

PLYNY VZNIKAJÍCÍ PŘI SANACI ZEMINY KONTAMINOVANÉ RAFINAČNÍMI KALY

Petr Buryan

*VŠCHT Praha, Ústav plyných a pevných paliv a ochrany ovzduší, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: buryanp@vscht.cz*

Článek se zabývá vývinem plyných komponent při ohřevu zeminy kontaminované rafinačními odpadními kaly z tzv. lagun, ve kterých byly tyto kaly v minulosti deponovány. Provedené laboratorní experimenty a analýzy vypovídají, že tento materiál se rozkládá při teplotách dosahovaných ve vpusti do tlakového generátoru, ve kterém je prováděno jejich spoluzplyňování s hnědým uhlím parokyslíkovou směsí. Za závažné zjištění lze považovat velký vývin toxických, hořlavých a výbušných plynů obsahujících zejména oxid uhelnatý, methan, vodík, nasycené a nenasycené uhlovodíky C₂₋₄, sulfan, organické sirmé komponenty za teplot uplatňujících se v dávkovacích vpustích generátorů. Článek shrnuje poznatky, které byly zohledněny při realizaci postupu dekontaminace zemín tvořících podloží a hráze lagun.

Došlo 24. 1. 2019, přijato 28. 2. 2019

1. Úvod

Při řadě petrochemických technologických operací včetně rafinace minerálních olejů odpadaly v minulosti vedlejší produkty, které byly ukládány ve formě kalu (sludge) do takzvaných lagun. Tyto kaly představují směsi parafinů, olefinů, aromatických látek, fenolů, reakčních produktů kyselin, anorganických látek, vody atd. Jelikož kaly významně znečišťují životní prostředí, je nezbytné je vytěžít a zneškodnit za respektování řady technologických, bezpečnostních a environmentálních pravidel.

Z technologických postupů aplikovaných při sanaci lagun a snižování rafinačních odpadů se dnes uplatňují biodegradace [1 - 4] nebo extrakce [5 - 7]. Další postupy zahrnují různé termochemické degradační procesy [8, 9], spalování [10], ale také zplyňování za zvýšeného tlaku [11, 12]. Protože každý z nich má své specifické uplatnění a výhody, jsou v některých situacích tyto postupy kombinovány [13, 14].

Článek je zaměřen na sledování komponent uvolňujících se při záhřevu petrochemických kalů na teploty do 500 °C. V našem případě se jednalo o prostor vstupní vpusti do tlakového generátoru se sesuvným ložem, ve kterém probíhá společně zplynění hnědého uhlí a kalů směsí kyslíku a vodní páry při 2,7 MPa.

Vstupní vpust' je vybavena vstupním a výstupním uzávěrem umožňujícím diskontinuální dávkování do reaktoru, jeho oddělení od atmosféry a odstraňování vzduchu při plnění.

Nejvýznamnější částí kogasifikace je redukční proces. Vznikající plyny jsou podrobovány důkladnému čištění. a následně spalovány paroplynové elektrárně, kde jsou využívány k výrobě elektrické energie a tepla. Zachycené sirmé látky jsou využívány k výrobě kvalitní kyseliny sírové. Zachycený amoniak je využíván k denitrifikaci spalin nebo k produkci dusíkatých hnojiv. Kapalné produkty jsou buď prodejní komoditou, nebo jsou recyklovány do procesu jako energetické suroviny [12].

2. Experimentální část

2.1. Genese vzorku

V rámci této studie byl podrobně sledován vzorek odebraný z laguny v Ostravě – Přívoze během mechanické těžby rafinačních kalů, obsahujících směs anorganické a organické substance, z různých míst komplexu lagun. Po odebrání byl vzorek o hmotnosti 10 kg mechanicky rozdělen (dlouhodobou sedimentací za pokojové teploty) na dva podíly lišící se vyšším obsahem pevné anorganické (AP), resp. kapalné organické (OP) fáze. Takto získané modelové vzorky byly dále podrobeny samostatně jednotlivým analýzám.

