



Mogućnost dobijanja biouglja, bioulja i singasa karbonizacijom mulja

Date: 20.09.2024.

prof. Dr Snežana Maletić i prof. Dr Marijana Kragulj Isakovski
Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet



Funded by the
European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily reflect those of the European Union or European Research Executive Agency (REA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them. Grant agreement No. 101059546.

Sadržaj

Produkti pirolize i njihova distribucija



Upotreba biouglja od mulja sa PPOV



Izazovi vezani za upotrebu biouglja sa PPOV



Upotreba drugih produkata pirolize

Karbonizacija mlja sa PPOV

Piroliza je termičko razlaganje različitih organskih materijala koje nastaje u odsustvu oksidativnog okruženja.



Proces karbonizacije se obično odvija u kontrolisanim uslovima kako bi prinos i kvalitet krajnjih proizvoda bio na željenom nivou.



Proces karbonizacije mulja uključuje nekoliko ključnih koraka:

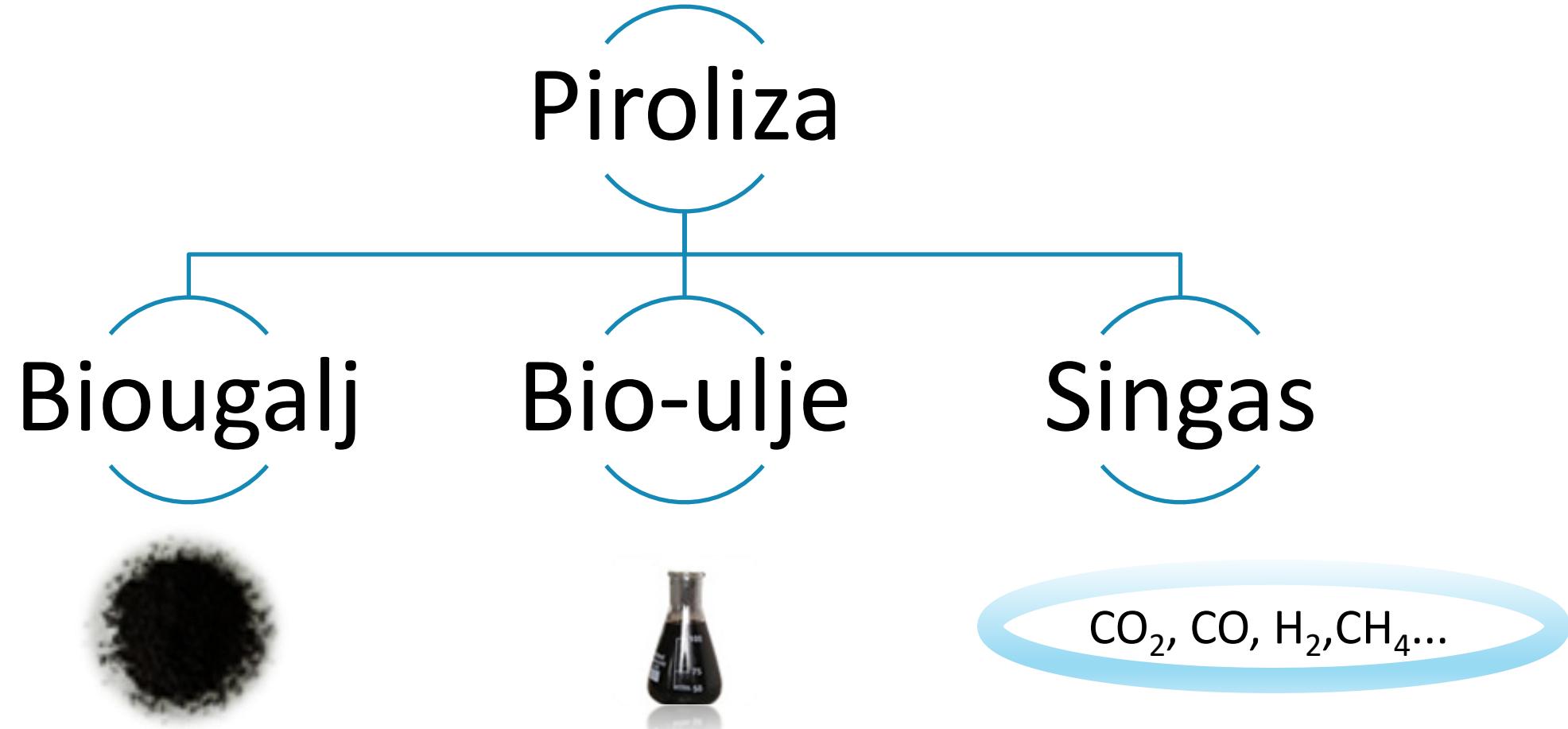
SUŠENJE

PIROLIZA - od 300°C do 800°C u odsustvu
kiseonika

HLAĐENJE



Produkti pirolize mulja sa PPOV



Distribucija produkata pirolize

Najznačajniji parametri koji utiču na distribuciju proizvoda pirolize su:

Temperatura

Brzina zagrevanja

Vreme zadržavanja

Pritisak

Prisustvo katalizatora

Sastav sirovine



Uticaj temperature, brzine zagrevanja i vremena zadržavanja

Temperatura pirolize je najuticajniji parametar u pogledu distribucije dobijenih proizvoda.

U zavisnosti od primenjene temperature i brzine zagrevanja piroliza se može dodeliti u tri grupe:

- **Spora piroliza** - Niže temperature – sporija brzina zagrevanja i dugo vreme zadržavanja su pogodni za produkciju biouglja
- **Brza piroliza** - Visoke tempereture – veća brzina zagrevanja kratko vreme zadržavanja pogoduje proizvodnji gasovitih produkata
- „**Flash**“ **piroliza** – Velika brzina zagrevanja, kratko vreme boravka (0,1–1 s) čvrstih i isparljivih materija - brzina zagrevanja i vreme zadržavanja pogoduje proizvodnji bio-ulja.



