POLITECHNIKA WARSZAWSKA
Wydział Instalacji Budowlanych, Hydrotechniki i Inżynierii Środowiska

Streszczenie rozprawy doktorskiej
mgr. inż. Jakuba Pulki

Technologiczne i środowiskowe uwarunkowania toryfikacji komunalnych osadów ściekowych

Promotor
dr hab. inż. Andrzej Białowiec prof. UPWr.
Promotor pomocniczy
dr inż. Piotr Manczarski

Warszawa 2018

1. Wstęp

Przedmiotowa rozprawa doktorska dotyczy zagadnień związanych z przygotowanie osadów ściekowych do odzysku z zastosowaniem procesu toryfikacji. Badano wpływ parametrów technologicznych toryfikacji osadów ściekowych: temperatury oraz czasu zatrzymania na kinetykę procesu, na właściwości fizyczne, chemiczne oraz biologiczne wytworzonych karbonizatów, z uwzględnieniem aspektów toksykologicznych, wymywalności zanieczyszczeń i potencjalnego wykorzystania karbonizatów. Wykonano doświadczenie polegające na termicznym przekształceniu osadu ściekowego z oczyszczalni ścieków w Jastrzębiu Zdroju w reaktorze toryfikacyjnym, w czasie zatrzymania 20, 40 i 60 minut, przy temperaturach: 200, 220, 240, 260, 280, 300 °C. W rozprawie zawarto wprowadzenie do zagadnień toryfikacji materiałów nielignocelulozowych, w tym osadów ściekowych, przedstawiono informacje o osadach ściekowych, ich właściwościach i zagospodarowaniu oraz o procesie toryfikacji i cechach powstałego produktu. W części badawczej omówiono informacje o układzie zaprojektowanego doświadczenia, konstrukcji stanowisk badawczych, zastosowanych metodach analitycznych, obliczeniowych oraz o stosowanych metodach analizy danych. Uzyskane wyniki, zaprezentowane w formie graficznej i tabelarycznej wraz z ich opisem statystycznym, porównano do danych literaturowych oraz poddano interpretacji. W efekcie zaproponowano wnioski z uzyskanych wyników, a także rekomendacje dotyczące kierunków dalszych badań.

2. Cel i teza pracy

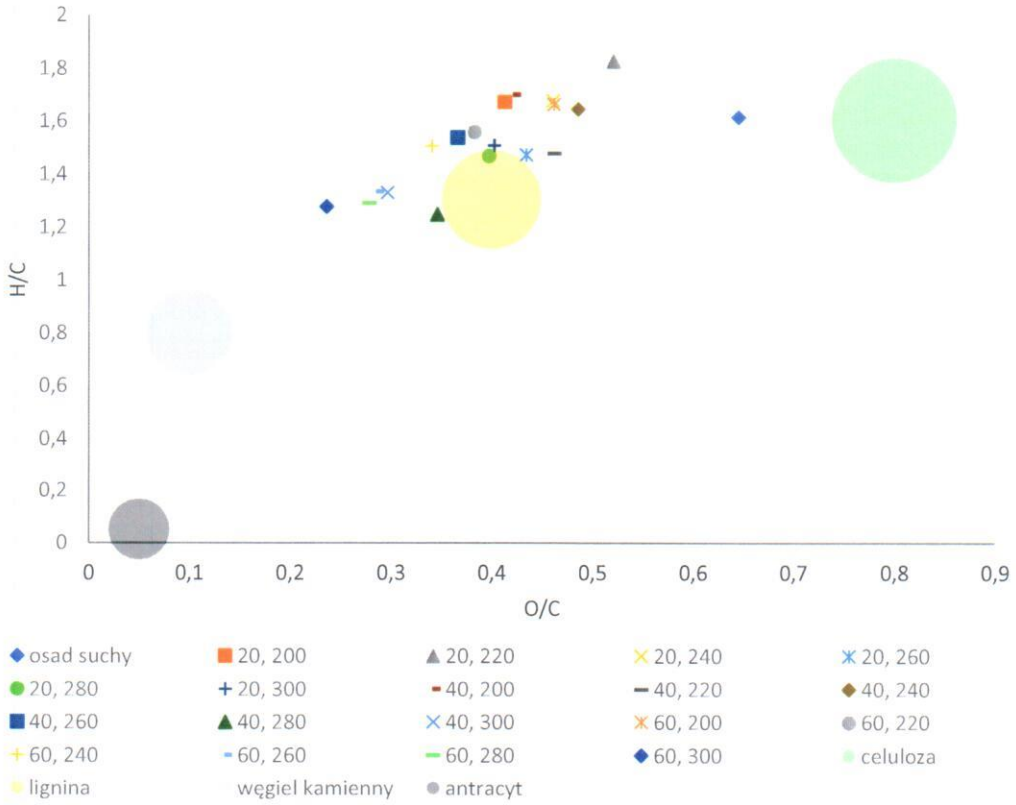
Celem pracy jest weryfikacja zasadności stosowania procesu toryfikacji jako metody przygotowania osadów ściekowych do ich późniejszego zagospodarowania oraz określenie uwarunkowań technologicznych samego procesu jak i wykorzystania otrzymanych karbonizatów oraz ich wpływu na środowisko.

