



Geochemiczne właściwości sadzy z pirolizy odpadów komunalnych

The Geochemical Properties of Carbon Black from Pyrolysis of Municipal Waste

Helena RACLAWSKA ¹⁾, Adela HLAVSOVA ²⁾, Dagmar JUCHELKOVA ³⁾,
Ondřej ZAJONC ⁴⁾

¹⁾ Prof. Ing., CSc.; Institute of Geological Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University of Ostrava; 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, Czech Republic; e-mail: helena.raclavska@vsb.cz, tel.: (+420) 597 324 365

²⁾ Ing.; Institute of Geological Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University of Ostrava; 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, Czech Republic; e-mail: adela.hlavsova@vsb.cz, tel.: (+420) 597 325 496

³⁾ Prof. Ing., Ph.D.; Department of Energy Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, VŠB – Technical University of Ostrava; 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, Czech Republic; e-mail: dagmar.juchelkova@vsb.cz, tel.: (+420) 597 325 175

⁴⁾ Ing.; Center Energy Units for Use Unconventional Energy Sources, VŠB – Technical University of Ostrava; 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, Czech Republic; e-mail: ondrej.zajonc@vsb.cz, tel.: (+420) 597 329 431

Streszczenie

Rozkład metali ciężkich w produktach pirolizy odpadów komunalnych zależy m.in. od wilgotności materiału wejściowego. Największa ilość kadmu przechodzi do składników gazowych dla pirolizy próbki suchej. Najwyższa ilość rtęci i arsenu przechodzi do składników gazowego dla pirolizy próbki o najwyższej wilgotności. Do 90% ołowiu jest związane z węglem pirolitycznym wraz z 70 – 80% V i W, 60 – 70% Ni i 50 – 60% Cr. Do 90% Cd i Hg przechodzi się do składnika gazowego.

Summary

Heavy metal distribution between individual products of municipal waste pyrolysis is influenced by moisture of input material. The largest part of Cd is transferred into gas component when sample is dry. On the contrary, the highest amount of Hg and As is transferred into gas component at the highest moisture. Up to 90 % of Pb is bound at the pyrolytic carbon together with 70 – 80 % of V and As, 60 – 70 % of Ni and 50 – 60 % of Cr. Up to 90 % of Cd and Hg is transferred into gas component.

Słowa kluczowe: sadza, piroliza, odpady komunalne

Keywords: carbon black, pyrolysis, municipal waste

1. Wprowadzenie

Zawartość składnika nieorganicznego – popiół w biomasie stanowi główny czynnik ograniczający dalsze wykorzystanie węgla pirolitycznego. Zawartość popiołu zależy od rodzaju surowców początkowych. Błędnie posortowane odpady komunalne mogą zawierać aż do 50% składników nieorganicznych, z których ok. 30% stanowią elementy gleby (kwarc, plagioklaz, muskowit, kalcyt). Produkty z pirolizy odpadów mogą być użyte jako źródło energii, jednakże węgiel pirolityczny może zawierać niepożądane pierwiastki jak: siarka, chlor i metale ciężkie z wyjątkiem miedzi i kadmu. Próbka odpadów komunalnych do pirolizy zawierała 14,3% wagowych popiołu, których był skoncentrowany od 40 do 46% w zależności od wilgotności pirolizowanego materiału. Zawartość popiołu w węglu pirolitycznym wzrasta wraz ze wzrostem wilgotności w odpadach komunalnych o 1% na każde 10% wilgotności. Z drugiej strony, zawartość węgla, wodoru i azotu zmniejsza się wraz ze wzrostem wilgotności w odpadach komunalnych. Zawartość wodoru w węglu pirolitycznym pochodzącym z odwodnionych odpadów komunalnych wynosiła 2,5%, w odpadach o wilgotności 65%

1. Introduction

The content of inorganic component – ash in biomass forms the principal limiting factor of further utilization of pyrolytic carbon. The content of ash depends on the nature of input materials. The wrongly sorted biodegradable municipal waste can contain up to 50% of inorganic component from which soil particles (quartz, plagioclase, muscovite, calcite) form approximately 30%. The pyrolytic products of waste can be used as an energy source, however pyrolytic carbon can concentrate non-desirable elements: sulphur, chlorine and heavy metals with the exception of copper and cadmium. The sample of municipal waste for pyrolysis contained 14.3 wt. % of ash which was concentrated up to 40–46% in dependence of moisture of pyrolysed material. The ash content in pyrolytic carbon is increasing with increasing moisture of municipal waste approximately by 1% per 10% moisture. On the contrary, content of carbon, hydrogen and nitrogen decrease with increasing moisture of municipal waste. The content of hydrogen in pyrolytic carbon of dehydrated municipal waste was 2.5%, in municipal waste with moisture 65% it was 1.4% respectively.

zawartość ta równa była 1,4%. Wartości stężenia azotu w tym samym przypadku wynosiły odpowiednio 1,6% i 1,3%. Zawartość węgla spadła z 49% do 44,5%. Ciepło spalania maleje ze spadkiem zawartości węgla z 17,4 MJ/kg do 15,5 MJ/kg. Stężenia chloru i siarki są ważne z punktu widzenia parametrów energetycznych. Zawartość chloru w węglu pirolitycznym mieściła się w zakresie 0,61% do 0,76% co odnosi się do standardowych stężeń chloru w węglu. Stężenie siarki jest względnie niskie – 0,3%.

