



národní  
úložiště  
šedé  
literatury

**Metodika experimentů pro studium chování perfluoroalkyllových látek při pyrolýze čistírenských kalů**

Hušek, Matěj  
2021

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-508478>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 20.03.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní [nusl.cz](http://nusl.cz).



## Metodika experimentů pro studium chování perfluoroalkylových látek při pyrolyze čistírenských kalů

*M. HUŠEK<sup>1,2</sup>, S. SKOBLIA<sup>1</sup>, J. MOŠKO<sup>1,2</sup>, Z. BEŇO<sup>1</sup>, J. SEMERÁD<sup>3,4</sup>, T. CAJTHAML<sup>3,4</sup>,  
M. POHOŘELÝ<sup>1,2\*</sup>*

<sup>1</sup> Ústav energetiky & Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6

<sup>2</sup> Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Rozvojová 135/I, 165 02 Praha 6

<sup>3</sup> Mikrobiologický ústav AV ČR, v. v. i., Vídeňská 1083, 142 20 Praha 4

<sup>4</sup> Ústav pro životní prostředí, Univerzita Karlova, Benátská 2, 128 01 Praha 2

\* Email: michael.pohorely@vscht.cz, pohorely@icpf.cas.cz

Zpracování stabilizovaných čistírenských kalů pomocí pyrolyzy představuje jednu z možností, jak s tímto materiálem nakládat. Čistírenské kaly na vstupu do pyrolyzní jednotky obsahují řadu polutantů v závislosti na místě produkce, což může představovat překážku pro bezproblémové využití pyrolyzních jednotek a vznikajícího karbonizovaného čistírenského kalu (dále sludge char). Pyrolyzní jednotky jsou vhodné pro zpracování čistírenských kalů s nízkým obsahem těžkých kovů, jejich vhodnost pro zpracování kalů obsahující různé organické polutanty je ve výzkumu. V této práci diskutujeme problematiku per a polyfluoroalkylových látky (dále PFASs) (organická znečistující látka) v čistírenských kalech a přípravu metodiky pro experimentální stanovení chování PFASs při pyrolyze čistírenských kalů, za účelem stanovení praktických podmínek pyrolyzy pro zpracování čistírenských kalů obsahující PFASs.

**Klíčová slova:** čistírenský kal, PFASs, pyrolyza, sludge char

### 1 Úvod

Pyrolyza čistírenských kalů představuje alternativu ke spalování kalů. Sušený stabilizovaný čistírenský kal je zpracováván při teplotě nad 500 °C za vzniku sludge charu (pevný pyrolyzní zbytek) a primárního pyrolyzního plynu, který je v komerčních technologiích obvykle spalován za účelem produkce tepla pro pyrolyzu a sušení kalu. Oproti spalovnám čistírenských kalů se je jedná o menší jednoty vhodné pro zpracování čistírenských kalů v odlehlych oblastech s nízkým obsahem těžkých kovů na vstupu. Vzniklý sludge char pro své nutriční a adsorpční vlastnosti je vhodný pro použití jako pomocná půdní látka.

Právě vhodnost a použití sludge charu například v zemědělství jsou závislé na odstranění polutantů obsažených v čistírenských kalech. Těžké kovy nejsou primárním problémem, protože kaly, které jich obsahují nadmerné množství, nejsou určené pro tento typ zpracování (nedochází k jejich odstranění). Opakem jsou organické polutanty, které se v kalech běžně



vyskytují v širokém spektru [1], a protože jsou čistírenské kaly v pyrolýzní jednotce tepelně zpracovány, mělo by dojít k jejich bezpečné likvidaci. Tuto hypotézu částečně potvrdil Moško et al. 2021a [2], který stanovil, že při teplotě nad 600 °C dochází při pyrolýze k odstranění 99,8 % PCB, PAH, léčiv, hormonů a endokrinních distributorů. Stále však chybí dostatečný přehled o účinnosti odstranění dalších organických polutantů při pyrolýze čistírenských kalů, například zmíněných PFASs.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Perfluoroalkylované látky – PFASs

