

Pyrolýza odpadových kalov z automobilového priemyslu

Marek PATSCH, Peter PILÁT, Lucia MACÁKOVÁ

Žilinská univerzita v Žiline, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovensko,
e-mail: marek.patsch@fstroj.uniza.sk

Súhrn

Možnosti energetického a materiálového zhodnocovania odpadových kalov pyrolýznym procesom boli riešené pre oblasť odpadových kalov z automobilového priemyslu, konkrétne pre oblasť výroby karosérií automobilov. Vo všeobecnosti sa tento kal zaraďuje medzi nebezpečné odpady, najmä pre svoje chemické zloženie, a to určuje spôsoby a možnosti ich následného nakladania a likvidácie. Pre uskutočnenie výskumu boli vzorky kalov odobraté priamo na mieste ich vzniku, v závode Volkswagen Bratislava. Vzorky boli podrobené prvotnej analýze, počas ktorej boli hodnotené: vlhkosť, výhrevnosť a chemické zloženie. Pri hodnotení chemického zloženia sa hodnotili obsahy chemických zlúčenín a jednotlivých chemických prvkov. Chemický rozbor poukázal napríklad na obsah ťažkých kovov vo vzorkách, ktorý spôsobuje komplikácie pri klasickom termickom nakladaní s odpadom, napríklad spaľovaním. Výsledky poukázali na vhodnosť či nevhodnosť vzoriek kalu na ďalšie energetické zhodnocovanie procesom pyrolýzy.

Dve najperspektívnejšie vzorky s najvyššou výhrevnosťou boli použité v laboratórnej experimentálnej pyrolýze, čím sa získal pyrolýzny plyn, kondenzát a pevný zvyšok. Kondenzát, ktorý by mal mať najvyšší energetický potenciál, obsahoval pyrolýzny olej, no ten bol kontaminovaný skondenzovanou vlhkosťou zo vzorky a ďalšími vylúhovanými látkami. Následnou separáciou pyrolýzneho oleja sa vyhodnotili podiely produktov pyrolýzneho spracovania. Analýza výhrevnosti získaných pyrolýznych olejov potvrdila predpoklad významného energetického obsahu týchto vzoriek. Chemické rozbor pyrolýzneho oleja potvrdili, že ťažké kovy a iné nebezpečné látky z pôvodnej vzorky zostali v pevnom zvyšku a neuvoľnili sa do kvapalných produktov pyrolýzy.

Kľúčové slová: Pyrolýza, odpadové kaly, pyrolýzny olej, energia z odpadu.

Úvod

Priemyselné odpadové kaly možno zaradiť do kategórie priemyselných odpadov, ktoré vznikajú v rôznych procesoch výroby. Do kategórie priemyselných odpadov patria napríklad zvyšky produktov, prach z pecí, trosky, popol, kaly a pod. Väčšina priemyselného odpadu pochádza z troch typov priemyselných odvetví: metalurgický, nemetalurgický a potravinársky priemysel¹. Priemyselný odpad sa môže v jednotlivých odvetviach líšiť podľa použitých surovín, výrobných procesov a výstupných produktov. V katalógu odpadov môže byť priemyselný odpad podľa druhu a zloženia zaradený do kategórie N (nebezpečný odpad) aj kategórie O (ostatný odpad). Priemyselné kaly sú vo svojej podstate suspenziou tuhej látky s kvapalinou.

Pri riešení tejto výskumnej úlohy sa riešiteľský kolektív zameriaval na zhodnocovanie priemyselných kalov z automobilového priemyslu, kde je možné identifikovať rôzne typy kalov, ktoré sú spájané s rôznymi fázami výroby automobilov a ich súčastí, údržby výrobných liniek alebo demontáže. V tomto riešení výskumnej úlohy bolo zámerom posúdiť možnosť energetického a materiálového využitia kalov vznikajúcich pri výrobe automobilov, konkrétne pri procese výroby karosérií, výrobného automobilového závodu. Tu vznikajúce kaly patria podľa katalógu odpadov do kategórie nebezpečných, katalógové číslo odpadu 06 05 02 – kaly zo spracovania kvapalného odpadu v mieste jeho vzniku obsahujúce nebezpečné látky. V súčasnosti je s ním nakladané podľa kategórie D1 – Zneškodňovanie uložením do zeme alebo na povrchu zeme (napríklad skládka odpadov)¹. Pri úspešnom riešení výskumnej úlohy by nakladanie s týmto odpadom mohlo prejsť zo zneškodňovania odpadov na zhodnocovanie odpadov, napríklad do kategórie R1 – Využitie najmä ako palivo alebo na získanie energie iným spôsobom, R2 – Spätne získavanie alebo regenerácia rozpúšťadiel, R3 – Recyklácia alebo spätne získavanie

organických látok, ktoré sa nepoužívajú ako rozpúšťadlá (vrátane kompostovania a iných biologických transformačných procesov, patrí sem aj splyňovanie a pyrolýza využívajúce zložky ako chemické látky), prípadne iné zhodnocovanie.