2.2. Základní charakteristiky vzorků

Pro obecné posouzení byly u obou podílů vzorku stanoveny následující základní parametry: obsah vody, popela, prchavé hořlaviny, chloru, vybraných kovů, elementární složení, bod vzplanutí, bod hoření, extrahovatelný podíl a jeho elementární složení.

2.2.1 Obsah vody

Obsah vody v obou dílech vzorcích byl stanoven destilačně s xylemem.

2.2.2 Elementární analýza

Elementární analýza byla provedena pomocí přístroje Thermo Scientific Flash 1112, který je konstruován jako přístroj pro stanovení obsahu uhlíku, vodíku, dusíku a spalitelné síry dokonalým spálením vzorku a následným stanovením produktů spálení pomocí plynové chromatografie.

Principem metody je spálení vzorku při 950 °C v proudě čistého kyslíku. Následuje katalytická redukce produktů spálení, záchyt nežádoucích složek, separace jednotlivých vzniklých plynů na krátké chromatografické koloně s koncovkou detekce prostřednictvím TCD detektoru a identifikace pomocí ovládacího software. Pracovní rozsah přístroje je 0,01 – 100 % hm.

2.2.3 Obsah popela

Spálením obou vzorků jejich zahříváním v porcelánových kelímcích v el. peci při 850 °C byly získány hodnoty obsahů popela.

2.2.4 Obsah prchavé hořlaviny

Vložením jednotlivých vzorků v porcelánových kelímcích přikrytých víčky do el. pece vyhřáté na 900 °C na dobu 7 minut v dusíkové atmosféře byly získány hodnoty obsahů prchavé hořlaviny

2.2.5 Bod vzplanutí a hoření

Bod vzplanutí a hoření byl stanoven v přístroji podle Marcussona.

2.2.6 Obsah chloru

Stanovení obsahu chloru bylo provedeno na přístroji TOX – 100 f. Mitsubishi.

2.2.7 Extrahovatelný podíl

Šestihodinovou extrakcí perchlorethylenem v Soxhletově přístroji byl u obou sledovaných vzorků stanoven extrahovatelný podíl.

2.2.8 Elementární rozbor zbytků po extrakci

Pro posouzení, zda zbytky po šestihodinové extrakci perchlorethylenem v Soxhletově přístroji obsahují ještě významné podíly organických látek, bylo u obou sledovaných zbytků stanoveno elementární složení a to identickou metodou jako v předcházejícím případě.

2.2.9 Stanovení obsahu kovů

Atomovou absorpční spektrometrií u obou sledovaných podílů po rozpuštění cca 0,5 g vzorku v konc. HCl byly stanoveny koncentrace sedmi vybraných těžkých kovů – Pb, Cd, Cr, As, Hg, Tl, V.

2.3. Studium termického odplynění kalu

Sledované vzorky byly nejprve podrobeny termogravimetrické analýze (TGA) (Stanton-Redcroft TG-750) s cílem získání podrobných informací o jednotlivých podílech uvolňujících se ze zahřívání vzorku do teploty 500 °C v dusíkové atmosféře. Rychlost ohřevu byla 10 °C/min. Součástí měření byla diferenciální termická analýza (DTA), aby byly podchyceny i možné termické endo- i exo- efekty, které by mohly determinovat teplotu posuzované technologie.

2.4. Sériové propojení termogravimetrie a hmotnostní spektrometrie

Sledované podíly analyzovaného vzorku byly zahřívány zvoleným gradientem z laboratorní teploty do 500 °C. Vznikající tékající plyny a páry byly analyzovány sériovým zapojením termogravimetru a hmotnostního spektrometru (TG-MS) (Setaram Setsys Evolution-Pfeiffer Vacuum OmniStar TM) on-line analýzou prostřednictvím sledování hmotnosti vybraných molekulových iontů a to v intervalu hmotností 2 až 150 (m/z) v celém průběhu analýzy. Kontinuálně byly z plyných

komponent sledovány - vodík (m/z = 2), methan (m/z = 16), ethylen + CO (m/z = 24), ethan (m/z = 30), propen (m/z = 42), propan + CO₂ (m/z = 44) a butan (m/z = 58).

