

Zneškodňovanie kalov z automobilového priemyslu v energetických zariadeniach

Peter PILÁT, Marek PATSCH

Žilinská univerzita v Žiline, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovensko

e-mail: peter.pilat@fstroj.uniza.sk, marek.patsch@fstroj.uniza.sk

Abstrakt

Pri technologických procesoch v automobilovom priemysle vzniká viacero druhov kalov, ktoré je problematické zneškodňovať klasickými metódami a niektoré druhy kalov sú zaradené ako nebezpečný odpad, čo komplikuje ich zneškodňovanie. Tento príspevok sa zaoberá možnosťami zneškodnenia kalov v konvenčných energetických zariadeniach ako sú spaľovne komunálneho odpadu, či cementárne. Po tepelnom spracovaní tohto odpadu zostáva zvyšok, ktorý nepredstavuje nebezpečenstvo pre životné prostredie² a je možné ho umiestniť na bežnej skládke, poprípade ho využiť pri výrobe cementu v cementárňach. V príspevku sú uvedené výsledky EDXRF analýzy C-H-N-O a prvkov, výsledky z meraní vlhkosti vzoriek a spalného tepla z jednotlivých kalov, tak ako boli odobraté priamo vo výrobe automobilového závodu. Analýzou sa zistilo, že niektoré kaly majú energetický obsah porovnateľný z drevom, iné z komunálnym odpadom a energetická hodnota niektorých kalov je zanedbateľná. Kaly pochádzajú z konkrétnej prevádzky automobilky a preto aj ich obsah a zloženie je špecifické.

Kľúčové slová: zneškodňovanie kalov, výhrevnosť, chemické zloženie kalov, vlhkosť

Úvod, analýza problému

Tepelné spracovanie odpadových látok v energetických zariadeniach prebieha pri rôznych teplotách od 250 °C až po 1600 °C v závislosti od použitej technológie¹, či sa jedná o pyrolýzu, spaľovanie alebo splyňovanie. Pri všetkých týchto procesoch nám vzniká tuhý zvyšok v ktorom zostávajú anorganické látky. Okrem spaľovania, kde nám vzniká ako produkt teplo a tuhý zvyšok, pri splyňovaní vzniká vysokohorľavý plyn a pri pyrolýze aj pyrolýzny olej, ktoré je možné ďalej použiť ako ušľachtilé palivá^{2,3}.

Výhodou pyrolýzy je možnosť spracovania samostatného odpadu obsahujúceho vysoký podiel anorganických látok, ktoré zostanú v tuhom zvyšku⁴, čo v prípade kalov nie je zanedbateľná položka. Pri priamom spaľovaní sa kaly z nízkou energetickou hodnotou len pridávajú k horľavým odpadom⁵, aby boli tepelne spracované v spaľovniach alebo cementárenských peciach. V cementárenskom priemysle je tento tuhý zvyšok použitý na výrobu cementu^{5,6}.

Analýze predchádzala návšteva prevádzky lakovne v automobilovom závode Volkswagen v Bratislave, kde sa prešli prevádzky, kde jednotlivé kaly vznikajú a ako sa upravujú na odvoz. Základným problémom kalov je veľké množstvo vody, ktorú treba odstrániť a to nie kvôli tomu, že by mali byť tepelne spracované, pretože v súčasnosti sa tento odpad tepelne nespracúva, ale kvôli konzistentnosti odpadu a jednoduchšej preprave. Kal sa teda rôznymi procesmi upravuje do nie tekutej, ale do tuhej formy napr. tuhej kaše, ktorá vytvára kopy a drží tvar alebo sa z neho odstraňuje voda odlučovaním na sitách a následne sa suší.

Niektoré tieto kaly sú klasifikované ako nebezpečný odpad, čo spôsobuje nie malé problémy pri jeho likvidácii. Aj s príkladov v zahraničí vieme, že tento odpad sa pridáva do spaľovacích procesov v spaľovniach tuhého odpadu, kde sa tepelnou úpravou chemicky stabilizuje na jednoduché formy odpadu, ktoré nie sú nebezpečné, resp. zvyšok po tepelnom spracovaní je popol, ktorý sa umiestňuje na bežnú skládku.