Uticaj pritiska i prisustva katalizatora

Pritisak:

- Procesi karbonizacije se mogu izvoditi pod različitim pritiscima.
- Visoki pritisci mogu uticati na kinetiku reakcije i distribuciju proizvoda, ali se obično proces odvija na atmosferskom pritisku ili blago povišenim pritiscima.

Prisustvo katalizatora:

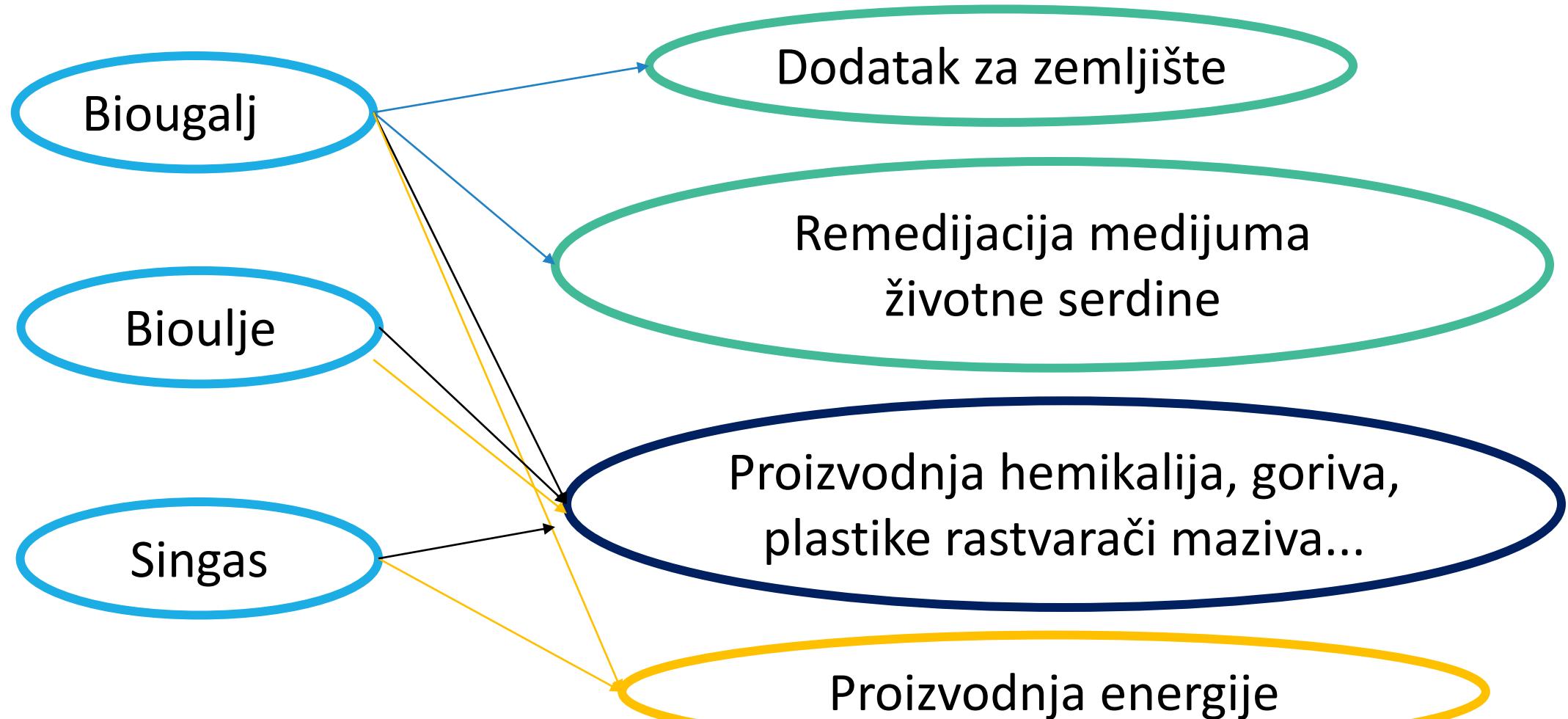
- Katalizatori mogu ubrzati proces karbonizacije i izmeniti distribuciju proizvoda.
- Oni mogu uticati na formiranje specifičnih proizvoda ili povećati ukupan prinos željenih proizvoda.



Sastav sirovine (mulja) i distribucija proizvoda pirolize

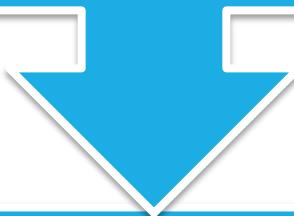
- Sastav samog mulja, takođe može uticati na distribuciju proizvoda. Najznačajnije karakteristike:
 - sadržaj vlage,
 - sadržaj pepela i
 - organski sastav,
- Sastav organske materije: Odnos biorazgradivih i bionerazgradivih materijala utiče na prinos i kvalitet proizvoda. Veći organski sadržaj obično dovodi do povećane proizvodnje bio-ulja.
- Sadržaj pepela: Povišeni nivoi pepela mogu uticati na termička svojstva i katalitičko ponašanje tokom pirolize. Visok nivo pepela može dovesti do većeg udela biouglja i nižeg prinosa gasa.
- Sadržaj lipida: mulj sa većim sadržajem lipida ima tendenciju da proizvodi više bio-ulja. Lipidi prolaze kroz različite termičke puteve u poređenju sa ugljenim hidratima i proteinima.
- Veličina čestica: Manje veličine čestica poboljšavaju prenos toplote i ravnomerno zagrevanje, poboljšavajući efikasnost procesa pirolize i kvalitet krajnjih proizvoda.

Primena produkata pirolize mulja



Primena biouglja proizvedenog piroлизом mulja sa PPOV

Biougalj je čvrsti materijal bogat ugljenikom proizведен karbonizacijom organske biomase, uključujući mulj iz PPOV.



