

PYROLÝZA ČISTÍRENSKÝCH KALŮ

Veronika Kyselová^a, Lenka Jílková^a, Karel Ciahotný^a, Jaroslav Kusý^b, Josef Valeš^b, Lukáš Anděl^{a,b}

^aÚstav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: Veronika.Kyselova@vscht.cz

^bVýzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s., Budovatelů 2830, 434 37 Most

Čistírenský kal je nevyhnutelným vedlejším produktem z čistíren odpadních vod. Zneškodnění čistírenských kalů působí mnoha čistírnám odpadních vod nemalé problémy. V současné době většina menších a středně velkých ČOV likviduje kaly skládkováním. Při změně legislativních předpisů však tento postup nebude možný. Proto jsou hledány jiné možnosti zneškodnění, ev. surovinového využití čistírenských kalů. Jednou z nich je termické zpracování kalů postupem pyrolýzy. V této práci byly testovány kaly ze šesti čistíren odpadních vod ve střešním kraji. U jednotlivých vzorků byly provedeny základní analýzy (stanovení obsahu vody, stanovení obsahu popela a elementární rozbor). Následně byly vysušené vzorky čistírenských kalů pyrolýzovány na pilotní jednotce při teplotě 650 °C. Během pyrolýzy byl sledován objem vyvíjeného plynu v závislosti na teplotě uvnitř reaktoru a byly odebrány vzorky vyvíjeného pyrolýzního plynu a kapalného pyrolýzního produktu. Po ukončení pyrolýzy byla provedena hmotnostní bilance jednotlivých pyrolýzních produktů a byly u nich provedeny další analýzy, které charakterizují vlastnosti jednotlivých produktů.

Klíčová slova: čistírenský kal, pyrolýza

Došlo 30. 08. 2018, přijato 20. 09. 2018

1. Úvod

Anaerobní digesce je tradiční biochemická metoda pro čištění odpadních vod a získávání energie. Během tohoto procesu vzniká bioplyn částečnou biodegradací organické hmoty v kalu. Vedle anaerobní digesce lze navýšení využitelné energie dosáhnout pomocí následného využití čistírenských kalů v termochemických procesech, např. zplyňování, pyrolýza, reformování a hydrotermální konverze. Čistírenské kaly jsou heterogenní směsi organických látek, tuků, bakterií a anorganických látek [1; 2]. Složení a vlastnosti čistírenských kalů jsou dány původem odpadních vod, procesem čištění odpadních vod, zpracováním čistírenského kalu, časem a podmínkami skladování.

Prozatím nejsou čistírenské kaly v České republice většinou využívány a jsou ukládány na skládky odpadů. Od roku 2024 dojde kvůli zpřísnující se legislativě k zázkazu skládkování čistírenských kalů, a proto je vhodné najít nové technologie pro jejich materiálové a energetické využití [3]. Čistírenské kaly lze využívat i jako zemědělské hnojivo, ale jejich použití je omezeno kvůli potenciální kontaminaci půdy organickými látkami, těžkými kovy nebo patogenními bakteriemi, které v čistírenském kalu existují. Proto se jako vhodné využití čistírenských kalů jeví jejich pyrolýza pro využití další energie [3 - 4].

Energie, která je z kalů uvolňována, spočívá především v množství přítomných organických látek, které jsou schopny následné oxidace. Proto lze kaly z čistíren odpadních vod termicky zpracovat. Proces spalování kalů je, jako jedna z možností jejich likvidace, využíván v několika evropských zemích, např. Nizozemsko, Švýcarsko, Německo, Belgie a Rakousko. Obvykle jsou k tomuto účelu vhodné spalovací komory s fluidním ložem nebo rotační pece [8].

Kaly z čistíren odpadních vod se tepelně zpracovávají z několika důvodů:

- Snížení celkové hmotnosti a objemu kalů.
- Stabilizace organického materiálu a zničení patogeních mikroorganismů, eliminace škodlivých zápachů a zabránění hnití.
- Další využití zbytkových složek.

Tepelné zpracování kalů se využívá především k likvidaci městských kalů, které nelze využít v zemědělství, a zároveň umožňuje jejich energetické využití. Spalování kalů (přibližně 5 %) v elektrárnách a teplárnách spolu s uhlím nijak nezhoršuje teplotu spalovacího procesu a obvykle nevyžaduje žádné další investiční náklady na čištění odpadních plynů. Další možností je spalování kalů s tuhým komunálním odpadem [9].

Pyrolýza je jedna z nejslibnějších technologií pro tepelnou konverzi biomasy. Jedná se o proces, při kterém dochází k tepelnému rozkladu materiálu bez přístupu kyslíku v teplotním rozmezí 300 – 900 °C. Při tepelném rozkladu dochází k různým reakcím hemicelulózy, celulózy a ligninu, které jsou v biomase obsažené [10]. Technologie je méně citlivá na nečistoty, které mohou být ve vstupních surovinách obsaženy. Navíc jsou všechny pyrolýzní produkty vysoce kompatibilní s průmyslovými produkty. Mezi hlavní produkty patří pyrolýzní plyn (CO, H₂, CO₂ a CH₄), kapalný pyrolýzní podíl a tuhý pyrolýzní zbytek, označovaný jako biochar [2, 11]. Výťažnost jednotlivých produktů pyrolýzy závisí především na surové biomase a podmínkách pyrolýzy, tedy na reakční teplotě, rychlosti ohřevu a době zdržení.

Procesy lze rozdělit na pomalou a rychlou pyrolýzu v závislosti na rychlosti nárůstu teploty. S rostoucí dobou zdržení produktů v reaktoru dochází ke zvýšení vlivu sekundárních reakcí a tím obvykle k poklesu množství kapalných produktů a současně dochází k změně složení plyné směsi [12; 13;14].

2. Experimentální část

2.1. Vzorčky čistírenských kalů

Pro tuto práci bylo vybráno šest čistíren odpadních vod, od kterých byly získány vzorky čistírenských kalů. Jednalo se o čistírny odpadních vod ze středočeského kraje. V následující tabulce 1 je jejich porovnání podle produkce odvodněného kalu za rok 2016. Vzorky byly před samotným použitím vysušeny a následně u nich byl stanoven obsah popela. Výsledky těchto analýz jsou uvedeny v tabulce 1. Z důvodu utajení konkrétního složení kalů z jednotlivých čistíren, požadované poskytovateli kalů, jsou vzorky označeny pouze čísly.