Pri výrobe automobilov dochádza pri technologických procesoch ku vzniku rôznych druhov kalov s rôznym zložením a s rôznou výhrevnosťou, resp. obsiahnutou energiou. Čiže niektoré s kalov môžu byť v spaľovniach nielen tepelne spracované, ale môžu svojou energetickou hodnotou pozitívne ovplyvniť energetickú hodnotu vsádzanej spaľovanej zmesi.

Odber a príprava vzoriek

Odber vzoriek bol uskutočnený pri návšteve závodu priamo v prevádzkach lakovne, kde vznikajú a boli odobraté z kontajnerov, v ktorých sa kal odváža na likvidáciu, čiže boli presne v stave, v akom by v prípade tepelného spracovania boli odvezené do spaľovne. Vzorky boli odobraté jednoduchou formou – odobraté lopatkou do označeného plastového vreca a riadne uzavreté a to nielen z prepravných dôvodov, ale aj preto, aby nestratili vlhkosť, s akou budú odvážané do spaľovacieho zariadenia.

V laboratóriu Katedry energetickej techniky Žilinskej univerzity sme robili následnú prípravu vzoriek. Aby sme mohli určiť výhrevnosť vzoriek, museli byť vysušené podľa normy pri 105 °C na sušiacей váhe (obrázok 1), kde bola odmeraná aj vlhkosť jednotlivých kalov v hmotnostných percentách.



Obrázok 1: Vzorka pripravená na sušenie v sušiacей váhe KERN DLB



Obrázok 2: Následné váženie vzorky do nádoby kalorimetra na laboratórnej váhe KERN ABT 220 SDM

Vzorky boli sušené na sušiacей váhe KERN DLB. Po vložení vzorky si sušiacia váha odváži vzorku a následne sa pustí sušiaci ohrev. V okamihu, keď prestane hmotnosť vzorky klesať vplyvom odparovania vlhkosti sa proces sušenia zastaví a váha vypočíta hmotnostné percento vlhkosti. Celý tento proces váha vykonáva automaticky, bez zásahu obsluhy.

Vzorky boli označené číslom a posledná vzorka písmenom x. Z meraní nám vyšli vlhkosti jednotlivých vzoriek, ktoré sú uvedené v nasledujúcej tabuľke 1.

Tabuľka 1

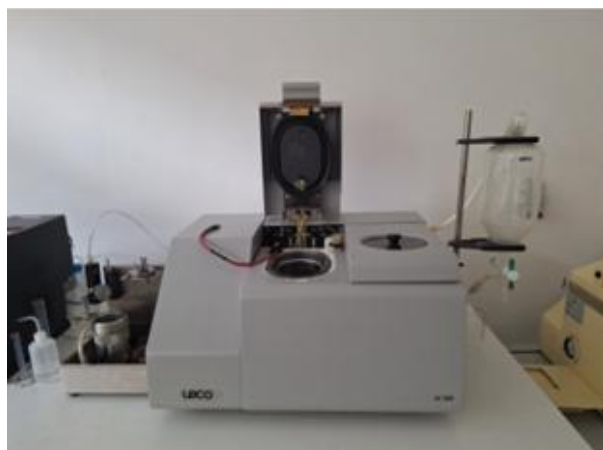
Označenie vzorky	Vlhkosť v hmotnostných %
1+2	7,78
3	12,20
4	19,71
5	20,01
6	6,94
X	8,88

Meranie výhrevnosti vzoriek kalov

Meranie výhrevnosti každej vzorky (obr.3) sa vykonávalo ihneď po príprave vzorky sušením, aby bolo meranie čo najmenej ovplyvnené okolitou vlhkosťou, aby nedošlo ku kontaminácii vlhkosťou z okolitého vzduchu vplyvom adsorpcie. Meranie výhrevnosti sa vykonávalo na kalorimetrickom meracom prístroji na meranie spalného tepla LECO AC 500 (obrázok 4).



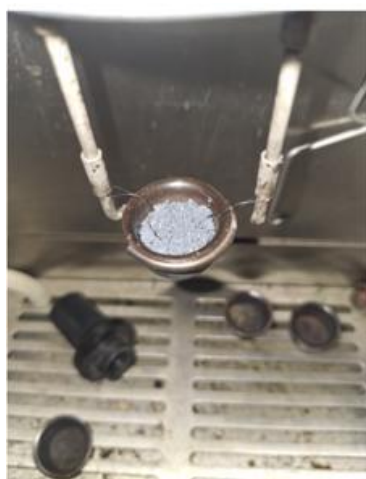
Obrázok 3: Pripravené vzorky jednotlivých kalov na meranie



Obrázok 4: Kalorimetrický prístroj na meranie výhrevnosti LECO AC 500

Postup merania

Do meracieho prístroja je nutné vzorku pripraviť.