Keďže sa jedná o nebezpečný odpad, zo spôsobov energetického zhodnocovania je možné uvažovať o spaľovaní alebo spoluspaľovaní s inými palivami, napríklad v spaľovaniach priemyselných odpadov s následným využitím uvoľnenej tepelnej energie, alebo v cementárenských peciach, kde je teplo využité v procese výroby cementu a tuhý zvyšok ako súčasť výsledného produktu. Pre svoje chemické zloženie, najmä obsah nebezpečných prvkov, ako sú napríklad ťažké kovy, je nutné uvažovať s následným použitím systémov čistenia a neutralizácie vznikajúcich spalín. Z progresívnejších metód energetického zhodnocovania takéhoto druhu odpadu sa javí ako výhodné použiť buď splyňovanie alebo pyrolýzu. Pri týchto procesoch by tieto nebezpečné látky mali ostať v tuhom zvyšku po procese^{2,3}. V procese pyrolýzy a splyňovania sú odpadové kaly spracovávané pri teplotách nad 350 °C bez prístupu vzduchu pre pyrolýzu, alebo s obmedzeným prístupom vzduchu pre splyňovanie, s cieľom získať pyrolýzny plyn, kondenzát a tuhý zvyšok. Výhodou týchto technológií oproti spaľovaniu je možnosť získavať aj iné produkty, ktoré majú iné využitie, môžu byť napríklad spracované na palivá (vykurovací olej, motorová nafta a benzín) alebo v chemickom priemysle. Pyrolýzny plyn býva najčastejšie využívaný na energetické účely, teplo je využívané na ohrev pyrolýzneho alebo splyňovacieho reaktora, prípadne na sušenie vstupnej suroviny. Kondenzát, nazývaný aj pyrolýzny olej, obsahuje skondenzované vyššie uhľovodíky z pyrolýzneho plynu, využiteľný je buď priamo ako palivo, alebo na výrobu syntetických ušľachtilých palív – benzínu, nafty, petroleju a pod., prípadne spracovaním v chemickom priemysle na výrobu úplne iných materiálov, napríklad plastov. Tuhý zvyšok obsahuje veľký podiel tuhého uhlíka a je taktiež možné ho energeticky využiť napríklad v tepelných elektrárňach a teplárňach. Pre svoje chemické zloženie, najmä možný obsah nebezpečných prvkov, ako sú napríklad ťažké kovy, je nutné poznať jeho presné chemické zloženie a uvažovať s následným použitím systémov čistenia a neutralizácie vznikajúcich spalín. Vo všeobecnosti pyrolýza a splyňovanie značne znižuje hmotnosť a objem kalu, bezpečne v ňom ničí veľkú väčšinu mikropolutantov, patogénnych látok a organizmov. Výhodou pyrolýzneho a splyňovacieho spôsobu spracovania odpadových kalov je, že pri využití správneho postupu dokážeme do veľkej miery imobilizovať ťažké kovy v odpadových kaloch, ktoré ostávajú v tuhom zvyšku^{4,5} a taktiež sa napríklad zbavíme veľkého množstva mikroplastov⁶ oproti napríklad ukladaniu týchto kalov na skládky odpadov.

Produkty pyrolýzy:

- **Pyrolýzny plyn:** označovaný tiež ako „syngas“ zo spracovania odpadových kalov sa skladá najmä z oxidu uhoľnatého, oxidu uhličitého, metánu a plynného vodíka. V závislosti na zložení vstupného odpadového kalu sa môžu objaviť aj iné nižšie uhľovodíky, ktoré za podmienok ochladzovania neskondenzovali. Všetky zložky pyrolýzneho plynu (okrem CO₂) vieme premeniť na tepelnú energiu, prípadne ho vieme využiť aj ako vstupnú surovinu pri výrobe chemikálií. Je použiteľný ako náhrada konvenčných palív (zemného plynu alebo iných fosílnych palív), či už v procese sušenia odpadových kalov, ohrevu pyrolýzneho reaktora, v priemyselných procesoch, alebo napríklad v kogenerácii (na združenú výrobu elektrickej a tepelnej energie). Novým využitím pyrolýzneho plynu je aj priame poháňanie vodíkových palivových článkov; vodík je jednoducho zachytávaný z pyrolýzneho plynu, čistený a rafinovaný na použitie v palivových článkoch⁷.
- **Pyrolýzny olej:** vzniká ochladením, teda kondenzáciou primárneho pyrolýzneho plynu, je to kvapalina zvyčajne tmavohnedej farby s charakteristickým zápachom. Je to viaczložková zmes, ktorú je možné frakčnou destiláciou rozdeliť na jednotlivé zložky a úpravou získať napríklad benzín a naftu, vykurovací olej a pod., prípadne spracovaním v chemickom priemysle získať úplne iné nové materiály, ktoré sa bežne vyrábajú z ropy. Pyrolýzny olej a palivá z neho vyrobené, sú vhodné pre spaľovanie v kotloch a peciach, vznetrových motoroch a spaľovacích turbínach v kogeneračnej výrobe elektrickej energie a tepla.
- **Tuhý zvyšok:** je tvorený najmä uhlíkom, svojimi adsorpčnými vlastnosťami je podobný aktívnemu uhlíu, má vysokú pórovitosť povrchu, širokú mikroštruktúru, účinnú schopnosť zadržiavať vodu a preto vo svojej čistej podobe má široké uplatnenie v priemysle. Jedinou nevýhodou tohto materiálu je, že obsahuje aj iné látky, ktoré sú v ňom po pyrolýze viazané, ako už spomínané ťažké kovy^{8,9},

preto je jeho likvidácia v prevažnej miere uložením na skládku odpadu. V závislosti na zložení vstupného odpadového kalu, tvorí tuhý zvyšok po pyrolýznom procese približne 8 až 15 % pôvodnej hmotnosti, čím je účinne eliminovaný objem a hmotnosť odpadového kalu⁷. Keďže hlavnou zložkou tuhého zvyšku je uhlík, je taktiež možné jeho energetické zhodnotenie spaľovaním.

