

POUŽITÍ PYROLÝZY K PRODUKCI HNOJIVA Z ČISTÍRENSKÝCH KALŮ

Miroslav Kos

SMP CZ, a.s., Pobřežní 667/78, 186 00 Praha 8, Česká republika

Úvod

Počátkem prosince 2015 vydala Evropská komise nový balíček návrhů ke strategické koncepci Circular Economy (oběhové hospodářství). Tento akt je významným signálem členským zemím Evropské unie, že Evropa to myslí s dodržováním odpadové hierarchie vážně a v duchu dříve avizovaných záměrů. Přišel čas na splnění nových cílů, které úzce souvisí s ekonomikou. Odpadová politika EU se v souladu s přijatým návrhem akčního plánu [1] orientuje proti ukládání odpadů a podporuje zabránění vzniku odpadů, jejich minimalizaci a recyklaci formou tzv. technologických úprav nebo také materiálové transformace. Základní opatření jsou směřována především na směsný komunální odpad, kde je vyhlášen cíl recyklace 65 % komunálních odpadů (místo dříve obhajovaných 70 %), ale je zřejmé, že bez poměrně vysokého podílu technologických úprav odpadů se v budoucnu neobejdeme u všech odpadů.

V navrženém akčním plánu najdeme řadu dopadů do budoucího vývoje oboru vodovodů a kanalizací (VaK). Z nich jsou nejdůležitější:

- Recyklace (přímá i nepřímá) vyčištěné odpadní vody
- Recyklace odpadní biomasy
- Získávání kritických materiálů.

Poslední dva body se přímo dotýkají problematiky čistírenských kalů produkovaných na čistírnách odpadních vod (ČOV). Ukládání kalů na skládky (a to i ve formě technických vrstev či tzv. rekultivací skládek), které je pro některé země v Evropě hlavním výstupem, je obecně považováno za neudržitelné. Likvidaci čistírenských kalů v některých zemích současně začal ovlivňovat boj s globálním oteplováním. Hlavní závěry Rámcové úmluvy OSN na zasedání COP 21 o ochraně klimatu přijaté 12. 12. 2015 v Paříži stanovují cíl omezit oteplení planety na méně než 2°C, ideálně na 1,5 °C ve srovnání s předprůmyslovou érou. Záměr tak přímo míří proti spalování odpadů. V této souvislosti např. v Německu v posledních letech klesá podíl spoluspalování čistírenských kalů, a to s ohledem na odstavování uhelných elektráren a je tak vyvoláván tlak na růst přímého spalování (mono-spalování).

Strategie oběhového hospodářství reaguje na skutečnost, že poptávka po omezených a někdy velmi vzácných zdrojích (např. fosfor je definován jako EU Critical Raw Material) bude nadále stoupat, přičemž tlak na primární zdroje způsobuje zhoršování životního prostředí a jeho větší zranitelnost. Cílem je minimalizovat objem materiálů (de facto zdrojů), které hospodářský oběh opouštějí, a zajistit tak optimální fungování celého systému. Fosfor je na seznamu látek (vedle fosilních paliv a vody), které budou (fosfor jako první) lidstvo v nejbližší době limitovat z hlediska produkce potravin.

Současný stav

Současné metody „recyklace“ čistírenských zahrnují použití na půdu jako organického hnojiva nebo pro vylepšení kvality zemědělské půdy a pro rekultivace. Ale i tyto metody již některé státy považují za neudržitelné s ohledem na stále rostoucí výskyt mikropolutantů (z nich nejzávažnější jsou doposud nelimitované endokrinní disruptory nebo také označované jako látky s endokrinními účinky) a velmi průkazná zjištění jejich negativním vlivu na živočichy i člověka. Závažná jsou rovněž zjištění, že v hospodaření s čistírenskými kaly na zemědělské půdě dosází k zásadním a systematickým porušením schválených pravidel a tak k ohrožení zdraví živočichů, kvality produkce a následně zdraví člověka. Je evidentní, že prostor pro uplatnění kalů v zemědělství v současné podobě se v blízkém výhledu významně zúží. Zajímavý je často výrazně odlišný přístup k hodnocení rizik spojených se zemědělským využitím kalů v různých částech světa. Na jedné straně některé evropské země dovádí do extrému princip předběžné opatrnosti a již zakazují jakoukoli aplikaci kalů v zemědělství, na druhé straně se plně využívá

jistých nedokonalostí směrnice EU o hnojivech, lokálních směrnic a nedostatků supervizních a kontrolních systémů.