2. Materiał i technologia

Odpady komunalne pobrano do zbiorników o pojemności 110 l w okresie od 6 do 12 marca 2010 roku we współpracy ze spółką Frydek-Mistek w celu przygotowania próbki reprezentatywnej. Odpady komunalne pobrano z następujących samorządów miejskich w regionie Morasko-Śląskim w Republice Czeskiej: Dobra, Moravka, Sviadnov, Raskovice, Hukvaldy i Janovice (wsie o populacji mniejszej niż 2000 mieszkańców). Tereny zabudowane utworzone są przeważnie przez domy jednorodzinne z ogrodami zamieszkane przez populację oryginalną. Pobraną próbkę odpadów składa się z następujących komponentów: największy udział ma materiał obojętny (gleba i popiół) i stanowi on 30,7%, biomasa 27%, jednorazowe pieluszki 19,8%, makulatura 10,5%, tworzywa sztuczne 5,8%, metale 2,5%, szkło 1,8% oraz tekstylia 0,5%. Tworzywa sztuczne były wyczerpane w materiałach o wysokim ciepłe spalania (PET, PVC) ze względu na okres zimowy. Tworzywa sztuczne były reprezentowane głównie przez folie miękkie (HDPE, LDPE oraz PP).

Odpady były suszone, usunięto z nich szkło, metale i częściowo materiał obojętny – ok. 50%. Inne komponenty zostały zmiażdżone i wymieszane ponownie. Sucha masa tak oddzielonych odpadów zawierała (po usunięciu niepożądanych komponentów) 42% biologiczne degradable odpadów, 33% tworzyw sztucznych i 25% materiału obojętnego. Dla pirolizy przygotowano próbki odpadów o wilgotności 0%, 30% i 65%. W celu uzyskania tych trzech poziomów wilgocci, suchy materiał wymieszano z odpowiednią ilością wody. Próbka taka była homogenizowana przez 2 minuty w mikserze Eirich R-06 ustawionym na 1500 obr/min oraz rotacji naczynia 40 obr/min.

Laboratoryjne testy pirolityczne oddzielonych odpadów komunalnych przeprowadzono w laboratoriach Instytutu Badań Węgla Brunatnego AZ-LPOV, Most. Użyto próbek o wilgocci 0%, 30% i 65%. Wilgotność całkowita na poziomie 65% symuluje standardowe warunki w surowych odpadach transportowanych z samorządów miejskich na składowisko. Eksperyment powtórzono dwukrotnie dla

The corresponding values for nitrogen were 1.6% and 1.3% respectively. The content of carbon decreases from 49% to 44.5%. Calorific value decreases with decrease of carbon content from 17.4 MJ/kg down to 15.5 MJ/kg. Concentrations of chlorine and sulphur are important among energy parameters. Content of chlorine in pyrolytic carbon was in range from 0.61% to 0.76% which corresponds to the usual concentrations of chlorine in coal. The concentration of sulphur is relatively low – 0.3%.

2. Material and technology

Municipal waste was sampled into containers with volume of 110 L from 6th to 12th March 2010 in cooperation with Składka Frydek-Mistek, as. (Landfill Frydek-Mistek) with aim to prepare representative sample. Municipal waste was sampled in the following municipalities of Moravosilesian Region, the Czech Republic: Dobra, Moravka, Sviadnov, Raskovice, Hukvaldy and Janovice (villages with less than 2,000 of equivalent inhabitants). The built-up area is formed prevalently by one-family houses with gardens occupied by original population. The sampled municipal waste is formed by following components: the highest proportion has inert material (soil and ash) 30.7%, following biomass 27%, disposable nappies 19.8%, waste paper 10.5%, plastics 5.8%, metals 2.5%, glass 1.8% and textiles 0.5%. The component of plastics was depleted in materials with high calorific value (PET, PVC) due to the collection in winter season. The plastics were represented mostly by soft foils (HDPE, LDPE and PP).

Waste was dried, and there were eliminated glass, metals and partly also inert material – approximately 50%. Other components were crushed and then mixed again. The dry matter of thus separated municipal waste contained (after removal of non-desirable components) 42% of biologically decomposable biological waste, 33% of plastics and 25% of inert material. For pyrolysis there were prepared samples of waste with moisture values of 0%, 30% and 65%. In order to obtain these three levels of moisture, the dry material was mixed with corresponding amount of water. This sample was homogenized during two minutes in the mixer Eirich R-06 with segment rotation at 1,500 revolutions per minute and vessel rotation at 40 revolutions per minute.

Laboratory pyrolysis tests of separated municipal waste were performed in the laboratories AZ-LPOV of Research Institute for Brown Coal, Most. There were pyrolysed samples of material with moisture of 0%, 30% and 65%. The total moisture of 65% simulates prevailing standard conditions in raw municipal waste transported from municipalities to the landfill. The experiment was repeated twice for each level of moisture. The pyrolysis

każdego poziomu wilgoci. Pirolizę przeprowadzono w szybkości ogrzewania 3,47°C/min aż do temperatury maksymalnej 650°C w czasie jednej godziny. Po upływie tego czasu piec był wyłączany, a retorta chłodzona do temperatury laboratoryjnej wynoszącej 25°C. Wyniki uzysku dla każdej próbki zamieszczono w tabeli 1. wraz z porównaniem z danymi literaturowymi. Wydajność każdego z produktów zależy od proporcji różnych składników w rozdzielonych odpadach komunalnych. Faza wodna powstała podczas pirolizy materiału suchego (wilgość 0%) rozdzielonych odpadów komunalnych (Frydek-Mistek) jest produkowana przez proces pirolizy celulozy i hemicelulozy. Wyniki analizy chemicznej materiału wejściowego przedstawiono w tabeli 2.