3. Výsledky

Výsledky stanovení vody jsou shrnuty v tabulce 1, výsledky elementární analýzy v tabulce 2. Protože oba mechanicky separované podíly, tak jako původní vzorek, byly nehomogenní, jsou uvedeny jak všechny získané hodnoty při jednotlivých analýzách, tak i jejich průměr.

V dalších tabulkách jsou shrnuty obsahy popela (tab. 3), prchavé hořlaviny (tab. 4), body vzplanutí a hoření podle Marcussona (tab. 5), obsah chloru (tab. 6), výtěžek extrahovatelného podílu (tab. 7), elementární složení (tab. 8) a obsah vybraných kovů (tab. 9).

Tab. 1 Obsah vody [%]

Tab. 1 Water content [%]

Parametr	AP	OP
Obsah vody	16,80	9,39

Tab. 2 Elementární rozbor [%]

Tab. 2 Elemental analysis [%]

Parametr	AP			
	1	2	3	průměr
Dusík	0,18	0,19	0,18	0,18
Uhlík	25,46	26,24	27,30	26,33
Vodík	3,31	3,32	3,60	3,41
Síra (spalitelná)	3,04	1,73	2,31	2,26

Parametr	OP*			
	1	2	3	průměr
Dusík	0,42	0,44	0,42	0,43
Uhlík	58,35	61,91	59,94	60,07
Vodík	7,81	8,09	7,88	7,93
Síra (spalitelná)	5,18	5,52	5,77	5,49

* Pro zvýšení vypovídací hodnoty tohoto stanovení byla k rozborům z daného podílu navažována substance, která se po zahřátí na cca 100 °C ze vzorku samovolně odseparovala v tekutém stavu.

Tab. 3 Obsah popela [v %]

Tab. 3 Ash content [in %]

Parametr	AP				OP*)			
	1	2	3	průměr	1	2	3	průměr
Popel	60,78	59,94	59,09	59,94	54,39	42,00	45,45	47,28

Tab. 4 Obsah prchavé hořlaviny [%]

Tab. 4 Volatile content [%]

Parametr	AP				OP*)			
	1	2	3	průměr	1	2	3	průměr
Popel	36,16	36,27	37,87	36,77	44,37	56,55	54,42	51,78

Tab. 5 Body vzplanutí a hoření [°C]**Tab. 5** Flash point, fire point[°C]

Parametr	AP	OP
Bod vzplanutí	324	314
Bod hoření	328	318

Tab. 6 Obsah chloru [mg/kg]**Tab. 6** Chlorine content [mg/kg]

Parametr	AP		OP	
Stanovení	1	2	1	2
Obsah chloru	147	150	488	463

Tab. 7 Extrahovatelný podíl [%]**Tab. 7** Extractable part [%]

Parametr	AP	OP
Extrahovatelný podíl	26,36	28,56

4.

Tab. 8 Elementární rozbor extrakčních zbytků [%]**Tab. 8** Elemental analysis extractable part [%]

Parametr	AP			
Stanovení	1	2	3	průměr
Dusík	0,12	0,13	0,16	0,14
Uhlík	9,50	10,14	11,53	10,39
Vodík	1,35	1,39	1,30	1,34
Síra _{spatelná}	4,58	4,05	0,95	3,26
Parametr	OP ^{*)}			
Stanovení	1	2	3	průměr
Dusík	0,14	0,13	0,16	0,14
Uhlík	11,61	11,37	12,76	11,91
Vodík	1,79	1,80	1,79	1,80
Síra _{spatelná}	1,85	1,67	1,93	1,81