Většina navrhovaných opatření v rámci Circular Economy se dotýká i oblasti čistírenských kalů, neboť mohou být z důvodu nízké ceny (dnes záporné) prioritně znovu využity jako netradiční suroviny pro materiálovou transformaci. Z možných transformací se zdá být nadějná cesta využití čistírenského kalu jako zdroje obnovitelných chemikálií (strukturovaný uhlík, fosfor, dusík). Zemědělci si již také uvědomují vysoké transportní náklady spojené s využitím čistírenských kalů a začínají odmítat „těžkotonážní“ způsob hnojení pomocí odvodněných čistírenských kalů. Tomu by mělo vyjít vstříc využití čistírenských kalů jako zdroje fosforu pro hnojiva vzniklá transformací pomocí procesů redukcujících obsah vody a množství škodlivých látek při zachování využitelnosti biogenních prvků.

Současná vize využití čistírenských kalů

Vzhledem k extrémní nehomogenitě je velmi obtížné provést jednoznačnou charakteristiku kvality čistírenského kalu. Čistírenské kaly jako hnojivo obsahují celou řadu potenciálně znečišťujících látek pro ekosystémy: různé organické látky, které mají hormonální účinky, různé infekční látky, těžké kovy (jejich obsah však v posledních letech významně poklesl!), rezidua léčiv nebo drog. Čistírenský kal je v současné době jedním z nejlevnějších zdrojů fosforu a nutrientů z dostupných materiálů a zároveň obsahuje vysoké koncentrace organických látek vytvářejících humus. Dostupnost fosforu pro rostliny je určena hlavně procesem zachycení fosforu (biologicky, chemicky) při čištění odpadních vod a následně pak i metodou jeho získání z kalů. Pokud jde o humus, je nutno zmínit, že organický podíl v kalu však hraje malou roli, neboť tvorby humusu v půdě je dosahováno především jinými způsoby. Případný výpadek organické složky čistírenského kalu může být bez problémů nahrazen pomocí alternativních způsobů, jako je např. střídání plodin a využívání jejich zbytků na půdu.

Stále více si uvědomujeme, že čistírenský kal jako hnojivo je zdrojem škodlivých složek zachycených z odpadních vod z domácností, průmyslových podniků a rozptýlených zdrojů. Přitom o většině těchto škodlivých látek víme poměrně málo. Bez ohledu na přísnější kontroly a přísnější mezní hodnoty pro určité znečišťující látky v odpadních vodách (mikropolutanty), při aplikaci kalu na půdu si nekontrolované znečišťující látky nevyhnutelně najdou svoji cestu do půdy a do povrchových i podzemních vod. Začlenění některých znečišťujících látek do potravinového řetězce se nemůžeme vyhnout, a to navzdory skutečnosti, že rostliny normálně neabsorbují znečišťující organické látky. Nicméně, např. stále další a nové účinné složky léků se objevují v čistírenských kálech. Řada látek kontaminujících půdní i vodní prostředí vykazuje potenciál negativně ovlivňovat funkce a pohlavní vývoj organismů imitováním či antagonismem efektů hormonů nebo může narušovat mechanismy jejich přírodní syntézy. V poslední době se v popředí zájmu ocitly látky s endokrinními účinky, které představují širokou skupinu chemických látek, které negativně ovlivňují endokrinní systém a tímto způsobem mohou mít negativní dopad zejména na vodní organismy (ryby) a rovněž na lidské zdraví [2].

Při zemědělském využití čistírenských kalů se stále obáváme potenciálního šíření patogenních organismů. Německo v nedávné době zavedlo přísná právní omezení této činnosti. Například použití čistírenských kalů jako hnojiva pro ovoce, zeleninu, vybrané plodiny kultivované jako krmiva a na trvalé travní porosty je zakázáno, podléhá zákonným „čekacím“ lhůtám. Navrhované nové znění předpisů pro kaly (AbfKlärV) obsahuje řadu nových opatření zaměřených na snížení rizika spojeného použitím čistírenských kalů ke hnojení. V zájmu minimalizace rizika, že zemědělské využití čistírenských kalů je stále příležitostí pro přenos patogenních zárodků, se očekává, že novela EU o hnojivech směrnice zachová velmi přísná omezení týkající se zemědělského využití čistírenských kalů. Nicméně stále sílí i názory, např. německá Federální agentura pro životní prostředí (UBA), aby se zemědělské využívání čistírenských kalů považovalo za vážné ohrožení veřejného zdraví a nebezpečí pro životní prostředí. Proto UBA zastává názor, že na principu předběžné opatrnosti by čistírenské kaly měly být vyřazeny ze zemědělské praxe. Současně však s ohledem na skutečnost, že čistírenské kaly jsou důležitým zdrojem fosforu, měla by být maximálně podpořena jejich materiálová transformace do podoby, kdy užitečné látky jsou z čistírenských kalů maximálně využity [3]. Podle názoru UBA proto musí být urychleny vývojové a výzkumné práce již známých i nových technologií, především však založených na termických (vyžití popele z mono-spalování) a termochemických transformací kalů. Pokud jde o struvit, je nutné připomenout, že technologie je vázána na biologické odstraňování fosforu.