2.2. Stanovení obsahu vody ve vzorcích

Pro stanovení vody ve vzorcích byl použit postup dle normy ČSN EN 14774 - 1. Každý vzorek kalu byl odvážen na analytických vahách a odkryté keramické misky se vzorky byly vloženy do sušárny, která byla vyhřáta na teplotu 105 – 110 °C. Vzorky byly sušeny do konstantní hmotnosti [15]. Z úbytku hmotnosti byl vypočten obsah vody v kalu v %. Výsledky obsahu vody v jednotlivých vzorcích jsou uvedeny v tabulce 1.

2.3. Stanovení obsahu popela

Stanovení obsahu popela bylo provedeno dle normy ČSN EN 14775. Jedná se o zbytek po žihání navážky vzorku kalu za předepsaných podmínek. Přibližně 1 g vzorku byl odvážen do porcelánového kelímku a vložen do vychladlé muflové pece, která byla vyhřívána rychlostí 6 °C·min⁻¹ na teplotu 250 °C. Při této teplotě setrvala po dobu 60 minut. Poté byla pec vyhřívána rychlostí 10 °C·min⁻¹ na teplotu 550 ± 10 °C. Žihání bylo prováděno do konstantní hmotnosti. Po ukončení žihání byl vzorek v porcelánovém kelímku chlazen na vzduchu po dobu 5 minut a poté byl vložen do exikátoru, kde byl ochlazen na laboratorní teplotu [16]. Výsledky obsahu popela vzorků jsou uvedeny v tabulce 1.

2.4. Elementární analýza

Procentuální zastoupení uhlíku, vodíku, dusíku, síry, případně kyslíku (CHNS-O) v testovaném vzorku bylo stanoveno na přístroji Thermo Scientific Flash 1112. Vzorek byl nejprve spálen ve spalovací trubici v proudu kyslíku při vysoké teplotě. Následně byl vzorek katalyticky redukován a poté došlo k záchytu nežádoucích složek a separaci jednotlivých plynů na krátké chromatografické koloně s koncovkou na TCD detektoru. Pracovní rozsah přístroje pro jednotlivé prvky je 0,01 – 100 %. Obsah kyslíku byl v tabulce 2 dopočten do 100 %.

2.5. Pyrolýzní jednotka

Všechny pyrolýzní testy byly prováděny na laboratorní jednotce a probíhaly za stejných podmínek. Vzorky byly před pyrolýzou sušeny do konstantní hmotnosti při teplotě 45 °C po dobu několika dnů. Vzorky vysušených čistírenských kalů byly pyrolýzovány po dobu 60 minut při maximální teplotě 650 °C.

Tab. 1 Porovnání čistíren odpadních vod podle produkce odvodněného kalu

Tab. 1 Comparison of waste water treatment plants by the production of drainage sludge

Označení vzorku	Produkce odvodněného kalu za rok 2016 [t]	Obsah vody W ^a [%]	Obsah popela A ^{ad} [%]
1	5245	59,2	30,3
2	1137	59,0	26,8
3	748	83,9	31,6
4	4683	73,2	44,2
5	290	82,2	34,8
6	473	82,8	33,0

^a analytický vzorek;

^{ad} vysušený analytický vzorek

Tab. 2 Elementární analýza jednotlivých vzorků čistírenských kalů

Tab. 2 Elemental analysis of sewage sludge samples

Hmotnostní podíl [%]	N ^{ad}	C ^{ad}	H ^{ad}	S ^{ad}	O ^{ad}
1	6,2	38,5	5,5	0,9	18,6
2	6,2	38,6	5,6	1,0	21,8
3	5,2	34,9	5,4	1,0	21,9
4	3,4	28,7	4,3	1,4	18,0
5	5,2	33,6	4,8	1,1	20,5
6	5,0	35,1	5,3	1,0	20,6

^{ad} vysušený analytický vzorek

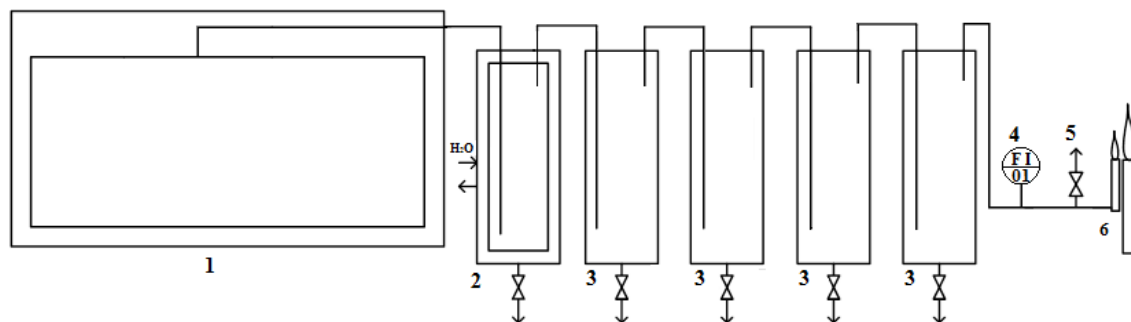
Na tuto teplotu byl materiál zahříván z laboratorní teploty po dobu 3 hodin a 20 minut (rychlost ohřevu 3,125 °C·min⁻¹). Poté byl pyrolýzní systém samovolně chlazen na laboratorní teplotu. Navážka vzorku čistírenského kalu činila cca 1 kg. Při teplotě 150 °C byl systém propláchnut argonem tak, aby celkový objem argonu alespoň dvojnásobně převýšil volný prostor v aparatuře.

Během pyrolýzy byl sledován objem vyvíjeného plynu a teplota uvnitř pyrolýzního reaktoru. Při dosažení teploty v reaktoru 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C a 600 °C byly odebírány vzorky vyvíjeného pyrolýzního plynu a po celou dobu pyrolýzy byl v kondenzačních nádobách jímán kapalný pyrolýzní produkt. Přebytečný pyrolýzní plyn byl spalován v plynovém hořáku.

