

## Pyrolýza stabilizovaného čistírenského kalu: vlastnosti produktů

Jaroslav MOŠKO<sup>1,2,\*</sup>, Michael POHOŘELÝ<sup>1,2</sup>, Siarhei SKOBLIA<sup>3</sup>, Zdeněk BEŇO<sup>3</sup>,  
Karel SVOBODA<sup>1</sup>, Šárka VÁCLAVKOVÁ<sup>1</sup>, Jiří BRYNDA<sup>1,3</sup>, Klara LARKHAYEVA<sup>3</sup>,  
Boleslav ZACH<sup>1,2</sup>, Michal ŠYC<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Rozvojová 1/135, 165 02 Praha 6 – Suchbátka

<sup>2</sup> Ústav energetiky, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6

<sup>3</sup> Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6

\* Email: mosko@icpf.cas.cz

---

*Přímá aplikace stabilizovaného čistírenského kalu na zemědělskou půdu je v současné době problematická už i kvůli významnému obsahu detekovatelných organických mikropolutantů. Pro využití kalu v zemědělství je pak nutná správná úprava kalu, která by měla potlačit jeho nevhovující vlastnosti a vytvořit tak materiál vhodný pro aplikaci do půdy. Jedním z možných postupů úpravy je pomalá pyrolýza. V této práci byl studován vliv teploty pyrolýzy (400-800 °C) na materiálovou a energetickou bilanci a na složení a vlastnosti pyrolýzních produktů. S rostoucí teplotou pyrolýzy klesal výtěžek pevného zbytku (biocharu), výtěžek oleje (dehtu) nejdříve rostl a pak klesal a výtěžek plynu rostl. Dále bylo prokázáno, že složení hlavních produktů, biocharu a pyrolýzního plynu, je silně závislé na teplotě pyrolýzy.*

**Klíčová slova:** čistírenský kal, pyrolýza, biochar

---

### 1 Úvod

Čistírenské kaly vznikají nevyhnutelně při čištění odpadních a splaškových vod pomocí mechaniko-biologických technologií. Díky znatelnému obsahu živin a organické hmoty jsou stabilizované čistírenské kaly obvykle využívány v zemědělství, zejména pak k aplikaci na zemědělskou půdu a ke kompostování. Takové využití kalů je ovšem ve velké míře limitováno obsahem škodlivých látek jako jsou těžké kovy a organické mikropolutanty (např. látky s antibiotickou či estrogenní aktivitou). Dalšími způsoby likvidace nebo využití kalů jsou skládkování a spalování nebo spolu-spalování. Vhodnými způsoby využití kalů jsou však i další technologie termochemické konverze, tj. zplyňování a pyrolýza [1].

Pyrolýza je termický rozklad materiálu za nepřístupu médií obsahujících volný kyslík. Podstatou pyrolýzy je ohřev materiálu nad mez termické stability přítomných organických sloučenin, což vede k jejich štěpení. Produkty pyrolýzy se dělí na pyrolýzní plyn, pyrolýzní olej a pevný zbytek (biochar neboli biouhel) a vzájemný poměr produktů závisí na podmínkách pyrolýzního procesu (hlavně na teplotě a době zdržení). Celkové tepelné zabarvení procesu je silně endotermní, což znamená, že je nutné do procesu dodat velké množství tepelné energie, která může být plně nebo částečně získána spalováním pyrolýzního oleje a plynu. Základní a důležitou charakteristikou celého procesu jsou hmotová a energetická bilance a proto je nezbytná jejich znalost pro správné navržení a provoz pyrolýzní jednotky.

Pyrolýzou kalu lze získat biochar, ve kterém jsou proti kalu výrazně sníženy obsah organických polutantů [2] a mobilita těžkých kovů [3, 4]. Aplikace biocharu na zemědělskou půdu může přinášet proti použití kalu také řadu dalších výhod, např. zvyšuje zadržování vody v půdě [5, 6], sekvestruje uhlík a zvyšuje stupeň využití hnojiv [7–9] nebo snižuje emise skleníkových plynů [10].