Procesy pyrolýzy a splyňovania pre spracovanie odpadov sú známe a priemyselne aplikované, zameriavajú sa najmä na spracovanie odpadovej biomasy a vytriedených jednodruhových odpadových plastov. Štúdiom dostupnej literatúry nebol nájdený obdobný prístup a použitie pyrolýzneho procesu na zhodnocovanie takto špecifického odpadu – odpadových kalov z výroby karosérií automobilov.

Experimentálna časť

Vzorky odpadových kalov boli odobrané z lakovne karosérií automobilového závodu, zo šiestich stanovišť, kde sú kaly zbierané do veľkokapacitných kontajnerov. Odpadové kaly sú suspenziou tuhých látok v kvapaline, obsahujú napríklad zvyšky z plničov, tmelov, základných a vrchných náterov karosérií. Vo výrobnom automobilovom závode je na zachytávanie častíc využívaná mokrá technológia striekacích kabín, s vodnou clonou. Pred expedíciou do kontajnerov sú kaly čiastočne odvodnené použitím kalolisov. Výsledná vlhkosť kalov je závislá od taktu a vyťaženia výrobného linky a tým aj od vyťaženia kalolisov.

Vlhkosť odpadových kalov bola určovaná termogravimetrickou metódou použitím sušiacej váhy, podľa platnej normy STN EN ISO 21660-3. Norma stanovuje postup odobratia a prípravy vzorky, jej homogenizácie a postup sušenia. Celkový obsah vlhkosti sa stanoví vážením vzorky paliva pred a po sušení v kontrolovanom prostredí a hmotnostný rozdiel udáva množstvo prítomnej vlhkosti.

Spalné teplo a výhrevnosť odpadových kalov a produktov pyrolýzy boli určované pomocou kalorimetra s kalorimetrickou bombou, podľa platnej normy STN EN ISO 21654. V kalorimetrickej bombe je v čistej kyslíkovej atmosfére spaľovaná vzorka paliva, uvoľnené teplo je absorbované vodným kúpeľom a spalné teplo je určené výpočtom podľa nárastu teploty v kalorimetri.

Dôležitým sledovaným parametrom bolo chemické zloženie vzoriek odpadových kalov. Pre každú vzorku boli stanovené obsahy uhlíka, vodíka, dusíka a kyslíka (CHNO analýza), obsah ostatných chemických prvkov a chromatografická analýza.

Pre realizáciu pyrolýzneho procesu bol použitý experimentálny diskontinuálny pyrolýzny reaktor s kondenzačným výmenníkom (obrázok 1), proces možno charakterizovať ako pomalú nízko-teplotnú pyrolýzu. Laboratórny pyrolýzny reaktor je dvojkomorové zariadenie, vnútorná komora predstavuje pracovný priestor v podobe valcovej nádoby uzavretej vekom s tesneniami a prírubami, do nádoby je umiestňovaná vzorka odpadu pre spracovanie, voľný priestor nad vsádzkou je vyplnený inertným plynom. Priestorom medzi stenami vonkajšej a vnútornej nádoby prúdia spaliny pre ohrev pracovného priestoru. Vsádzka je ohrievaná spalinami z blokového horáku, kde je spaľovaná zmes zemného a pyrolýzneho plynu. Zariadenie je osadené meracou, regulačnou a zabezpečovacou technikou. Merané parametre procesu sú najmä pracovné teploty (teplota spalín z blokového horáku a v komíne, teplota v pyrolýznej komore, teploty v kondenzačnom výmenníku), hmotnosti (vsádzky a kondenzátu), prietok plynu blokovým horákom a prietok chladiaceho média kondenzačným výmenníkom. Merané veličiny boli zaznamenávané meracou ústredňou s prepojením na merací notebook. Plyn vznikajúci pri ohreve vsádzky prechádzal chladeným kondenzátorom, kondenzát bol zachytávaný v zbernej nádobe a nekondenzovateľná časť pyrolýzneho plynu bola spaľovaná buď so zemným plynom v blokovom horáku alebo samostatne na fakli. Hlavné technické parametre pyrolýzneho reaktora sú:

- Spôsob ohrevu: zemný plyn alebo zmes zemného a pyrolýzneho plynu
- Maximálna pracovná teplota: 800 °C
- Objem pracovného priestoru: $3,1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$
- Inertná atmosféra: N_2
- Chladenie kondenzátora: prietochná voda alebo priemyselný prietokový chladič



