



Porovnání vlastností biocharů na bázi různých typů čistírenských kalů

Jaroslav MOŠKO^{1,2,*}, *Zdeněk BEŇO*³, *Matěj HUŠEK*^{1,2}, *Michael KOMÁREK*⁴, *Martina VÍTKOVÁ*⁴, *Michael POHOŘELÝ*^{1,2}

¹ Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Rozvojová 135/1, 165 02 Praha 6

² Ústav energetiky, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6

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

⁴ Katedra geoenvironmentálních věd, ČZU Praha, Kamýcká 129, 165 00 Praha 6

* Email: mosko@icpf.cas.cz, jaroslav.mosko@vscht.cz

Používání čistírenských kalů na zemědělskou půdu je stále více diskutovaným tématem, a to zejména z důvodu principu předběžné opatrnosti vůči obsahu anorganických, organických a mikrobiálních polutantů. Jedním z postupů úpravy/zpracování kalů před použitím na půdě je jejich pyrolyza, při které jsou produkovány biochary z čistírenských kalů, které jsou za předpokladu správného vedení procesu stabilní a prosté od organického a mikrobiálního znečištění. Cílem příspěvku bylo ověřit vlastnosti biocharů z čistírenských kalů, které byly podrobeny různému typu stabilizace. Kaly byly pyrolyzovány při teplotách v rozmezí 600–650 °C a byla zjištěna jistá korelace mezi stupněm stabilizace kalu a vlastnostmi biocharů (texturní vlastnosti, prvkové složení, energetická hodnota).

Klíčová slova: pyrolyza, čistírenský kal, biochar

1 Úvod

Využití stabilizovaných čistírenských kalů (ČK) v zemědělství je široce diskutované téma, protože vnosem ČK na půdy dochází k obohacování půd o organickou hmotu obsaženou v kalu a současně kal přispívá hnojivovými prvky, především dusíkem a fosforem, jejichž obsah je relativně vysoký (2–6 hm. % sušiny kalu) [1]. Na druhou stranu nelze opomenout řadu polutantů obsažených v kalech, čímž při používání kalů na půdu hrozí riziko znehodnocení půdy a dalších environmentálních problémů jako jsou například únik škodlivých látek do podzemních vod nebo uvolňování skleníkových plynů. Dobře známými polutanty v kalech jsou těžké kovy a patogenní mikroorganismy, ovšem v posledních letech se čím dál tím více začínají zmiňovat další polutanty, jako jsou persistentní organické polutanty (PAU, PCB, PCDD/F, PFAS a jiné), farmaceutika, látky obsažené v produktech osobní péče, hormonální látky, či mikroplasty [2]. Dalším z rizik používání kalů na půdu je tak riziko přestupu takových látek do rostlin a jejich následný koloběh v potravinovém řetězci přes hospodářská zvířata až na člověka.

Z toho důvodu je nutné stabilizované čistírenské kaly před použitím na půdu upravit takovým způsobem, aby bylo množství polutantů sníženo na přípustnou hodnotu, aby byly polutanty eliminovány, nebo aby byly polutanty imobilizovány. Způsoby úpravy čistírenských

kalů jsou nejčastěji kompostování nebo termická úprava, např. pyrolýza, či jejich kombinace. Nutno ovšem zmínit, že i když takové způsoby mohou vést k likvidaci části polutantů, nelze vyloučit pouhé naředění obsahu polutantů (kompostování) či zakoncentrování některých těžkých kovů (pyrolýza). Je proto nutné studovat vliv jednotlivých procesů na vlastnosti výstupních produktů a vliv daných procesních produktů na kvalitu půdy a přestup nutričních prvků a polutantů do rostlin.

Cílem práce bylo vyrobit a charakterizovat karbonizované produkty na bázi vybraných čistírenských kalů (dále uváděno jako biochar), které prošly odlišnou metodou stabilizace (nestabilizovaný – surový /SK/, anaerobně mezofilně stabilizovaný /AMSK/, anaerobně termofilně stabilizovaný /ATSK/).