Pro zjištění materiálové a energetické bilance pyrolýzy stabilizovaného čistírenského kalu a pro výrobu biocharu byly provedeny experimenty v uzavřeném laboratorním vsázkovém reaktoru s různou teplotou pyrolýzy.

## 2 Materiály a metody

### 2.1 Materiály použité pro experimenty

Pro experimenty byl použitý sušený stabilizovaný, čistírenský kal z čistírny odpadních vod s mesofilní anaerobní stabilizací kalů (vlhkost  $W \approx 9.7$  hm. %). Hrubý rozbor, elementární analýza a spalné teplo a výhřevnost vzorku použitého pro experimenty jsou shrnuty v Tab. 1. Vysušený kal byl namletý a pro pyrolýzy byla použita velikostní frakce 0,5–2 mm.

Tab. 1 Vlastnosti a složení stabilizovaného čistírenského kalu použitého pro analýzy

<i>Hrubý rozbor</i>		
popel, $A^d$	hm. %	43.3
prchavá hořlavina, $V^{daf}$	hm. %	86.8
fixní uhlík, $FC^{daf}$	hm. %	13.2
<i>Spalné teplo a výhřevnost</i>		
spalné teplo, $HHV^d$	MJ $kg^{-1}$	12.7
výhřevnost, $LHV^d$	MJ $kg^{-1}$	11.8
<i>Elementární analýza</i>		
$C^d$	hm. %	28.8
$H^d$	hm. %	4.20
$N^d$	hm. %	4.22
$O^d$ *	hm. %	18.4
$S^d$	hm. %	1.10

<sup>d</sup> - v sušině (dry), <sup>daf</sup> - v hořlavině (dry and ash free)

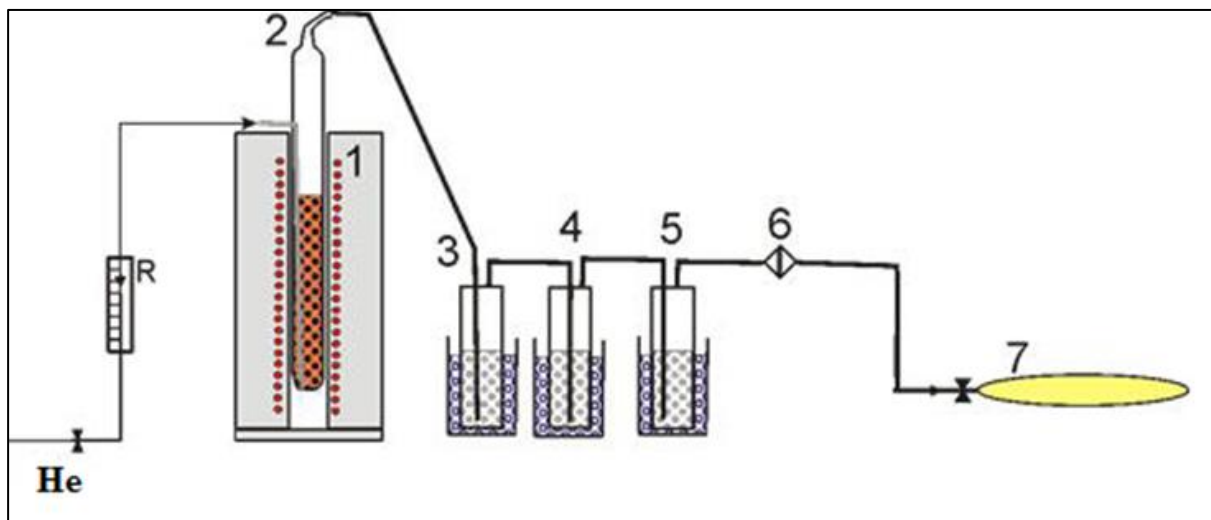
\* - stanoveno dopočtem

### 2.2 Experimentální zařízení

Pyrolýza cca 100 g vzorku probíhala v křemenném vsázkovém reaktoru při teplotách 400, 500, 600, 700 a 800 °C. Ohřev reaktoru byl zabezpečen elektricky otápenou pecí a jako nosný plyn pro zachování inertní atmosféry a odvod primárního pyrolýzního plynu (směs pyrolýzního plynu a dehtu nad teplotou rosného bodu dehtů) bylo použito hélium