Uspořádání laboratorní pyrolýzní jednotky používané k pyrolýze čistírenských kalů je schematicky znázorněno na obrázku 1.

Po ukončení pyrolýzy byla provedena hmotnostní bilance pyrolýzy a analýzy jednotlivých pyrolýzních produktů. Pyrolýzní kondenzát byl v dělicích nádobách rozdělen na vodnou fázi (pyrogenická voda) a organickou fázi (kapalná organická fáze) na základě rozdílných hustot těchto dvou fází.

Hmotnostní bilance pyrolýz, tedy výtěžky jednotlivých pyrolýzních produktů z pyrolýzních testů pro každý čistírenský kal, obsahuje kapitola 3.1.



Obr. 1 Schéma laboratorní pyrolýzní jednotky

Fig 1 Schema of laboratory pyrolysis unit

Legenda: 1 - pec s pyrolýzní retortou; 2 - nepřímý vodní chladič; 3 - kondenzační nádoby s ventily na odběr kondenzátu; 4 – měření protékajícího množství pyrolýzního plynu; 5 - vzorkování plynu; 6 – plynový hořák

2.6. Off – line analýza pyrolýzních produktů

Pyrolýzní plyny, které byly odebrány do tedlarových vaků, byly analyzovány metodou plynové chromatografie na plynovém chromatografu Labio Praha GC 82TT s dvojitým tepelně vodivostním detektorem (TCD) a plamenově ionizačním detektorem (FID). Na prvním TCD detektoru byly při teplotě 150 °C stanovovány obsahy H₂, O₂, N₂, CH₄ a CO. Separace složek byla prováděna na dvoumetrové nerezové koloně o průměru 3,2 mm (stacionární fáze - molekulové síto 5A; nosný plyn - Ar 5,0). Na druhém detektoru TCD byl při teplotě 150 °C stanovován CO₂, a to na dvoumetrové teflonové koloně o průměru 3,2 mm (stacionární fáze - Porapak Q; nosný plyn - He 4,8). Stanovení vyšších uhlovodíků, které mohou být přítomné v plynu, byly současně analyzovány na plamenově ionizačním detektoru. Složky byly separovány na kapilární koloně HP PLOT-Al₂O₃ o délce 50 m, vnitřním průměru 0,53 μm a tloušťce filmu 15 μm. Výsledky pyrolýzních plynů jsou uvedeny v kapitole 3.2.

2.7. Off – line analýza kapalných produktů pyrolýzy

Kvalitativní stanovení složení organické fáze i pyrogenické vody bylo provedeno metodou plynové chromatografie na chromatografu Hewlett Packard HP 6890 s hmotnostním detektorem MSD 5973. Plynový chromatograf byl opatřen kolonou DB XLB o délce 30 m a průměru 0,25 mm (nosný plyn – He 4,8). Termostat udržoval první minutu kolonu na teplotě 50 °C. Následně se teplota zvyšovala z 50 °C na 300 °C s teplotním gradientem 10 °C·min⁻¹. Na teplotu 300 °C byla kolona vyhřívána ještě dalších 6 minut. Všechny vzorky byly pro analýzy ředěny acetonem v poměru 1:10. Výsledky složení kapalných produktů pyrolýzy jsou uvedeny v kapitole 3.3.

2.8. Analýza BET povrchu pyrolýzních zbytků

Stanovení specifického povrchu (BET povrch - celková plocha vnitřních pórů materiálu vztažená na jednotku hmotnosti materiálu) bylo provedeno na analyzátoru COULTER SA 3100. Tento analyzátor umožňuje stanovit BET povrch a distribuci velikostí pórů pevných

materiálů. Analyzátor dává dusík do měřicí cely s testovaným materiálem při teplotě 77 K a kontinuálně sleduje tlak par dusíku po ustavení sorpční rovnováhy. Následně je měření vyhodnoceno matematickým modelem adsorpční teorie BET [17].

U všech pevných produktů po pyrolýze byla opět provedena elementární analýza.

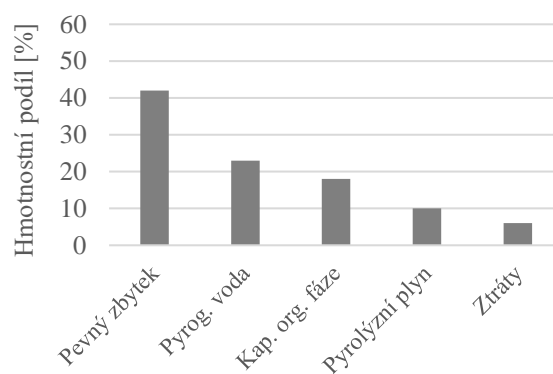
3. Výsledky a diskuse

3.1. Hmotnostní bilance čistírenských kalů

Po ukončení pyrolýz byly provedeny pro každý vzorek čistírenského kalu hmotnostní bilance. Výsledky bilancí jsou uvedeny na následujících obrázcích 2 – 7.

Vzorky pyrolýzovaných čistírenských kalů poskytovaly podobné výtěžky hlavních produktů. Hmotnostní podíly pevného zbytku se pohybovaly v rozmezí od 40 % (vzorek 2) do 54 % (vzorek 4).

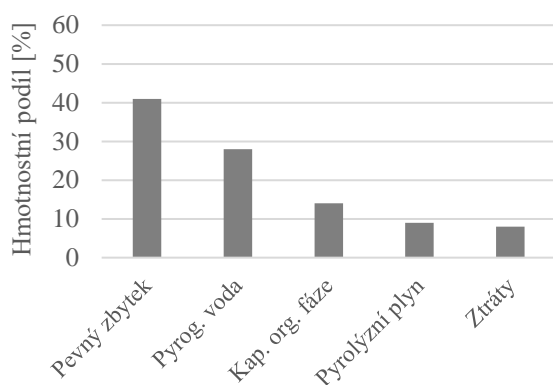
Hmotnostní podíly pyrogenické vody byly v rozmezí od 23 % do 29 %. Hmotnostní podíl organické kapalné fáze byl u testovaných vzorků kalů stanoven v rozmezí od 7 % (vzorek 4) do 14 % (vzorek 1). Hmotnostní podíly pyrolýzního plynu byly stanoveny v rozmezí od 8 do 10 %.