*) viz. tabulka 2

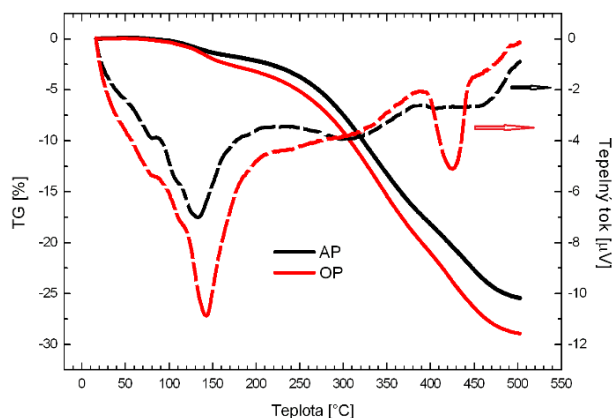
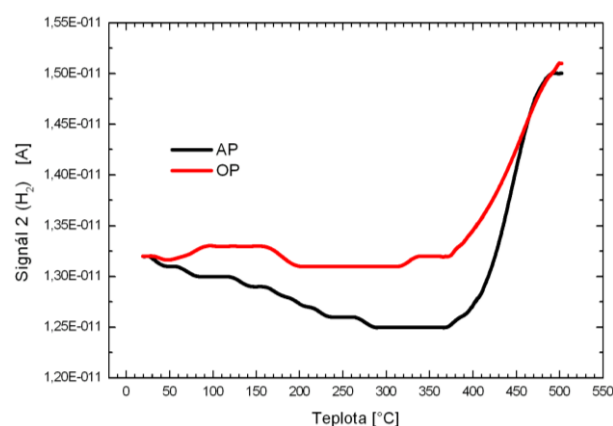
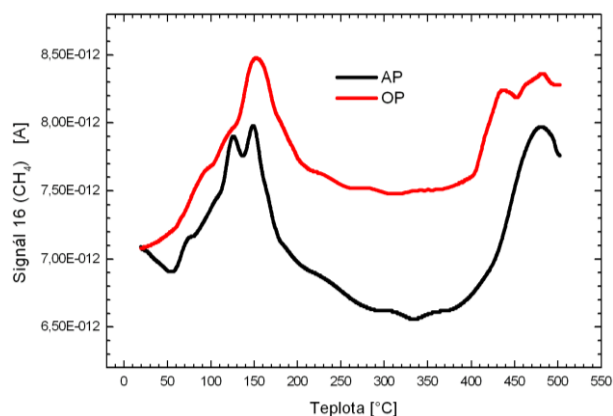
Tab. 9 Koncentrace vybraných těžkých kovů [mg/kg]**Tab. 9** Concentrations of selected heavy metals [mg/kg]

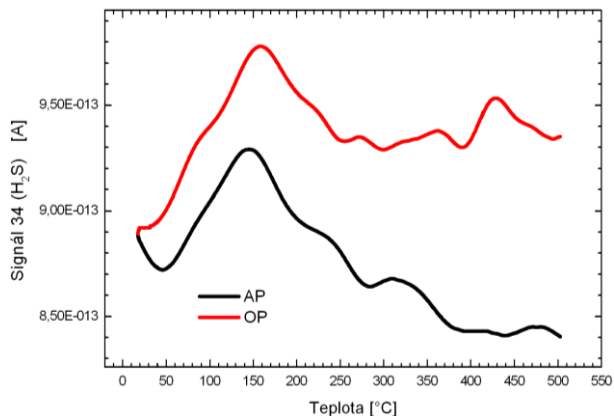
Prvek	Pb	Cd	Cr	As	Hg	Tl	V
OP	839	1,2	51	< 60	0.33	< 24	< 50
AP	439	< 1	48	< 0.1	0.1	< 24	< 50