Sformułowano tezę, iż zwiększenie temperatury toryfikacji w reaktorze oraz wydłużenie czasu zatrzymania osadów ściekowych w okresowym reaktorze toryfikacyjnym:

- poprawi właściwości paliwowe uzyskanego karbonizatu,
- obniży wymywalność zanieczyszczeń z uzyskanego karbonizatu,
- obniży toksyczność uzyskanego karbonizatu.

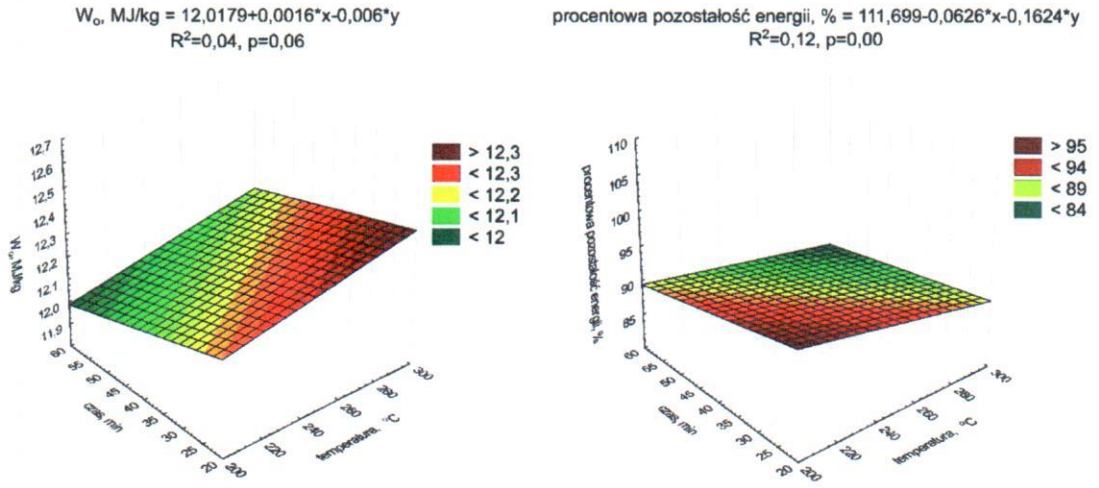
3. Wyniki i wnioski

Analizując przydatność do zagospodarowania energetycznego, weryfikowano tezę mówiącą o poprawie właściwości paliwowych uzyskanego karbonizatu przez zwiększenie temperatury i czasu zatrzymania osadów ściekowych w reaktorze. Wykazano, iż wzrost temperatury toryfikacji oraz wydłużenie czasu retencji wsadu w reaktorze powodują spadek stosunków molowych H/C, O/C oraz wzrost bezpopiołowej wartości ciepła spalania w karbonizatach. Występuje widoczna zależność pomiędzy wzrostem temperatury i wydłużeniem czasu zatrzymania a spadkiem stosunków molowych H/C i O/C, skutkująca osiąganiem wartości charakterystycznych dla biomasy drzewnej, zbliżających karbonizaty do parametrów węgla kamiennego. Najniższe stosunki H/C (1,27) i O/C (0,24) charakteryzowały karbonizat otrzymany w temperaturze 300°C oraz czasie zatrzymania 60 minut i były znacząco niższe od odpowiednio 1,61 i 0,65 otrzymanych dla osadu suchego (Rysunek 1.).