Pokud jde např. o struvit (magnesium ammonium phosphate, $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, zkratka MAP), tak v Německu je již v provozu 12 velkých instalací na ČOV, kde je struvit produkován různými variantami srážecí technologie MAP. Nicméně stále více se rozeznávají výhody termických metod, které buď umožňují využití popílku jako

zdroje pro výrobu hnojiva, nebo termochemické principy s přímou produkcí hnojivé komponenty procesem pomalé pyrolýzy. Byl zahájen rozsáhlý aplikační výzkum, podporovaný celou řadou programů EU, aby tento cíl byl během příštích let dosažen. Vizi podporuje i další skutečnost - v případě použití vzniklého biocharu na půdu dochází k odejmutí uhlíku z uhlíkového cyklu (sekvestrace) a snižuje se zásadním způsobem uhlíková stopa. Stabilita čistého uhlíku jako biocharu je odhadována na základě poměru kyslíku a uhlíku na desítky tisíc let.

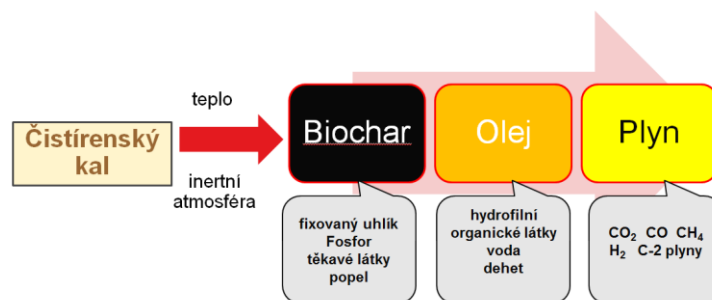
Postupné ukončení zemědělského využití čistírenských kalů by znamenalo, že organický podíl kalu, který přispívá ke tvorbě humusu, by již nebyl k dispozici. Proto bude nezbytné podpořit nejlepší odbornou praxi založenou na využití střídání plodin a podobných praxí, a také ve spojení již zaváděným sběrem a využívání bioodpadů a jejich recyklací (kompost) tak, aby se tato potenciální mezera zaplnila. Zajímavé je srovnání výhod a nevýhod doporučovaných technologií pro získávání fosforu (Tab. 1).

Tabulka 1: Srovnání procesů zpracování čistírenského kalu - mokrý proces srážení fosforu (MAP - magnesium ammonium phosphate, struvit), termická likvidace (spalování a využití popelu) nebo termochemické transformace (pomalá pyrolýza, využití biocharu)

	Chemický MAP procesy, struvit	Termický Spoluspalování, monospalování využití popele	Termochemický Pyrolýza, produkce biocharu
Výhody	<ul style="list-style-type: none"> • Nákladově středně náročné • Přijatelné z hlediska vybavení • Vysoká agrochemická dostupnost fosforu • Provozně ověřené • Zlepšení odvodňovacích vlastností vyhnílého kalu 	<ul style="list-style-type: none"> • Vysoký stupeň zachycení fosforu (90 %) • Simultánní využití materiálu a energie kalu • Více univerzální, tj. vhodné pro všechny typy kalů a jiné odpadní materiály • Všechny organické polutanty jsou inaktivovány • Podstatně nižší objemy odpadů (zbytkové látky) 	<ul style="list-style-type: none"> • Vysoký stupeň zachycení fosforu (≥ 90 %) • Simultánní využití materiálu a energie kalu • Organické polutanty inaktivovány • Významné další agrochemické vlastnosti (porozita, vázání vody) • Sekvestrace uhlíku • Vhodné i pro malé kapacity • Minimální produkce odpadu
Nevýhody	<ul style="list-style-type: none"> • Pouze cca 40% - 60% zachycení fosforu • Potřeba chemikálií • Obtížná separovatelnost sraženiny • Dodatečné zatížení biologie • Kompatibilní pouze s procesy biologického odstraňování fosforu • Vhodné pro velké kapacity 	<ul style="list-style-type: none"> • Vysoké investiční náklady • Vyšší provozní náklady • Využití pro převážně sušené kaly • Potřeba chemikálií • Potřeba dotažení provozní aplikace, vývoj • Vysoká emisní zátěž ovzduší 	<ul style="list-style-type: none"> • Střední investiční náklady • Využití pro sušené kaly • Provozně neutrální proces při pečlivém využití tepelné energie • Potřeba dotažení provozní aplikace, vývoj