Z punktu widzenia użyteczności koksu pirolitycznego, oprócz parametrów istotne są również właściwości fizyczne – rozmiar cząsteczek i parametry sorpcji wyrażone jako liczba jodowa definiowana przez ASTM D4607 „Metoda do wyznaczania liczby jodowej węgla aktywnego”. Pomiary rozmiaru cząstek i powierzchni właściwej przeprowadzono dzięki dyfrakcji laserowej dla każdego poziomu wilgoci materiału początkowego. Wymagania stawiane węglowi aktywnemu na rynku to: liczba jodowa minimum 1 000 mg/g, zawartość popiołu maksymalnie 2%, rozmiar cząstek wyrażony jako 65% cząstek < 0,075 mm.

Węgiel aktywny dopuszczony do obrotu na rynku zawiera popiół na poziomie 2%. Zawartość popiołu w węglu pirolitycznym ze spalania odpadów komunalnych wynosiła 40–45%. Popiół w węglu pirolitycznym

was performed at the heating rate of 3.47°C/min to the maximum temperature of 650°C. When the final temperature was reached, temperature was maintained at 650°C during one hour. After this interval the oven was switched off and the retort was cooled down to the laboratory temperature of 25°C. The results of yield of individual pyrolysis products of separated municipal waste are listed in the Table 1 together with literature data for comparison. The yield of individual products depends on the proportion of different components in separated municipal waste. Water phase formed during pyrolysis of dry matter (moisture 0%) of separated municipal waste (Frydek-Mistek) is produced by pyrolysis of cellulose and hemicellulose. Chemical analysis of input materials and pyrolysis coke are listed in Table 2.

From the point of view of usability of pyrolytic coke, besides chemical parameters there are important also physical parameters – particle size and sorption parameters expressed as an iodine number defined by ASTM D4607 “Test method for the determination of iodine number of activated carbon”. The measurements of particle size distribution and specific surface of pyrolytic coke were performed by laser diffraction for individual moisture levels of original material. Iodine number expresses according to Kim D.S. (2004) actual absorption capacity of sorbents. Requirements for commercially available powdered activated carbon are: iodine number minimum 1,000 mg/g, ash content maximum 2%, and particle size expressed as 65% of particles < 0.075 mm.

Commercially marketed activated carbon has ash content around 2%. Ash content in the pyrolytic carbon from the combustion of municipal waste reached 40–45%. Ash in pyrolytic carbon does not have ad-

Tabela 1
Wydajność (% wagowe) poszczególnych produktów pirolizy w zależności od wilgotności

	Wilgotność oddzielonych odpadów komunalnych Moisture of separated municipal waste			Lignina – celuloza ¹⁾ Lignin-cellulose material ¹⁾	PE/PP ²⁾	PP
	0%	30%	65%			
Pozostałości stałe Solid residues	26,39	17,81	8,6	19 – 26		
Woda Water	17,72	40,52	69,32			
Płynna faza organiczna/olej Liquid organic phase/oil	28,67	17,93	8,4	32 – 45	13,1 – 35,32	35,32
Woski Waxes					56,2 – 88,5	56,2
Gazy i straty Gases and losses	27,22	23,75	13,68	34 – 42	2,6 – 6,8	6,8

Wyjaśnienia: ¹⁾ Phan A.N. i inni (2008), ²⁾ Predel M. i inni (2000)

Table 1
Yield (wt. %) of individual products of pyrolysis in dependence on moisture

Explanations: ¹⁾ Phan A.N. et al. (2008), ²⁾ Predel M. et al. (2000)

nie posiada zdolności adsorpcyjnych, z tego powodu wprowadzono poprawkę dla koksu pirolitycznego z biomasy – BIN (Biomass Iodine Number, pol. Liczba Jodowa Biomasy). BIN odnosi się jedynie do węgla zawartego w materiale (Hernandez J.R. i inni, 2007). Koks pirolityczny otrzymany przez pirolizę w temperaturze 650°C posiada bardzo niską BIN (141–154 mg/g) (tabela 3), nie jest to porównywalna wartość jeśli weźmie się pod uwagę dostępny na rynku węgiel aktywny produkowany z lignitu o liczbie jodowej 600 mg/g (Chattopadhyaya G. i inni, 2006). Koks pirolityczny nie posiada zatem własności odpowiadających sorbentowi.

Ciepło spalania i stężenie potencjalnie niebezpiecznych pierwiastków (Cl, S) pokazują, że wykorzystanie energii z węgla pirolitycznego jest możliwe, jednak, wysokie stężenie popiołu stanowi wadę. W celu ilościowego oszacowania głównych faz mineralnych, które nie zależą od wilgoci pirolizowanych odpadów zastosowano metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Najważniejszą fazą jest kalcyt (13,9–15,0%) i kwarc (5,8–7,4%). Inne zidentyfikowane fazy obecne były w postaci mniej dominujących komponentów: rutyl (TiO₂) 0,42–0,82%, sylwit (KCl) 0,99–1,31% i magnetyt (0,69%). Rutyl występuje w koksie pirolitycznym jako produkt pirolizy tworzyw sztucznych, w którym jest on używany jako składnik pigmentów.

sorption capacity, for this reason there was introduced correction for pyrolytic coke from biomass – BIN (Biomass Iodine Number). BIN is related only to carbon contained in material (Hernandez J.R. et al. 2007). Pyrolytic coke obtained by pyrolysis at 650°C has very low BIN (141–154 mg/g) (Table 3), it is not comparable with commercially available activated carbon produced from lignite which has iodine number 600 mg/g (Chattopadhyaya G. et al. 2006). Therefore, pyrolytic coke does not have properties of sorbent.