4.1. Chování při termickém odplynění

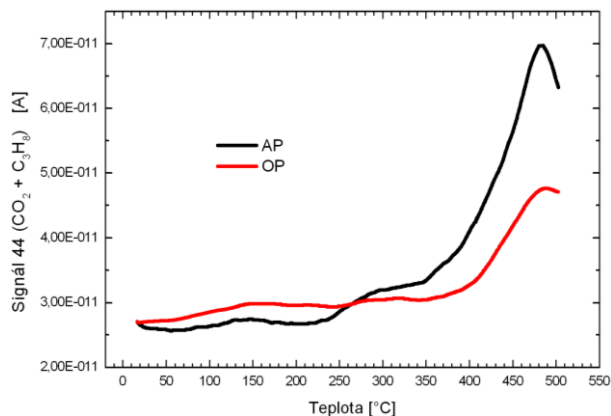
Výsledky termogravimetrických měření obou porovnávaných vzorků jsou shrnuty na obr. 1.

Součástí této části studie byla i snaha postihnout vývin sirných komponent – sulfanu ($m/z = 34$) a methanthiolu ($m/z = 48$). Porovnání výsledků pro oba analyzované podíly je zřejmé z obr. 2 až 10.

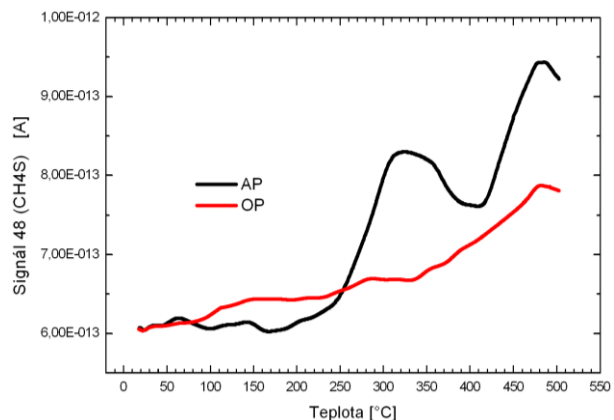
**Obr. 1** Výsledky TGA a DTA**Fig. 1** TGA and DTA results**Obr. 2** Porovnání vzniku vodíku při záhřevu analyzovaných podílů**Fig. 2** Comparison of hydrogen formation by heating of samples fractions**Obr. 3** Porovnání vzniku methanu při záhřevu analyzovaných podílů**Fig. 3** Comparison of methane formation by heating of samples fractions



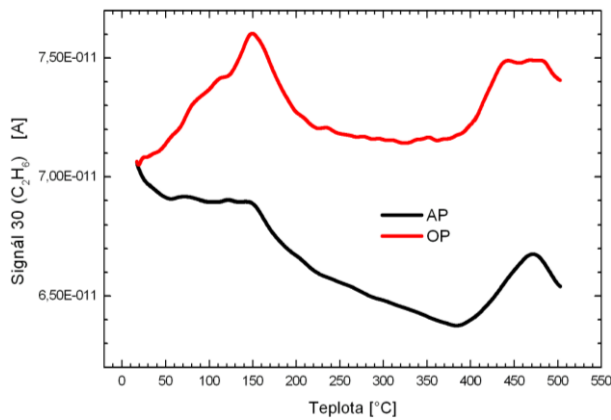
Obr. 4 Porovnání vzniku sulfanu při záhřevu analyzovaných podílů
Fig. 4 Comparison of hydrogen sulfide formation by heating of samples fractions