Obrázok 6: Nádobka s naváženým kalom s vnoreným zapalovacím drôtom



Obrázok 7: Výplach kartuše kyslíkom a následné automatické natlakovanie kartuše



Obrázok 8: Natlakovaná kartuš so vzorkou pripravená na meranie výhrevnosti

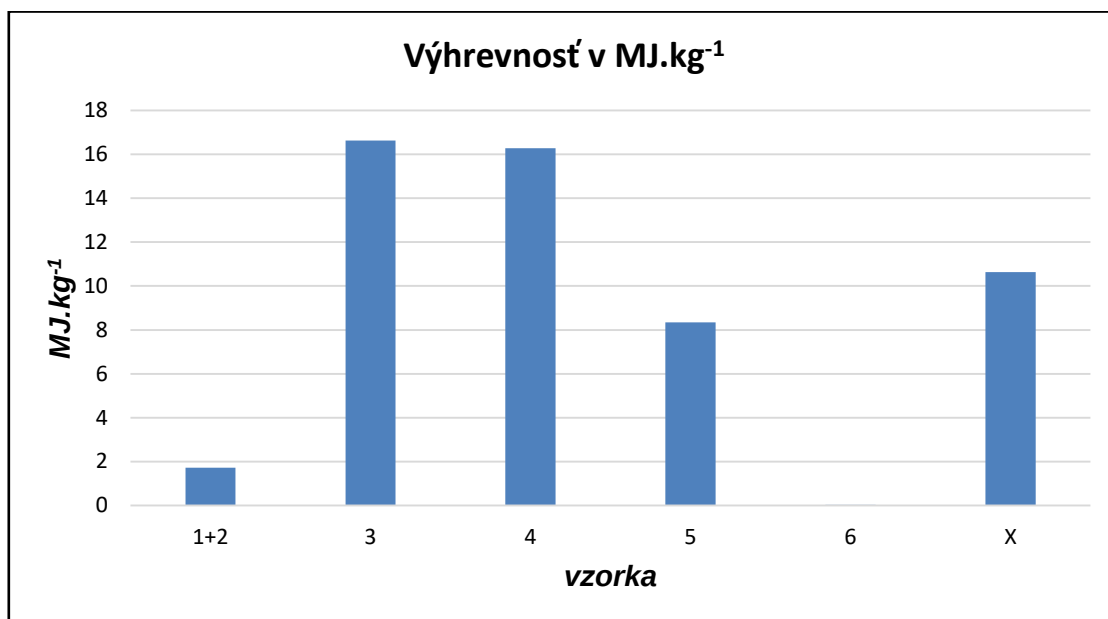
Najprv sa naváži vzorka do nádoby o hmotnosti 0,8 až 1,2 gramu (obr. 2), do ktorej sa následne vloží odporový drôt (obr.6), ktorý v kyslíkovej atmosfére meracej kartuše zapáli vzorku. Kartuš sa hermeticky uzavrie aj so vzorkou, urobí sa výplach kartuše kyslíkom a následne sa natlakuje kyslíkom na stanovený tlak, ktorý prístroj zabezpečuje automaticky (obr.7). Takto natlakovaná a uzavretá kartuš sa ponorí do vaničky kalorimetra a pripoja sa elektródy (obr.8), cez ktoré tečie elektrický prúd v čase,

ktorý si prístroj automaticky pustí po ustálení kalorimetra, ktorý rozžeraví žeraviaci drôt a dôjde k zapáleniu vzorky. Po vyhorení vzorky prístroj signalizuje odstavenie a vypočíta zo zadanej hmotnosti výhrevnosť v MJ. kg⁻¹. Výsledky meraní sa nachádzajú v nasledujúcej tabuľke č. 2.

Tabuľka 2

Vzorka	Výhrevnosť v MJ.kg ⁻¹
1+2	1,724
3	16,623
4	16,286
5	8,350
6	0,028
X	10,630

Ako je možné vidieť z tabuľky č.2, vzorky 3 a 4 vykazujú veľmi dobrú výhrevnosť, ktorú môžeme prirovnať k výhrevnosti dreva, vzorka 5 a X sa svojou energetickou hodnotou môžu prirovnať k výhrevnosti komunálneho odpadu¹. Rozdielnosť výhrevnosti vzoriek možno vidieť aj v nasledujúcom grafe 1.