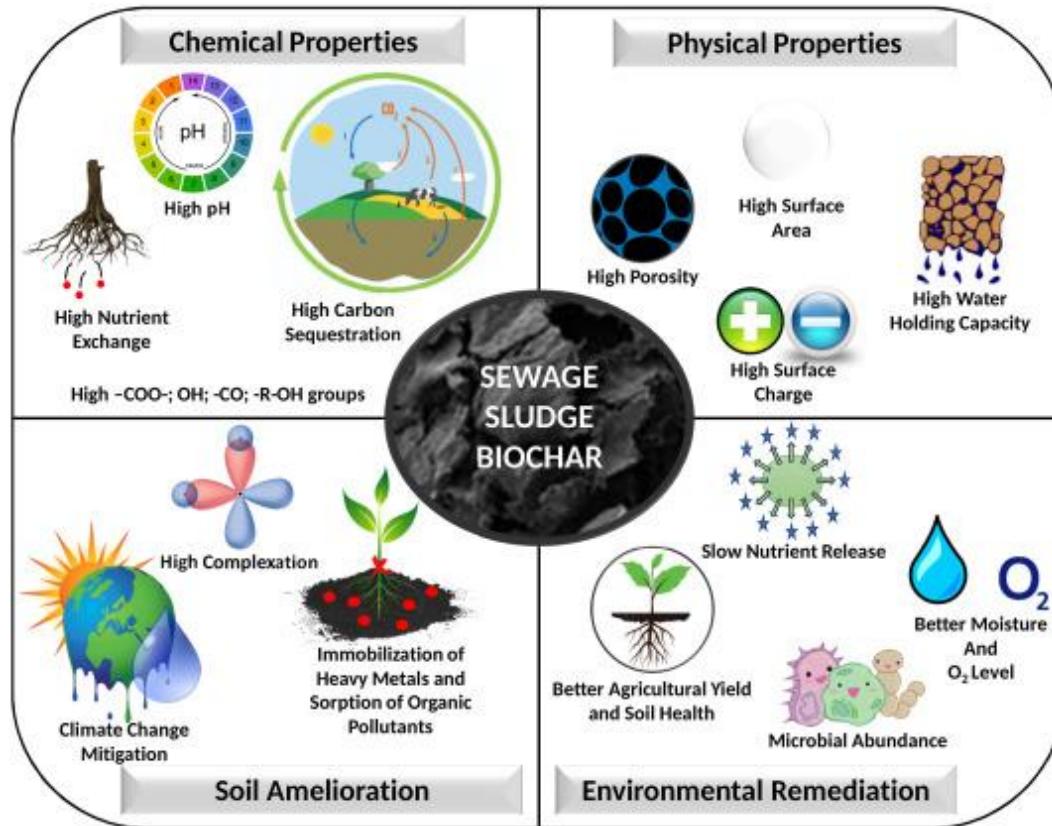
Karakteriše ga visoka poroznost, velika površina i visok sadržaj ugljenika. Biougalj proizведен iz PPOV mulja može se koristiti za različite svrhe:

kao dodatak za poljoprivredna zemljišta u cilju poboljšanja njihovih karakteristika, kao i za sekvestraciju ugljenika i ublažavanje klimatskih promena;

kao materijal za remedijaciju zagađenih lokaliteta i prečišćavanje voda;

kao energet za proizvodnju energije i generaciju toplote i dr.

Primena biouglja od mulja sa PPOV kao dodatka zemljištu



- Poboljšanje plodnosti zemljišta:
- Biougalj povećava plodnost zemljišta:
 - poboljšavajući strukturu zemljišta,
 - povećavajući kapacitet zadržavanja vode i
 - povećavajući dostupnost hranljivih materija za biljke.
 - smanjuje efekat zagađujućih supstanci - remedijacija
- Ovo može dovesti do poboljšanja prinosa useva i ukupnog zdravlja zemljišta.

Primena biouglja od mulja sa PPOV kao dodatka zemljištu - Sekvestracija ugljenika



Biougalj je stabilan oblik ugljenika koji može da opstane u zemljištu tokom dugog perioda, prema nekim procenama i do 100 godina, efikasno sekvestrirajući ugljenik i ublažavajući emisije gasova staklene baštne.

Piroliza kanalizacionog mulja može dati značajan doprinos ublažavanju klimatskih promena.

Između 300 i 500 kg CO₂ može se uskladištiti za svaku tonu suvog mulja.

Štaviše, skladištenje i širenje kanalizacionog mulja direktno na poljoprivredno zemljište značajno doprinosi emisiji gasova staklene baštne (CH₄ i N₂O).

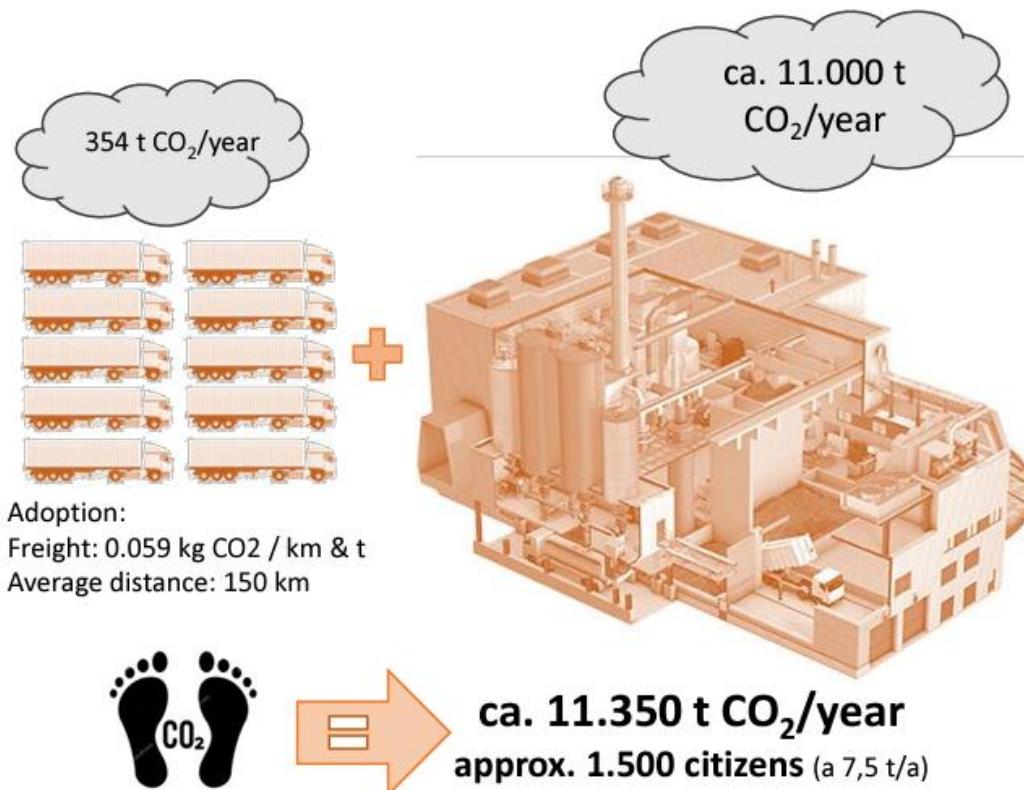
Prema LCA sprovedenoj na Tehničkom univerzitetu u Danskoj, sušenje i piroliza kanalizacionog mulja mogla bi da smanji emisiju gasova staklene baštne za 1000-1700 kg CO₂-ek po toni osušenog mulja u odnosu na 6-mesečno skladištenje i direktnu primenu mulja, računajući emisiju CO₂ za 100 godina.