Calorific value and concentrations of potentially risk elements (Cl, S) show that energy utilization of pyrolytic carbon is possible, however, the high content of ash represents disadvantage. The method of X-ray diffraction was used for quantitative determination of the main mineral phases which are not dependent on moisture of pyrolysed waste. The most important phases are calcite (13.9–15.0%) and quartz (5.8–7.4%). Other identified phases are present as minor components: rutile (TiO₂) 0.42–0.82%, sylvite (KCl) 0.99–1.31% and magnetite (0.69%). Rutile occurs in pyrolytic coke as a product of pyrolysis of plastics in which it is used as a component of pigments. From the phase analysis it results that high

Tabela 2
Analizy materiału wejściowego (oddzielone odpady komunalne oraz pirolityczny koks)

Table 2
Analyses of input material (separated municipal waste and pyrolytic coke)

Parametr Parametr		Oddzielone odpady komunalne – wsad Separated municipal waste – input	Pirolityczny produkt stały przy wilgoci Solid pyrolytic product at moisture		
			0%	30%	65%
W ^a	wt. %	3,38	<0,01	0,58	0,57
A ^d	wt. %	14,30	40,20	42,63	45,90
S _t ^d	wt. %	0,14	0,20	0,17	0,17
C	wt. %	47,73	49,00	49,70	44,52
H ^d	wt. %	6,95	2,46	1,73	1,35
N ^d	wt. %	1,00	1,61	1,48	1,26
O ^d	wt. %	29,88	6,54	4,29	6,80
V ^d	wt. %	78,26	16,92	14,44	16,01
Q _s ^d	MJ/kg	25,38	17,39	17,55	15,45
Q _i ^d	MJ/kg	23,86	16,85	17,17	15,15
As	mg/kg d.m.	0,461 ± 0,067	1,91 ± 0,28	1,86 ± 0,27	1,44 ± 0,21
Cd	mg/kg d.m.	0,347 ± 0,046	0,083 ± 0,011	0,076 ± 0,010	0,102 ± 0,014
Cr	mg/kg d.m.	19,7 ± 2,2	34,5 ± 3,9	47,4 ± 5,3	42,0 ± 4,7
Hg	mg/kg d.m.	0,006 ± 0,001	0,0019 ± 0,0003	0,0010 ± 0,0001	0,0022 ± 0,0003
Ni	mg/kg d.m.	3,88 ± 0,71	8,9 ± 1,6	8,6 ± 1,6	11,8 ± 2,2
Pb	mg/kg d.m.	35,2 ± 7,0	194 ± 39	310 ± 60	290 ± 60
V	mg/kg d.m.	2,15 ± 0,27	12,5 ± 1,6	11,9 ± 1,5	16,4 ± 2,1
Cl	mg/kg d.m.	1596 ± 160	7680 ± 768	8060 ± 806	6130 ± 613

Z analizy fazowej wynika, że wysoka zawartość popiołu w węglu pirolitycznym może zmniejszyć się do 32–36% dzięki użyciu ługowania w HCl. Po rozkładzie kalcytu, w węglu pirolitycznym pozostaje wolny CaO (do 8,2%), który może posiadać efekt desulfuryzacji.

Tab. 4 prezentuje porównanie stężeń elementów niebezpiecznych w koksie pirolitycznym i w lignicie z kopalń na północy Republiki Czeskiej (Severoceskedoly). Z tabeli wynika, że koks pirolityczny zawiera od ok. 40–60 razy więcej ołowiu i ok. 60–80 razy więcej chloru niż lignit. W odniesieniu do dekretu o jakości stałych paliw alternatywnych, który jest przygotowywany, koks pirolityczny nie spełni wymagań pod względem zawartości popiołu (< 20%) i stężenia ołowiu (< 50 mg/g), ale spełni wymagania dotyczące zawartości chlorowców (< 800 mg/kg). W ramach badania wykorzystania koksu pirolitycznego przeprowadzono również testy ługowania zgodne z EN 12457, normą przyjętą w celu ustalenia kryteriów związanych z toksycznością odpadów składowanych na wysypiskach. Analizę odcieku przeprowadzono zgodnie z normą EN 12506 „Charakterystyka odpadów – Analiza odcieków”. Z testów ługowania okazało się, że pojedynczy proces może znacząco zmniejszyć zawartość chlorków w węglu aktywnym – o 0,32 – 0,38%, w przypadku ołowiu można osiągnąć spadek o 11 mg/kg. Przemycanie koksu pirolitycznego wodą w celu usunięcia chlorków opisane zostało przez Hwanga I.H. i innych (2009), który stwierdził 24%.

Z powyższych rezultatów wynika, że właściwości energetyczne węgla pirolitycznego mogą być znacząco poprawione przez zmniejszenie zawartości popiołu przy użyciu ługowania w HCl, a następnie usunięcie nieużytego HCl i chlorków w węglu pirolitycznym przez ługowanie w H₂O.

3. Wykorzystanie koksu pirolitycznego w celach energetycznych

Wykorzystanie energetyczne koksu pirolitycznego ze spalania rozdzielonych odpadów bez udziału procesów chemicznych powinno być zoptymalizowane technologicznie, np. przez przygotowanie stałego paliwa alternatywnego z wykorzystaniem biomasy lub węgla z Północnoczeskiego Basenu Węglowego o zawartości popiołu 6%. Spalanie samego koksu pirolitycznego mogłoby wymagać dokładniejszego rozdziału odpadów komunalnych przez eliminację piasku.