Graf 1: Výhrevnosť jednotlivých vzoriek

Analýza prvkov vzoriek

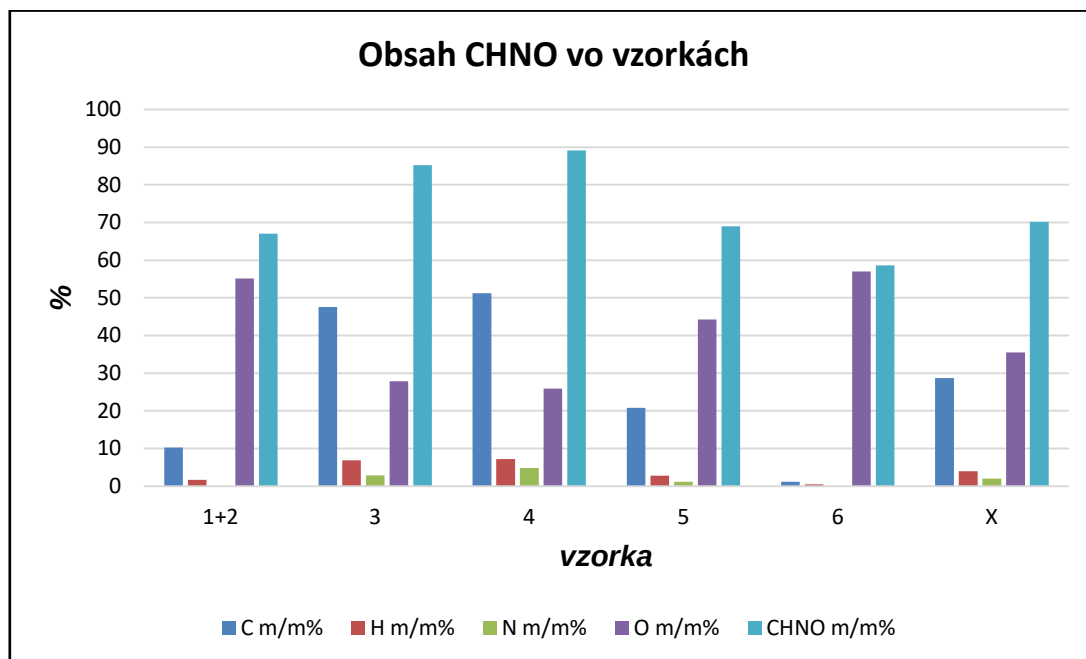
CHNO analýza (EDXRF)

CHNO analýzu vykonalo pracovisko Výskumného centra Žilinskej univerzity, ktorému sme dodali vzorky všetkých meraných kalov. Na túto analýzu bol použitý ARLTMQUANT'X EDXRF Spectrometer.

Touto analýzou sa určilo hmotnostné percento uhlíka, vodíka a dusíka a kyslík je dopočítaný. S tejto analýzy aj prakticky vidíme hlavné prvky, ako je uhlík a vodík, ktoré sú hlavnou zložkou ovplyvňujúcou výhrevnosť. Dusík sa na spaľovaní nepodieľa a je v palive balastom. Výsledky tejto analýzy sú v nasledovnej tabuľke č. 3 a pre grafické znázornenie v grafe 2. Obsah týchto látok je zo sušiny vzoriek. Obsah pôvodných vzoriek je v tabuľke č. 4.

Tabuľka 3

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



Graf 2: Výsledky CHNO analýzy

Tabuľka 4

Vzorka	C m/m%	H m/m%	N m/m%
1+2	10,22	1,64	0,00
3	24,95	8,92	1,39
4	27,87	9,23	2,33
5	17,74	4,49	0,79
6	0,05	0,1	0,00
X	25,41	8,29	1,62

Ako je možné vidieť z tabuliek, vzorky 3, 4 a X majú vysoký obsah uhlíka a vodíka, čo sú hlavnými zložkami, ktoré sú zodpovedné za energetický obsah paliva.