2 Materiály a metody

Čistírenské kaly byly pyrolýzovány při teplotách v rozmezí 600–650 °C v inertní atmosféře dusíku a s použitím nuceného odtahu primárních pyrolýzních produktů (kondenzát a plyn). Doba pyrolýzy byla do konce vývinu primárních pyrolýzních produktů. Daná teplota pyrolýzy byla zvolena na základě zkušeností a výsledků řešitelského týmu, podpořených publikačními výstupy [3–5].

Biochary byly vyráběny z čistírenských kalů z čistíren odpadních vod (ČOV) z pěti různých lokalit ČR. Konkrétně se jednalo o jeden surový kal (SK), tři kaly mezofilně anaerobně stabilizované (AMSK) a jeden kal termofilně anaerobně stabilizovaný (ATSK). V jednom případě mezofilně anaerobně stabilizovaného ČK (AMSK-3) se jednalo o vzorek biocharu vyrobeného v komerčním pyrolýzéro, blíže popsán v uvedené publikaci dle citace [6].

Použité ČK a biochary z nich vzniklé byly analyzovány dle normovaných metod a běžně užívaných metod dle *Tab. 1*.

Tab. 1 Normy a metody použité pro analýzu čistírenského kalu a biocharu

1. ČSN EN 15414-3 - Tuhá alternativní paliva - Stanovení obsahu vody metodou sušení v sušárně - Část 3: Voda v analytickém vzorku pro obecný rozbor
2. ČSN EN 15403 - Tuhá alternativní paliva - Stanovení obsahu popela (A)
3. ČSN EN 15402 - Tuhá alternativní paliva - Stanovení obsahu prchavé hořlaviny (V)
4. ČSN EN 15400 - Tuhá alternativní paliva - Stanovení spalného tepla a výhřevnosti (Q_s a Q_i)
5. Přístroj Flash EA 1112 v konfiguraci CHNS/O - Stanovení obsahu C, H, N a S
6. ČSN EN 15442 - Tuhá alternativní paliva - Metody vzorkování
7. ČSN EN 15443 - Tuhá alternativní paliva - Metody přípravy laboratorního vzorku
8. Přístroje ASAP 2020 a ASAP 2050 – Měření specifického povrchu fyzisorpcí dusíku za kryogenních podmínek (77,35 K) s vyhodnocením dle Brunauer–Emmett–Teller (BET) postupu

3 Výsledky

Z analýz kalů AMSK a ATSK lze soudit, že se jedná o typické stabilizované kaly s obsahem popela $\approx 40\text{--}50$ hm. % a s obsahem prchavé hořlaviny kolem 50 hm. %. Naproti tomu u kalu SK byl detekován značně vyšší obsah prchavé hořlaviny a rovněž vyšší obsah C, H, N, což také přirozeně odpovídá zvýšené hodnotě spalného tepla, respektive výhřevnosti; lze soudit, že tento vzorek nebyl dostatečně stabilizován. H/C molární poměr čistírenských kalů se pohyboval v rozmezí 1,71–1,83. Výsledky analýz jsou shrnuty v Tab. 2.

Připravené biochary lze rozdělit do tří skupin: “nestabilizovaný“ (P-SK), stabilizovaný (P-AMSK-1, 2; P-ATSK) a z komerčního provozu (P-AMSK-3). Pyrolýzou kalů, tedy termickým rozkladem organické části kalů za nepřístupu kyslíku, se výrazně snížil obsah prchavé hořlaviny, což vedlo k zvýšení obsahu popela, a tedy i prvků v něm obsažených, mezi které patří i hnojivové prvky jako P, Ca, Mg. Výtěžky biocharů se pohybovali v rozmezí 33–56 % původního kalu. Výsledky analýz jsou přehledně shrnuty v Tab. 3.