Możliwość zastosowania koksu pirolitycznego z biomasy w celu ulepszenia właściwości skał płonnych do potencjalnego wykorzystania w technologii fitostabilizacji została opisana przez Fellet'a G. i innych (2011). Wartość pH, pojemność do absorbowania kationów (CEC – Cation Exchange Capacity) i wiązanie

content of ash in pyrolytic carbon can be decreased to 32–36% using leaching in HCl. After decomposition of calcite, in pyrolytic carbon it remains content of free CaO (up to 8.2%) which can have desulphurisation effect.

The Table 4 presents comparison of concentrations of risk elements in pyrolytic coke and in lignite from North Bohemian Mines (Severoceske doly a.s.). From this table it is apparent that pyrolytic coke contains approximately 40 times to 60 times more lead and approximately 60 times to 80 times more chlorine than lignite. According the decree on the quality of solid alternative fuels which is under preparation, pyrolytic coke will not meet the requirements for ash content (< 20%) and lead concentration (< 50 mg/g), but it will comply with requirement for content of halogens (< 800 mg/kg). In the framework of utilization study of pyrolytic coke there were performed also leaching tests according the Council Decision 2003/33/EC on waste disposal. Water leaching tests were performed according to EN 12457, the standard adopted for establishing criteria related to the toxicity of waste material deposited in landfills. The analysis of the leachate was carried out according to EN 12506 “Characterization of waste – Analysis of eluates”. From leaching tests it resulted that single leaching can significantly decrease content of chlorides in activated carbon – by 0.32–0.38%, for lead, concentration can only be decreased by 11 mg/kg. Washing of pyrolytic coke by water for the purpose of removal of chlorides was described also by Hwang I.H. et al. (2009) who reported efficiency of 24%.

From the above mentioned results it is apparent that energy properties of pyrolytic carbon can be significantly improved by decrease of ash content using leaching in HCl and consequent removal of non-consumed HCl and chlorides bound in pyrolytic carbon by leaching in H₂O.

3. Energy utilization of pyrolytic coke

Energy utilization of pyrolytic coke from combustion of separated municipal waste without chemical processes should be technologically optimized, e.g. by preparation of solid alternative fuel with utilization of biomass or coal from North Bohemian Coal Basin which has ash content of 6%. Combustion of pyrolytic coke alone would require more effective separation of municipal waste by elimination of sand component.

The possibility of application of pyrolytic coke from biomass for improving the properties of spoil rocks for potential utilization as a phytostabilizing technology was reported by Fellet G. et al. (2011). The pH value, capacity for absorbing of cations (CEC – Cation Exchange Capacity) and bonding of

wody wzrasta wraz z dodatkiem koksu pirolitycznego do skały płonnej, a w tym samym czasie zmniejsza się biodostępność Cd, Ti i Zn. Zmiany tych właściwości fizycznych i chemicznych spowodowane dodatkiem koksu pirolitycznego mogą okazać się bardzo korzystne w procesach fitostabilizacji.

Jakość węgla pirolitycznego z punktu widzenia stężenia pierwiastków niebezpiecznych może znacząco wpłynąć na wykorzystanie węgla w celach energetycznych. W literaturze poświęca się bardzo mało uwagi na zachowanie się pierwiastków niebezpiecznych podczas procesu pirolizy odpadów komunalnych, większość informacji poświęcona jest podczas zachowaniu się tych pierwiastków podczas pirolizy węgla.

Mała ilość Pb uwalnianego w temperaturze do 650°C odnosi się do wyników otrzymanych przez Yiwei H. i innych (2007) dla pirolizy węgla. Yiwei H. i inni (2007) podał, że dla temperatury 900°C uwalniane jest do 65% Pb, poniżej 700°C to już 14%. Zubek Z. E. i inni (2003) opublikowali inne wyniki – maksymalna ilość uwalnianego Pb i Cd w temperaturze 600°C to 75% (Pb) i 82% (Cd). Z wyników pirolizy rozdzielonych odpadów komunalnych okazuje się, że zdolność adsorpcji Pb w węglu pirolitycznym jest wyższa niż 95%. Wyniki są zgodne z tymi uzyskanymi w eksperymentach przeprowadzonych przez Stals'a M. i innych (2010) i Koppolu K. i innych (2003), którzy stwierdzili 98,5% Pb w węglu

water increase with addition of pyrolytic coke to spoil rock, and at the same time bioavailability of Cd, Pb, Ti and Zn decrease. Changes of these physical and chemical properties of spoil rock caused by addition of pyrolytic coke can be beneficial to phytostabilization processes.

Quality of pyrolytic carbon from the point of view of concentrations of risk elements can significantly influence the utilization of carbon for energy purposes. In the literature, minimum attention is paid to the behaviour of risk elements during pyrolysis of municipal waste, most information is related to the behaviour of elements during pyrolysis of coal.