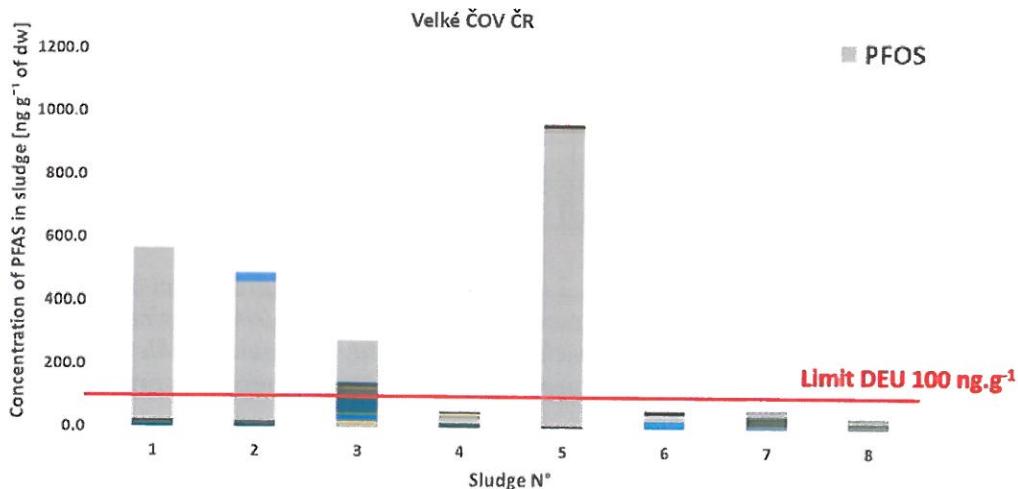
PFASs jsou vysoce perzistentní organické látky s pevnou chemickou vazbou uhlík-flor, které mají široké průmyslové využití napříč jednotlivými sektory pro své různorodé vlastnosti. PFASs jsou chemicky a tepelně stálé, mají nízké povrchové napětí, jsou nehořlavé, hydrofobní, olejofobní a mají dobrou tepelnou vodivost. Své využití nacházejí například v protipožárních pěnách, impregnačních materiálech, lubrikantech, tepelně vodivých materiálech, polovodičích nebo ochranných nátěrech [3].

V současné době je jejich celkové množství více jak 8 000 různých sloučenin, které lze rozdělit na PFASs s dlouhým a krátkým řetězcem [4]. Různé PFASs představují různá rizika pro lidské zdraví. Obecně lze říci, že PFASs přispívají k rakovině ledvin, močového měchýře, prsu, negativně ovlivňují funkci jater, produkci cholesterolu, činnost štítné žlázy nebo vývoj dítěte v těle matky [5]. Mezi často zmiňované PFASs řadíme perfluorooktansulfonát (PFOS) a perfluorooktanovou kyselinu (PFOA), obě tyto látky, dříve široce využívané, jsou již v dnešní době omezovány pro své nepříznivé účinky na lidské zdraví. Používání PFOA je upraveno Nařízením (EU) 2019/1021 o perzistentních organických znečišťujících látkách [6] a PFOS Stockholmskou úmluvou [7].

### 2.2 PFASs v čistírenských kalech

Dle Ghisi et al. 2019 [8], jsou čistírenské kaly jedním z primárních zdrojů PFASs pro rostliny v případě, že se kaly aplikují na zemědělskou půdu. PFASs jsou schopné se v rostlinách ukládat v závislosti na délce řetězce. PFASs s dlouhý řetězcem se ukládají více v kořenech rostlin, na rozdíl o PFASs s krátkým řetězcem, které byly detekovány hlavně v listech a plodech [8]. Akumulace v rostlinách tak může dále vést ke kontaminaci potravního řetězce a ohrožovat zdraví zvířat i lidí.