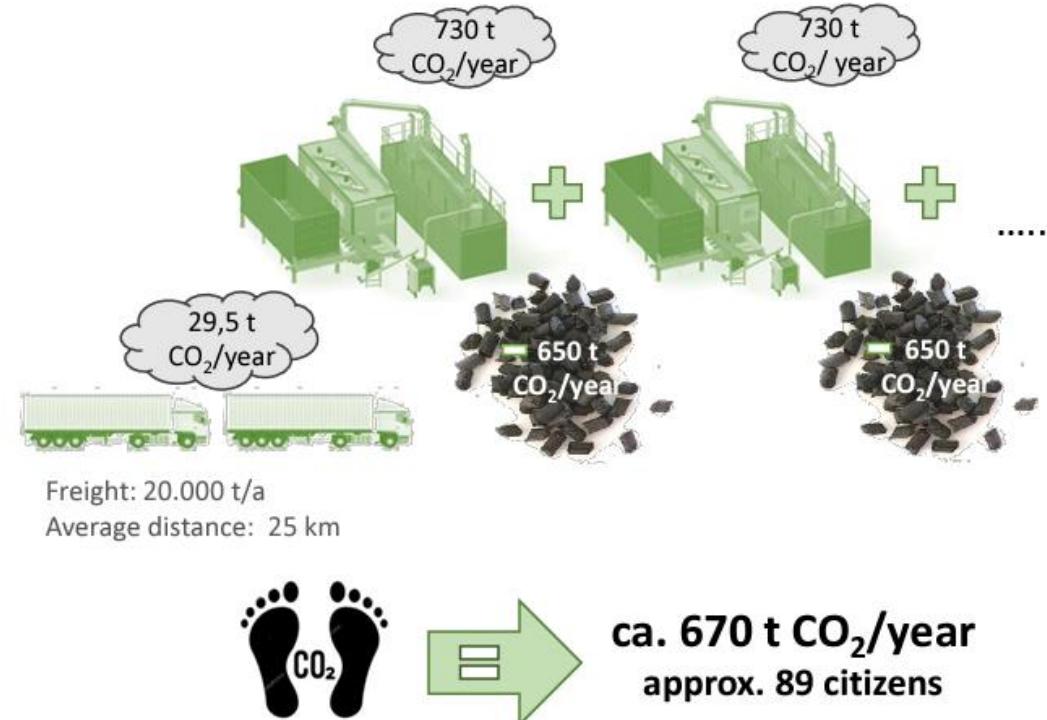
Funded by the
European Union

Primer CO₂ ugljenični otisak – insineracija i piroliza

Monoincineration – 40.000 t/a dew. sludge



PyroDry® – 8 x 5.000 t/a dew. sludge



Primena biouglja od mulja sa PPOV kao dodatka zemljištu - Zadržavanje hranljivih materija



- Biougalj ima veliku površinu i poroznu strukturu, što mu omogućava da adsorbuje i zadrži hranljive materije kao što su azot, fosfor i kalijum.

Parametar	Jedinica	Mulj –PPOV (SM)	Biougalj
Suva masa	%	88,3	99
Gubitak žarenjem	%	61,0	18,6
pH vrednost		8,0	6,0
Toplotna moć	MJ/kg	11,6	7,7
N/NH ₄ -N	%	4,3/0,08	0,46/<0,05
P kao P ₂ O ₅	%	7,0	13,7
Ca kao CaO	%	3,0	5,8

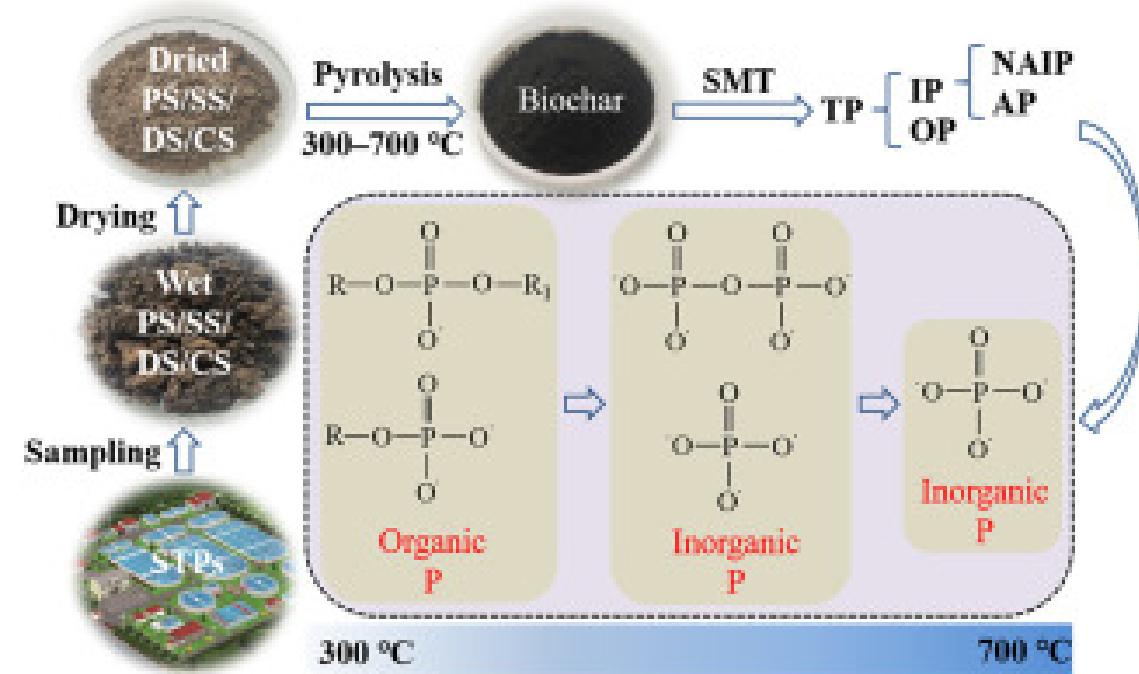
PyroDry® GmbH Next Generation Elements GmbH