Obrázok 1: Experimentálny pyrolýzny reaktor

Pre každú vzorku odpadového kalu bol zvolený rovnaký experimentálny postup. Pracovný priestor reaktora bol naplnený presne odváženým množstvom odpadového kalu, uzavretý vekom s tesneniami, prírubovým spojom pripojený kondenzačný výmenník, ktorý bol následne pripojený k prietokovému chladiču a naplnený chladiacim médiom. Voľný priestor nad vsádzkou je vyplnený inertnou atmosférou N_2 , ktorá zabraňuje vznieteniu. Po rozbehnutí pyrolýzneho procesu – keď nastane produkcia primárneho pyrolýzneho plynu, ktorý nedovolí vstup atmosférického vzduchu do pracovnej komory, je inertný plyn vypnutý. Kondenzátor je protiprúdny výmenník chladený prietokovým chladičom, ktorý je riadený podľa teploty meranej na vstupe a výstupe chladiaceho okruhu. Teplota pyrolýzneho plynu meraná na výstupe z kondenzátora bola v intervale 18 až 25 °C. Rýchlosť ohrevu vsádzky na pracovnú teplotu bola 2 °C.min⁻¹, pracovná teplota bola 450 °C a doba výdrže na pracovnej teplote pyrolýzneho procesu bola 50 minút aj s krátkym prehriatím na 550 °C na konci procesu. Počas experimentov boli zaznamenávané hmotnosti vstupnej vsádzky, vzniknutého kondenzátu a po experimente bol odvážený aj tuhý zvyšok, množstvo vzniknutého nekondenzovateľného pyrolýzneho plynu bolo dopočítané.

Výsledky a diskusia

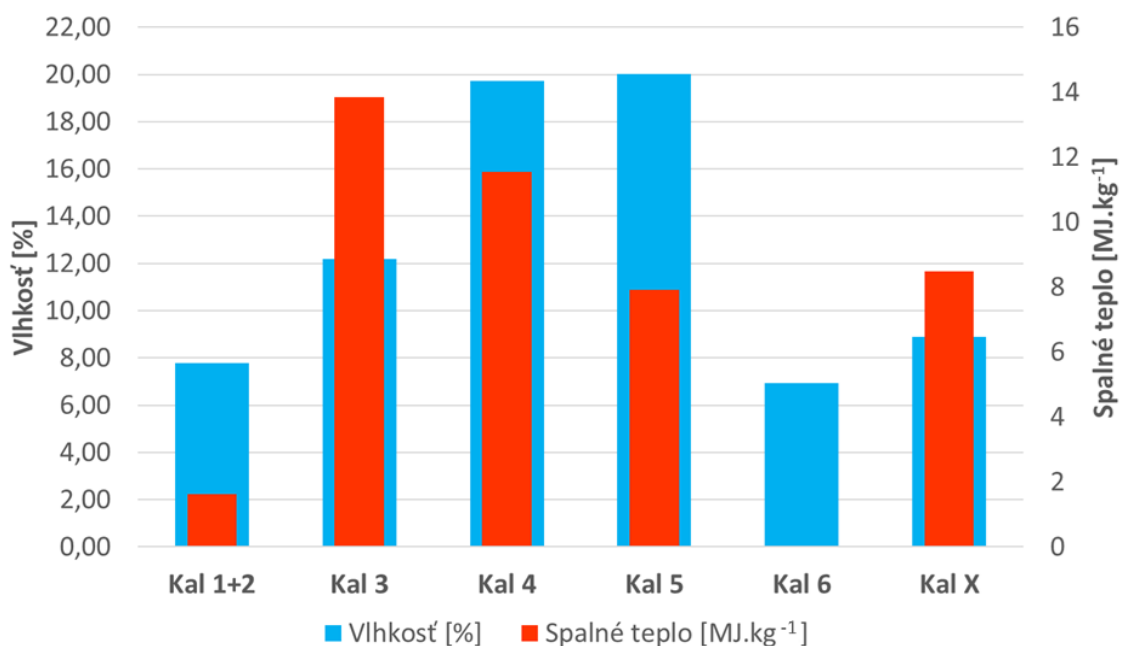
Zberné kontajnery a potom aj vzorky boli označené číslami 1 až 6 a X. Každé odberné miesto 1 až 6 prislúcha inej technologickej operácii výroby automobilových karosérií, kontajner označený X slúži na zber zvyškov z čistenia všetkých zberných kontajnerov, preto obsahuje zmes všetkých vzoriek. Vzorky kalov 1 a 2 sú z identického odberného miesta, preto boli analyzované spolu. Technologické operácie, z ktorých odpadové kaly pochádzajú podliehajú priemyselnému tajomstvu – neboli autorom presnejšie špecifikované, čo však nemá vplyv na výsledky analýz a experimentov. Ako už bolo spomenuté vyššie, odobrané vzorky boli podrobené analýzám a vybrané vzorky aj pyrolýznemu procesu s vyhodnotením.