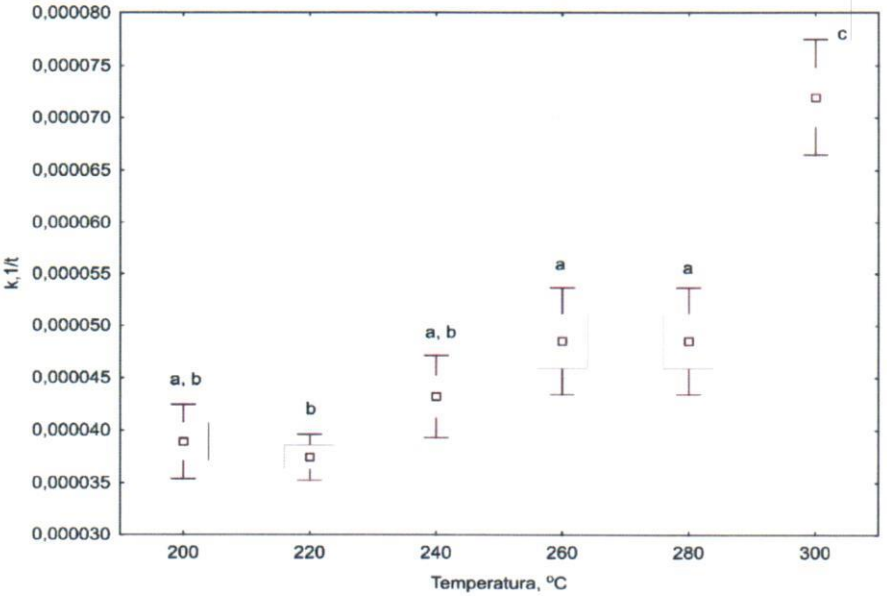
Rysunek 1. Diagram van Krevelena osadu suchego, próbek karbonizatów wygenerowanych w trzech czasach zatrzymania (20, 40, 60 min), w sześciu wariantach temperaturowych (200, 220, 240, 260, 280, 300°C), w odniesieniu do celulozy, ligniny, węgla kamiennego oraz antracytu

O poprawie parametrów paliwowych świadczą również zwiększające się wraz ze wzrostem temperatury i czasu zatrzymania wartości bezpopiołowego ciepła spalania. Karbonizaty otrzymane w czasie zatrzymania 40 i 60 minut, charakteryzowały się zbyt dużą utratą części lotnych w stosunku do produktów uzyskanych przy czasie zatrzymania 20 minut, co skutkowało większą utratą energii i wyższymi zawartościami popiołu. Efektem tego było obniżenie ciepła spalania oraz wartości opałowej karbonizatów. Potwierdzeniem jest uzyskanie najwyższych wartości ciepła spalania 12,85 i 12,69 MJ/kg w czasie zatrzymania 20 minut i w temperaturze 280 i 300°C, odpowiednio przy najniższej wartości charakteryzującej karbonizat wynoszącej 11,09 MJ/kg uzyskanej w temperaturze 300°C i czasie zatrzymania 60 minut (Rysunek 2.). Uzyskane najwyższe wartości były nieznacznie wyższe od 12,21 MJ/kg charakterystycznych dla osadu suchego. W czasie zatrzymania 20 minut, w temperaturach 200 i 280°C, zanotowano także najwyższe wartości procentowej pozostałości energii, wynoszące odpowiednio 96,2 i 95,8% (Rysunek 2.). Biorąc pod uwagę wszystkie czynniki stwierdzono, że najlepsze właściwości paliwowe posiadał karbonizat wytworzony w temperaturze 280°C i w czasie trwania procesu 20 minut, jako efekt stosunkowo niskiej utraty masy oraz wzrostu ciepła spalania, powodujący wysoką procentową pozostałość energii. Należy jednak rozważyć zasadność wyboru tego wariantu, ponieważ najwyższą procentową pozostałość energii i relatywnie podobne ciepło spalania posiada karbonizat otrzymany czasie zatrzymania 20 minut, w temperaturze 200°C, który charakteryzuje się niższym ciepłem spalania jedynie o 0,46 MJ/kg, jednak w związku z najniższym spadkiem masy posiada największy wynik procentowej pozostałości energii. Wariant ten, ze względu na niższą ustaloną temperaturę procesu, wymagać będzie niższego zapotrzebowania na energię. Z tego powodu zaleca się przeprowadzenie analizy energochłonności procesu toryfikacji. Wymaga to dalszych badań, szczególnie w skali półtechnicznej i technicznej, gdzie dodatkowym czynnikiem limitującym proces mogą być zjawiska transportu ciepła w reaktorze i toryfikowanym materiale.