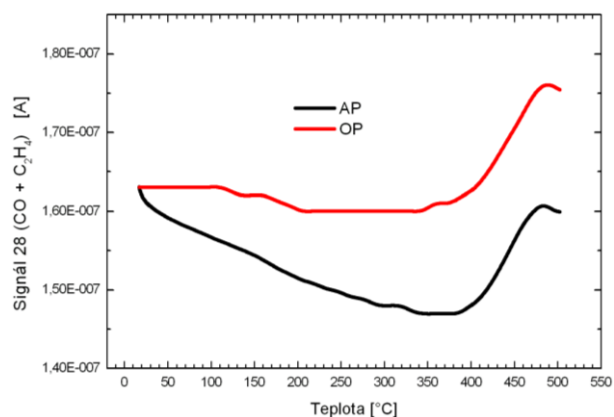
Obr. 7 Porovnání vzniku CO₂ + C₃H₈ při ohřevu analyzovaných podílů
Fig. 7 Comparison of CO₂ + C₃H₈ formation by heating of samples fractions



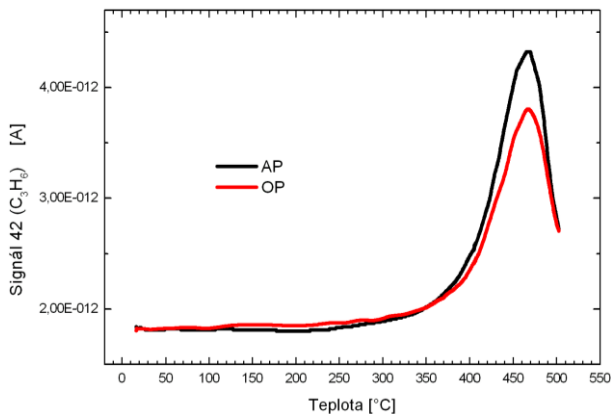
Obr. 5 Porovnání vzniku methanthiolu při záhřevu analyzovaných podílů
Fig. 5 Comparison of methane thiol formation by heating of samples fractions



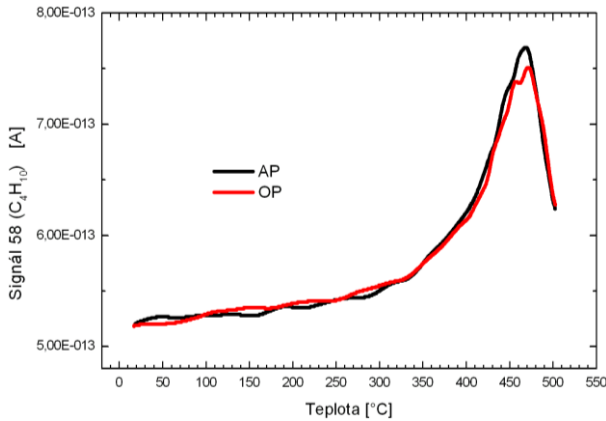
Obr. 8 Porovnání vzniku ethanu při záhřevu analyzovaných podílů
Fig. 8 Comparison of ethane formation by heating of samples fractions



Obr. 6 Porovnání vzniku CO + C₂H₄ při ohřevu podílů
Fig. 6 Comparison of CO + C₂H₄ formation by heating of samples fractions



Obr. 9 Porovnání vzniku propenu při záhřevu analyzovaných podílů
Fig. 9 Comparison of propene formation by heating of samples fractions



Obr. 10 Porovnání vzniku butanu při záhřevu analyzovaných podílů

Fig. 10 Comparison of buthane formation by heating of sample fractions

5. Diskuse výsledků

Z obrázku 1 je zřejmé, že záhřevem modelového vzorku odebraného z laguny na cca 300 °C, jenž odpovídá teplotě vpusti generátoru, se z AP uvolní 10 % hm, z OP cca 12 % hm. V porovnání s údaji tabulky 7, kde je uveden extrahovatelný podíl, to je třetina dávkované hmoty. Podíl extrahovatelných látek činil u obou podílů čtvrtinu.

Obsah spalitelné síry v OP byl cca 5,5 % hm, v AP 2,3 % hm. Ve zbytcích po extrakci tetrachlorethylenem obsah spalitelné síry v OP byl 1,8 % hm, v AP 3,2 % hm. Tzn. že významná část spalitelné síry zůstává ve zbytcích po extrakci a bude v sesuvném generátoru podléhat rozkladu v jeho oxidačním pásmu.