Získané priemerné hodnoty vlhkosti vzoriek v hmotnostných percentách a priemerné spalné teplo ukazuje tabuľka 1 a obrázok 2. Maximálna priemerná vlhkosť predstavuje 20,01 % pre vzorku Kal 5, čo je porovnateľné s odporúčanou hodnotou vlhkosti dreva pre energetické účely. Vysoká vlhkosť odpadových kalov spôsobuje zvýšené energetické a technologické nároky a tým aj zvýšené ekonomické náklady pyrolýzneho procesu z dôvodu nutnosti ich sušenia. Hodnotením energetického obsahu vzoriek, teda spalného tepla, boli stanovené vzorky, ktoré sú najvhodnejšie pre spracovanie pyrolýznym

procesom. Za energeticky najvýznamnejšie vzorky boli určené Kal 3 (priemerné spalné teplo $13,850 \text{ MJ.kg}^{-1}$) a Kal 4 (priemerné spalné teplo $11,542 \text{ MJ.kg}^{-1}$), hodnoty sú porovnateľné napríklad so spalným teplom hnedého uhlia¹² a sú vyššie ako spalné teplo komunálneho odpadu¹², ktorý je energeticky využívaný v spaľovniach komunálneho odpadu.

Tabuľka 1: Priemerná vlhkosť a spalné teplo vzoriek odpadových kalov

	Priemerná vlhkosť [%]	Priemerné spalné teplo [MJ.kg^{-1}]
Kal 1+2	7,78	1,616
Kal 3	12,20	13,850
Kal 4	19,71	11,542
Kal 5	20,01	7,921
Kal 6	6,94	0,015
Kal X	8,88	8,491



Obrázok 2: Priemerná vlhkosť a spalné teplo vzoriek odpadových kalov

Pre všetky vzorky kalov boli vykonané analýzy chemického zloženia: CHNO analýza, analýza obsahu ostatných vybraných chemických prvkov a chromatografická analýza. Priemerný obsah uhlíka, vodíka, dusíka a kyslíka je ukázaný v tabuľke 2. Najvyšší obsah uhlíka a vodíka pre vzorky Kalov 3 a 4 sú obrazom vysokého spalného tepla ukázaného v tabuľke 1. CHNO analýzy boli vykonané na prvkovom analyzátoze ThermoFischer Scientific FLASH 2000 CHNS/O, ktorý využíva princíp spaľovania vzorky s následným prechodom cez GC kolónu a detektor tepelnej vodivosti.

Pre všetky vzorky bola vykonaná analýza obsahu aj ostatných chemických prvkov. Analýzy boli vykonané na energiovo-disperznom röntgenovom fluorescenčnom spektrometri - Thermo ARL QuantX, ktorý využíva bezštandardový program UniQuant pre analýzu prvkov.

Tabuľka 2: CHNO analýza – suchý stav

	C [m/m%]	H [m/m%]	N [m/m%]	O [m/m%]	CHNO [m/m%]
Kal 1+2	10,22	1,64	0,00	55,15	67,00
Kal 3	47,54	6,89	2,90	27,88	85,20
Kal 4	51,20	7,20	4,85	25,87	89,11
Kal 5	20,76	2,81	1,17	44,28	69,00
Kal 6	1,12	0,46	0,00	57,04	58,61
Kal X	28,73	3,99	1,99	35,50	70,20

Podľa výsledkov prezentovaných vyššie, boli v tejto fáze výskumu pre svoj vysoký energetický obsah pre následné pyrolýzne zhodnocovanie vybrané vzorky kalov 3 a 4. Pre tieto okolnosti sú v tabuľke 3 prezentované len výsledky analýzy priemerného obsahu vybraných chemických prvkov pre vzorky Kalov 3 a 4. Ako ukazuje tabuľka, zastúpené sú chemické prvky, ktoré sú typické pre náterové látky a úpravy povrchov karosérií, sú používané napríklad ako pigmenty vo farbách a pre ich obsah je možné považovať tieto odpadové kaly za nebezpečný odpad.

Tabuľka 3: Analýza priemerného obsahu vybraných chemických prvkov

Kal 3		Kal 4	
Chemický prvok	m/m%	Chemický prvok	m/m%
Ti	7,670	Ti	3,860
Al	2,450	Si	2,010
Si	1,990	Ca	1,340
Mg	0,978	Ba	1,120
Ca	0,902	Mg	0,972
Fe	0,244	Al	0,813
Sx	0,163	Sx	0,337
Cl	0,135	Fe	0,135
Ba	0,069	Cl	0,113
K	0,0625	Br	0,518
Sn	0,0413	K	0,0504
Cr	0,0316	Sr	0,0438
Zr	0,0292	Zr	0,013
Cu	0,0151	Cu	0,0105
Sr	0,0102	Sn	0,0104
Br	0,0057	Bi	0,0088

Vybrané vzorky boli energeticky zhodnotené pyrolýznym procesom. Pyrolýza prebiehala pri teplotách približne 450 °C. Pracovná náplň reaktora mala vždy približnú hmotnosť 3 kg, jej ohrevom vznikol pyrolýzny plyn, ktorý prechádzal kondenzátorom za tvorby kvapalnej fázy, po procese pyrolýzy v reaktore ostával tuhý zvyšok. Počas experimentu boli zaznamenávané hmotnosti vstupnej vsádzky, kondenzátu a tuhého zvyšku, množstvo vzniknutého nekondenzovateľného pyrolýzneho plynu bolo dopočítané. Priemerné hmotnostné percentuálne zastúpenie jednotlivých zložiek je ukázané v tabuľke 4. Výsledný podiel tuhého zvyšku ukazuje na významné zredukovanie množstva pôvodného tuhého odpadového kalu. Porovnaním s výsledkami pyrolýzneho spracovania iných druhov odpadov, napr. odpadových plastov¹³ je možné konštatovať, že bolo získané vyššie množstvo kondenzátu a tuhého zvyšku a nižšie množstvo pyrolýzneho plynu. V porovnaní so spracovaním odpadových kalov napr. z čistiarny odpadových vôd³ bolo získané menšie množstvo tuhého zvyšku.