Funded by the
European Union

Biočar od mulja sa PPOV kao P đubrivo

- Sve veći broj zemalja članica EU mora da povrati i reciklira fosfor iz kanalizacionog mulja za đubrenje zemljišta.
- Dostupne su različite metode, ali piroliza na temperaturama od 500 do 800°C je najefikasnija.
- Piroliza dovodi do proizvoda koji se može koristiti kao đubrivo bez dalje hemijske ekstrakcije.
- Niže temperature pirolize (500°C) direktni izvor P za zemljišta – veća biodostupnost P.
- Više temperetura (700°C), više apatitnog P, manja biodostupnost – đubrivo sa sporosolobađajućim P.
- Dostupnost P_2O_5 u biouglju iz mulja je do 80%.



Povećanjem temperature pirolize više organskog fosfora transformiše u neorganski fosfor, a više neapatitnog neorganskog fosfora se pretvara u apatit fosfor (uglavnom $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca(H_2PO_4)_2$, $Mg_3(PO_4)_2$, $Ca_3Mg_3(PO_4)_4$ i $Ca_5(PO_4)_3OH$).

Primena biouglja od mulja sa PPOV kao dodatka zemljištu –degradirana i marginalna zemljišta



- Biougalj može revitalizovati degradirano i marginalno zemljište, uključujući i ona zahvaćena erozijom, sabijanjem, kao i slana i zakišljena zemljišta.
- Biougalj može da ublaži zakišljavanje zemljišta pošto se uticaj biouglja poboljšava sa povećanjem kiselosti zemljišta.
- Na primer, biougalj:
 - podiže pH zemljišta;
 - poboljšava pH puferski kapacitet tla kako bi se sprečilo ponovno zakiseljavanje; i
 - smanjuje toksičnost aluminijuma u kiselim zemljištima.
- Alkalnost biouglja potiče od četiri osnovna molekula biouglja, naime, površinskih organskih funkcionalnih grupa, rastvorljivih organskih jedinjenja, karbonata (bikarbonata i karbonata) i drugih neorganskih baza (oksidi, hidroksidi, sulfati, sulfidi i ortofosfati)



Primena biouglja proizведенog od mulja PPOV za remedijaciju medijuma životne sredine

Adsorpcija zag. supstanci

- Potencijalna zamena aktivnom uglju
- Uklanjanje metala, organskih supstanci iz vode i vazduha.

Katalizator

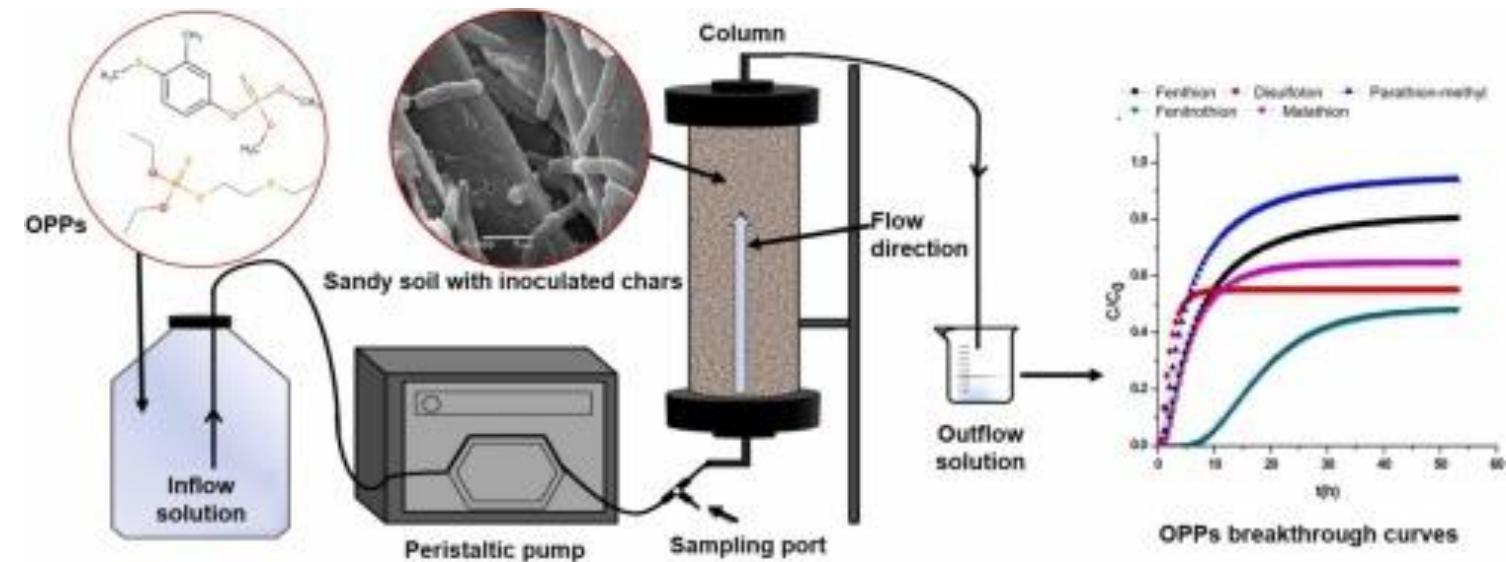
- Unapređeni oksidacioni procesi – tretman voda
- Najčešće se primenjuju modifikovani biougljevi

Remedijacija zemljišta

- Smanjenje ispiranja i izluživanja zagađujućih supstanci.
- Stabilizacija tla
- Povećane mikrobne aktivnosti.