Pyrolýza základem transformace čistírenských kalů

Z termochemických procesů (torefakce, pyrolýza, zplyňování) se pro efektivní transformaci čistírenských kalů na hnojivo jeví výhodný proces pomalé pyrolýzy, jehož provozní parametry jsou nastaveny směrem k produkci žádaného materiálu – uhlíkatého zbytku - biocharu. Do reaktoru je vkládán vstupní materiál – částečně nebo zcela sušený kal, který je zahříván a rozkládán na menší a jednodušší molekuly plynu, oleje a pevného zbytku – biocharu. Podle rychlosti ohřevu a finální teploty procesu, rozeznáváme dva základní typy pyrolýzy: rychlou a pomalou. Rychlá pyrolýza má rychlý teplotní nárůst, krátkou dobou zdržení v reaktoru (v řádech sekund) a vysokou finální teplotou (až 1000°C), vzniká při ní vyšší podíl pyrolytického oleje (60–75 hm. %) a nižší podíly biocharu (15–25 hm. %) a pyrolýzního plynu (10–20 hm. %). Naopak při pomalé pyrolýze je nárůst teploty pozvolný, finální teplota se pohybuje až do 800 °C (obvykle 500 až 600°C), vzniká 20-25 hm. % bio-oleje, 25-35 hm. % plynu, a 35-55 hm. % biocharu. Při zpracování čistírenských kalů na hnojivo je konfigurací pyrolýzního reaktoru podporována produkce biocharu, zároveň se provozními podmínkami potlačuje produkce bio-oleje a podporuje vznik pyrolýzního plynu, který se pak okamžitě využívá k energetickému zabezpečení procesu pyrolýzy. Obvykle je pyrolýzní plyn spalován ve speciálních nízko-emisních hořácích (typ FLOX), které jsou součástí pyrolýzéro. Proces pyrolýzy se tak stává energeticky soběstačným, či spíše tepelně přebytkovým. Odpadní teplo pyrolýzéro se využívá k sušení vstupního materiálu. Termochemické procesy současně likvidují endokrinní disruptory a další škodliviny.



Obr. 1: Znárodnění produktů pyrolýzy čistírenských kalů

Vlastnosti, chemické i fyzikální, vzniklých produktů jsou silně ovlivněny vstupním materiálem a zvolenými podmínkami pyrolýzy, zejména finální teplotou procesu, proto je biochar definován a certifikován pro každý jeden případ. Obecně je to materiál, jenž obsahuje až 90 % uhlíku a skládá se z aromatických sloučenin charakterizovaných šesti atomy uhlíku. Aromatické uspořádání struktury biocharu inhibuje jeho rozklad v půdě, protože mikroorganismy takto složité sloučeniny dokážou obtížně využít. Spolehlivým měřítkem udávající rozsah pyrolýzy daného materiálu a také následnou náchylnost biocharu na oxidativní změny v půdě se ukázaly poměry kyslíku, vodíku a uhlíku (O:H, O:C, C:H).

Novela EU směrnice o hnojivech a certifikace biocharu

Pravděpodobně v době uveřejnění tohoto příspěvku bude již znám návrh revize EU směrnice o hnojivech (Fertiliser Regulation (Reg. (EC) No. 2003/2003)). Novela směrnice o hnojivech by po létech snah měla umožnit použít mimo minerální zdroje fosforu (P) také kompost a biochar jako organická P hnojiva a aditiva pro zlepšení kvality půdy. Revize bude součástí balíčků nových EU směrnic souvisejících s akčním plánem na podporu Circular Economy. Dosavadní návrhy novely zahrnují především tyto změny:

- Doplnění dodatků týkajících se kompostu a digestátu, struvitu, popele ze spalování biomasy a čistírenských kalů
- Procesy a rozsah aplikace nových komponent hnojiv, tj. jejich formální odsouhlasení k používání jako komponent hnojiv, jedná se materiály obsažené v dodatcích ad a)
- Celkově nové pojetí směrnice s ohledem na cirkulační ekonomiku.

