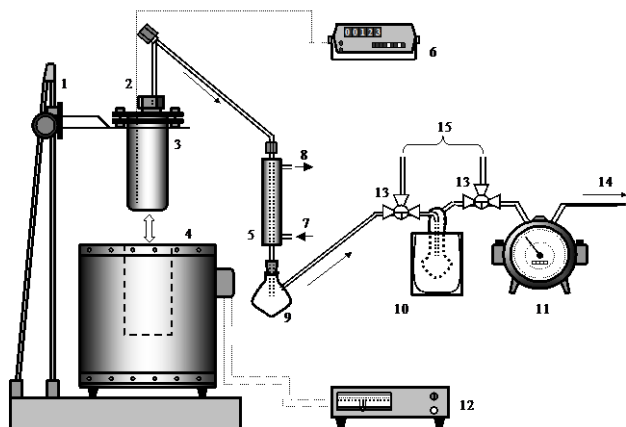
Základní termickou stabilitu sledované odvodněné substance charakterizuje obr. 2, na kterém jsou zobrazeny výsledky diferenciální termické a gravimetrické analýzy.

Pro pyrolyzní modelové zkoušky byla sestrojena laboratorní aparatura znázorněná na obr. 3. Elektricky vyhřívána pec umožňovala plynule nastavovat teplotu v intervalu 250 – 600 °C. Spouštěcí zařízení umožňovalo rychle zasunutí kovového pyrolyzního reaktoru se vzorkem do pece vyhřáté na požadovanou teplotu. Produkty pyrolýzy byly chlazeny ve dvou stupních se samostatným jímáním kondenzátu. V prvním stupni byl k chlazení používán vodní chladič, ve druhém stupni (vymražování) směs tuhého CO₂ a ethanolu.



Obr. 2 TG a DTA analýza surového kalu
(10 °C/min, dusík, 50 ml/min)

V uvedeném rozsahu teplot byly sledovány následující parametry: hmotnost pyrolýzního zbytku, jeho elementární složení, hmotnosti kondenzátů z vodního chladiče a vymrazování, poměr mezi vodnou a organickou fází (pyrolýzní olej) kondenzátu a objem uvolněného plynu.



Obr. 3 Modelová pyrolýzní aparatura

1 – spouštěcí zařízení reaktoru, 2 – termočlánek, 3 – pyr. reaktor, 4 – elektrická pec, 5 – vodní chladič, 6 – milivoltmetr, 7 – vstup chladičí vody, 8 – výstup chladičí vody, 9 – baňka na jímání kondenzátu, 10 – kryogenní jednotka, 11 – mokrý plynoměr, 12 – regulátor pece, 13 – trojcestný kohout, 14 – odtah, 15 – odběr plynu k analýze

Tyto rozborby byly pro teploty 350 a 550 °C rozšířeny o stanovení dalších vybraných parametrů pyrolýzního oleje, pyrolýzní vody, pyrolýzního plynu a pyrolýzního zbytku. Rozbor pyrolýzního oleje byl zaměřen na stanovení zbytkového obsahu vody, hustoty při 20 a 50 °C, destilační křivky, spalného tepla, bodu vzplanutí

Tabulka 2 Vybrané základní parametry pyrolýzních produktů

Parametr	Jednotka	Teplota pyrolýzy, °C							
		250	300	350	400	450	500	550	600
Pyrolýzní zbytek	g/kg	71	63	60	50	47	47	46	44
Celkový kondenzát z vodního chladiče	g/kg	210	294	392	377	383	342	344	331
Pyrolýzní olej	g/kg	27	77	139	158	145	113	107	100
Vodná fáze kondenzátu	g/kg	183	2,7	253	219	238	229	237	231
Kondenzát z vymrazování	g/kg	4	4	11	12	17	33	34	36
Pyrolýzní plyn	dm ³ /kg	25	28	65	73	102	106	122	124
Elementární analýza pyrolýzního zbytku									
C	% hm.	30,53	29,80	28,11	24,21	23,64	23,22	24,57	24,66
H	% hm.	2,94	2,43	1,96	1,25	0,93	0,74	0,69	0,62
N	% hm.	3,83	3,65	3,32	2,98	2,60	2,32	2,19	1,85
S _{spalitelná}	% hm.	0,72	0,55	0,13	0,47	0,50	0,65	0,56	0,74

a hoření, základní elementární rozbor, stanovení obsahu kovů rentgenovou fluorescenční analýzou (XRF) a analýzu za použití sériového zapojení plynového chromatografu a hmotnostního spektrometru (GC-MS).