Analýza ostatných prvkov (EDXRF)

Medzi ostatné prvky nachádzajúce sa vo vzorkách patria kovy alkalických zemín, alkalické kovy a kovy a fosfor a síra. Zastúpenie týchto prvkov je v jednotlivých vzorkách rôzne a závisí od jednotlivej technológie kde vzniká. Kaly obsahujú prvky, ktoré sú predpokladané pre lakovňu automobilky, pretože sú zastúpené vo farbách lakoch a výplniach povrchových úprav automobilov. V tabuľkách je uvedený prvok, jeho hmotnostné percento a štandardná chyba v %.

Tabuľka 5: Vzorka 1+2			Tabuľka 6: Vzorka 3			Tabuľka 7: Vzorka 4		
Prvok	m/m%	StdErr%	Prvok	m/m%	StdErr%	Prvok	m/m%	StdErr%
Ca	24,410	0,210	Ti	7,670	0,130	Ti	3,860	0,100
Px	2,770	0,0800	Al	2,450	0,080	Si	2,010	0,070
Fe	2,000	0,070	Si	1,990	0,070	Ca	1,340	0,060
Mg	0,791	0,039	Mg	0,978	0,049	Ba	1,120	0,050
Si	0,584	0,029	Ca	0,902	0,045	Mg	0,972	0,048
Sx	0,490	0,024	Fe	0,244	0,012	Al	0,813	0,040
Al	0,468	0,023	Sx	0,163	0,008	Sx	0,337	0,017
Cl	0,403	0,020	Cl	0,135	0,007	Fe	0,135	0,007
Mn	0,298	0,015				Cl	0,113	0,006
Ni	0,281	0,014						
Zn	0,247	0,012						

Tabuľka 8: Vzorka 5			Tabuľka 9: Vzorka 6			Tabuľka 10: Vzorka X		
Prvok	m/m%	StdErr%	Prvok	m/m%	StdErr%	Prvok	m/m%	StdErr%
Ba	21,360	0,200	Na	27,610	0,220	Ba	17,370	0,190
Sx	4,980	0,110	Al	9,340	0,150	Sx	3,650	0,090
Si	1,910	0,070	Px	1,710	0,060	Ca	3,610	0,090
Mg	0,815	0,041	Fe	0,967	0,048	Si	2,350	0,080
Ca	0,806	0,040	Si	0,465	0,023	Mg	1,080	0,050
Sr	0,573	0,029	Ca	0,406	0,020	Al	0,643	0,032
Al	0,552	0,028	Zn	0,359	0,018	Sr	0,506	0,025
			Mn	0,149	0,007	Cl	0,343	0,017
			K	0,122	0,006	Fe	0,189	0,009

V týchto kaloch sa nachádza veľké množstvo prvkov, preto sú v tomto článku uvedené len tie, ktorých zastúpenie je väčšie ako 0,1 hmotnostného %.

Záver

Nakladanie s odpadmi, v našom prípade špecifickými kalmi z konkrétnej automobilky, je stále otvorený problém, ktorý treba riešiť na viacerých úrovniach. Hlavnou úlohou tejto analýzy bolo zistiť energetický obsah jednotlivých špecifických kalov z lakovne, ako aj zistenie prvkového obsahu jednotlivých vzoriek. Dôležitým údajom je zistenie obsahu v sušine, pretože vodík obsiahnutý vo vode skresľuje pohľad na spáliteľné zložky kalov. Ako je možné vidieť v tomto príspevku, niektoré kaly majú aj vysokú energetickú hodnotu, porovnateľnú napr. s drevom (kal č. 3 a 4), iné sú porovnateľné svojou energetickou hodnotou napr. s komunálnym odpadom (kal č 5 a X). Problematike odpadných kalov sa už dlhšiu dobu venuje pozornosť⁶ avšak analýza týchto konkrétnych kalov z prevádzky lakovne doposiaľ urobená nebola, preto sme sa zamerali práve na ne. Ďalším problémom je, že každá lakovňa používa inú technológiu a to aj v rámci koncernov, preto pripravujeme aj analýzu kalov z iných lakovní, aby sa mohli tieto kaly porovnať a zistiť, či je nutné z v každom prípade riešiť problémy individuálne.