S úbytkem hmoty během pyrolýzy je spojený především úbytek C, H, N. Zejména u uhlíku je nutné podotknout, že i když není pozorován prudký pokles v obsahu uhlíku (dokonce nárůst obsahu uhlíku v případě SK/P-SK), s ohledem na absolutní množství produktu byl po pyrolýze pozorován jeho přibližně poloviční pokles.

Na rozdíl od výše zmíněných prvků byl pozorován opačný trend u obsahu síry, především v případě stabilizovaných kalů. Tento jev je dán především tím, že v redukčním prostředí (pyrolýza) má síra tendenci se redukovat a měnit svoji speciaci na termicky stabilnější, zatímco jen část síry opouští proces jako součást primárních pyrolýzních produktů [4].

U všech vzorků byl pozorován prudký pokles H/C molárního poměru na hodnoty v rozmezí 0,16–0,22 a H/C molární poměr komerčního biocharu byl 0,27; což jsou hodnoty nižší, než je hodnota 0,7 požadována např. certifikací EBC (European Biochar Certificate) [7] nebo STRUBIAS reportem [8] pro biochary, respektive produkty pyrolýzy a zplyňování.

Pyrolýzou se uvolňováním plynů rovněž vytváří porézní struktura výsledného biocharu. Tato vlastnost může předurčovat použití biocharu v zemědělství, kde porézní materiál může sloužit ke zvyšování zádrže vody v půdě. Porézní struktura byla určována pomocí měření specifického povrch biocharů, který se u stabilizovaných kalů pohyboval v rozmezí 62–77 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. U komerčního biocharu (AMSK-3) byl specifický povrch menší (44 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), což je dáno především faktem, že naproti průmyslové výrobě lze u laboratorních pokusů dosáhnout stabilnějších podmínek procesu. Hodnota specifického povrchu biocharu z “nestabilizovaného“ kalu (P-SK) byla nejnižší (5,6 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) a lze doporučit jeho nepoužívání v zemědělství nebo pro výrobu biocharu.



Tab. 2 Fyzikálně-chemické vlastnosti čistírenských kalů

		SK	AMSK1	AMSK2	AMSK3	ATSK
Hrubý rozbor						
W	hm. %	14,6	10,7	8,83	10,0	10,5
A^d	hm. %	19,6	39,6	48,8	38,8	44,1
V^d	hm. %	65,1	52,0	44,1	51,7	48,1
Elementární analýza						
C^d	hm. %	39,4	32,1	31,1	36,1	28,3
H^d	hm. %	5,60	4,62	4,68	5,15	4,33
N^d	hm. %	6,29	3,96	3,32	4,34	3,24
S^d	hm. %	1,18	1,33	1,29	1,04	0,892
Energetická hodnota						
Q_s^d	MJ kg⁻¹	17,5	13,8	12,0	14,0	12,1
Q_i^d	MJ kg⁻¹	16,3	12,8	10,9	12,9	11,2

Tab. 3 Fyzikálně-chemické vlastností biocharů na bázi čistírenských kalů

		P-SK	P-AMSK1	P-AMSK2	P-AMSK3	P-ATSK
Hrubý rozbor						
A^d	hm. %	51,3	72,5	79,7	76,4	78,7
V^d	hm. %	3,32	3,86	3,65	5,63	2,71
Elementární analýza						
C^d	hm. %	50,7	31,1	23,2	23,9	25,6
H^d	hm. %	0,682	0,567	0,364	0,500	0,402
N^d	hm. %	3,24	1,56	0,92	1,45	1,14
S^d	hm. %	1,04	1,75	1,39	0,618	1,35
Energetická hodnota						
Q_s^d	MJ kg⁻¹	16,3	10,2	7,50	7,54	8,66
Q_i^d	MJ kg⁻¹	16,2	10,1	7,42	7,43	8,57
Ostatní analýzy (hodnoty v sušině)						
PAU₁₂	mg kg⁻¹	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50
PAU₁₆	mg kg⁻¹	< 0,500	< 0,500	< 0,500	< 0,500	< 0,500
S_{BET}	m² g⁻¹	5,6	63,0	62,0	44,0	77,0