o konstantním průtoku  $150 \text{ ml min}^{-1}$ . Směs primárního pyrolýzního plynu a nosného plynu byla vedena teflonovými hadičkami do tří chlazených promývacích baňek pro kondenzaci dehtů a vodní páry, a dále přes fritu do tedlarových vaků pro odběr pyrolýzního plynu naředěného nosným plynem. Schéma aparatury je zobrazeno na Obr. 1.

Po vložení křemenného reaktoru se vzorkem kalu do předem vyhřáté pece začal jeho ohřev na požadovanou teplotu. Teplota byla sledována pomocí termočlánku umístěným uprostřed pece mezi její stěnou a reaktorem. Po vložení byl pozorován prudký pokles teploty, která se stabilizovala do 10 minut od vložení reaktoru do pece při nižších teplotách ( $400\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$ ), a do 15 minut při vyšších teplotách ( $600\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



(R – regulátor průtoku He, 1 – elektricky otápěná pec, 2 – křemenný reaktor, 3–5 – promývací baňky, 6 – frit, 7 – tedlarový vak)

Obr. 1 Schéma aparatury pro pyrolýzu a odběr pyrolýzních produktů

### 2.3 Způsoby stanovení

Hmotnosti biocharů (pevných pyrolýzních zbytků) a kapalných pyrolýzních produktů byly získané vážením jednotlivých částí aparatury před a po experimentech a dále hmotnosti organických frakcí (dehty) a vodních frakcí kapalných produktů byly váženy po jejich separaci z první promývací baňky. Hmotnosti a spalné tepla pyrolýzních plynů byly spočítané na základě jejich objemů a průměrných složení stanovených GC-TCD/FID analýzou. Spalné tepla kalu, biocharů a kapalných produktů byly stanoveny kalorimetricky a jejich složení byly stanoveny elementární analýzou na přístroji Flash EA 1112 v konfiguraci CHNS-O.