Tabuľka 4: Výsledky pyrolýzneho procesu – obsah kondenzátu, pyrolýzneho plynu a tuhého zvyšku

Kal 3		Kal 4	
Vsádzka	100 %	Vsádzka	100 %
Kondenzát	62,38 %	Kondenzát	66,30 %
Pyrolýzny plyn	16,11 %	Pyrolýzny plyn	19,52 %
Tuhý zvyšok	21,52 %	Tuhý zvyšok	14,17 %

V počiatočnej fáze, pri nižších teplotách, vznikol kondenzát tvorený najmä vodným roztokom, neskôr pri vyšších teplotách vznikol pyrolýzny olej. Obe tieto zložky boli zachytávané do spoločnej zbernej nádoby a oddeľované po pyrolýznom procese, kedy vzniklo fázové rozhranie, ľahší pyrolýzny olej sa usadil na povrchu vodného roztoku (obe frakcie boli aj rozdielneho sfarbenia, pyrolýzny olej tmavý, zvyškový vodný roztok skoro priesvitný). Priemerné hmotnostné percentuálne zastúpenie zložiek kondenzátu je ukázané v tabuľke 5, ktorá ukazuje pomerne malý podiel získaného pyrolýzneho oleja, ktorý je žiadaný pre svoj energetický a materiálový potenciál. Pri porovnaní hmotnostného percenta obsahu vlhkosti vstupného materiálu v tabuľke 1 a hmotnostného percenta zvyškového vodného roztoku v tabuľke 5 je zrejmé, že ho netvorí len vlhkosť zo vsádzky, ale aj iné vyplavené chemické látky, ktoré mohli vzniknúť pri procese pyrolýzy. Pre potvrdenie tejto hypotézy je nutné vykonať analýzu chemického zloženia. Množstvo získaného pyrolýzneho oleja je omnoho menšie ako napríklad pri spracovaní odpadových plastov¹³, ale vyššie ako pri spracovaní odpadových kalov z čistiarny odpadových vôd³, kde je hlavným produktom pyrolýzny plyn.

Tabuľka 5: Výsledky pyrolýzneho procesu – obsah pyrolýzneho oleja a zvyškovej kvapaliny

Kal 3			Kal 4		
	Z hmotnosti kondenzátu	Z hmotnosti vsádzky		Z hmotnosti kondenzátu	Z hmotnosti vsádzky
Pyrolýzny olej	11,00 %	6,86 %	Pyrolýzny olej	8,00 %	5,30 %
Zvyšková kvapalina	89,00 %	55,52 %	Zvyšková kvapalina	92,00 %	61,00 %

Pre obe oddelené zložky kondenzátu – pyrolýzny olej a zvyškovú kvapalinu, boli následne vykonané analýzy energetického obsahu, výsledná priemerná hodnota spalného tepla je ukázaná v tabuľke 6. Výsledky ukazujú značný nárast energetického obsahu vzniknutého pyrolýzneho oleja oproti hodnote spalného tepla vstupnej suroviny, spalné teplo zvyškovej kvapaliny je zanedbateľné, prakticky nulové a možno konštatovať, že je v hodnotách chyby merania.

Tabuľka 6: Priemerné spalné teplo produktov pyrolýzy

	Priemerné spalné teplo [MJ.kg ⁻¹]
Pyrolýzny olej – Kal 3	25,513
Pyrolýzny olej – Kal 4	21,889
Zvyšková kvapalina – Kal 3	0,005
Zvyšková kvapalina – Kal 4	0,001

Porovnaním so spalným teplom pyrolýzneho oleja získaného pri pyrolýznom spracovaní odpadových plastov¹³ je možné konštatovať, že nami získaný pyrolýzny olej má nižší energetický obsah priemerne o 8 MJ.kg⁻¹. Pre získaný pyrolýzny olej bola urobená analýza priemerného obsahu vybraných chemických prvkov (tabuľka 7), niektoré hodnoty sú nízke a blížia sa k hranici rozlišovacej schopnosti analyzátoru. Porovnaním hodnôt obsahu vybraných chemických prvkov v pôvodnom materiáli (tabuľka 3) a v pyrolýznom oleji (tabuľka 7) možno konštatovať, že pôvodná hypotéza bola potvrdená a došlo k značnému poklesu ich obsahu. Ďalšie analýzy neboli vykonané, pre nízky výťažok pyrolýzneho oleja možno považovať pyrolýzne spracovanie odpadových kalov za energeticky a ekonomicky nevýhodné a výskum v tejto oblasti bol ukončený.