Obr. 2 Hmotnostní bilance pyrolýzy vzorku 1

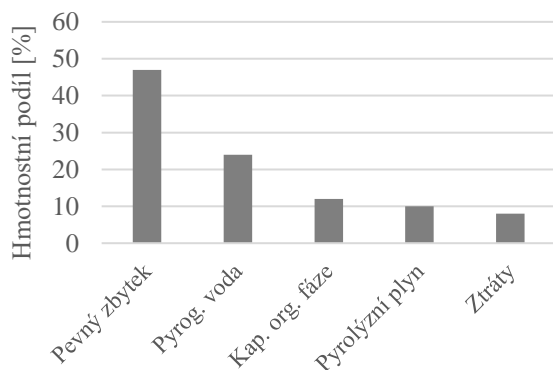
Fig 2 Mass balance pyrolysis of sample 1

Po dosažení teploty 150 °C v retortě byla aparatura propláchnuta 75 litry argonu. Kapalným produktem se začal uvolňovat ve chvíli, kdy teplota v retortě dosáhla 112 °C.



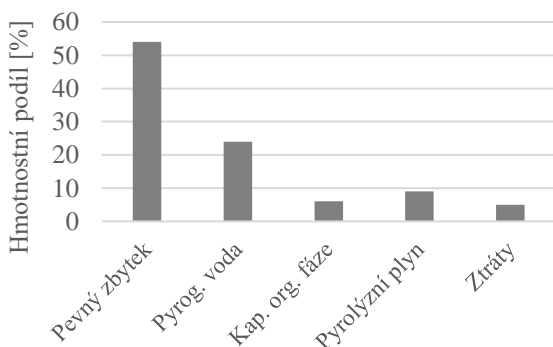
Obr. 3 Hmotnostní bilance pyrolýzy vzorku 2
Fig 3 Mass balance pyrolysis of sample 2

Do dosažení teploty 150 °C v retortě byla aparatura propláchnuta 120 litry argonu. Kapalný produkt se začal uvolňovat ve chvíli, kdy teplota v retortě byla 102 °C.



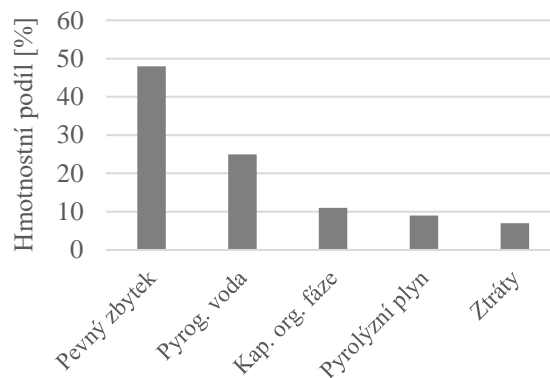
Obr. 4 Hmotnostní bilance pyrolýzy vzorku 3
Fig 4 Mass balance pyrolysis of sample 3

Po dosažení teploty 150 °C v retortě byla aparatura propláchnuta 71 litry argonu. Kapalný produkt se začal uvolňovat ve chvíli, kdy teplota v retortě dosáhla 88 °C.



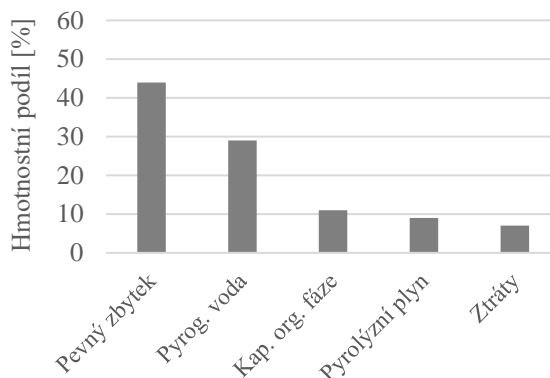
Obr. 5 Hmotnostní bilance pyrolýzy vzorku 4
Fig 5 Mass balance pyrolysis of sample 4

Po dosažení teploty 150 °C v retortě byla aparatura propláchnuta 76 litry argonu. Kapalný produkt se začal uvolňovat ve chvíli, kdy teplota v retortě dosáhla 88 °C.



Obr. 6 Hmotnostní bilance pyrolýzy vzorku 5
Fig 6 Mass balance pyrolysis of sample 5

Po dosažení teploty 150 °C v retortě byla aparatura propláchnuta 47 litry argonu. Kapalný produkt se začal uvolňovat ve chvíli, kdy teplota v retortě dosáhla 98 °C.



Obr. 7 Hmotnostní bilance pyrolýzy vzorku 6
Fig 7 Mass balance pyrolysis of sample 6

Do dosažení teploty 150 °C v retortě byla aparatura propláchnuta 74 litry argonu. Kapalný produkt se začal uvolňovat ve chvíli, kdy teplota v retortě dosáhla 101 °C.

3.2. Výsledky analýz pyrolýzních plynů

Vzorky pyrolýzních plynů byly odebírány do tedlarových vaků během teplot 400, 450, 500, 550 a 600 °C. Jedná se o teplotu, která byla naměřena uvnitř reaktoru. Přebytný pyrolýzní plyn byl spalován v plynovém hořáku.

Výsledky složení pyrolýzních plynů z jednotlivých čistírenských kalů jsou uvedeny v tabulkách 3 – 8. S rostoucí teplotou docházelo u všech vzorků k vývinu vodíku, který u vzorku 4 přesahoval i hodnotu 30 %. Ten samý jev byl naměřen u methanu. Obsah methanu při nejvyšší teplotě 600 °C byl u vzorku 2 naměřen okolo 20 %. Opačný jev byl sledován u oxidu uhličitého, jehož množství se snižovalo se zvyšující se teplotou. Nejlépe je tento jev pozorovatelný u vzorku 3, kdy došlo ke snížení množství oxidu uhličitého ze 72 % na 20 %. Suma uhlovodíků C2 a C3 se u všech analýz pyrolýzního plynu při nejvyšší teplotě 600 °C pohybovala pod 10 %.