Výskyt PFASs v čistírenských kalech se týká i České republiky. Semerád et al. [9], provedl rozbor 43 různých čistírenských kalů, ze kterých 5 nesplňovalo limit pro obsah PFASs dle německé legislativy: 100 ng.g<sup>-1</sup> sušiny (suma PFOA a PFOS) [10]. Množství PFASs bylo porovnáno s německými limity, protože Česká republika v současné době obsah PFASs v čistírenských kalech legislativně nezajišťuje. Tyto kaly, v případě, že splní české legislativní limity (vyhláška 273/2021 Sb. o podrobnostech nakládání s odpady), mohou být aplikovány na zemědělskou půdu, i když jeden z kalů překračoval německý limit o 900 %. V rámci zjištění z publikace od Semerád et al. [9], 4 provozy velkých ČOV nad 50 000 EO nesplňovaly německý limit na obsah PFASs (Obr. 1).



Obr. 1 Koncentrace PFASs v čistírenských kalech z velkých ČOV v České republice [9]

### 3 Experimentální část

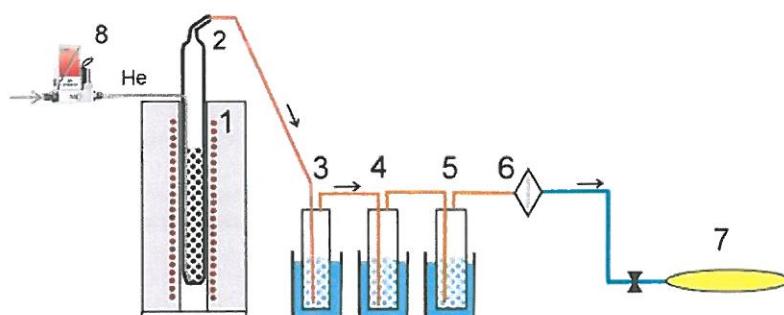
#### 3.1 Experimentální aparatura a průběh experimentu

Pro základní určení schopnosti odstranění PFASs při pyrolyze čistírenských kalů byla použita experimentální aparatura skládající se z pyrolyzního reaktoru a promývacích baněk (Obr. 2). V heliové atmosféře byl čistírenský kal zahříván při teplotě 600 °C po dobu 2 hodin za vzniku sludge charu a primárního pyrolyzního plynu (směs kondenzujících a nekondenzujících plynů), který byl absorbován v acetolu v promývacích baňkách. Podrobnější popis aparatury je dostupný v publikaci Moško et al. [11].

V rámci experimentu bylo pyrolyzováno 5 vzorků: 3 vzorky čistírenského kalu a 2 vzorky písku (bez kontaminace, uměle kontaminovaný) pro ověření procesu pyrolyzy. Počáteční a konečná kontaminace vzorků látkami PFOA a PFOS (Tab. 1) byla zjištěna za pomoci methanolové extrakce PFASs. Methanolové extrakty byly purifikovány na koloně SPE Supelclean™ ENVI-Carb™ a analyzovány na kapalinovém chromatografu s hmotnostním spektrometrem Sciex 4500 vybaveným elektrosprejovou ionizací [9]. Umělá kontaminace písku byla vytvořena aplikací PFOS v množství 550 ng.g⁻¹.

#### 3.2 Výsledky experimentu

Naměřená kontaminace látkami PFOS a PFOA byla v sludge charu a pyrolyzovaném písku pod mezí detekce 0,4 ng.g⁻¹. Z pohledu eliminace látek PFOS a PFOA byla experimentální pyrolyza při teplotě 600 °C, po dobu 2 hodin, vhodnou metodou.