Materiálové transformaci odpadů se dostává v současnosti mohutné podpory od EU, prostřednictvím programů jako Renewable Carbon Sources processing to fuels and chemicals, Bio-Based Economy, REFERTIL a další. Zajímavé je to, že v aplikačních koncepcích již nejsou uvažovány spalovny, a když tak jen jako „čisté“ mono-spalování čistírenských kalů a využití popele k produkci P hnojiva různými technologiemi (např. Ash-Dec Process). Významně se však počítá s thermochemickými procesy jako pyrolýza a zplyňování.

Aby mohly být nové komponenty hnojiv použity, musí mít zajištěnu standardizaci a certifikaci. V současnosti existují sice nezávislé certifikační autority, pro biochar jsou to certifikace (standardizace) IBI a European Biochar Certificate (EBC), ale připravuje se certifikace CEN. Nové produkty materiálové transformace odpadů (čistírenských kalů) budou moci nést označení CE, pokud budou splňovat kritéria pro hnojiva vzniklá z odpadních zdrojů, budou splňovat základní kritéria bezpečnosti, kvality a označování.

Tabulka 2: Agronomické vlastnosti čistírenského kalu a z něj vyprodukovaného biocharu [4]

Parametr		Sušený kal	Biochar
Výtěžnost biocharu při pyrolýze (% hm.)		-	46,3
pH (-)		6,2	8,6
C (% hm.)		27,4	21,3
Nutrienty	N (%)	3,62	3,17
	P (g/kg)	8,7	15,4
	K (g/kg)	7,2	13,8
Agronomicky dostupné nutrient	N (%)	0,21	0,03
	P (g/kg)	0,43	1,31
	K (g/kg)	2,19	2,47

Pozn.: P jako P₂O₅

Velice zajímavá je skutečnost, že transformací se zvyšuje agrochemické využití u fosforu a snižuje u dusíku. To má zásadní význam pro ochranu vod. V tabulce 3 je uvedeno srovnání dnes používaných standardů pro biochar a doporučení z projektu REFERTIL pro Evropskou komisi v souvislosti s projednáváním novely směrnice o hnojivech.

Tabulka 3: Srovnání různých standardů pro certifikaci biocharu [5],[6],[7]

Biochar – parametr	European Certificate Verze 6.1 (6/2015)	Biochar Premium	International Initiative (11/2015)	Biochar Verze 2.1	REFERTIL pro novelu EC 2003/2003 Fertilizer Regulation (11/2015)	doporučení Regulation
Potenciálně toxické prvky, max. koncentrace (mg/kg sušiny)						
	Basic	Premium	A	B	Org-P fertilizér	Soil improver
As			13	100	10	10
Cd	1,5	1,0	1,4	39	1,5	1,5
Cr	90	80	93	1200	100	100
Cu	100	100	143	6000	200	200
Pb	150	120	121	300	120	120
Hg	1	1	1	17	1	1
Ni	50	30	47	420	50	50
Zn	400	400	416	7400	600	600
Organické polutanty (mg/kg sušiny)						
PAH ₁₆	12	4	6	300	6	6
PCB ₇	0,2	0,2	0,2	1,0	0,2	0,2
PCDD/F (ng/kg-TEQ)	20	20	3	17	20	20
Další parametry						
Distribuce velikosti částic	-	-	prohlášení	Prohlášení	1-5 mm, 90%	1-20 mm 90%
Objemová hmotnost	prohlášení	prohlášení	-	-	prohlášení	prohlášení
Sušina	-	-	-	-	> 80%	> 60%
Vlhkost	prohlášení	prohlášení	prohlášení	Prohlášení		
Molární poměr H : C _{org}	0,7 max.	0,7 max.	0,7 max.	0,7 max.	-	-
Elektrická vodivost $\mu\text{S}/\text{cm}$, (dS/m)	prohlášení	prohlášení	prohlášení	Prohlášení	-	-
Specifický povrch m^2/g	> 150	> 150	-	-	-	-
pH	prohlášení	prohlášení	prohlášení	Prohlášení	6 – 10	6 - 10
C _{org.}	$\geq 50\%$	$\geq 50\%$	$\geq 60\%$	$\geq 30\%$	-	-
TOC	-	-	-	-	prohlášení	20%
N _{celk.} a K	prohlášení	prohlášení	prohlášení	Prohlášení	prohlášení	prohlášení
P _{celk.} (jako P ₂ O ₅)	prohlášení	prohlášení	prohlášení	Prohlášení	> 25%	prohlášení
Ca a Mg celk.	prohlášení	prohlášení	prohlášení	Prohlášení		prohlášení
Inhibice klíčení	-	-	není	Není	Není	není
Fytotoxicita	-	-	není	Není	Není	není
Agroνομická účinnost	-	-	-	-	prověření	prověření