Rozbor pyrolýzního plynu byl prováděn pomocí dvoukanalového plynového chromatografu s tepelněvodivostním a plamenoionizačním detektorem (GC - FID/TCD) umožňujícím komplexní stanovení složení pyrolýzního plynu zahrnující obsah permanentních plynů a uhlovodíků s body varů od methanu až do toluenu.

Rozbor pyrolýzní vody se zaměřil na určení pH, elektrické vodivosti, CHSK_{Cr} a BSK₅, obsah NEL_{alif.}, EL, NEL_{celk.} a stanovení AOX, fenolů, CN⁻, N_{amon} a N_{org.} a obsah mastných kyselin.

Tabulka 1 Základní parametry testovaného kalu

Parametr	Jednotka	Hodnota
Obsah vody ^{*)}	% hm.	7
Obsah popela	% hm.	38
Obsah prchavé hořlaviny	% hm.	47
Spalné teplo	MJ/kg	12,9
Sypná hmotnost	kg/m ³	510 – 530
Základní elementární rozbor		
C	% hm.	29,1
H	% hm.	4,7
N	% hm.	3,7
P _{celkový}	% hm.	5,3
S _{celková}	% hm.	5,5
Obsah vybraných prvků v zoxidovaném pyrolýzním zbytku		
Na	% hm.	0,19
Mg	% hm.	0,83
Al	% hm.	5,38
Si	% hm.	10,73
K	% hm.	1,22
Ca	% hm.	12,81
Ti	% hm.	0,62
Cr	% hm.	0,03
Fe	% hm.	11,67
Ni	% hm.	0,04
Cu	% hm.	0,15
Zn	% hm.	0,62
Ba	% hm.	0,17
Cl	% hm.	0,14

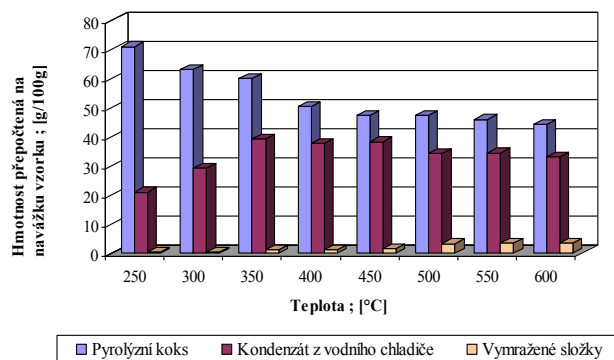
Obsah žádného dalšího kovu nepřekročil 0,1 % hm.

*) obsah vody se týká testovaného kalu, ostatní parametry sušiny

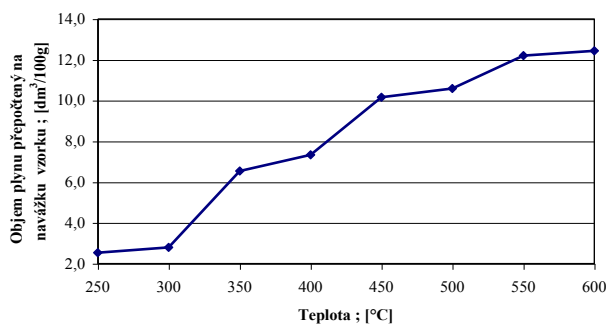
2.2 Naměřené hodnoty

Hodnoty vybraných parametrů pyrolýzních produktů jsou shrnuty v tabulkách 2 – 4. Závislost vzniku vybraných veličin na teplotě je znázorněna na obr. 4 a 5.