Rysunek 2. Zależność ciepła spalania, procentowej pozostałość energii, od temperatury i czasu zatrzymania toryfikacji

W celu określenia uwarunkowań technologicznych procesu toryfikacji przeprowadzono analizy kinetyczne. Spadki masy, uzyskane w przypadku toryfikacji suchego osadu ściekowego przy czasie zatrzymania 60 minut w temperaturach od 200 do 300°C, zawierały się w przedziale od 9,76 do 19,36%. Energia aktywacji toryfikacji suchego osadu ściekowego w temperaturze od 200 do 300°C wynosiła 12 kJ/mol. Uzyskane wyniki wskazują, iż do zainicjowania procesu toryfikacji badanego osadu ściekowych wymagana energia jest mniejsza niż przy toryfikacji typowej biomasy lignocelulozowej. Stała szybkości reakcji procesu toryfikacji osadu suchego rosła wraz z temperaturą od 3,89E-05 do 7,20E-05 1/s (Rysunek 3.).



Rysunek 3. Zestawienie wartości k dla toryfikacji osadu ściekowego suchego przeprowadzanej w temperaturze 200-300°C, w czasie 60 minut

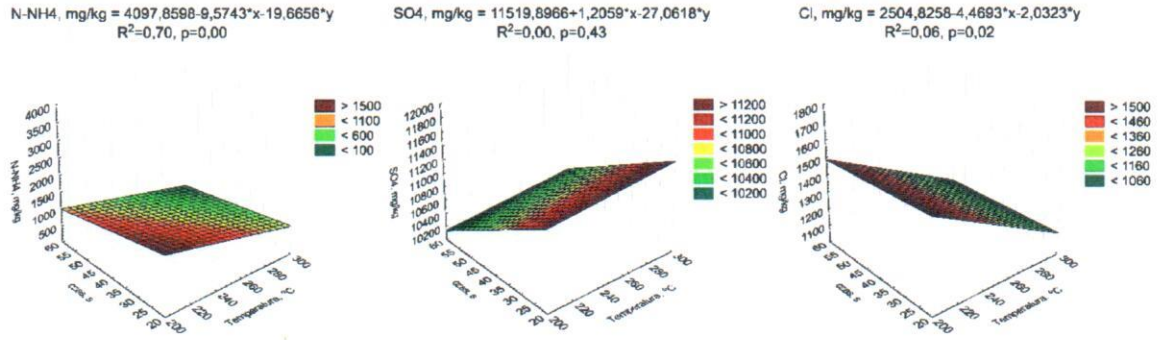
W celu określenia uwarunkowań środowiskowych, przeanalizowano trzy tezy mówiące o wzroście stężenia zanieczyszczeń w karbonizacie, obniżeniu wymywalności zanieczyszczeń z karbonizatu oraz obniżeniu toksyczności przez zwiększenie temperatury i czasu zatrzymania osadów ściekowych w reaktorze.

Proces toryfikacji nie zwiększył zawartości metali ciężkich w karbonizatach w stosunku do materiału surowego. Zmienność zawartości poszczególnych metali ciężkich w karbonizatach nie zależała od temperatury procesu oraz czasu zatrzymania osadu w reaktorze. Zawartość metali ciężkich w karbonizacie była stosunkowo niska i spełniała wymogi rozporządzenia (Dz.U. 2015 poz. 257.). Stwierdzono, iż wymywalność metali ciężkich z karbonizatów nie zależała od temperatury toryfikacji oraz czasu zatrzymania wsadu. Wymywalność metali ciężkich była na niewielkim poziomie, od 0,1 do 1,5%, co było spowodowanie obojętnym odczynem oraz wysoką hydrofobowością karbonizatów. Wymywalność potencjalnie toksycznych jonów Cl, SO_4 i NH_4 była również na niskim poziomie i wykazywała niewielki trend spadku wartości wymywalności wraz ze wzrostem temperatury procesu (Rysunek 4.).

Potwierdzono, iż stopień hydrofobowości materiału rósł wraz ze wzrostem zarówno temperatury jak i czasu zatrzymania procesu.