Primer upotreba biouglja za remedijaciju zagađenog zemljišta

- Smenjenje izluživanja
- Povećanje mikrobne aktivnosti
- Biodegradacija pesticida



<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.135738>

Potencijalni izazovi u upotrebi biouglja produkovanog od mulja PPOV

Prisustvo zagađujućih supstanci (farmaceutici, hormoni, PAH, PFAS, metali) i patogena.

Preraspodela zagađujućih supstanci - desorpcija zagađujućih supstanci sa zemljišta – sekundarna kontaminacija.

Toksičnost i biodostupnost - efikasnost biouglja u imobilizaciji zagađujućih supstanci.

Dugoročna stabilnost i efikasnost biouglja u sanaciji kontaminiranog zemljišta i vode.

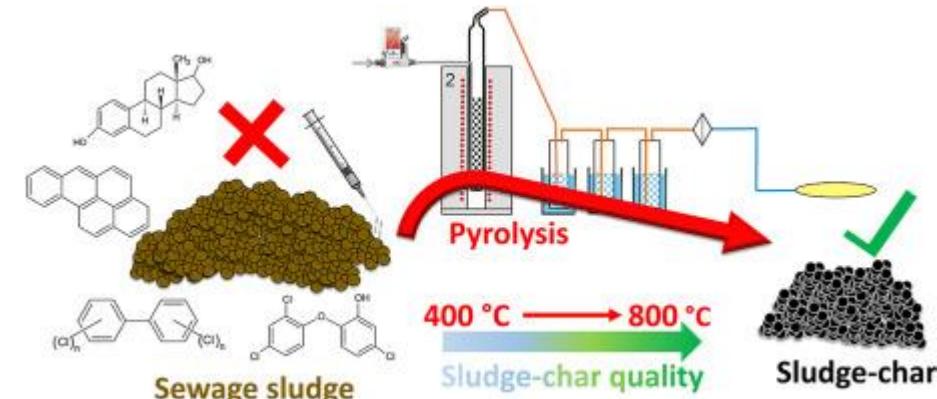
Usklađenost sa propisima.

Prihvatljivost od strane šire javnosti

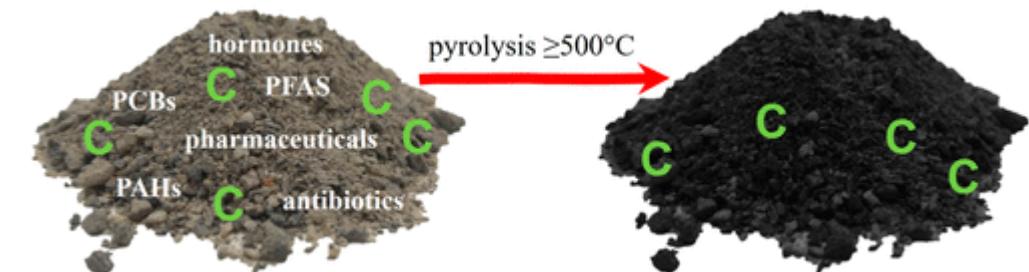


Piroliza uklanjanje organski polutanata iz mulja PPOV

- Organski polutanti (npr. farmaceutski proizvodi, molekuli koji ometaju hormone): Naučni dokazi pokazuju da su **pri dovoljno visokim temperaturama pirolize (> 500°C) i dugom trajanju (> 3 min)**, svi referentni organski polutanti potpuno ili skoro potpuno degradirani.
- Studija koju je 2019. objavilo nemačko Ministarstvo životne sredine (Bundesumweltamt) analizirala je ostatke **različitih farmaceutskih rezidua u biouglju koji je dobijen pirolitičkim tretmanom iznad 500 °C**. Nakon procesa, svi ispitivani farmaceutici su bili ispod granice detekcije.



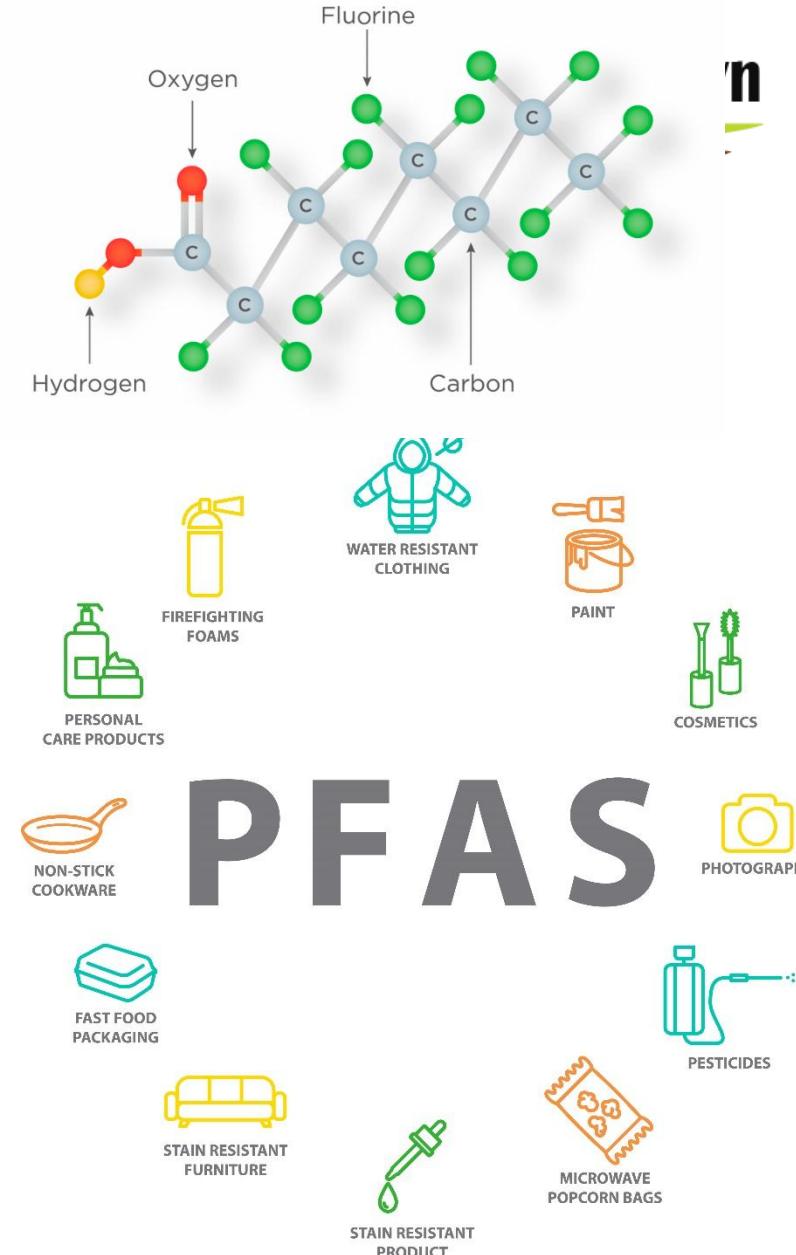
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129082>