Z tabulky 2 a obr. 4 je patrný trend produkce pyrolyzních produktů v závislosti na teplotě, při níž pyrolýza probíhala. Zatímco hmotnostní podíl pyrolyzního zbytku s teplotou klesal, resp. se při vyšších teplotách blížil obsahu popela ve výchozím kalu, produkce ostatních produktů rostla. Nejvýraznější nárůst se projevil ve vyvíjení pyrolyzního plynu. Při teplotách nad 450 °C byl zřejmý nárůst vzniku těkavých složek, které kondenzovaly v kryogenní jednotce.



Obr. 4 Množství pyrolyzních produktů v závislosti na teplotě pyrolýzy



Obr. 5 Množství pyrolyzních plynů v závislosti na teplotě pyrolýzy

Tabulka 3 Základní parametry pyrolyzních olejů

Parametr	Jednotka	Pyrolýza při 350 °C	Pyrolýza při 550 °C
Obsah vody	% hm.	22	13
Hustota při 20 °C	kg/m ³	969	987
Hustota při 50 °C	kg/m ³	930	962
Spalné teplo	MJ/kg	33,5	33,0
Bod vzplanutí	°C	71	60
Bod hoření	°C	81	75
Elementární rozbor			
C	% hm.	73,44	76,5
H	% hm.	9,90	9,95
N	% hm.	6,48	5,94
S _{spalitelná}	% hm.	2,06	1,33

V tabulce 3 jsou shrnuty základní parametry pyrolyzních olejů, resp. v tabulce 4 jsou příklady destilačních křivek pyrolyzního oleje, což umožňuje odhadnout rozložení frakcí podle teploty jejich varu z připravované poloprovodní jednotky. Destilační rozmezí pyrolyzního oleje bylo 70-300 °C pro olej získaný při teplotě pyrolýzy 350 °C pro pyrolyzní olej získaný při 550 °C to bylo 75 – 355 °C. Obdobné vlastnosti byly také pozorovány v literatuře u pyrolyzních olejů získaných při pyrolýze

různých typů vodárenských kalů [9,10] a jejich směsi s jily [11].

Tabulka 4 Destilační křivky

Předestilovaný podíl % obj.	Dosažená teplota °C	Dosažená teplota °C
Počátek destilace	70	75
20	100	100
40	235	140
60	295	270
80	300	345
Konec destilace	300 °C/ 85 % obj	355 °C/ 95 % obj

Tabulka 5 Obsah PCB kongenerů v pyrolyzních olejích vznikajících při různých teplotách

Teplota, °C	350	550
PCB kongenery	Obsah, mg/kg	
28	1,88	1,10
52	0,70	0,39
101	0,44	0,40
118	0,20	6,62
153	0,29	0,34
138	0,28	0,30
180	0,20	0,14
Celkem	3,98	9,29

Tabulka 6 GC-MS analýza oleje vzniklého pyrolýzou při 350 °C

Složka	Komponenta	Obsah % hm.
1	Methylfuran	0,56
2	Benzen	0,54
3	2,5-dimethylfuran	0,92
4	Pyridin	1,07
5	Toluen	4,68
6	Isothiokyanatoethan	0,38
7	Methylpyridin	1,21
8	Dusíkatý cyklan	0,73
9	Ethylbenzen	2,30
10	m-Xylen	6,88
11	Styren	1,22
12	p-Xylen	1,01
13	Fenol	2,55
14	Methylfenol	5,87
15	Acetonitrilbenzen	1,59
16	Derivát acetonitrilbenzenu	2,09
17	Indol	4,60
18	Alkylovaný naftalen	2,48
19	3-Methylindol	3,06
20	Pentadekan	1,52
21	Hexadekan	1,57
22	Nitril pentadekanu	2,87
23	Kyselina pentadekanová	2,76
24	Nitril dodekanu	5,50
25	Kyselina hexadekanová	6,58
26	Alkylovaný dusíkatý aromát	4,13
27	Nitril hexadekanu	1,89
28	Kyselina olejová	3,55
29	Amid hexadekanu	3,45
30	Bis(2-ethylhexyl)ftalát	3,57
31	Alkylovaný hydroxyaromát	4,76
32	Derivát cyklohexanonu	3,90
33	Vícejaderný alkylovaný aromát	2,87
34	Derivát naftalenu	1,91
35	Derivát benzopyrenu	1,31
36	Alkylovaný hydroxyaromát	1,49
38	Alkylovaný aromát	1,68