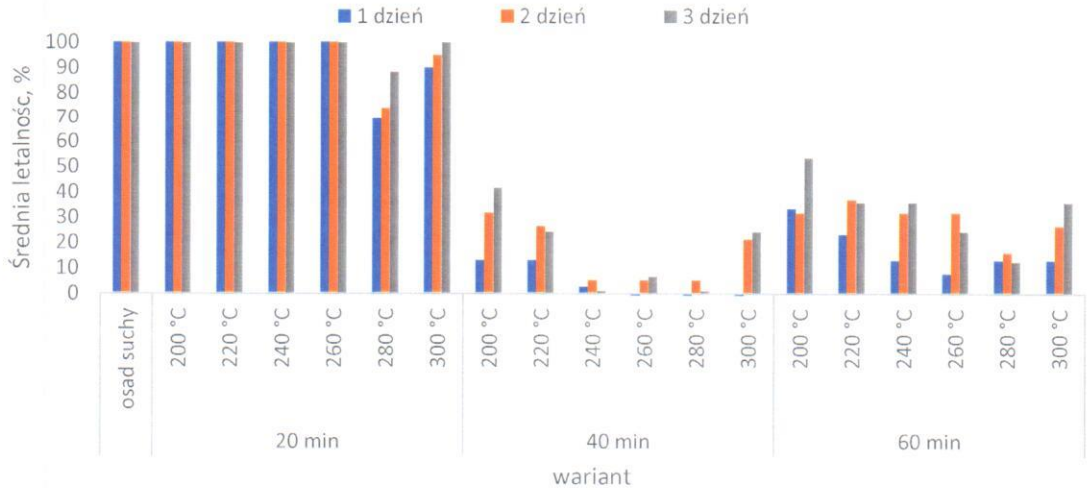
Zawartość związków biogennych nie zależała od parametrów technologicznych toryfikacji, przy czym zgodnie z wymogami rozporządzenia (Dz.U. 2008 nr 119 poz. 765) można

sklasyfikować otrzymane karbonizaty jako nawóz organiczny w postaci stałej. Dodatkowo, uwzględniając wysoką hydrofobowość można uznać, iż przy rolniczym wykorzystaniu karbonizatów możliwe jest uzyskanie materiału pozwalającego na stopniowe uwalnianie biogenów do środowisku, przy niskiej wymywalności innych zanieczyszczeń. Z tego względu najlepszym materiałem są karbonizaty wytworzone w czasie 60 minut, w zakresie temperatur od 200 do 240°C, charakteryzujące się silną hydrofobowością oraz wysokimi stężeniami związków biogennych.



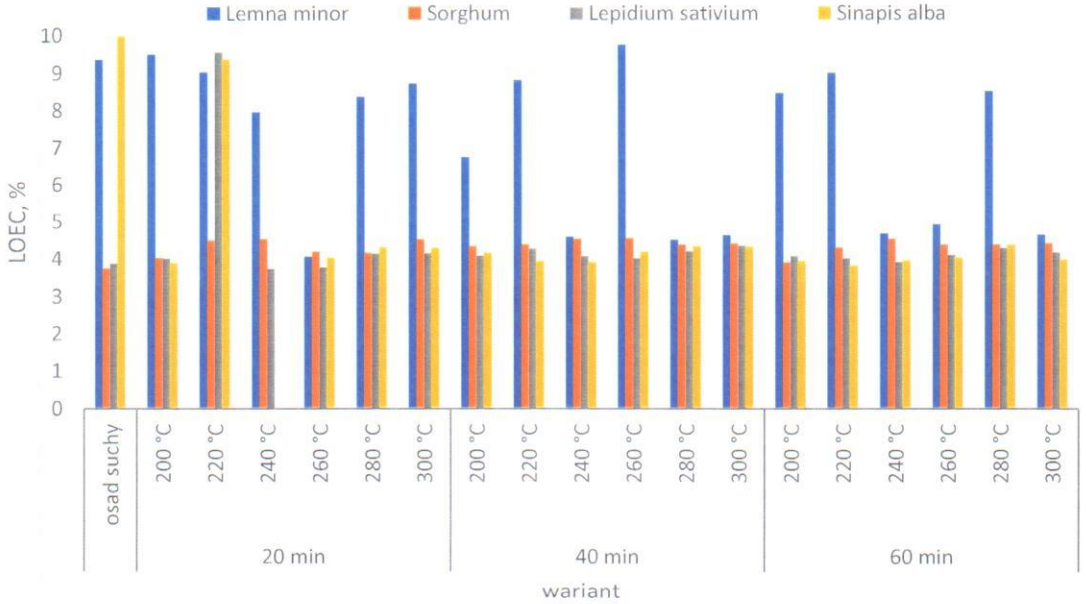
Rysunek 4. Zależność zawartości azotu amonowego, siarczanów i chloru od temperatury oraz czasu zatrzymania toryfikacji

W celu określenia toksyczności karbonizatu, zastosowano testy analizujące wpływ materiału na organizmy roślinne glebowe, wodne oraz skorupiaki.
W przypadku skorupiaków Daphnia magna Straus stwierdzono obniżenie toksyczności wyciągów wodnych z karbonizatów wraz ze wzrostem temperatury i czasu zatrzymania toryfikacji w porównaniu do osadu ściekowego (Rysunek 5.).