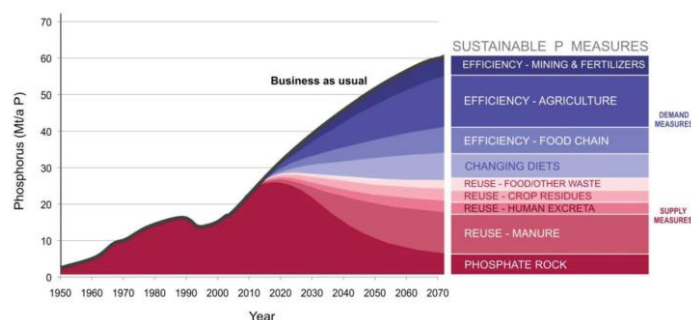
Pozn.: PAH₁₆ = podle US EPA Acenaphthene, Acenaphthylene, Anthracene, Benz(a)anthracene, Benzo(a)pyrene, Benzo(b)fluoranthene, Benzo(k)fluoranthene, Benzo(ghi)perylene, Chrysene, Dibenz(a,h)anthracene, Fluoranthene, Fluorene, Indeno(1,2,3-cd)pyrene, Naphthalene, Phenanthrene, Pyrene

Hnojivo z čistírenských kalů – biochar s vysokým obsahem fosforu

Nedostatek přírodních zdrojů a růst cen primárních zdrojů vede ke hledání obnovitelných zdrojů fosforu. Zabezpečení fosforu je celosvětově uznávaná výzva, spojená s globální bezpečností potravin, eutrofizací povrchových vod a čištěním odpadních vod. Některé země již vytvořily strategické programy pro získávání fosforu z odpadů a obnovitelných zdrojů. I takto bude ve výhledu velmi problematické pokrýt potřebu fosforu. Určitý scénář představil Cordell a kol. [8]. Z obr. 2 je zřejmé, že nárůst potřeby fosforu bude pokryt jen za předpokladu zvýšení účinnosti využití P v zemědělství, dále pak např. změnou stravovacích zásad, a to i přesto, že budou aktivovány dodatečné zdroje z materiálové transformace odpadů. Tak či tak, je zřejmé, že cena fosforu bude významně růst.

Na druhou stranu, ale např. pokud by všechny německé čistírenské kaly byly odděleně spáleny (kolem 2 milionů tun sušiny ročně), tj. pouze mono-spalováním, tak by bylo možno získat cca 66 000 tun fosforu z popela. Toto

množství představuje v Německu asi 55% zemědělské spotřeby fosforu dnes získávaného z dovozu minerálních zdrojů.

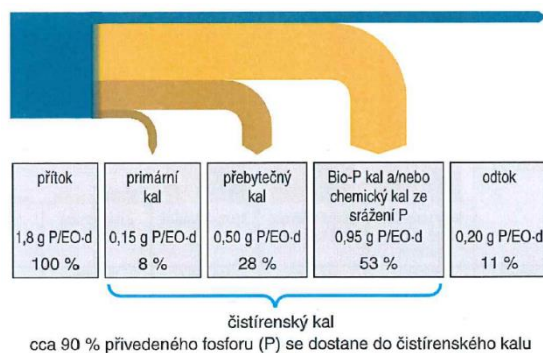


Obr. 2: Znárodnění možných zdrojů fosforu a jeho potřeby v dlouhodobém výhledu a návrh opatření ke zvládnutí této potřeby (převzato z [8]).

Využití fosforu z čistírenských kalů ve formě biocharu jako součást hnojiv má tyto pozitivní efekty:

- snížení ztrát dusíku a fosforu do podzemních vod v důsledku jejich postupného uvolňování z biocharu,
- podporuje transformaci dusíku v půdě,
- může snížit emise oxidu dusného a metanu z půdy do ovzduší (skleníkové plyny!!),
- v důsledku zvýšené kapacity iontové výměny dochází ke zvýšení úrodnosti půdy,
- zvýšení zadržování vody v půdě,
- zvýšení množství prospěšných mikroorganismů v půdě.

Nicméně hlavními hnacími silami pro získávání biocharu a využívání v něm zachyceném fosforu je v současnosti snaha po snížení závislosti zemí EU na dovozu fosfátových hornin a zlepšení obchodní bilance. Dalším efektem je zlepšení ekonomiky oborů vodovodů a kanalizací, rozvoj venkova a "zelenější" zemědělství, neboť se snižují ztráty živin. V grafu (Obr. 2) je vidět, že efektivnost ve využívání hnojiv je základem pokrytí budoucích potřeb. Přes různá omezení spotřeby fosforu v některých spotřebních hmotách je odpadní voda stále bohatým zdrojem fosforu. Ten je v ČOV čistírenskými procesy postupně převeden do vyhnílého kalu. Bilance P na ČOV je znázorněna na Obr. 3.