The low ability of Pb releasing at the temperatures up to 650°C corresponds to the results obtained by Yiwei H. et al. (2007) for pyrolysis of coal. Yiwei H. et al. (2007) reported for the temperature 900°C up to 65% release of Pb, below 700°C it is released maximum 14% from total content of Pb. Zubek Z. E. et al. (2003) published different results – maximum release of Pb and Cd at the temperature 600°C 75% (Pb) and 82% (Cd). From the results of pyrolysis of separated municipal waste it follows that ability of Pb adsorption in the pyrolytic carbon is higher than 95%. The results are in accordance with experiments of Stals M. et al. (2010) and Koppolu L. et al. (2003) who reported up to 98.5% of Pb bonding in the

Tabela 3
Powierzchnia właściwa, wielkość ziarna – percentyl d(0.1), a mediana d(0.5) i liczba jodowa pirolitycznego koksu z odpadów komunalnych

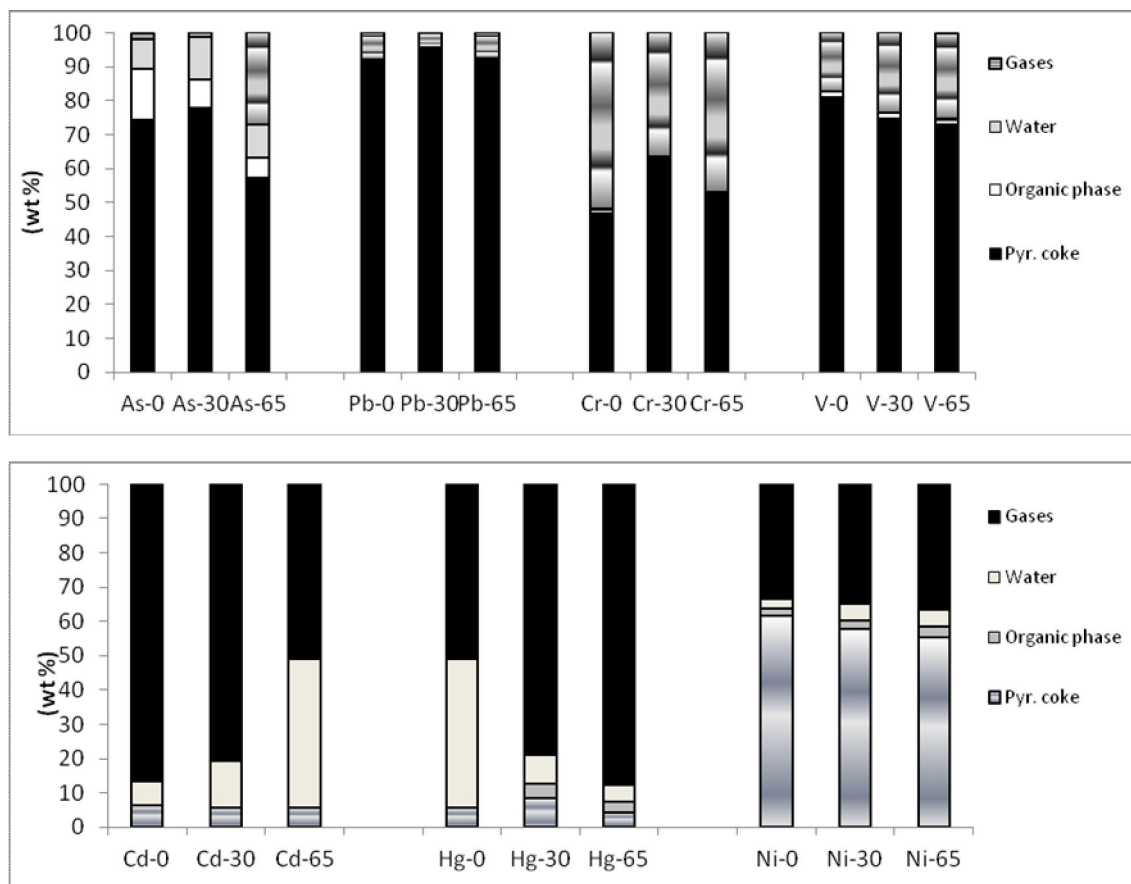
Table 3
Specific surface, grain size – percentile d(0.1) and median d(0.5) and iodine number of pyrolytic coke from municipal waste

Wilgoć Moisture	Powierzchnia właściwa Specific surface	d(0.1)	d(0.5)	Liczba jodowa Iodine number	Liczba jodow biomasy Biomass iodine number
	(m ² /g)	(µm)		(mg/g)	
0%	0,272	12,148	32,706	84,9	141,50
30%	0,247	12,845	33,129	80,8	139,31
65%	0,322	10,088	27,329	84,8	154,18

Tabela 4
Porównanie stężeń elementów niebezpiecznych w koksie pirolitycznym i w lignicie z Północno Czeskiego Zagłębia Węglowego

Table 4
Comparison of concentration of risk elements in pyrolytic coke and lignite from North Bohemian Coal Basin

	As	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb	V	Cl
	(mg/kg d.m.)							
Koks Coke	1,44–1,91	0,076–0,102	34,5–47,4	0,0001–0,0022	8,6–11,8	194–310	11,9–12,5	0,6–0,8
Lignite Lignite	7,5–9,6	0,78–0,80	31	0,15	21	5–8	54	0,01–0,02



Rys. 1
Zachowanie elementów ryzyka podczas pirolizy odpadów komunalnych oddzielonej w 650°C dla różnych wilgotności materiału wejściowego (sucha masa – 0,30%, wilgotności – 30,65%)

Fig. 1
Behaviour of risk elements during pyrolysis of separated municipal waste at 650°C for various moisture of input material (dry matter – 0,30%, moisture – 30,65%)

pirolitycznym. Pojemność wiązania Pb nie jest warunkowana wilgotnością materiału początkowego.