Tab. 3 Složení pyrolýzního plynu z pyrolýzy sušiny čistírenského kalu 1**Tab. 3** The composition of gas from pyrolysis of sample 1

Obj. podíl [%]	t_{retorta} 400-412 °C	t_{retorta} 450-460 °C	t_{retorta} 500-510 °C	t_{retorta} 556-563 °C	t_{retorta} 600-609 °C
vodík	0,23	0,93	3,89	15,00	24,76
kyslík	2,01	0,70	0,13	<0,01	<0,01
dusík	12,65	7,97	5,26	3,71	2,10
oxid uhelnatý	0,25	4,37	6,38	8,06	5,26
methan	0,55	1,92	5,56	13,21	17,60
oxid uhličitý	39,59	69,53	67,29	46,02	24,90
ethen	<0,01	0,04	0,22	0,90	1,75
ethan	<0,01	0,08	0,79	2,45	2,98
propen	0,03	0,18	0,51	1,25	1,83
propan	0,43	0,50	1,80	2,68	3,03
dopočet do 100%	44,24	13,78	8,17	6,71	15,78

Tab. 4 Složení pyrolýzního plynu z pyrolýzy sušiny čistírenského kalu 2**Tab. 4** The composition of gas from pyrolysis of sample 2

Obj. podíl [%]	t_{retorta} 400-415 °C	t_{retorta} 450-462 °C	t_{retorta} 500-507 °C	t_{retorta} 561-569 °C	t_{retorta} 600-605 °C
vodík	4,84	9,02	16,41	25,99	29,86
kyslík	0,10	0,02	<0,01	<0,01	<0,01
dusík	4,11	3,32	2,30	1,64	1,33
oxid uhelnatý	7,32	5,64	5,22	6,36	7,29
methan	7,04	10,01	13,96	17,62	19,15
oxid uhličitý	70,39	57,06	49,39	31,07	21,64
ethen	0,24	0,43	0,66	1,08	1,51
ethan	0,98	1,67	2,19	2,43	2,35
propen	0,66	1,04	1,11	1,29	1,58
propan	1,82	2,67	2,91	2,68	2,39
dopočet do 100%	2,50	9,12	5,84	9,83	12,89

Tab. 5 Složení pyrolýzního plynu z pyrolýzy sušiny čistírenského kalu 3**Tab. 5** The composition of gas from pyrolysis of sample 3

Obj. podíl [%]	t_{retorta} 400-414 °C	t_{retorta} 450-462 °C	t_{retorta} 500-519 °C	t_{retorta} 550-556 °C	t_{retorta} 600-605 °C
vodík	4,51	9,30	17,98	24,19	29,83
kyslík	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
dusík	2,79	1,91	1,69	1,57	1,24
oxid uhelnatý	7,51	8,20	7,34	8,11	8,81
methan	5,56	8,79	12,11	13,87	15,74
oxid uhličitý	71,71	60,63	34,35	26,05	19,45
ethen	0,68	1,19	0,84	0,90	1,23
ethan	1,97	3,25	2,22	2,08	1,95
propen	0,55	1,10	0,74	0,62	1,09
propan	0,67	1,43	0,79	0,73	0,70
dopočet do 100%	4,03	4,19	21,93	21,87	19,95

Tab. 6 Složení pyrolýzního plynu z pyrolýzy sušiny čistírenského kalu 4**Tab. 6** The composition of gas from pyrolysis of sample 4

Obj. podíl [%]	t _{retorta} 422-434 °C	t _{retorta} 450-460 °C	t _{retorta} 500-508 °C	t _{retorta} 550-558 °C	t _{retorta} 600-606 °C
vodík	10,60	15,84	24,51	29,13	31,51
kyslík	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
dusík	3,41	2,75	1,87	1,86	1,59
oxid uhelnatý	2,69	1,94	1,21	0,60	0,30
methan	4,73	5,83	7,05	7,50	8,25
oxid uhličitý	69,73	61,64	52,72	40,01	31,66
ethen	0,28	0,44	0,49	0,46	0,48
ethan	0,65	1,03	1,00	0,98	1,36
propen	0,41	0,72	0,47	0,34	0,62
propan	0,38	0,56	0,40	0,44	0,94
dopočet do 100%	7,10	9,24	10,27	18,67	23,28

Tab. 7 Složení pyrolýzního plynu z pyrolýzy sušiny čistírenského kalu 5**Tab. 7** The composition of gas from pyrolysis of sample 5

Obj. podíl [%]	t _{retorta} 400-427 °C	t _{retorta} 450-465 °C	t _{retorta} 500-510 °C	t _{retorta} 550-556 °C	t _{retorta} 600-607 °C
vodík	0,61	1,38	4,80	14,61	26,16
kyslík	1,59	0,97	0,03	<0,01	<0,01
dusík	9,32	6,65	4,10	4,68	3,79
oxid uhelnatý	3,18	5,00	7,35	9,66	10,56
methan	0,42	1,53	4,47	10,60	14,31
oxid uhličitý	55,40	59,01	52,24	35,14	21,85
ethen	0,07	0,13	0,44	0,91	1,14
ethan	0,07	0,22	1,09	2,21	2,30
propen	0,05	0,11	0,44	1,92	0,99
propan	0,06	0,14	0,70	1,23	0,97
dopočet do 100%	29,23	24,86	24,34	19,03	19,03

Tab. 8 Složení pyrolýzního plynu z pyrolýzy sušiny čistírenského kalu 6**Tab. 8** The composition of gas from pyrolysis of sample 6

Obj. podíl [%]	t _{retorta} 400-415 °C	t _{retorta} 450-462 °C	t _{retorta} 500-512 °C	t _{retorta} 550-557 °C	t _{retorta} 600-605 °C
vodík	1,66	4,12	9,99	20,22	28,05
kyslík	0,32	0,02	<0,01	<0,01	<0,01
dusík	4,12	3,02	2,34	1,51	1,93
oxid uhelnatý	6,39	7,74	8,67	9,91	10,50
methan	3,95	6,69	10,54	14,32	14,98
oxid uhličitý	59,84	52,74	39,87	27,36	18,33
ethen	0,24	0,43	0,61	1,02	1,21
ethan	0,49	1,22	2,09	2,44	2,17
propen	0,14	0,33	0,44	0,87	0,56
propan	0,27	0,48	0,81	0,89	0,69
dopočet do 100%	22,58	23,21	24,63	21,45	21,57

3.3. Výsledky analýz kapalných organických produktů

Následující tabulky 9 - 20 obsahují výsledky analýz složení kapalných produktů (pyrogenetické vody a organické fáze) z pyrolýzy čistírenských kalů.