Obsah těžkých kovů ve studované matici je nízký. Dílčí problém zde může představovat olovo. Koncentrace vanadu, přestože studovaná matrice byla ropného původu, byla ve studovaném vzorku velmi malá a nebude tedy významně ovlivňovat ukládání zbytků po destrukci zemin v generátorech. Taktéž obsah chlorovaných komponent v zpracovávaném materiálu nebude významně ovlivňovat technologii sanace.

Za závažné zjištění lze považovat z hlediska studované technologie nízké body vzplanutí a hoření obou podílů - viz tabulka 5. U obou podílů byl bod vzplanutí, resp. hoření nižší, než je předpokládaná maximální teplota ohřevu sledované směsi ve vstupní vpusti generátoru. Tzn. že zde hrozí při jejím diskontinuálním plnění za přítomnosti vzduchu vznik nežádoucích situací. Bylo zde proto nutné zajistit inertizaci. Poznatky se stanovením bodů vzplanutí a hoření byly shrnuty v [15].

Počátek vývinu vodíku z OP (obrázek 2) je už v oblasti 80 °C. Jeho maximální vývin z obou podílů začíná od cca 320 °C. Počátek vývinu methanu z obou podílů (obrázek 3) byl zaznamenán už v oblasti 100 °C, první maximum z AP je v oblasti 120 až 160 °C, druhé maximum u obou podílů začíná od cca 370 °C. U OP byly naproti tomu v oblasti 120 až 160 °C. To znamená, že se zde bude methan uvolňovat ze dvou různých matic.

Počátek vývinu sulfanu z obou podílů (obrázek 4) je už v oblasti 40 °C. Maximální vývoj z obou podílů je okolo 150 °C. Z OP byl vývin sulfanu zaznamenán v celém sledovaném teplotním rozmezí s tím, že v oblasti okolo 430 °C bylo zaznamenáno druhé maximum. U AP po maximu okolo 150 °C jeho vývin do teploty 500 °C průběžně klesal.

Počátek vývinu methanthiolu z AP (obrázek 5) je v oblasti 250 °C, první maximální vývin z tohoto podíl je okolo 320, druhý okolo 470 °C. Vývin methanthiolu z OF byl menší s maximem okolo 470 °C.

Největší objem ze sledovaných komponent vznikajících při záhřevu kalu byl prokázán pro $m/z = 28$, která odpovídá skupině oxid uhelnatý + ethylen (obrázek 6). Zde lze oprávněně předpokládat, že se bude jednat převážně o oxid uhelnatý s maximem vývoje v oblasti teplot vyšších než 400 °C.

Vývin ethanu u AP odpovídá methanu (obrázek 8). U OP objem vznikajícího ethanu při zvyšování teploty nad 150 °C postupně klesal s tím, že okolo 460 °C bylo zjištěno jisté maximum. U skupiny oxid uhelnatý + propan ($m/z = 44$) (obrázek 7), propenu (obrázek 9) a butanu (obrázek 10) maxima jejich uvolňování byla v oblasti 450 až 470 °C.

6. Závěr

Ze získaných výsledků vyplývá, že je nutné mít na zřeteli významný vývin toxických, hořlavých a výbušných látek za teplot uplatňujících se při dávkování směsi kalu a uhlí do tlakového reaktoru prostřednictvím tlakové vpusti, kde se vyskytují teploty cca do 250 °C.

Možný vývin toxických, hořlavých a výbušných plynů při plnění vpusti byl využit k realizaci speciálních technologických opatření zamezujících vstup vzduchu – natlakování surovým plynem. Vývin CO a řady dalších nežádoucích plynů z něj vytváří velmi rizikovou komponentu determinujících bezpečnost celé technologie.

Navíc řada bezpečnostních opatření se uplatňuje již při samotné manipulaci s kaly vzhledem k tomu, že se z nich uvolňuje CO a velmi zápachající sírné látky – H₂S, CH₃SH.