Tabulka 7 Složení pyrolyzních plynů vynikajících při 350 a 550 °C

Teplota pyrolýzy, °C	350	550
Složka	Obsah v plynu, % obj.	
Vodík	6,59	12,84
Methan	27,40	29,01
Oxid uhelnatý + Dusík (5%)	15,62	21,20
Ethan + Ethylen	1,89	1,75
Oxid uhličitý + C	43,31	32,31
n- + Isobutan	0,11	0,06
2-Methyl-1-propen + methathiol	2,18	1,22
2-methyl-1-buten	0,08	0,04
2-Methyl-2-buten	0,23	0,13
Methylpropanal	0,09	0,05
Methylbutanal	0,05	0,03
Methylpenten	0,10	0,06
1-Hexen	0,11	0,05
Hexatrien	0,10	0,06
1-hepten	0,07	0,04
Furan	0,78	0,43
2-Methylfuran	0,34	0,19
2,3-Dimethylfuran	0,05	0,03
Sirouhlik	0,19	0,11
Dimethylsulfid	0,03	0,02
Zbylé sloučeniny	0,68	0,37

Tabulka 8 Příklad složení komponent zachycených ve vymrazováku vznikajících při teplotě 550 °C

Komponenta	Obsah, % hm.	Komponenta	Obsah, % hm.
2-Isobutan	2,9	Methylsulfid	2,7
Ethanol	5,0	Isokyanomethan	4,8
Aceton	2,7	Penten	2,6
Methylbutadien	2,1	Methylbuten	3,5
1-Hexen	2,4	2-Methylfuran	3,3
Benzen	4,5	1-Hepten	1,8
Dimethylfuran	1,8	Toluen	7,8

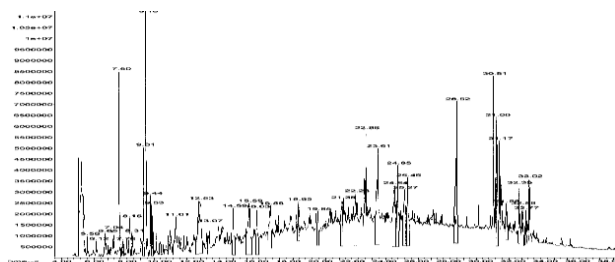
Tabulka 9 Parametry pyrolyzní vody získané při pyrolýze 500 °C

Parametr	Jednotka	Hodnota
pH	-	9
vodivost	mS.m ⁻¹	20
CHSK _{Cr}	mg.l ⁻¹	220 000
BSK ₅	mg.l ⁻¹	100 000
EL	mg.l ⁻¹	5 000
NEL	mg.l ⁻¹	1 300
AOX	mg.l ⁻¹	0,9
fenoly	mg.l ⁻¹	560
CN ⁻ veškeré	mg.l ⁻¹	150
CN ⁻ snadno uvolnitelné	mg.l ⁻¹	4,3
N _{amon.}	mg.l ⁻¹	54 000
N _{org.}	mg.l ⁻¹	82 000
mastné kyseliny	mmol.l ⁻¹	670

V tabulce 5 jsou shrnuta vybraná data pro obsahy PCB v pyrolyzních olejích charakterizovaných v tabulce 3, když jejich přítomnost v původním kalu mebyla prokázána. Jejich přítomnost a koncentrace úzce souvisí s obsahem chloru v pyrolyzovaných maticích a významně determinuje jak budoucí možný provoz pyrolyzní jednotky, tak jejich uplatnění, protože v produktu získaném při 550 °C jejich koncentrace je již dvojnásobná, než je dle [8] povoleno v kapalných palivech pro stacionární zdroje z hlediska ochrany ovzduší. Příklad identifikace jednotlivých komponent tvořících pyrolyzní

olej vzniklý pyrolýzou kalu při 350 °C získány pomocí GC-MS shrnuje tabulka 6, odpovídající záznam separace je uveden na obr. 6.