<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c03651>

Piroliza mulja i PFAS

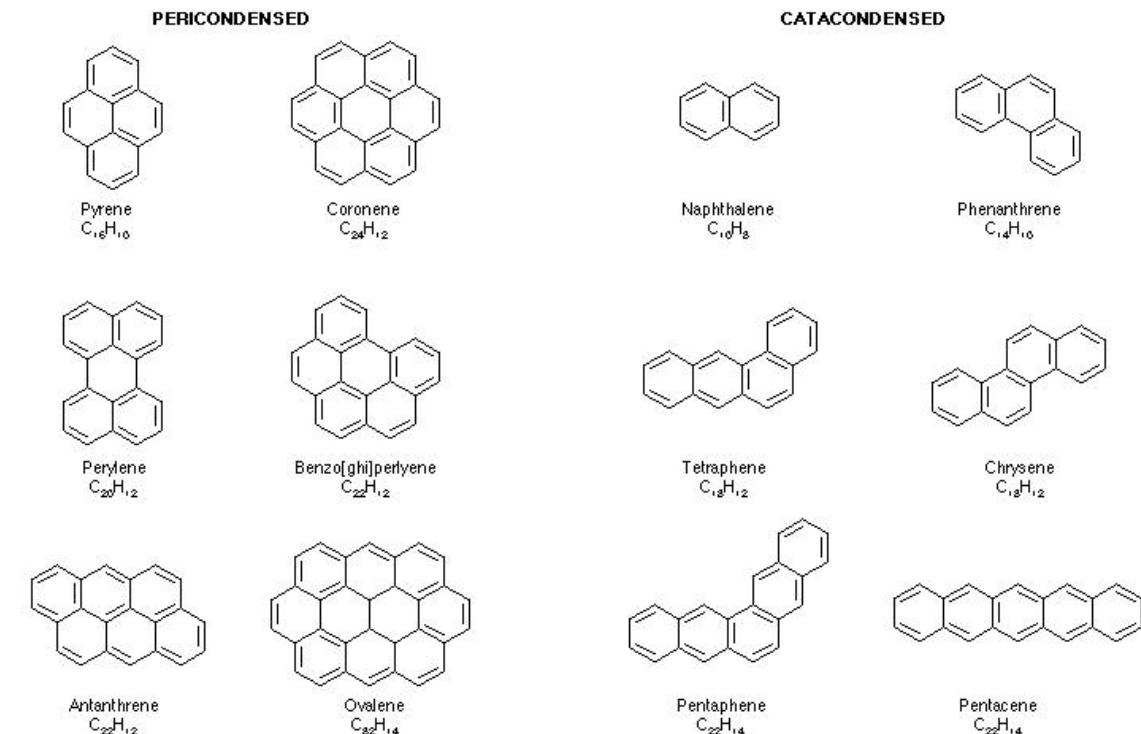
- PFAS: Per- i polifluoroalkilne supstance (PFAS) se eliminišu procesom pirolize.
- Kundu et al. (2021) - > 90% PFOS i PFOA u mulju se degradira u integrisanom procesu pirolize-sagorevanja.
- Dokazi iz US EPA sprovedeni na komercijalno instaliranom postrojenju za pirolizu američke kompanije Bioforcetech pokazuju **da piroliza na 600°C u trajanju od 10 minuta i sagorevanje piroliznih gasova na 850°C eliminišu PFAS iz mulja**.
- Bioforcetech - **38 PFAS jedinjenja su sva zadržana na ili uklonjena ispod granice detekcije u biouglju u procesu pirolize.**
- U postrojenju za prečišćavanje otpadnih voda Farevejle u Danskoj, piroliza **mulja na temperaturi od 650°C i vremenu zadržavanja od više od 3 minuta pokazala je da eliminiše svih 7 PFAS jedinjenja koja su prethodno detektovana u sirovom mulju.**