1 – pyrolyzni elektricky regulovaná pec, 2 – křemenný reaktor, 3 – promývací baňka umístěná v chladicí lázni s ledovou tříšti, 4 a 5 – promývací baňky opatřené fritou naplněnými kuličkami a umístěné v chladicích lázních s ledovou tříšti, 6 – porézní skleněný filtr, 7 – tedlarový plynотěsný vzorkovací vak o objemu 10 l, 8 – elektronický regulátor průtoku inertního plynu MFC (He)

Obr. 2 Experimentální aparatura – pyrolyzni jednotka

Tab. 1 Počáteční a konečná kontaminace vzorků

testované materiály	vstup				pracovní podmínky		výstup	
	navázka vzorku	PFOA	PFOS	DEU limit	teplota	doba zdržení	PFOA	PFOS
	g	ng.g <sup>-1</sup>	ng.g <sup>-1</sup>	ng.g <sup>-1</sup>	°C	h	ng.g <sup>-1</sup>	ng.g <sup>-1</sup>
písek	100,6	0	0					
kontaminovaný písek	76,6	0	550					
kal 1, experiment 1	43,4				100	600	2	LOD*
		0,5	25,7					LOD*
kal 1, experiment 2	42,0							
kal 2	80,7	16,0	1,6					

\*LOD limit detekce; pod 0,4 ng.g<sup>-1</sup>

#### 4 Diskuze

Ve vzniklém sludge charu nebyly detekovaný kontaminanty PFOA a PFOS. Z tohoto výsledku zatím nelze vyvodit, že pyrolyza je vhodnou technologií pro zpracování čistírenských kalů, během které jsou odstraněny různé organické polutanty včetně PFASs. Důvodem je možné štěpení přítomných PFASs (PFOA a PFOS) s dlouhým řetězcem na PFASs s krátkým řetězcem, které v rámci tohoto počátečního experimentu nebyly měřeny.

Budoucí experimenty je třeba rozšířit o množství zkoumaných PFASs, stanovit vhodnou metodiku pro určení množství absorbovaných PFASs v acetonu a rozšířit variaci pracovních podmínek pro určení kompletních procesních parametrů pyrolyzy na chování PFASs.



## 5 Závěr

Pyrolýza je slibnou metodou pro zpracování čistírenských kalů s nízkým obsahem těžkých kovů decentralizovaným způsobem. Jedním z rozhodujících parametrů pro využití vznikajícího sludge charu je obsah organických polutantů. V současné době se již podařilo prokázat destrukci léčiv, hormonů, PCB, PAH nebo endokrinních distributorů přítomných v čistírenských kalech při teplotě nad 600 °C, ovšem potvrzení účinného odstranění PFASs během pyrolýzy je stále ve výzkumu.

V rámci experimentu se podařilo eliminovat látky PFOA a PFOS přítomné ve vstupních materiálech (kal a písek) pod mez detekce a ověřit vhodnost použité metodiky. Nelze však s určitostí říci, zda došlo k jejich celkovému odstranění nebo pouze k rozložení na PFASs s krátkým řetězcem. Rozšíření množství zkoumaných PFASs, jejich detekce ve vzniklé kondenzátu a studium odlišných provozních parametrů je předmětem budoucího výzkumu.

## Poděkování

Práce vznikla díky finanční podpoře projektu Komplexní posouzení aplikace upravených čistírenských kalů v zemědělství s ohledem na mikropolutanty QK21020022, projektu AV21 – Účinná přeměna a skladování energie a v rámci projektu Specifického vysokoškolského výzkumu – projekt č. A1\_FTOP\_2021\_004.