Složení pyrolyzních plynů získaných při 350 a 550 °C je uvedeno v tabulce 7, kde v dolní části tabulky jsou uvedeny penetrantní látky charakterizované ostrým zápachem, typickým pro plyn vznikající při pyrolýze čistírenského kalu.

**Obr. 6** Separace pyrolyzního oleje získaného při 350 °C

Detailní složení nízkovroucích komponent zachycených při pyrolýze při 550 °C ve vymrazováku získaných pomocí GC-MS se zaměřením na látky s nízkým bodem varu a penetrantními projevy shrnuje tabulka 8.

Komplexní analýza vodního kondenzátu potřebnou pro návrh možného čištění pyrolyzní vody prostřednictvím ČOV shrnuje tabulka 9.

3. Diskuse výsledků

GC-FID/TCD analýzou pyrolyzního plynu bylo zjištěné, že jeho majoritní složkou je CO₂. Obsah CO₂ v pyrolyzním plynu se pohyboval cca od 30 do 45 % obj. a s rostoucí teplotou klesal. Druhou nejvíce zastoupenou látkou byl methan – 25 – 30 % obj. Z dalších komponent byl významně zastoupen oxid uhelnatý, jehož obsah dosahoval cca 15 až 25 % obj. a vodík – 5 až 15 % obj., jejichž obsah s rostoucí teplotou pyrolýzy stoupal. Obdobné trendy byly zaznamenány i v odborných publikacích zaměřených na pyrolýzu vzorků čistírenského kalu [9,10] a jeho směsi s jilem [11]. Obsah dalších složek v plynu byl minimální a jejich koncentrace nepřesahovala 1 % obj.

Obsah identifikovaných penetrantních látek, způsobujících typický zápach plynu, se většinou pohyboval do 0,1 % hm. mimo furanu a jeho methyl homologu, sirouhliku a některých nenasycených uhlovodíků. Uvedené těkavé složky jsou typickými zástupci nalezenými v produktech pyrolýzy i jinými autory [10,11]. Celková koncentrace a obsah identifikovaných problematických látek bohužel vyžadují, aby budoucí technologie plně respektovala možné znečištění pracovního i okolního prostředí. To se hlavně týká jak sirmých, tak kyslíkatých i dusíkatých komponent včetně nízkovroucích nenasycených uhlovodíků.

U pyrolyzního oleje lze díky jeho relativně vysokému spalnému teplu (více než 33 MJ/kg) uvažovat i o jeho energetickém využití v zařízení k tomuto účelu zkonstruovaném. Pyrolyzní olej obsahuje velice pestrou paletu sloučenin, které závisí jak na podmínkách proce-

su, tak i charakteru upravovaného kalu [9,10]. Zde však bude velmi potřebné respektovat možnou toxicitu včetně přítomnosti významného podílu nízkovroucích komponent a obsahu organických perzistentních látek.

Podle poměru BSK/CHSK lze usuzovat, že voda vznikající při pyrolýze bude biologicky dobře rozložitelná. Ve srovnání s obdobnou vodou vznikající při pyrolýze komunálního odpadu, je u této vody nižší obsah organických chlorovaných látek, vyšší obsah dusíkatých sloučenin a mastných kyselin. Vzhledem k hodnotě pH se stanovení amoniakálního dusíku a organického dusíku částečně překrývá, neboť část snadno hydrolyzovatelných dusíkatých sloučenin může být stanovena jako amoniakální dusík.