Piroliza mulja i PAH

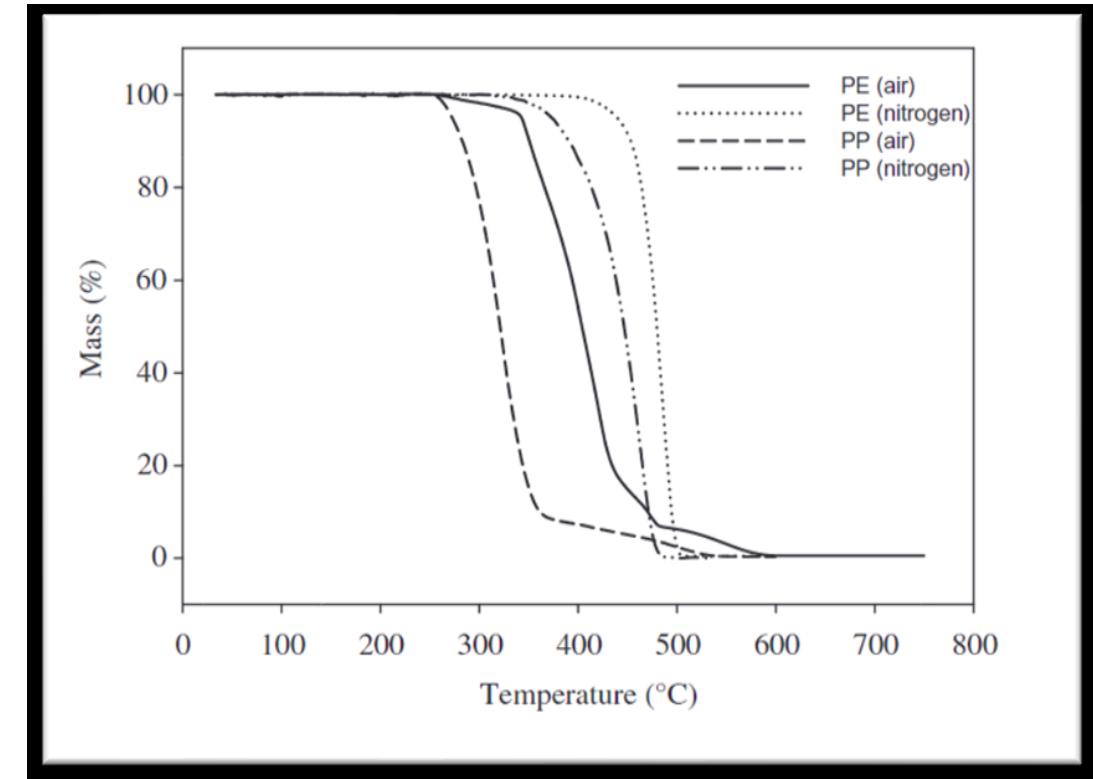
- Mulj potencijalno sadrži povišene nivoe toksičnih policikličnih aromatičnih ugljovodonika (PAH).
- Pravilno dizajnirani procesi pirolize mogu eliminisati ova hemijska jedinjenja, što **rezultira biougljem sa sadržajem PAH ispod graničnih vrednosti ili čak granica detekcije:**
- Moško et al. (2021) - spora piroliza na oko **400 °C uklanja više od 99,8% proučavanih PCB-a, PAH-a, hemikalija** koje ometaju endokrini sistem i hormonskih jedinjenja.

doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.129082



Piroliza mulja i mikroplastika

- Mulj predstavlja krajnji depo mikroplastike koja dospeva u otpadne vode.
- Polietilen i polipropilen, dve najzastupljenije mikroplastike u kanalizacionom mulju, potpuno se degradiraju kada temperatura pirolize dostigne 450°C.**
- Ni et al. (2020) - Ukupne koncentracije mikroplastike su smanjene sa 550,8 - 960,9 na 1,4 - 2,3 čestice/g na temperaturi pirolize od 500°C. Nije ostala mikroplastika sa veličinom čestica od 10-50 mm.
- Piroliza mulja je dobar metod za drastično smanjenje sadržaja mikroplastike u životnoj sredini.



Ponašanje plastike u toku termičkog tretmana

Piroliza i metali/metaloidi

Parametar	Jedinica	Sirovi mulj	Biougalj
As	mg/kg	9,7	15,1
Pb	mg/kg	42,1	38,5
Cd	mg/kg	2,1	<0,5
Cr	mg/kg	210	300
Cu	mg/kg	250	440
Ni	mg/kg	48	72
Hg	mg/kg	0,084	<0,05
Zn	mg/kg	1200	1600
Tl	mg/kg	0,21	<0,1

- Većina metala/metaloida se ne uklanjuju tokom procesa pirolize
- Metali/metaloide se uglavnom koncentrišu u biouglju tokom procesa pirolize**, dok ih u drugim produktima (bioulje i singas skoro i nema).
- Iz ovog razloga **potencijalno limitirajući faktor** upotrebe biouglja proizvedenog od mulja sa PPOV može biti sadržaj ovih elemenata.
- Ukoliko je sadržaj metala/metaloida iznad zakonski dozvoljenih vrednosti, biougalj nije zadovoljavajućeg kvaliteta i mora se upotrebljavati za druge svrhe, npr. Energiju.

Piroliza kanalizacionog mulja je prilagodljiva i skalabilna

- Neka industrijska postrojenja su trenutno u neprekidnom radu u Nemačkoj i Češkoj, u funkciji u Danskoj,
- Demonstraciona postrojenja uspešno radila u Švedskoj, Nemačkoj, Italiji i SAD.



Usklađenost sa propisima

- Nova Uredba EU o proizvodima za đubrenje – od leta 2022. (16. jul), uvodi „opciono usklađivanje“ -
- U Uredbi EU o proizvodima koji se koriste kao đubriva 2019/1009 (FPR) – PPOV mulj je isključen sa liste prihvatljivih sirovina zbog zagađujućih supstanci koje izazovaju zabrinutost.
- Mogućnost izmene ako: tehnički napredak i/ili naučni dokazi ukažu da je ovakav produkat bezbedan za upotrebu.
- Kao odgovor na ovo European Biochar Industry Consortium, objavio je *Position paper „Sewage Sludge as feedstock for pyrolysis to be included in the scope of the EU Fertilizing Products Regulation“* koji navodi ovaj tehnički napredak i neophodne dokaze.
- Međutim, biougalj iz mulja je dozvoljen za upotrebu u poljoprivrednu: Češkoj, Švedskoj, Italiji, Danskoj, Estoniji, Norveškoj, Izraelu i Australiji...
- Srbija – „Uredba o načinu i postupku upravljanja muljem iz postrojenja za prečišćavanje komunalnih otpadnih voda ("Sl. glasnik RS", br. 103/2023)“ – ne prepoznaje biougalj proizведен od mulja sa PPOV.

TwinSubDyn



Thank you!

www.twinsubdyn.pmf.uns.ac.rs



@twinsubdyn



twinsubdyn

twinsubdyn@pmf.uns.ac.rs



Funded by the
European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily reflect those of the European Union or European Research Executive Agency (REA). Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them. Grant agreement No. 101059546.