Během všech analýz pyrogenetických vod byly stanoveny organické dusíkaté látky, jejichž podíl byl stanoven od 44 % (vzorek 2) do 65 % (vzorek 3) z celkového obsahu detekovaných látek. Bohužel se většinu z těchto dusíkatých látek nepodařilo identifikovat. V kapalně organické fázi bylo u každého vzorku identifikováno několik látek, jak je uvedeno v následujících tabulkách.

Tab. 9 Složení pyrogenetické vody z pyrolýzy vz. 1

Tab. 9 The composition of pyrogenetic water from pyrolysis of sample 1

Retenční čas [min]	Identifikovaná látka	Relativní podíl [%.]
3,84	4-hydroxy-4-methylpentanon	2,43
4,09	4-amino-4-methylpentan-2-on	31,19
5,59	4-ethylaminofenol	1,46
6,28	dusíkatá sloučenina	53,40
7,95	2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on	9,98

Tab. 10 Složení organické fáze z pyrolýzy vz. 1

Tab. 10 The composition of the organic phase from pyrolysis of sample 1

Retenční čas [min]	Identifikovaná látka	Relativní podíl [%.]
2,97	toluen	7,59
4,12	ethylbenzen	1,38
4,23	p-xylen	3,16
7,96	2,2,6,6,-tetramethylpiperidin-4-on	6,32
13,13	pentadekan	2,14
14,24	hexadek-1-en	1,17
15,46	heptadekan	1,88
16,17	dodekanitril	1,10
17,61	pentadekanitril	11,81
19,58	heptadekanitril	4,99
20,26	hexadekanamid	3,61

Tab. 11 Složení pyrogenetické vody z pyrolýzy vz. 2

Tab. 11 The composition of pyrogenetic water from pyrolysis of sample 2

Retenční čas [min]	Identifikovaná látka	Relativní podíl [%.]
3,84	4-hydroxy-4-methylpentanon	3,03
4,10	4-amino-4-methylpentan-2-on	37,49
5,59	4-ethylaminofenol	1,74
6,29	dusíkatá sloučenina	44,75
7,96	2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on	11,16

Tab. 12 Složení organické fáze z pyrolýzy vz. 2

Tab. 12 The composition of the organic phase from pyrolysis of sample 2

Retenční čas [min]	Identifikovaná látka	Relativní podíl [%.]
2,96	toluen	12,06
4,12	ethylbenzen	4,22
4,15	4-amino-4-methylpentan-2-on	3,12
4,23	p-xylen	3,58
4,54	styren	1,37
4,56	1,2-dimethylbenzen	1,24
5,91	α -methylstyren	1,01
7,95	2,2,6,6,-tetramethylpiperidin-4-on	5,70
11,87	tetradekan	1,01
13,04	pentadek-1-en	1,09
13,13	pentadekan	1,54
14,24	hexadek-1-en	1,00
15,07	1,1'-(1,3-propandiyl)bisbenzen	1,69
15,45	heptadekan	1,35
17,61	pentadekanitril	5,48
19,58	heptadekanitril	2,33
20,25	hexadekanamid	1,81

Tab. 13 Složení pyrogenetické vody z pyrolýzy vz. 3

Tab. 13 The composition of pyrogenetic water from pyrolysis of sample 3

Retenční čas [min]	Identifikovaná látka	Relativní podíl [%.]
2,06	cyklohexan	3,93
3,26	4-methylpent-3-en-2-on	1,17
3,77	4-hydroxy-4-methylpentanon	4,17
4,04	dusíkatá sloučenina	37,49
6,20	dusíkatá sloučenina	64,26
7,85	2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on	4,68

Tab. 14 Složení organické fáze z pyrolýzy vz. 3**Tab. 14** The composition of the organic phase from pyrolysis of sample 3

Retenční čas [min]	Identifikovaná látka	Relativní podíl [%.]
2,06	benzen	1,92
2,78	pyrol	1,46
2,91	toluen	8,59
4,04	ethylbenzen	5,12
4,15	p-xylen	1,70
4,46	styren	1,26
5,80	fenol	3,03
5,90	dek-1-en	1,34
7,22	4-methylfenol	4,11
7,85	2,2,6,6,-tetramethylpiperidin-4-on	2,60
8,61	4-ethylfenol	1,41
10,46	indol	2,98
11,72	3-methylind-1H-ol	1,13
17,48	pentadekanitril	3,97
18,08	kyselina hexadekanová	5,10
19,44	heptadekanitril	1,49
20,12	hexadekanamid	1,40

Tab. 15 Složení pyrogenické vody z pyrolýzy vz. 4**Tab. 15** The composition of pyrogenetic water from pyrolysis of sample 4

Retenční čas [min]	Identifikovaná látka	Relativní podíl [%.]
2,05	cyklohexan	4,47
3,76	4-hydroxy-4-methylpentanon	4,73
4,03	1-methylpiperazin	21,03
6,18	dusíkatá sloučenina	63,81
7,84	2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on	4,81

Tab. 16 Složení organické fáze z pyrolýzy vz. 4**Tab. 16** The composition of the organic phase from pyrolysis of sample 4

Retenční čas [min]	Identifikovaná látka	Relativní podíl [%.]
2,06	Benzen	2,31
2,69	Pyridin	1,26
2,78	Pyrol	1,68
2,90	toluen	9,54
4,04	ethylbenzen	3,83
4,15	p-xylen	2,71
4,46	styren	2,04
4,48	1,2-dimethylbenzen	1,29
5,79	fenol	4,41
5,89	dek-1-en	1,05
6,91	2-methylfenol	1,64
7,22	4-methylfenol	5,15
8,33	3,5-dimethylfenol	1,04
8,61	4-ethylfenol	2,10
8,92	naftalen	1,61
10,46	indol	3,19