Rysunek 5. Średnia letalność *Daphnia magna* Straus w czasie 3 dniowej ekspozycji na nierozcieńczony wyciąg wodny z osadu ściekowego i karbinizatów otrzymanego przy toryfikacji osadu ściekowego w 6 wariantach temperaturowych, przy 3 czasach zatrzymania

W przypadku testów fitotoksykologicznych, otrzymane wyniki nie pozwalają na jednoznaczne stwierdzenie czy toryfikacja pozwoliła zmniejszyć toksyczność względem opisywanych organizmów. Nie stwierdzono zależności pomiędzy parametrami technologicznymi procesu, a wyznaczonymi wskaźnikami toksyczności. Największe różnice dla parametru LOEC w testach fitotoksykologicznych zanotowano w stosunku do Lemna minor L., gdzie wyniki dla karbonizatów zawierały się w przedziale od 4,9 do 20,6%, przy wartości 9,35% charakteryzującej osad ściekowy. Uzyskane wyniki wstępnie nie potwierdziły hipotezy mówiącej o obniżeniu toksyczności uzyskanego karbonizatu wraz ze zwiększeniem temperatury toryfikacji oraz wydłużeniem czasu zatrzymania osadów ściekowych w reaktorze toryfikacyjnym (Rysunek 6.). W celu bardziej precyzyjnego określenia wpływu toryfikacji osadów ściekowych na fitotoksyczność karbonizatów rekomenduje się dalsze badania, w węższym zakresie stężeń wyciągów wodnych od 0 do 25%. Należy również rozważyć poszerzenie spektrum testowanych organizmów.



Rysunek 6. Parametr LOEC na podstawie inhibicji wzrostu *Lemna minor* L., *Sorghum saccharatum* (L.) Moench, *Lepidium sativium* L., *Sinapis alba* L. po ekspozycji na wyciąg wodny z karbonizatów otrzymanych z toryfikacji osadu ściekowego w 6 wariantach temperaturowych, przy 3 czasach zatrzymania

Kolejnym kierunkiem zagospodarowania karbonizatu jest wykorzystanie jako sorbent. Analiza pojemności sorpcyjnej osadu ściekowego oraz wytypowanego karbonizatu względem cynku, nie wykazała statystycznie istotnych różnic pomiędzy badanymi przypadkami. Wykonane badania dotyczyły wyłącznie jednego wytypowanego karbonizatu oraz jednego jonu, stąd też dalszym koniecznym kierunkiem badawczym jest pogłębiona analiza aktywności sorpcyjnej karbonizatów uzyskiwanych przy różnych wartościach parametrów technologicznych toryfikacji, w stosunku do szerszego spektrum związków, wraz z analizą wpływu pH oraz temperatury na proces sorpcji.

Uzyskane wyniki wskazują, że toryfikacja może zostać rozważona jako jedna z potencjalnych metod przetwarzania osadu ściekowego. Szczególnie interesujące są kierunki zastosowania rolniczego i energetycznego uzyskanego karbonizatu.

Należy stwierdzić, że cel pracy został osiągnięty. Wskazano zasadność stosowania procesu toryfikacji jako metody przygotowania osadów ściekowych do ich późniejszego zagospodarowania. Analizy właściwości produktów toryfikacji osadów ściekowych oraz kinetyki procesu pozwalają na określenie uwarunkowań środowiskowych i technologicznych samego procesu, jak i wykorzystania otrzymanych karbonizatów.

Dalszym etapem badań powinny być próby przeskalowania procesu toryfikacji osadów ściekowych ze skali laboratoryjnej do półtechnicznej i technicznej oraz przeprowadzenie testów na innych rodzajach osadów ściekowych. Pozwoli to na szersze poznanie mechanizmu procesu toryfikacji osadów ściekowych, właściwości karbonizatów oraz wyznaczenie bilansów masowych i energetycznych. Odrębnym, niezbędnym do podjęcia zagadnieniem, jest analiza ekonomiki toryfikacji osadów ściekowych w skali przemysłowej, która finalnie umożliwi optymalizację procesu.

Jakub Pulka 30.01.2018