4. Závěr

Z provedených experimentů vyplývá, že odvodněný kal z ČOV je při pyrolýze velmi dobře rozložitelný, a to již při teplotách od 400 °C, které jsou realizovatelné v běžném zařízení aplikovatelném v provozech technologických palivařských ČOV. Vznikající produkty představují velmi bohatou směs plynných, kapalných i tuhých komponent obsahující zcela netoxické, ale i toxické a velmi zápachající látky. Využití těchto produktů, popřípadě jejich likvidace však bude významně determinovat budoucí aplikace pyrolyzních zpracování čistírenských kalů.

V pyrolyzním zbytku dochází ke zkoncentrování anorganických komponent. Např. obsah železa vedle uhlíku je natolik vysoký, že může být podnětem při jeho zpracování prostřednictvím přísady pro některé průmyslové technologie.

Pyrolyzní olej lze díky jeho relativně vysokému spalnému teplu (více než 33 MJ/kg) energeticky zužitkovat, avšak přítomnost PCB bude ovlivňovat jak manipulaci s ním, tak jeho aplikaci. Pyrolyzní voda je značně znečištěna organickými látkami, které jsou však poměrně dobře biologicky odbouratelné. Pyrolyzní plyn je vlivem vysokého obsahu CO₂ samostatně obtížně využitelný. Nežádoucím směrem se zde bude ale uplatňovat i významný podíl látek s penetrančními projevy, což při technologické realizaci bude klást zvýšené nároky na těsnost celého zařízení, zejména pak plynojemu a rozvodu plynu. Jeho využití je však možné i při kospalování ve směsi s jiným hořlavým plynem.

Množství dalších vznikajících plynných komponent, které budou determinovat využití plynných pyrolyzních produktů, jako je HCl a HF, atd. nám použitá laboratorní technika neumožnila sledovat. Vliv těchto látek namožnou aplikaci sledovaného procesu likvidace, resp. využití kalů z ČOV palivařských technologií bude sledován až prostřednictvím větších poloprovozních zařízení.

Poděkování

Část výzkumných prací presentovaná v tomto sdělení byla realizována s podporou projektu MŠMT ČR 604 613 7304.

Literatura

1. Bednařík V., Vondruška H., Houser J.: Co s čistírenským odpadem, Odpady 6, 19, (2001).
2. Matějů L., Zimová M.: Kaly z ČOV, Odpadové fórum 1, 17 (2002).
3. Žitek K.: Čistírny odpadních vod – výstavba zdaleka nekončí, Odpady 2,13 (2002).
4. Zákon o odpadech a o změně některých dalších zákonů, 185/2001.
5. Jašová S.: Zpracování čistírenských kalů, Odpady 7-8, 21 (2001).
6. Hyžík J.: Energetické využívání odpadů, Odpady 9, 9 (2001).
7. Sýkora F.: Pyrolýza pro netříděný odpad, Odpady 10, 22 (2001).
8. Vyhláška MŽP ČR č.13/2009 ze dne 22.12.2008.
9. Inguanzo M. et al.: On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions, J. Anal. Appl. Pyrolysis 63 (2002) 209–222
10. Fonts I. et al.: Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 85 (2009) 184–191
11. Ischia M. et al.: Clay–sewage sludge co-pyrolysis. A TG–MS and Py–GC study on potential advantages afforded by the presence of clay in the pyrolysis of wastewater sewage sludge, Waste Management 31 (2011) 71–77

Summary

*Buryan Petr, Staf Marek, Skoblia Siarhei
Department of Gas, Coke and Air Protection,
ICT Prague*

Laboratory pyrolysis study of dried waste water sewage sludge

The article deals with the low-temperature pyrolysis of dried waste water sewage sludge. The performed laboratory experiments suggest that this material is well decomposed at temperatures achievable in the current technological practice (350 - 550 °C). The resulting products are very rich mixture containing an entirely non-toxic, but also toxic substances. The article summarizes the know-how, which were used to launch a pilot unit designed to test this technology in the practice of sewage sludge disposal.