Tabuľka 7: Analýza priemerného obsahu vybraných chemických prvkov

Kal 3	
Chemický prvok	m/m%
Ti	0,0250
Al	0,0079
Si	0,0065
Mg	0,0032
Ca	0,0029
Fe	0,0008
Sx	0,0005
Cl	0,0004
Ba	0,0002
K	0,0002
Sn	0,0001
Cr	0,0001
Zr	0,0001
Cu	0,0000
Sr	0,0000
Br	0,0000

Kal 4	
Chemický prvok	m/m%
Ti	0,0134
Si	0,0069
Ca	0,0047
Ba	0,0039
Mg	0,0034
Al	0,0028
Sx	0,0012
Fe	0,0005
Cl	0,0004
Br	0,0018
K	0,0002
Sr	0,0001
Zr	0,0000
Cu	0,0000
Sn	0,0000
Bi	0,0000

Záver

Výskumná úloha bola orientovaná na posúdenie možnosti energetického zhodnotenia odpadových kalov z automobilového priemyslu, konkrétne z lakovne výrobného automobilového závodu. Tieto kaly sú charakteristické svojim špecifickým chemickým zložením a najmä vlhkosťou.

Analýzou vlhkosti vzoriek odpadových kalov bolo zistené, že odvodnenie na kalolisochoch je účinné a maximálna priemerná vlhkosť bola okolo 20 %, čo je prijateľná hodnota pre následné energetické zhodnotenie. Maximálna priemerná vlhkosť je porovnateľná napríklad s odporúčanou hodnotou vlhkosti palivového dreva¹².

Analýzou spalného tepla vzoriek odpadových kalov boli určené vzorky, ktoré sú vhodné na ďalšie energetické zhodnotenie. Vzorky kalov 3 a 4 dosahovali najvyššie priemerné spalné teplo (Kal 3 – priemerné spalné teplo 13,850 MJ.kg⁻¹, Kal 4 – priemerné spalné teplo 11,542 MJ.kg⁻¹), porovnateľné napríklad s hnedým uhlím. Vzorky kalov 5 a X dosahujú hodnoty spalného tepla porovnateľné napríklad s komunálnym odpadom, vzorky kalov 1+2 a 6 sú prakticky energeticky nevýznamné (s prihliadnutím na ich vlhkosť, ktorej odstránenie spotrebuje viac tepla, ako by sme získali ich energetickým zhodnotením). Hodnotením spalného tepla boli vybrané vzorky kalov 3 a 4 na ďalšie výskumné aktivity v oblasti ich energetického zhodnocovania.

Pre všetky vzorky boli vykonané analýzy chemického zloženia, analyzované boli obsahy uhlíka, vodíka, dusíka a kyslíka, obsah iných vybraných chemických prvkov a chromatografické analýzy. Analýzy poukázali na energetický potenciál vybraných vzoriek pre energetické zhodnocovanie. Obsah iných vybraných chemických prvkov potvrdil opodstatnenie zaradenia tohoto druhu odpadu medzi nebezpečný odpad.

Pyrolýznym procesom boli získané produkty: pyrolýzny plyn, kondenzát a tuhý zvyšok, Kondenzát bol po procese pyrolýzy rozdelený na pyrolýzny olej a zvyškovú kvapalinu, pre ktoré boli následne vykonané analýzy spalného tepla. Priemerné spalné teplo pyrolýzneho oleja zo vzoriek kalu 3 bolo 25,513 MJ.kg⁻¹ a zo vzoriek kalu 4 bolo 21,889 MJ.kg⁻¹. Z celkovej hmotnosti vsádzky bolo zo vzoriek kalov 3 získané 6,86 % pyrolýzneho oleja a zo vzoriek kalov 4 bolo získané 5,30 % pyrolýzneho oleja. Tieto hodnoty poukazujú na značný nárast energetického obsahu vyprodukovaného pyrolýzneho oleja oproti spalnému teplu vstupných vzoriek odpadových kalov, avšak nízke hmotnostné percento zastúpenia pyrolýzneho oleja naznačuje energetickú a ekonomickú neefektívnosť energetického zhodnocovania odpadových kalov pyrolýznym procesom.

Porovnaním obsahov vybraných chemických prvkov vo vstupnom materiáli a v získanom pyrolýznom oleji bola potvrdená hypotéza, že tieto chemické prvky neprechádzajú do výsledného kvapalného produktu. Porovnanie výťažnosti pyrolýzneho oleja, napríklad pri spracovaní odpadových plastov¹³, taktiež ukazuje nízku výťažnosť pyrolýzneho oleja a vysokú energetickú a tým pádom aj ekonomickú náročnosť spracovania tohto druhu odpadu. Okrem nízkej výťažnosti pyrolýzneho oleja je problematické pre energetické zhodnocovanie tohto druhu odpadu aj jeho vysoká vlhkosť, ktorá predstavuje dodatočné energetické a ekonomické náklady pri spracovaní. Pre vyššie spomenuté dôvody je nutné pre tento druh odpadu hľadať iný spôsob ako ho spracovať a nakladať s ním.

Pod'akovanie

Tento príspevok vznikol za pomoci projektu UNIVNET 0201/0003/20

Literatúra

1. ISOH – Informačný systém odpadového hospodárstva, 2024, URL <https://www.isoh.gov.sk>
2. Karagiannidis, 2012. Waste to energy, Opportunities and Challenges for Developing and Transition Economies. Springer, 2012.
3. Brigwater, 2002. Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste, Proceeding of an Expert Meeting. Strasbourg, France, 30 September – 1 October 2002. CPL Press, 2002.