Obr. 3: Bilance fosforu na ČOV (převzato z [9]).

Fosfor lze převést při termickém zpracování do popela nebo při termochemickém zpracování do biocharu. Zajímavé je zjištění, že těžké kovy v biocharu jsou mnohem méně dostupné než v sušeném kalu. Pohořelý a kol. [10] při spalování sušeného kalu z ČOV Brno-Modřice, získal popel s obsahem 18,2 hm. % P_2O_5 (8 hm. % P), provozní testy na pyrolýzoru M3RP se stejným kalem prokázaly při provozních podmínkách (630-650 °C, doba kontaktu cca 70 min.) dosažení výtěžku biocharu 50 – 55 hm. %, s obsahem P v biocharu cca 9 hm. % P (20,6 hm. % P_2O_5). Zatímco při zachycení P z vyhnílého kalu do struvitu (např. technologii MAP - hydrolyza kyselinou sírovou, filtrace, přidavek MgO, kyseliny citronové a NaOH, sedimentací oddělí struvit = fosforečnan hořečnat-amonný, $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$) nebo při některé technologii získání fosforu z popela (ECOPHOS, AshDec, MEPHREC atd.) je nutné použít chemikálie, biochar vyprodukovaný pyrolýzou již nevyžaduje žádné chemikálie a všechny koprodukty procesu jsou plně využitelné (bio-olej a pyrolýzní plyn). Z tohoto důvodu řada malých pyrolýzních zařízení se již prosazuje do praxe a stává se součástí technologie ČOV s produkcí biocharu s vysokým

obsahem P. Tato transformace čistírenských kalů na biochar (v něm obsaženého fosforu a uhlíku) za současného zajištění hygienizace a odstranění endokrinních disruptorů vyvolala růst zájmu o agrochemické využití biocharu.

Produkce biocharu na ČOV

Základem projektového řešení je komplexní využití energie obsažené v kalech a současně velmi šetrné hospodaření s tepelnou energií na ČOV. To bohužel zatím není obvyklé na našich ČOV. Je třeba si uvědomit, že významná část energie je v současnosti odvážena z ČOV ve formě vyhnílych kalů. Pro srovnání - je to více, než provoz ČOV spotřebuje elektrické energie, je to 2x více než se vyrobí elektrické energie v kogeneraci z bioplynu. Koncepce kalového hospodářství čistíren odpadních vod s produkcí biocharu je založena na tom, že za proces vyhnívání je doplněno o nízkoteplotní sušení a zpracování sušených kalů procesem pyrolýzy. Velmi efektivně se musí hospodařit s veškerým odpadním teplem, které vzniká ve dvou zdrojích – kogeneraci a hořáku pyrolýzního plynu. Hořák pyrolýzního plynu může přímo vyhřívat pyrolýzér, odpadní teplo z pyrolýzéro spolu s teplem z kogenerace se primárně využívá k sušení, následně odpadní teplo ze sušárny pro vyhřívací nádrže. Blokované schéma kalového hospodářství ČOV s využitím tepelné energie z kogenerace a pyrolýzy pro sušení a vytápění je znázorněno na Obr. 4.



Obr. 4: Schéma kalového hospodářství ČOV s využitím tepelné energie z kogenerace a pyrolýzy (interní hořák plynu) pro sušení kalu a vytápění

Příkladem tohoto velmi moderního řešení je ČOV Linz-Unkel, kde se tato sestava testuje k výrobě hnojiva (Obr.5). ČOV má kapacitu cca 30 000 EO, je vybavena moderní linkou vyhnívání s řešením minimalizující tepelné ztráty vyhřívací nádrže.



Obr. 5 – Objekt nízkoteplotní sušárny EloDry a pyrolýzní reaktor PYREG na ČOV Linz-Unkel (převzato z [11])

Souhrn

Čistírenský kal pod tlakem výhledového nedostatku primárních zdrojů fosforu se stane v blízké době zajímavých surovinovým zdrojem pro výrobu hnojiva. Princip předběžné opatrnosti navíc omezí v řadě států EU přímé aplikace čistírenského kalu a tak podpoří materiálovou transformaci čistírenských kalů k produkci kvalitní komponenty pro zušlechťování a hnojení půd. Lze očekávat „soubor“ tří technologií, produkce struvitu, získávání P z popela a produkce biocharu. Zdá se, že produkce biocharu pomocí termochemické přeměny pomalou pyrolýzou se může stát technologií, kterou lze implementovat poměrně rychle. Vyprodukovaný biochar lze využít při výrobě chemických hnojiv nebo může být aplikován přímo. Trh s touto komoditou bude formován i za přispění EU v rámci Circular Economy. Hlavním důvodem bude obsah fosforu a vlastnosti biocharu pro zlepšování kvality půd za současného odstranění endokrinních disruptorů dnes distribuovaných s kalem na zemědělskou půdu.

