

# POUŽITÍ PYROLÝZY K PRODUKCI HNOJIVA Z ČISTÍRENSKÝCH KALŮ

Miroslav Kos<sup>1</sup>

## Abstract

In past years, along with the conventional sewage sludge processes, a series of new processes for the thermal or thermochemical treatment of sewage sludge has been developed and to some extend implemented on an industrial scale, in particular for throughput quantities below 6000 tonnes of dry residue per year. Development was invoked effort to extract the maximum energy from sludge, to ensure sanitation sludge, to remove organic micropollutants and utilize the potential for phosphorus recycling. The development is focused on the process of slow pyrolysis due to its relative simplicity. Philosophy of circular economy supports the application of thermal processes because they allow the material transformation of the regional scale. The new draft EU directives promote the transformation of sewage sludge on new forms of fertilizers.

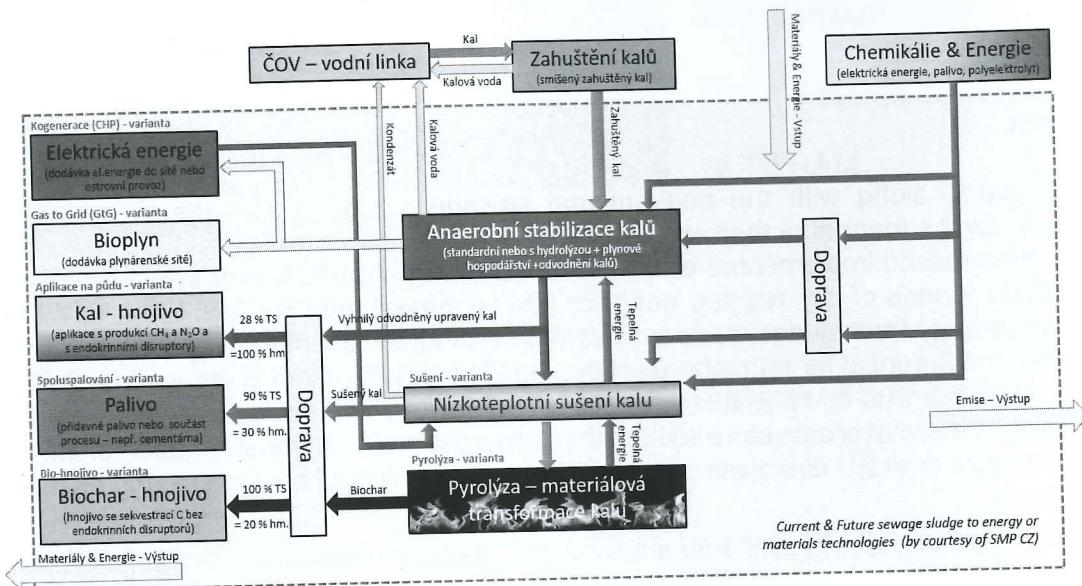
## Úvod

Akční plán EU [1] pro oběhové hospodářství (the Commission Communication of 2 December 2015 on "Closing the loop - An EU action plan for the Circular Economy") spolu s dalšími návrhy EU směrnic signalizují, že čistírny odpadních vod (dále ČOV) budou konfrontovány s požadavky na využití vyčištěné odpadní vody, požadavky na získávání nutrientů, především pak fosforu, a zajištění hygienické nezávadnosti v případě využívání jako hnojiva, a to souběžně se snahou získat co nejvyšší energetický výtěžek z kalu a tak redukovat provozní náklady na proces čištění a zpracování kalu. V této souvislosti se objevují nové technologické koncepce kalového hospodářství ČOV. Jejich cílem je odblokovat potenciál, který je zjevně v čistírenských kalech jako obnovitelném zdroji kumulován a doposud je využíván jen zčásti. Požadavky jsou celkem jasné - zajistit maximální vytěžení energetického potenciálu pro pokrytí potřeb ČOV, bezpečnou a stabilní hygienizaci a detoxikaci kalu, pokud možno zajistit podmínky pro recyklaci fosforu jako kritického materiálu lidstva do nejbližší budoucnosti, nezvyšovat uhlíkovou stopu nebo ji dokonce snížit pomocí sekvestrace uhlíku a udržet využívání transformovaného kalu v zemědělství. Lze to vůbec zajistit? Jednou z nově objevených technologií je pyrolýza, ale v podstatě je to celá skupiny termochemických procesů, kde nejsou primárně využívány oxidační procesy, ale redukční procesy. Podíváme – li se na hranice kalové problematiky na ČOV, tak ji lze definovat, jak je uvedeno na obr. 1.