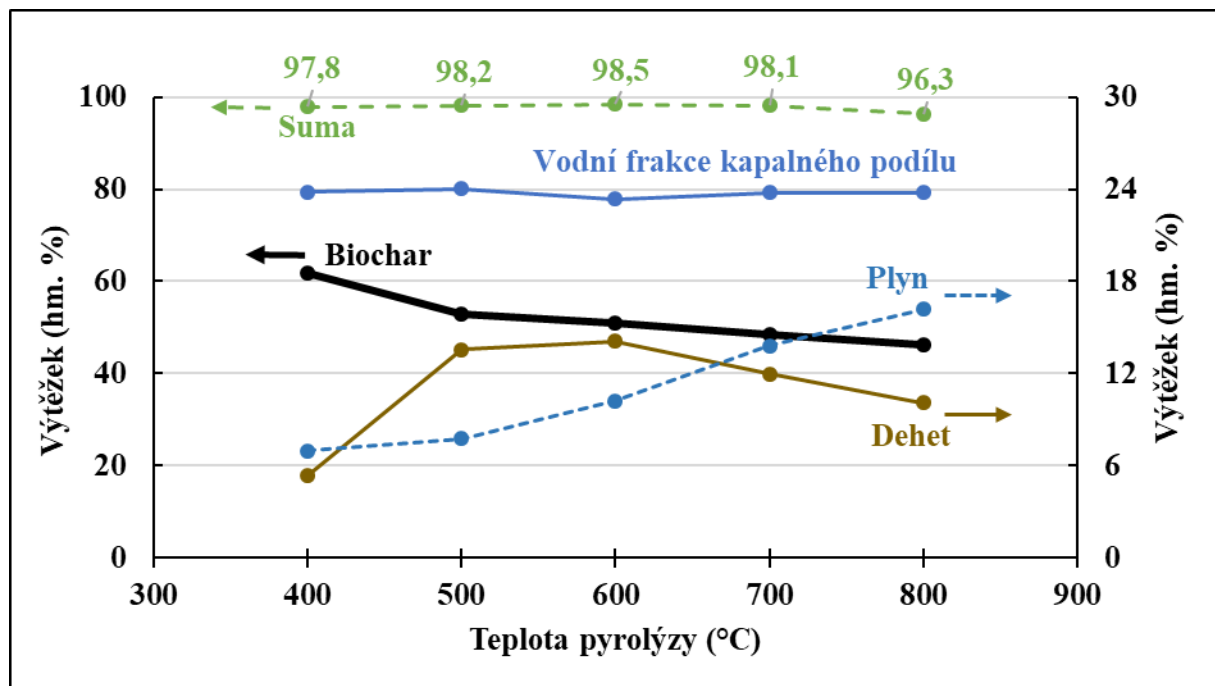
## 3 Výsledky

### 3.1 Hmotnostní bilance

Hmotnostní bilance pyrolýzy kalu za různých teplot je zobrazena prostřednictvím grafu na Obr. 2. Výtěžek biocharu plynule klesal s rostoucí teplotou pyrolýzy z 62 hm. % ( $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) na 46 hm. % ( $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) díky uvolňování stabilnějších látek za vyšších teplot, důsledkem čeho s rostoucí teplotou procesu stoupal výtěžek pyrolýzního plynu. Výtěžek dehtu nejdříve

stoupal do teploty 600 °C a s dalším růstem teploty pyrolýzy byl pozorován úbytek výtěžku díky intenzivnějšímu štěpení uvolněných organických par na nekondenzující plyny. Výtěžek vodního podílu kapalné frakce byl konstantní a tedy nezávislý na teplotě procesu.

Suma výtěžků pyrolýzních produktů byla mírně pod 100 % a daná ztráta hmoty může být způsobena jak nepřesnostmi ve vážení komponent aparatury, tak ve skutečnosti, že během experimentů byl pozorován částečný průnik aerosolových částic přes fritu do tedlarových vaků, následkem čeho nebyla jejich hmotnost zaznamenána a byla zanedbaná.