4. Lu, T., Yuan, H., Wang, Y., Huang, H., Chen, Y. 2016. Characteristic of heavy metals in biochar derived from sewage sludge. *J Mater Cycles Waste Manag* 18. 2016, 725 – 733.
5. Wang, Z., Liu, S., Liu, K., Ji, S., Wang, M., Shu, X. 2021. Effect of temperature on pyrolysis of sewage sludge: biochar properties and environmental risks from heavy metals. *E3S Web of Conferences* 237. 2021.
6. Ni, B., Zhu, Z., Li, W., Yan, X., Wei, W., Xu, Q., Xia, Z., Dai, X., Sun, J. 2020. Microplastics Mitigation in Sewage Sludge through Pyrolysis: The Role of Pyrolysis Temperature. *Environmental Science & Technology Letters*, 7(12). 2020, 961 – 967.
7. Wang, C., Luo, D., Zhang, X., Huang, R., Cao, Y., Liu, G., Zhang, Y., Wang, H. 2022. Biochar-based slow-release of fertilizers for sustainable agriculture: A mini review. *Environmental Science and Ecotechnology*, 10. 2022.
8. Wang, Z., Shen, R., Ji, S., Xie, L., Zhang, H. 2021. Effects of biochar derived from sewage sludge and sewage sludge/cotton stalks on the immobilization and phytoavailability of Pb, Cu, and Zn in sandy loam soil. *Journal of Hazardous Materials* (419). 2021.
9. Wang, J., Fu, R., Xu, Z. 2017. Stabilization of heavy metals in municipal sewage sludge by freeze-thaw treatment with a blend of diatomite, FeSO_4 , and Ca(OH)_2 . *Journal of the Air & Waste Management Association*, 67 (8). 2017, 847 – 853.
10. STN EN ISO 21660-3 – Stanovenie vlhkosti paliva
11. STN EN ISO 21654 – Určenie spalného tepla a výhrevnosti paliva
12. Jandačka, J. a kol. 2014. Energetické využitie komunálneho odpadu. Uniza-EDIS, 2014.
13. Šooš, L., Patsch, M. 2023. Progresívne technológie zhodnocovania odpadov – hlavný pilier obehového hospodárstva. *SPEKTRUM STU*, 2023.
14. Sun, Y., Jin, B.S., Huang, Y.J., Zuo, W., Jia, J.Q., Wang, Y.Y.; Distribution and characteristics of products from pyrolysis of sewage sludge ; (2013) *Advanced Materials Research*, 726 – 731, pp. 2885 – 2893., ISBN: 978-303785742-7
15. Werther J.; Ogada T.; Sewage sludge combustion; *Progress in Energy and Combustion Science* Volume 25, Issue 1, Pages 55 – 116, 1999, Elsevier, ISSN 03601285
16. Zhang, J., Zhong, S., Li, Ch., Shan, R., Yuan, H., Chen, Y. 2024. Co-pyrolysis mechanism of waste vehicle seats derived artificial leather and foam. *Journal of Cleaner Production*, Volume 434, Article number 140436, 2024, Elsevier, ISSN 09596526
17. Chang, H., Yuan, J., Zhao, Y., Bisinella, V., Damgaard, A., Christensen, T. 2025. Carbon footprints of incineration, pyrolysis, and gasification for sewage sludge treatment; *Resources, Conservation and Recycling*, Volume 212, Article number 107939, Elsevier B.V., ISSN 09213449

Pyrolysis of waste sludge from the automotive industry

Marek PATSCH, Peter PILÁT, Lucia MACÁKOVÁ

University of Žilina, Faculty of mechanical engineering, Department of power engineering

Summary

The possibilities of energy recovery of waste sludge by pyrolysis process were solved for the area of waste sludge from the automotive industry, specifically for the area of car body production. In general, this sludge is classified as hazardous waste, mainly due to their chemical composition, and this determines the methods and possibilities for their subsequent handling and disposal. In order to carry out the research, the sludge samples were taken directly at the place of their origin, in the Volkswagen Bratislava. Samples were subjected to initial analysis, during which they were evaluated: moisture content, calorific value and chemical composition. When evaluating the chemical composition, the contents of chemical compounds and individual chemical elements were evaluated. Chemical analysis pointed out, for example, the content of heavy metals in the samples, which causes complications in conventional energy recovery, for example by incineration. The results pointed to the suitability or unsuitability of sludge samples for further energy recovery through the pyrolysis process. The two most perspective samples with the highest calorific value were used in the laboratory experimental pyrolysis, resulting in the obtaining of synthesis gas, condensate and solid residue. The condensate, which should have the highest energy potential, contained pyrolysis oil, but it was contaminated with condensed moisture from the sample and other leached substances. By subsequent separation of the pyrolysis oil, the proportions of the pyrolysis processing products were evaluated. Analysis of the calorific value of the obtained pyrolysis oils confirmed the assumption of a significant energy content of these samples. Chemical analysis of the solid residue confirmed that heavy metals and other hazardous substances from the original sample remained in the solid residue and were not released into other pyrolysis products.

Keywords: *pyrolysis, waste sludge, pyrolysis oil, waste to energy*