Prídavok kalov, ktoré nemajú vysokú energetickú hodnotu do paliva nemusí byť v energetických zariadeniach energetickým prínosom, avšak dôležitá, v ich prípade je ich likvidácia, chemická stabilizácia a nerozpustnosť zvyškov na skládke po takomto spracovaní. Toto je možné vo väčšine prípadov dosiahnuť tepelnými procesmi a následne odpad uložiť na bežnú skládku alebo použiť pri výrobe cementu. Tieto problémy budú predmetom aj ďalšieho výskumu.

Pod'akovanie

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

Literatúra

1. J. JANDAČKA, Energetické využitie komunálneho odpadu. UNIZA-EDIS, 2014
2. KARAGIANNIDIS, Waste to Energy, Opportunities and Challenges for Developing and Transition Economies. Springer, 2012
3. J. Chojnacki, J. Kielar, J. Frantík, T. Najser, M. Mikeska, B. Gaze, B. Knutel, Straw pyrolysis for use in electricity storage installations, Heliyon, vol.10, issue ISSN 24058440
4. Zhang, B., Zhang, S., Yang, Z., ... Huang, M., Liu, B., Pyrolysis process and products characteristics of glass fiber reinforced epoxy resin from waste wind turbine blades, Composites Part B: Engineering, Elsevier, 2024, ISSN:1359-8368 2024
5. Lederer, Jakob; Hron, Johannes; Feher, Felix; Mika, Simon; Mühl, Julia; Zeman, Oliver; Bergmeister, Konrad, Evaluation of standard concretes containing enhanced-treated fluidized-bed waste incineration bottom ash as manufactured aggregate` Case Studies in Construction Materials, Volume 21, December 2024, Article number e03759, Elsevier, ISSN 22145095
6. Sidhu, Amandeep Singh; Siddique, Rafat; Singh, Gurpreet; Review on the effect of sewage sludge ash on the properties of concrete; Construction and Building Materials, Volume 44925, October 2024, Article number 138296, Elsevier, ISSN 09500618
7. Chang, Huimin; Yuan, Jiangyi; Zhao, Yan; Bisinella, Valentina; Damgaard, Anders; Christensen, Thomas H.; 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
8. Fu, Biao; Liu, Guijian; Mian, Md Manik; Zhou, Chuncai; Sun, Mei; Wu, Dun; Liu, Yuan; Co-combustion of industrial coal slurry and sewage sludge: Thermochemical and emission behavior of heavy metals; Chemosphere, Volume 233, Pages 440 – 451, October 2019, Elsevier, ISSN 00456535
9. Li, Y. · Gupta, R. · Zhang, Q. ...Review of biochar production via crop residue pyrolysis: development and perspectives, Bioresour. Technol. 2023; 369, 128423
10. Zhang, Jun; Zhong, Shengliang; Li, Chengyu; Shan, Rui; Yuan, Haoran; Chen, Yong; 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
11. Chojnacki, Jerzy; Kielar, Jan; Kukielka, Leon; Najser, Tomáš; Pachuta, Aleksandra; Berner, Bogusława; Zdanowicz, Agnieszka; Frantík, Jaroslav; Najser, Jan; Peer, Václav; Materials. 2022, vol. 15, issue 3, art. no. 1230.
12. Werther J.; Ogada T.; Sewage sludge combustion; Progress in Energy and Combustion Science, Volume 25, Issue 1, Pages 55 – 116, 1999, Elsevier, ISSN 03601285
13. 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

Disposal of sludge from the automotive industry in power plants

Peter PILÁT, Marek PATSCH

University of Žilina, Faculty of Material Engineering, Department of Power Engineering,
Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovakia

Summary

During technological processes in the automotive industry, several types of sludges are produced, which are problematic to dispose of using classic methods, and some types of sludges are classified as hazardous waste, which complicates their disposal. This contribution deals with the possibilities of sludge disposal in conventional energy facilities such as municipal waste incinerators or cement plants. After the heat treatment of this waste, the residue remains, which does not pose a danger to the environment [2] and can be placed in a regular landfill, or used at the cement production in cement plants. The article presents the results of the EDXRF analysis of C-H-N-O and elements, the results of the measurements of the humidity of the samples and the heat of combustion from individual sludges, as they were taken directly in the production of the automobile plant. The analysis found that some sludges have an energy content comparable to wood, others to municipal waste, and the energy value of some sludges is negligible. Sludges come from a specific operation of a car manufacturer, and therefore their content and composition are also specific.

Keywords: disposal of sludge, calorific value, chemical composition of sludge, humidity