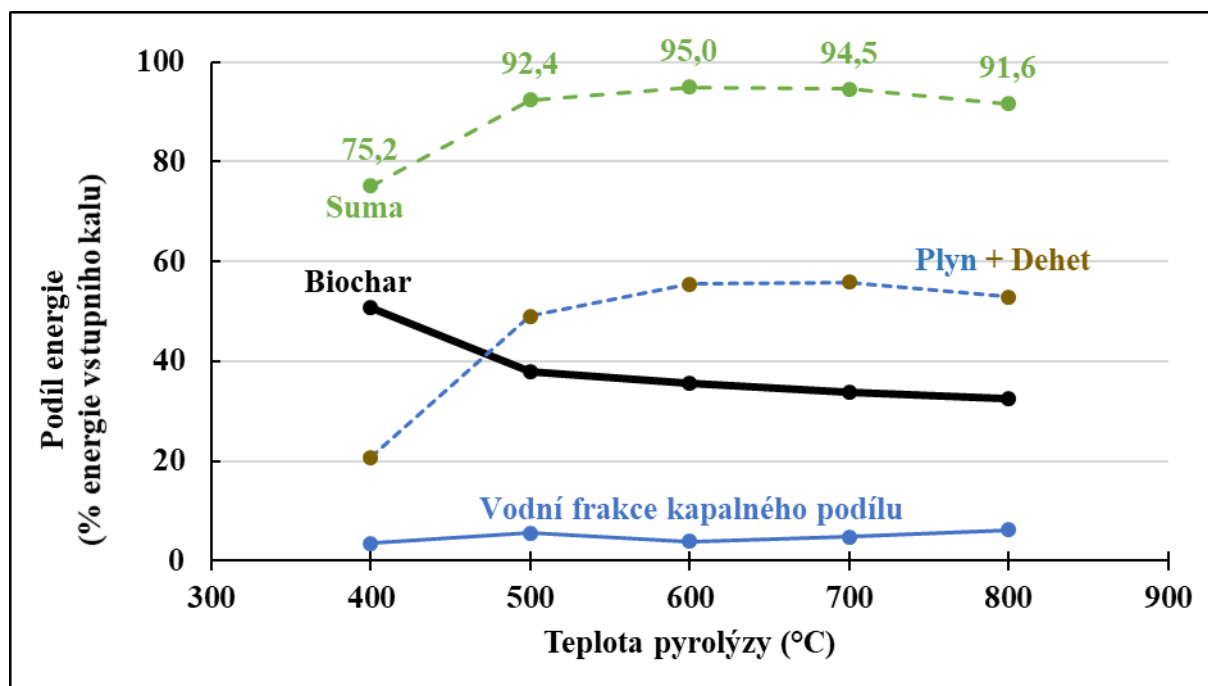


Obr. 2 Hmotnostní bilance pyrolýzy stabilizovaného čistírenského kalu v závislosti na teplotě procesu

### 3.2 Energetická bilance

Energetická bilance popisuje množství energie v jednotlivých produktech pyrolýzy vztaheno na energii referenčního množství kalu. Výtěžky energie transformované do produktů, vyjádřené jako % energie čistírenského kalu jsou zobrazeny na Obr. 3.

Vzhledem k tomu, že je energetická bilance závislá na hmotnostní bilanci, jsou trendy závislosti výtěžku na teplotě velice podobné. Nicméně, důležitým poznatkem je, že součet energie transformované do plynu a dehtu, která je zásadní pro udržitelný chod pyrolýzní jednotky, stoupl z 21 % při 400 °C na 49 % při teplotě 500 °C a dále se pohyboval na hodnotách nad 50 %. Takové množství energie získané spalováním těchto produktů by mělo být dostatečné pro pokrytí energetických nároků pyrolýzy kalu o obsahu vlhkosti do 15 hm. %.



Obr. 3 Energetická bilance pyrolýzy stabilizovaného čistírenského kalu v závislosti na teplotě procesu

### 3.3 Vlastnosti a složení pyrolýzních produktů

Elementární složení a spalné tepla biocharů a dehtů jsou shrnuty v Tab. 2 resp. Tab. 3 a obsah hlavních složek plynů a spalné tepla plynů v závislosti na teplotě pyrolýzy jsou zobrazeny na Obr. 4.

Z tabulky složení biocharů je s rostoucí teplotou pyrolýzy patrný zejména úbytek těkavých složek: vodíku, dusíku a kyslíku. Současně je v důsledku zkoncentrování patrný prudký nárůst obsahu netěkavých minerálních složek ve formě popela a to z původních 43 hm. % v kalu (Tab. 1) na 68 hm. % v biocharu z pyrolýzy při 400 °C až na 81 hm. % v biocharu z pyrolýzy při 800 °C. Naproti tomu je z tabulky složení dehtů možno pozorovat, že s teplotou pyrolýzy 500–800 °C se složení dehtů výrazně nemění a patrný rozdíl je možno sledovat jen při nárůstu teploty pyrolýzy ze 400 na 500 °C a to v nárůstu obsahu uhlíku a dusíku a poklesu obsahu vodíku a kyslíku.

Obsahu síry z původního kalu po pyrolýze značně klesl, ale obsah síry v biocharu dále rostl s rostoucí teplotou pyrolýzy což je trend opačný od trendu hmotnostního výtěžku biocharu. Stejný jev je pak vidět u trendu obsahu síry v dehtech, který je opačný od trendu hmotnostního výtěžku dehtu. Lze tak uvažovat, že co se síry týká, její rozdělení mezi pyrolýzní produkty je relativně nezávislé na teplotě pyrolýzy a dá se očekávat jednoduchý princip ředění/zkoncentrování.