Cuypers F. i inni (2010) zaobserwował zależność uwalniania As i Cr od szybkości ogrzewania. W temperaturach wyższych niż 390°C ilość uwolnionego As maleje, co jest niezgodne z badaniami Zubek Z. E. i innych (2003), którzy dla pirolizy węgla podali wartość 12% As w temperaturze 400°C i 30% w temperaturze 850°C. Podczas pirolizy rozdzielonych odpadów komunalnych, Frydek-Mistek, uwolniło się 25% As. Zachowanie As jest prawdopodobnie spowodowane wilgotnością, wyższa wydajność (do 42%) została określona dla odpadów o wilgotności 65%.

Podobne wyniki dla Cd i Hg opisane przez Zubek Z.E. i innych (2003) zostały zaobserwowane podczas procesu pirolizy rozdzielonych odpadów komunalnych, Frydek-Mistek. Zubek Z.E. i inni (2003) podali, że w temperaturze 600°C uwolniło się 68% z całkowitej zawartości Cd i 82% z całkowitej zawartości Hg. W przypadku pirolizy rozdzielonych odpadów komunalnych Frydek-Mistek, wydzieliło się do 95% obu składników.

pyrolytic carbon. The capacity of Pb bonding is not influenced by moisture of input material.

Cuypers F. et al. (2010) observed the dependence of release of As and Cr on the heating rate. At the temperatures higher than 390°C the amount of released As decreases which is inconsistent with findings of Zubek Z. E. et al. (2003) who for pyrolysis of coal report release of 12% As at the pyrolysis temperature of 400°C and 30% at 850°C. During pyrolysis of separated municipal waste, Frydek-Mistek is released 25–25% of As. Behaviour of As is probably influenced by moisture, the highest yield (up to 42%) was found for separated municipal waste with moisture of 65%.

Similar results of Cd and Hg behaviour described by Zubek Z.E. et al. (2003) were observed also during pyrolysis of separated municipal waste, Frydek-Mistek. Zubek Z.E. et al. (2003) report that at the temperature of 600°C there were released 68% from total content of Cd and 82% from total content of Hg. In the case of pyrolysis of separated municipal waste Frydek – Mistek, the release of both elements was even higher – up to 95%.

Wnioski

Piroliza rozdzielonych odpadów komunalnych z samorządów miejskich (< 2000 mieszkańców) przeprowadzona w temperaturze 650°C pokazała, że węgiel pirolityczny nie może być użyty jako sorbent. Wartość BIN (Biomass Iodine Number – *Liczba Jodowa Biomasy*) mieści się w zakresie 141–154 mg/g, dla węgla aktywnego wymagana wartość liczby jodowej musi być wyższa niż 1000 mg/g.

Bezpośrednie wykorzystanie energetyczne koksu pirolitycznego jest warunkowane wysoką zawartością popiołu (40–45%), dużym stężeniem Pb (194–310 mg/kg) i zwiększoną zawartością chloru (0,6–0,8%). Z wyników determinacji składu mineralogicznego popiołu okazuje się, że znaczną część stanowią węglany, które mogą być usunięte przez przemywanie wodą. Zachowanie się Pb podczas procesu pirolizy może być warunkowane przez wzrost temperatury przekraczający 700°C, co z drugiej strony negatywnie wpływa na uzysk węgla pirolitycznego.

Najmniej problematycznym rozwiązaniem jest wykorzystanie węgla pirolitycznego jako składnika stałych paliw alternatywnych – paliwa bazujące na węglu pirolitycznym i nisko-popiołowym węglu/biomasie. Wykorzystanie węgla pirolitycznego musi być związane zgodnie z wykorzystaniem innych produktów pirolitycznych.

Podziękowania

Referat została wsparty przez Ministra Edukacji, Młodzieży i Sportu Republiki Czeskiej: OpVaVpi ENET CZ.1.05/2.1.00/03.0069 a MSMT SGS SP2012/88. Optymalizacja właściwości zagęszczonych peletów z punktu widzenia innego wykorzystania.

Conclusions

The pyrolysis of separated municipal waste from municipalities (< 2,000 inhabitants) performed at the pyrolytic temperature of 650°C demonstrated that pyrolytic carbon cannot be used as a sorbent. The value of BIN (Biomass Iodine Number) ranges between 141 and 154 mg/g, for activated carbon the value of iodine number is required to be > 1,000 mg/g.

The direct energy utilization of pyrolytic coke is influenced by high ash content (40–45%), high concentration of Pb (194–310 mg/kg d.m.) and increased content of chlorine (0.6–0.8%). From the results of determination of mineralogical composition of ash it follows that substantial proportion is formed by carbonates which can be removed in the acid environment (HCl) and consequently the content of chlorides can be lowered by washing in the H₂O. The behaviour of Pb during process of pyrolysis can probably be influenced by increasing the temperature over 700°C, which on the other side will influence negatively the yield of pyrolytic carbon.

The least problematic solution is utilization of pyrolytic carbon as a component of solid alternative fuel – fuel based on pyrolytic carbon and low-ash coal/biomass. The utilization of pyrolytic carbon must be solved in regard to the utilization of other products of pyrolysis.

Acknowledgements

This paper was supported by the research projects of Ministry of Education, Youth and Sport of the Czech Republic: OpVaVpi ENET CZ.1.05/2.1.00/03.0069 a MSMT SGS SP2012/88 Optimization of properties of densified pelets from the point of view of other utilization.