11,72	3-methylind-1H-ol	1,20
14,19	hexadekan	1,06
16,42	fenanthren	1,30

Tab. 17 Složení pyrogenické vody z pyrolýzy vz. 5**Tab. 17** The composition of pyrogenetic water from pyrolysis of sample 5

Retenční čas [min]	Identifikovaná látka	Relativní podíl [%.]
2,06	cyklohexan	2,72
3,25	4-methylpent-3-en-2-on	1,40
3,75	4-hydroxy-4-methylpentanon	3,99
6,19	dusíkatá sloučenina	57,65
7,84	2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on	6,18

Tab. 18 Složení organické fáze z pyrolýzy vz. 5**Tab. 18** The composition of the organic phase from pyrolysis of sample 5

Retenční čas [min]	Identifikovaná látka	Relativní podíl [%.]
2,06	cyklohexan	3,89
2,78	pyrol	1,86
2,90	toluen	12,04
4,05	ethylbenzen	2,86
4,15	p-xylen	2,73
4,46	styren	1,35
5,81	fenol	3,65
7,22	4-methylfenol	5,90
7,43	undek-1-en	1,09
7,85	2,2,6,6,-tetramethylpiperidin-4-on	3,04
8,34	3,4-dimethylfenol	1,03
8,38	2-methylinden	1,11
8,61	4-ethylfenol	2,10
9,71	benzopropannitril	1,14
10,46	indol	5,09
11,72	3-methylind-1H-ol	1,85
17,47	dodekanitril	2,97
18,05	kyselina hexadekanová	1,68
19,44	hexadekanitril	1,32
20,11	hexadekanamid	1,22

Tab. 19 Složení pyrogenické vody z pyrolýzy vz. 6**Tab. 19** The composition of pyrogenetic water from pyrolysis of sample 6

Retenční čas [min]	Identifikovaná látka	Relativní podíl [%.]
2,06	cyklohexan	2,96
3,76	4-hydroxy-4-methylpentanon	3,92
6,19	dusíkatá sloučenina	56,86
7,85	2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on	6,54

Tab. 20 Složení organické fáze z pyrolýzy vz. 6
Tab. 20 The composition of the organic phase from pyrolysis of sample 6

Retenční čas [min]	Identifikovaná látka	Podíl [% rel.]
2,06	Benzen	3,68
2,78	pyrol	1,48
2,89	toluen	10,00
4,04	ethylbenzen	5,07
4,14	p-xylen	2,22
4,45	styren	1,47
5,80	fenol	2,98
5,89	dek-1-en	1,24
7,21	4-methylfenol	4,58
7,42	undek-1-en	1,15
7,84	2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on	3,52
8,38	3-methylind-1H-en	1,06
8,60	4-ethylfenol	1,84
8,91	naftalen	1,24
10,46	indol	3,58
11,71	3-methylind-1H-ol	1,23
12,92	pentadek-1-en	1,03
14,11	hexadek-1-en	1,09
17,47	dodekanitril	4,55
18,07	kyselina hexadekanová	5,18
19,43	hexadekanitril	1,83
20,11	hexadekanamid	1,75

Kapalně organické podíly z pyrolýzy vzorků digestátů obsahují jako hlavní složky toluen (8 – 18 %, etylbenzen (3 – 5 %), xylen (3 – 5 %), pentadekanitril (3 – 6 %), heptadekanitril (5 %), dodekanitril (5 %), 4-amino- 4-methylpentanon (3 %), tetramethylpiperidin (3 – 6 %), indol (3 – 5 %), fenol (3 %), methylfenol (5 %) a kyselinu hexadekanovou (5 %). V jednotlivých vzorcích organických kapalných podílů pyrolýzy digestátů byly identifikovány desítky organických sloučenin.

3.4. Analýzy pyrolýzních zbytků

U pyrolýzních zbytků, byla provedena elementární analýza, jejíž popis je uveden v kapitole 2.4. Shrnutí výsledků elementární analýzy je uvedeno v tabulce 21.

Jak je uvedeno v literatuře, dochází během pyrolýzy ke snižování obsahu uhlíku v pyrolýzním tuhém zbytku oproti původním vzorkům čistírenského kalu [8].

Tab. 21 Elementární analýza pyrolýzních zbytků
Tab. 21 Elemental analysis of pyrolysis residues

Hmotnostní podíl [%]	N	C	H	S
vz. 1	3,10	31,56	0,88	0,56
vz. 2	3,53	32,01	0,93	0,70
vz. 3	3,07	31,29	0,81	0,86
vz. 4	1,78	23,20	0,75	1,88
vz. 5	2,86	28,03	0,73	1,02
vz. 6	2,88	28,94	0,76	0,64

Porovnáním tabulky 2 a 21 je patrné, že u všech vzorků pyrolýzních zbytků se snížil obsah sledovaných prvků. U všech pyrolýzních zbytků došlo ke snížení obsahu uhlíku o 7 %. U hmotnostního podílu vodíku došlo ke snížení o 3 % u všech vzorků pyrolýzních zbytků. Hmotnostní podíl vodíku a síry byl stanoven pod 1 %.

V následující tabulce 28 jsou uvedeny hodnoty BET povrchu a celkový objem pórů pyrolýzních tuhých zbytků, které byly naměřeny na přístroji Coulter SA 3100. Velikosti BET povrchů pyrolýzních zbytků se pohybovaly od 5 do 35 m²·g⁻¹. Celkový objem pórů byl stanoven od 0,011 do 0,098 ml·g⁻¹.