4 Závěr

V rámci práce byly pyrolyzovány čistírenské kaly (ČK), které prošly různým stupněm stabilizace (nestabilizovaný, anaerobně mezofilně stabilizovaný, anaerobně termofilně stabilizovaný). Z výsledků lze konstatovat existenci jisté korelace mezi stupněm stabilizace kalu a vlastnostmi biocharů připravených pyrolýzou ČK (A, Qs, C). Stabilizace kalu vedla k produkci biocharu s vyšší porozitou.

Poděkování

Práce vznikla díky finanční podpoře projektu Komplexní posouzení aplikace upravených čistírenských kalů v zemědělství s ohledem na mikropolutanty – projekt č. QK21020022, projektu AV21 – Udržitelná energetika a v rámci projektů Specifického vysokoškolského výzkumu – projekt č. A1_FTOP_2022_001 a projekt č. A2_FTOP_2022_003.

Použitá literatura

- [1] MOŠKO, Jaroslav. Moderní metody materiálového a energetického využití čistírenských kalů. Dizertační práce, VŠCHT Praha, 24. 3. 2022.
- [2] HUŠEK, Matěj, Jaroslav MOŠKO, Michael POHOŘELÝ, 2022. Sewage sludge treatment methods and P-recovery possibilities: Current state-of-the-art. *Journal of Environmental Management*. 315, 115090.
- [3] MOŠKO, Jaroslav, Michael POHOŘELÝ, Siarhei SKOBLIA, Zdeněk BEŇO, Michal JEREMIÁŠ, 2020. Detailed Analysis of Sewage Sludge Pyrolysis Gas: Effect of Pyrolysis Temperature. *Energies*. 13, 4087.
- [4] MOŠKO, Jaroslav, Michael POHOŘELÝ, Siarhei SKOBLIA, Radek FAJGAR, Pavel STRAKA, Karel SOUKUP, Zdeněk BEŇO, Josef FARTÁK, Olga BIČÁKOVÁ, Michal JEREMIÁŠ, Michal ŠYC, Erik MEERS, 2021. Structural and chemical changes of sludge derived pyrolysis char prepared under different process temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 156, 105085.
- [5] MOŠKO, Jaroslav, Michael POHOŘELÝ, Tomáš CAJTHAML, Michal JEREMIÁŠ, Ana ROBLES-AGUILAR, Siarhei SKOBLIA, Zdeněk BEŇO, Petra INNEMANOVÁ, Lucie LINHARTOVÁ, Klára MICHALÍKOVÁ, Erik MEERS, 2021. Effect of pyrolysis temperature on removal of organic pollutants present in anaerobically stabilized sewage sludge. *Chemosphere*. 265, 129082.
- [6] FUKA, Jaroslav, Miroslav KOS, Michael POHOŘELÝ, 2021. Sušení a pyrolýza na ČOV Trutnov – první výsledky zkušebního provozu. *Sovak*. 30(7-8), 24-28.
- [7] EBC. European Biochar Certificate - Guidelines for a Sustainable Production of Biochar. European Biochar Foundation (EBC), Arbaz, Switzerland, 2012. Version 6.1 of 19th June 2015.
- [8] HUYGENS, Dries, Hans G.M. SAVEYN, Davide TONINI, Peter EDER, Luis DELGADO SANCHO, 2019. Technical proposals for selected new fertilising materials under the Fertilising Products Regulation (Regulation (EU) 2019/1009) - Process and quality criteria, and assessment of environmental and market impacts for precipitated phosphate salts & derivatives, thermal oxidation materials & derivatives and pyrolysis & gasification materials. Publications Office of the European Union. JRC117856.