## Použitá literatura

- [1] FIJALKOWSKI, Krzysztof, Agnieszka RORAT, Anna GROBELAK a Małgorzata J. KACPRZAK, 2017. The presence of contaminations in sewage sludge – The current situation. Journal of Environmental Management [online]. 203, 1126–1136. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2017.05.068
- [2] MOŠKO, Jaroslav, Michael POHOŘELÝ, Siarhei SKOBLIA, Zdeněk BEŇO a Michal JEREMIÁŠ, 2020. Detailed Analysis of Sewage Sludge Pyrolysis Gas: Effect of Pyrolysis Temperature. Energies [online]. 13(16), 4087. Dostupné z: doi:10.3390/en13164087
- [3] GLÜGE, Juliane, Martin SCHERRINGER, Ian T. COUSINS, Jamie C. DEWITT, Gretta GOLDENMAN, Dorte HERZKE, Rainer LOHMANN, Carla A. NG, Xenia TRIER a Zhanyun WANG, 2020. An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). Environmental Science: Processes & Impacts [online]. 22(12), 2345–2373. Dostupné z: doi:10.1039/D0EM00291G
- [4] BUCK, Robert C., James FRANKLIN, Urs BERGER, Jason M. CONDER, Ian T. COUSINS, Pim de VOOGT, Allan Astrup JENSEN, Kurunthachalam KANNAN, Scott A. MABURY a Stefan PJ van LEEUWEN, 2011. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins. Integrated Environmental Assessment and Management [online]. 7(4), 513–541. ISSN 1551-3793. Dostupné z: doi:10.1002/ieam.258



- [5] FENTON, Suzanne E., Alan DUCATMAN, Alan BOOBIS, Jamie C. DEWITT, Christopher LAU, Carla NG, James S. SMITH a Stephen M. ROBERTS, 2021. Per- and Polyfluoroalkyl Substance Toxicity and Human Health Review: Current State of Knowledge and Strategies for Informing Future Research. *Environmental Toxicology and Chemistry* [online]. 40(3), 606–630. ISSN 1552-8618. Dostupné z: doi:10.1002/etc.4890
- [6] Nařízení Evropského parlamentu a Rady (EU) 2019/1021 ze dne 20. června 2019 o perzistentních organických znečišťujících látkách. 20. červen 2019.
- [7] SECRETARIAT OF THE STOCKHOLM CONVENTION, 2020. Stockholm Convention on persistent organic pollutants (POPs) [online]. Dostupné z: <http://chm.pops.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POPS-COP-CONVTEXT-2021.English.pdf>
- [8] GHISI, Rossella, Teofilo VAMERALI a Sergio MANZETTI, 2019. Accumulation of perfluorinated alkyl substances (PFAS) in agricultural plants: A review. *Environmental Research* [online]. 169, 326–341. ISSN 0013-9351. Dostupné z: doi:10.1016/j.envres.2018.10.023
- [9] SEMERÁD, Jaroslav, Nicolette HATASOVÁ, Alena GRASSEROVÁ, Tereza ČERNÁ, Alena FILIPOVÁ, Aleš HANČ, Petra INNEMANOVÁ, Martin PIVOKONSKÝ a Tomáš CAJTHAML, 2020. Screening for 32 per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) including GenX in sludges from 43 WWTPs located in the Czech Republic - Evaluation of potential accumulation in vegetables after application of biosolids. *Chemosphere* [online]. 261, 128018. ISSN 0045-6535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2020.128018
- [10] DüMV – Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln [online]. 5. prosinec 2012. [vid. 2021-10-07]. Dostupné z: [https://www.gesetze-im-internet.de/d\\_mv\\_2012/](https://www.gesetze-im-internet.de/d_mv_2012/)
- [11] MOŠKO, Jaroslav, Michael POHOŘELÝ, Tomáš CAJTHAML, Michal JEREMIÁŠ, Ana A. ROBLES-AGUILAR, Siarhei SKOBLIA, Zdeněk BEŇO, Petra INNEMANOVÁ, Lucie LINHARTOVÁ, Klára MICHALÍKOVÁ a Erik MEERS, 2021a. Effect of pyrolysis temperature on removal of organic pollutants present in anaerobically stabilized sewage sludge. *Chemosphere* [online]. 265, 129082. ISSN 0045-6535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2020.129082