Z grafu složení plynů je patrné, že obsah hlavních složek plynu je silně závislý na teplotě pyrolýzy a to zejména prudkým poklesem CO<sub>2</sub> z 62 obj. % (400 °C) na 24 obj. % (800 °C) a nárůstem obsahu vodíku a oxidu uhelnatého. Důsledkem toho je možné pozorovat nárůst hodnoty spalného tepla plynu do teploty pyrolýzy 700 °C. Následný pokles hodnoty spalného tepla je pak možné přisoudit poklesu obsahu metanu v plynu při pyrolýze za nejvyšší teploty.

Tab. 2 Elementární analýza biocharů v závislosti na teplotě pyrolýzy

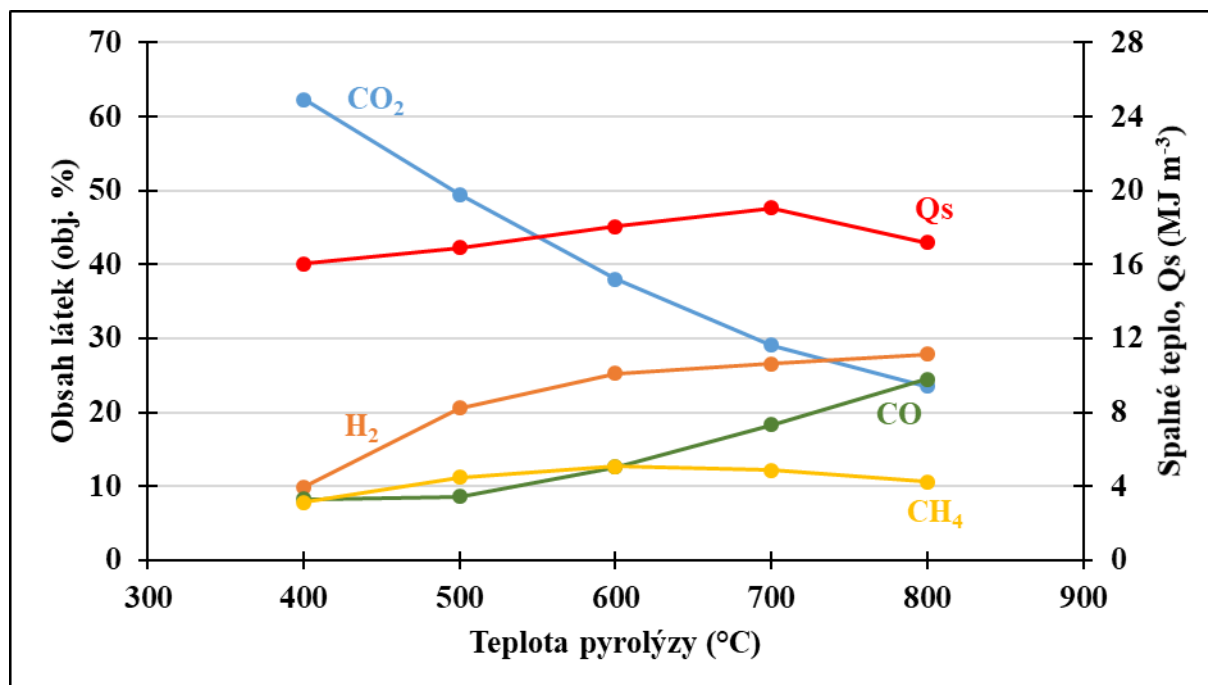
t (°C)	prvkové složení (hm. %)						Qs (MJ kg <sup>-1</sup> )
	C	H	N	S	O *	A	
400	23,1	1,62	3,04	0,267	4,08	67,9	9,5
500	21,4	1,04	2,66	0,289	1,92	72,7	8,2
600	20,7	0,716	2,26	0,389	-	75,9	8,0
700	19,5	0,497	1,55	0,552	-	77,9	8,0
800	17,3	0,310	0,939	0,650	-	80,8	8,1