Literatura – References

1. Cuypers F., Helsen L. (2011): *Pyrolysis of chromated copper arsenate (CCA) treated wood waste at elevated pressure: Influence of particle size, heating rate, residence time, temperature and pressure. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. Article in press.*
2. Fellet G., Marchiol L., Delle Vedove G., Peressotti A. (2011): *Application of biochar on mine tailings: Effects and perspectives for land reclamation. Chemosphere, 83, No. 9, 1262–1267.*
3. Hwang I.H.; Yokono S., Matsuto, T. (2008): *Pretreatment of automobile shredder residue (ASR) for fuel utilization. Chemosphere, 71, No. 5, 879–885.*
4. Hernandez J.R., Capareda C.S., Aquino F.L. (2007): *Activated carbon production from pyrolysis and steam activation of cotton gin trash. 2007 Beltwide Cotton Conferences, New Orleans, Louisiana, January 9-12, 2007.*

5. Chattopadhyaya G, Maconald D.G., Bakhshi N.N., Mohammadzadeh J.S.S., Dalai A.K. (2006): Preparation and characterization of chars and activated carbons from Saskatchewan lignite. *Fuel Processing Technology*, 87, 997–1006.
6. Kim D.S. (2004): Activated carbon from peach stones using phosphoric acid activation at medium temperatures. *Journal of Environmental Science and Health*, 5, 1301–1318.
7. Koppolu L., Clements D.L. (2003): Pyrolysis as a technique for separating heavy metals from hyperaccumulators. Part I: Preparation of synthetic hyperaccumulator biomass. *Biomass and Bioenergy*, 24, 69–79.
8. Phan A. N., Ryu Ch., Sharifi V. N., Swithenbank J. (2008): Characterisation of slow pyrolysis products from segregated wastes for energy production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 81, No. 1, 65–71.
9. Stals M., Thijssen E., Vangronsveld J., Carleer R., Schreurs S., Yperman J. (2010): Flash pyrolysis of heavy metal contaminated biomass from phytoremediation: Influence of temperature, entrained flow and wood/leaves blended pyrolysis on the behaviour of heavy metals. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 87, 1–7.
10. Yiwei Ch., Guijian L., Yanming G., Jianli Y., Cuicui Q, Lianfei G. (2007): Release and enrichment of 44 elements during coal pyrolysis of Yima coal, China. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80, 283–288.
11. Zubek Z.E., Konieczynski J. (2003): Dynamics of trace elements release in a coal pyrolysis process. *Fuel*, 82, 1281–1290.

Santiago, Chile 2014

20 – 24 October

**XXVII MIĘDZYNARODOWY
KONGRES PRZERÓBKI KOPALIN
XXVII INTERNATIONAL
MINERAL PROCESSING CONGRESS**

Areas of Interest

- * Comminution
- * Flotation
- * Magnetic Separation
- * Gravity Based Separation Processes
- * Classification and Screening
- * Water Management and Alternative Water Sources
- * Conventional Tailings and Paste Technology
- * Energy Efficiency in Mineral Processing
- * Design of Mineral Processes
- * Process Modelling and Simulation
- * Process Control and Optimisation
- * Geometallurgy
- * Concentration Plant Management and Operations
- * Greenfield and Brownfield projects
- * Human Capital in Mineral Processing
- * Sustainable Mining
- * Environmental Aspects of Mineral Processing
- * Recycling
- * Hydrometallurgical Treatment of Concentrates and Tailings
- * Mineral Economics

ORGANISING COMMITTEE

Professor Juan Yianatos
IMPC 2014 President, Universidad Técnica Federico
Santa María, Chile
Carlos Barahona
Executive Director, General Manager, Gecamin, Chile
Romke Kuyvenhoven
Congress Manager, Gecamin, Chile
Professor Willy Kracht
Directing Member, Universidad de Chile, Chile
Professor Jaime Álvarez
Directing Member, Universidad de Concepción, Chile
Professor Luis Bergh
Directing Member, Universidad Técnica Santa María,
Chile
Dr. Pradip
IMPC 2012 Chair, India
Professor James Finch
IMPC 2016 Chair, Canada

CONGRESS VENUE

Sheraton Santiago Hotel & Convention Center

CONTACT

Please direct technical enquiries (review process, proceedings and programme) to:

Romke Kuyvenhoven
Congress Manager, Gecamin, Chile
impc@impc2014.org

For general enquiries about the Congress organisation, registration, venue and touristic & social activities, please contact:

Heather Goodale
Coordinator, Gecamin, Chile
Telephone: +56 2 2652 1523; impc@impc2014.org

ABSTRACT SUBMISSION

Don't miss the opportunity to participate in the IMPC 2014 as a presenting author. Submit your abstract of 200-300 words by 30 September 2013 to impc@impc2014.org.

Abstracts should be written in English, include full contact details of the corresponding author and clearly state the objectives and the obtained results. Authors should also indicate if their abstract should be considered for oral or poster presentation. All abstracts must be submitted in strict accordance with the Abstract Guide found below.

In the case of abstract approval, the author must send the full version of the paper written in English by 31 January 2014.

Close to 300 abstracts have been submitted and are currently undergoing the revision process. For those who have already submitted abstracts, notifications will start to be sent out in June 2013.

KEY DATES

Abstract Submission Deadline	30 September 2013
Notification to Authors	30 October 2013
Full Paper Submission	31 January 2014
Comments to Authors	28 February 2014
Final Paper Submission	31 March 2014
IMPC 2014	20-24 October 2014

PROGRAMME

The IMPC 2014 technical programme will be comprised of both oral and poster presentations. The presentation format will be decided based on the quality of the submitted articles.

The official language of the Congress is English; however, English - Spanish simultaneous interpretation will be available in all sessions. For this reason, oral presentations may be made in any of these languages.