Zakladem pro použití čistírenských kalů před jejich materiálovou transformací je jejich sušení. Rozvoj nízkoteplotních sušáren v poslední době ukazuje, že na řadě lokalit se postupně vytvářejí podmínky pro tento směr. Nicméně základem je zvládnutí procesů anaerobní stabilizace, sušení kalu a termochemického zpracování jako komplexu, kde musí být maximálně využita energie obsažená ve vyhnilém kalu. Příprava realizace prvních aplikací je spojena s celou řadou ojedinělých znalostí. Existuje sice celá řada dodavatelů pyrolyzérů, ale jednoduchost technologického řešení v sobě ukrývá celou řadu složitostí, které v řadě případů způsobily neúspěchy nasazení této technologie do komerčního provozu. Investoři by proto měli přenést rizika na projektanty a dodavatele a preferovat způsob přípravy metodou Design-Build např. podle Yellow Book FIDIC. Uplatní se i jiné přístupy, např. franchizing.

Očekávané zprůsnění EU podmínek pro uplatnění čistírenských kalů a současně otevření možnosti využít produkty termického nebo termochemického zpracování čistírenských kalů jako komponenty hnojiv nastartují tento významný posun ve finálním zpracování čistírenských kalů. Rozhodující budou pochopitelně legislativní opatření v kombinaci ekonomickými stimuly, jen tak bude možno nastartovat tyto nové trhy v rámci oběhového hospodářství.

Literatura

1. Closing the loop - An EU action plan for the Circular Economy), zveřejněno 2.12. 2015 (<http://ec.europa.eu/priorities/jobs-growth-investment/circular-economy/>)
2. Zhangab, Z., Gaoa, P., Sua, H., Zhanb, P., Rena, N., Fenga, Y.: Anaerobic biodegradation characteristics of estrone, estradiol, and 17 α -ethinylestradiol in activated sludge batch tests, Desalination and Water Treatment, Volume 53, Issue 4, 2015 pp. 985-993, 2015
3. Wiechmann, B., Dienemann, C., Kabbe, Ch., Brandt, S., Vogel, I., Roskosch, A.: Sewage sludge management in Germany, Umweltbundesamt (UBA), Dessau-Roßlau, Germany, 1. 9. 2013
4. Cordell, D., Rosemarin, A., Schröder, J. J., Smit A. T.: Toward Global Phosphorus Security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options, Chemosfere, Volume 84, Issue 6, pages 747–758, August 2011
5. EBC (2012) European Biochar Certificate - Guidelines for a Sustainable Production of Biochar, European Biochar Foundation (EBC), Arbaz, Switzerland, <http://www.europeanbiochar.org/en/download.>, Version 6.1 of 19th June 2015,
6. IBI - Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar That Is Used in Soil (aka IBI Biochar Standards) Version 2.1, <http://www.biochar-international.org/characterizationstandard>, November 2015
7. REFERTIL Newsletter, REFERTIL recommended biochar quality and safety parameters (www.refertil.info), August 2015
8. Cordell, D., White, S.: Sustainable Phosphorus Measures: Strategies and Technologies for Achieving Phosphorus Security, Agronomy 2013, 3, pages 86-116, January 2013
9. Kos, M.: Čistírenský kal – obnovitelný zdroj pro výrobu paliva a hnojiva, časopis SOVAK, č. 1, s.16 - 20, 2016
10. Pohořelý, M., Durda, T., Moško, J., Zacha, B., Svoboda, K., Šyca, M., Beňo, Z., Kameníková, P., Jeremiáš, M., Brynda, J., Krausová, A., Skobliac, S., Hartman, M., Punčochář, M.: Fluidní spalování suchého stabilizovaného čistírenského kalu z čistírny odpadních vod Brno – Modřice, Paliva, 7, 2, s. 36 – 41, 2015
11. Umsetzung eines energieeffizienten Klärschlammverwertungsverfahrens auf der Kläranlage Linz-Unkel, http://www.siekmann-ingenieure.de/files/15-09-24_energietaqe_bingen_1.pdf, 2015