Literatura

1. Safdel M., Anbaz M.A., Daryasafar A., Jamialahmadi M. Microbial enhanced oil recovery, a critical review on worldwide implemented field trials in different countries. *Renewable and Sustainable Energy Rev.* 74,159-172 (2017).
2. Jain P.K., Gupta V.K., Lowry M., Jaroli D.P., Chauhan U.K. Bioremediation of Petroleum oil Contaminated Soil and Water. *Res. J. of Environ. Toxicology* 5, 1-26 (2011).
3. Jadidi N., Roozbehani B., Saadat A.: The most recent researches in oily sludge remediation process, *American Journal of Oil and Chemical Technologies* 2, (10) 340-348 (2014).

4. Gudiña E.J., Pereira J.F.B., Rodrigues L.R., Coutinho J.A.P., Teixeira J.A. Isolation and study of microorganisms from oil samples for application in microbial enhanced oil recovery, *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 68, 56-64, (2012).
5. Hu J., Gan J., Li J., Luo Y., Wang G., Wu L., Gong Y. Extraction of crude oil from petrochemical sludge: Characterization of products using thermogravimetric analysis, *Fuel*, 188, (6) 166-172 (2017).
6. Al-Zahrini S.M., Putra M.D. Used lubricating oil regeneration by various solvent extraction techniques, *J. Ind. Eng. Chem.* 19, (2) 536-539 (2013).
7. Jiangyuing Wu., Dabrosz T. Process for solvent extraction of bitumen from oil sand, *Energy Fuels* 26, (2) 1002-1008 (2012).
8. Hu G., Li J., Ze)ng G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum Industry, A review. *J. Haz. Mat.* 261, (15) 470-490 (2013).
9. Ma Z., Gao N., Xie L., Li A.: Study of the fast pyrolysis of oilfield sludge with solid heat carrier in a rotary kiln for pyrolytic oil production. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 105, 183-190, (2014).
10. Steger M.T., Meissner W. A process combination to treat sewage sludge obtained from oil refineries, *Water Sci. Technol* 34, 133-140 (1998).
11. Molto J., Barneto A. G., Ariza J., Conesa, J. A. Gas production during the pyrolysis and gasification of biological and physico-chemical sludges from oil refinery. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 103, 167-172, (2013).
12. Buryan P., Bučko Z. Co-gasification brown coal and soils from oil lagoons, *Fuel and Energie – v tisku*.
13. Ramaswamy B., Kar D. D., De S. A study on recovery of oil from sludge containing oil using froth flotation. *J. of Env. Man.* 85, (1) 150-154 (2007).
14. Safdel M., Anbaz M.A., Daryasafar A., Jamialahmadi M. Microbial enhanced oil recovery, a critical review on worldwide implemented field trials in different countries. *Renewable and Sustainable Energy Rev.* 74, 159-172 (2017).
15. Buryan P., Hlinčík T., Buryan Š.: Prediction of Flammability Limits for Gases from the Decontamination Evaporation-Condensation Process of Oil Sludge, *Arab. J. Sci. Eng.*, 43, (5) 2481-2489 (2018).

Summary

Gases produced during remediation of soil contaminated by petrochemical sludge

Petr Buryan

The article deals with the development of gaseous components when heating contaminated soil with petrochemical sewage sludge from the so-called lagoons in which these wastes were deposited in the past. Laboratory experiments and analyzes show that this material decomposes at the temperatures attainable in the inlet to the pressure generators in which they are co-gassed with brown coal by mixture of steam and oxygen. Major development of toxic flammable and explosive gases containing mainly carbon monoxide, methane, hydrogen, saturated and unsaturated hydrocarbons C₂-C₄, hydrogen sulfide, organic sulfur components at the temperatures applied in the dispensing inlets of the pressure gasifier (2,7 MPa).