\* - stanoveno dopočtem

Tab. 3 Elementární analýza dehtů v závislosti na teplotě pyrolýzy

t (°C)	prvkové složení (hm. %)					Qs (MJ kg <sup>-1</sup> )
	C	H	N	S	O *	
400	66,9	10,3	6,48	1,23	15,1	32,0
500	71,2	9,86	7,23	0,694	11,0	34,7
600	71,4	9,85	7,08	0,629	11,1	34,8
700	71,9	9,35	7,74	0,804	10,2	34,7
800	71,7	9,21	7,48	1,10	10,5	34,9

\* - stanoveno dopočtem



Obr. 4 Obsah hlavních složek plynu a spalné teplo plynu v závislosti na teplotě pyrolýzy

## 4 Závěr

Příspěvek se věnuje pyrolýze čistírenského kalu z čistírny odpadních vod s mesofilní anaerobní stabilizací kalů. Pyrolýza probíhala ve vsázkovém křemenném reaktoru v inertní atmosféře hélia. Cílem bylo vyhodnotit materiálovou a energetickou bilanci procesu a složení a vlastnosti pyrolýzních produktů v závislosti na teplotě pyrolýzy v intervalu 400–800 °C. Bilancemi bylo prokázáno, že za daných podmínek lze vést proces s minimálními ztrátami na hmotě a malými ztrátami na energii a že s rostoucí teplotou pyrolýzy 1) klesá výtěžek pevného zbytku (biocharu) 2) výtěžek oleje (dehtu) nejdříve roste a pak klesá 3) roste výtěžek plynu. Dále bylo zjištěno, že složení biocharu a složení plynu je silně závislé na teplotě pyrolýzy a že elementární složení dehtů je při teplotách 500 °C a více závislé na teplotě jen minimálně.

## Poděkování

Práce vznikla díky finanční podpoře projektu AV21 – Účinná přeměna a skladování energie, podpoře projektu Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy č. 20-SVV/2016 a 2017 a IGA ÚCHP AV ČR 2017.

## Použitá literatura

1. Agrafioti E., Bouras G., Kalderis D., Diamadopoulos E.: Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, 72–78 (2013).
2. Hoffman T.C., Zitomer D.H., McNamara P.J.: Pyrolysis of wastewater biosolids significantly reduces estrogenicity. *Journal of Hazardous Materials*, 317, 579–584 (2016).
3. Yuan H., Lu T., Huang H., Zhao D., Kobayashi N., Chen Y.: Influence of pyrolysis temperature on physical and chemical properties of biochar made from sewage sludge. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 112, 284–289 (2015).
4. Liu T., Liu B., Zhang W.: Nutrients and heavy metals in biochar produced by sewage sludge pyrolysis: Its application in soil amendment. *Polish Journal of Environmental Studies* 23, 271–275 (2014).
5. Ibrahim H.M., Al-Wabel M.I., Usman A.R.A., Al-Omran A.: Effect of Conocarpus biochar application on the hydraulic properties of a sandy loam soil. *Soil Science* 178, 165–173 (2013).
6. Laird D.A., Fleming P., Davis D.D., Horton R., Wang B., Karlen D.: Impact of biochar amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil. *Geoderma* 158, 443–449 (2010).
7. Chan K.Y., Xu Z.: Biochar - nutrient properties and their enhancement. *Biochar for environmental management: science and technology*. Earthscan, London: 67–84, 2009.
8. Lehmann J., Gaunt J., Rondon M.: Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems – a review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change* 11, 403–427 (2006).
9. Steiner C., Glaser B., Teixeira W.G., Lehmann J., Blum W.E.H., Zech W.: Nitrogen retention and plant uptake on a highly weathered central Amazonian ferralsol amended with compost and charcoal. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 171, 893–899 (2008).
10. Pohořelý M., Moško J., Zach B., Šyc M., Václavková Š., Jeremiáš M., Svoboda K., Skoblia S., Beňo Z., Brynda J., Trakal L., Straka P., Bičáková O., Innemanová P.: Materiálové a energetické využití suchého stabilizovaného čistírenského kalu – výroba biocharu středně-teplotní pomalou pyrolýzou. *Waste Forum* 2017(2), 42–48 (2017).