Tab. 22 Vlastnosti porézní struktury pyrolýzních zbytků
Tab. 22 The properties of porous structure of pyrolysis residues

Vzorek	BET povrch [m ² ·g ⁻¹]	Celkový objem pórů [ml·g ⁻¹]
vz. 1	5,09	0,014
vz. 2	6,33	0,011
vz. 3	14,06	0,016
vz. 4	34,86	0,098
vz. 5	32,24	0,026
vz. 6	28,35	0,031

4. Závěr

Pyrolýzní plyn produkovaný během pyrolýzy vzorků digestátů (čistírenských kalů) obsahuje jako hlavní složky vodík, oxid uhelnatý, methan a oxid uhličitý. Koncentrace jednotlivých složek plyné směsi je závislá především na aktuální teplotě v pyrolýzním reaktoru. Koncentrace vodíku v pyrolýzním plynu s rostoucí teplotou v reaktoru stoupají a pohybují se v rozmezí od 0 do 25 % (vzorek 1). Koncentrace oxidu uhelnatého v některých případech s rostoucí teplotou pyrolýzy klesají, v jiných naopak rostou. Obsah CO v pyrolýzním plynu se pohybuje v rozmezí od 0,3 do 11 % (vzorky 5 a 6). Obsah methanu v pyrolýzním plynu s rostoucí teplotou v pyrolýzním reaktoru roste a pohybuje se v rozmezí od 7 do 19 % (vzorek 2). Obsah oxidu uhličitého v pyrolýzním plynu s rostoucí teplotou v reaktoru klesá a pohybuje se v rozmezí od 18 % (vzorek 2) do 70 % (vzorek 6).

Kapalně organické podíly z pyrolýzy čistírenských kalů obsahují hlavně monoaromatické sloučeniny a dále dusíkaté sloučeniny. Pro jejich další energetické využití bude nutná katalytická hydrogenace vhodným katalyzátorem vedoucí ke snížení obsahu dusíku v palivu.

Vzorky tuhých zbytků z pyrolýzy čistírenských kalů obsahují jako hlavní složku uhlík (24 – 32 %), dále dusík (1,8 – 3,5 %), vodík (0,7 – 0,9 %) a síru (0,6 - 1,9 %).

Vnitřní povrch vzorků tuhých zbytků z pyrolýzy se pohybuje v rozmezí od 5 (vzorek 1) do 35 m²·g⁻¹ (vzorek 4), objem vnitřních pórů od 0,011 (vzorek 2) do 0,1 ml·g⁻¹ (vzorek 4).

Poděkování

Práce byla realizována za finanční podpory vyčleněné z prostředků TAČR v rámci řešení projektu TH02020443 „Termické zpracování vedlejších zemědělských produktů na látky využitelné jako biosložky pohonných hmot“.

Autoři příspěvku děkují TAČR za poskytnuté finanční prostředky.

Literatura

1. Tian, F., et al. Formation of NO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part V. Pyrolysis of a sewage sludge. *Fuel*, 2002, vol. 81, no. 17, p. 2203–2208.
2. Fonts, I. Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2009, 85, 184–191.
3. Cyprichová, S. Pyrolýza stabilizovaných čistírenských kalů za přítomnosti vodní páry: Diplomová práce. Praha: VŠCHT, 2018.
4. Kim, Y., Parker, W. A technical and economic evaluation of the pyrolysis of the sewage sludge for the production of bio-oil. *Bioresour. Technol.*, 2008, vol. 99, p. 1409–1416.
5. Otero, M.; et al. Co-combustion of different sewage sludge and coal: A non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis. *Bioresour. Technol.* 2008, 99, 6311–631.
6. Hanmin, X.; Xiaoqian, M. Co-combustion kinetics of sewage sludge with coal and coal gangue under different atmospheres. *Energy Conversion and Management* 2010, 51, 1976–1980.
7. Eilhann, E. K.; et al. Effects of calcium carbonate on pyrolysis of sewage sludge. *Energy* 2018, 153, 726-731.
8. Moško, J.; et al. Fluidized Bed Incineration of Sewage Sludge in O₂/N₂ and O₂/CO₂ Atmospheres. *Energy Fuels* 2018, 32, 2355-2365.
9. Callegari, A.; Capodaglio, A. G. Properties and Beneficial Uses of (Bio)Chars, with Special Attention to Products from Sewage Sludge Pyrolysis. *Resources* 2018, 7 (20), 1–22.
10. Cha, J. S.; et al. Production and utilization of bio-char: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2016, 40, 1–15.
11. Domínguez, A., et al. Investigations into the characteristics of oils produced from microwave pyrolysis of sewage sludge. *Fuel Process. Technol.*, 2005, vol. 86, p. 1007–1020.
12. Carrier M., et al.: Comparison of slow and vacuum pyrolysis of sugar cane bagasse. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2011, 90, 12-26.
13. Chen Y., He R.: Fragmentation and diffusion model for coal pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2011, 90, 72-79.
14. Jílková, L.; et al. Pyrolýza hnědého uhlí s vysokým obsahem prchavých látek. *PALIVA* 2013, 5(4), 146-151.
15. ČSN EN 14774-1. Tuhá biopaliva - Stanovení obsahu vody - Metoda sušení v sušárně - Část 1: Celková voda - Referenční metoda. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2010. 12 p.
16. ČSN EN 14775. Tuhá biopaliva - Stanovení obsahu popela. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2010. 12 p.
17. Jílková, L., Vrbová V.: Testování chemisorpce oxidu uhličitého na vybraných českých vápencích. *PALIVA* 2016, 8 (4), 132-137.

Summary

Pyrolysis of Sewage Sludge

Veronika Kyselová^a, Lenka Jílková^a, Karel Cíahotný^a, Jaroslav Kusý^b, Josef Valeš^b, Lukáš Anděl^{a,b}

Sewage sludge is an inevitable by-product from waste water treatment plants. Increasing population leads to increased waste sludge production. In this work, sludges from six waste water treatment plants in the Central Bohemia were tested, which were divided according to the production of drained sludge for 2016. Basic samples were analyzed for individual samples, including water content, ash determination and elemental analysis.

Subsequently, the dried sludge samples were pyrolyzed on a pilot unit at 650 ° C. During the pyrolysis, the volume of the gas evolved, the temperature inside the reactor was taken and samples of the pyrolysis gas were drawn off and the liquid pyrolysis product was withdrawn. After the pyrolysis was completed, the mass balance of the pyrolysis products was carried out and analyzed.