Surový čistírenský kal obsahuje okolo 70% organických látek v sušině a vzhledem k možné přítomnosti patogenních mikroorganizmů je dle zákona o odpadech klasifikován jako nebezpečný odpad se všemi důsledky z toho plynoucími. Anaerobní stabilizací se množství organických látek snižuje na cca 50% v sušině a rovněž se významně snižuje obsah patogenních mikroorganismů. Množství produkovaných čistírenských kalů je ve srovnání s ostatními odpady relativně malé. Nová odpadová politika EU potlačuje ukládání odpadů a podporuje zabránění vzniku odpadů, jejich minimalizaci a recyklaci. Ukládání kalů na skládky

<sup>1</sup> Ing. Miroslav Kos, CSc., MBA, SMP CZ, a.s., Pobřežní 667/78, 140 16 Praha 4, tel. 602363968, e-mail: [kos@smp.cz](mailto:kos@smp.cz)

(a to i ve formě technických vrstev či tzv. rekultivací skládek), které je pro některé kaly v Evropě hlavním výstupem, je obecně považováno za neudržitelné. A tak zbývající možnosti jsou recyklace a destrukční metody. Možnosti recyklace zahrnují použití na půdu jako organické hnojivo nebo pro vylepšení kvality zemědělské půdy a pro rekultivaci. Trvale rostoucí výskyt mikropolutantů v kalech vede v řadě států k uplatnění principu předběžné opatrnosti a některé státy již zakazují jakoukoli aplikaci čistírenských kalů v zemědělství.



Obr. 1 – Vymezení hranice kalové problematiky na ČOV

### Příprava nové legislativy dotýkající se čistírenských kalů

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 neabsorbuju znečišťující organické látky. Nicméně, např. stále další a nové účinné složky léků se objevují v čistírenských kalech. 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 přirodní 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.

Instituce EU připravily v posledních letech zcela zásadní návrhy nových legislativních norem, které se zásadním způsobem dotýkajících budoucnosti zpracování čistírenského kalu. Navazují na Akční plán oběhového hospodářství, a který již Rada EU schválila 20. června 2016, přičemž jeho závazné přijetí se očekává ke konci tohoto roku. Jedním z dokumentů tzv. balíčku k oběhovému hospodářství je dne 17. 3. 2016 vydaný dlouho očekávaný návrh revize směrnice EU o hnojivech (Reg. (EC) 2003/2003) a současné zavedení nové certifikace v oblasti hnojiv [2]. Návrh nařízení Evropského parlamentu a Rady (COM (2016) 157 final, 2016/0084 (COD), kterým se stanoví pravidla pro dodávání hnojivých výrobků s označením CE na trh a kterým se mění nařízení (ES) č. 1069/2009 a (ES) č. 1107/2009), je vskutku revoluční. Uvedenou směrnici 2003/2003 navrhuje zrušit k 1. 1. 2018, současně zavádí celou řadu kategorií certifikovaných hnojiv. Jeho znění jednoznačně podporuje materiálové

transformace odpadů na kvalitní produkty v rámci filosofie Circular Economy a zdůrazňuje roli fosforu jako kritického materiálu. Na principu předběžné opatrnosti se navrhuje vyřadit pro výrobu certifikovaného kompostu (třída hnojiva KSM 3) kaly z čistíren odpadních vod, průmyslové kaly nebo vybagrované kaly. Přitom v komentářích k návrhu směrnice se jednoznačně uvádí (čl. 43), že „Komise kromě toho zamýšlí zařadit do příloh další kategorie složkových materiálů, aby se udržel krok s technologickým vývojem umožňujícím výrobu bezpečných a účinných hnojiv z druhotních surovin získaných využitím odpadu, jako je biouhel (biochar), popel nebo struvit“. V čl. 55 se konstatuje, že „Slibného technického pokroku bylo dosaženo v oblasti recyklace odpadu, jako je recyklace fosforu z kalu z čistíren odpadních vod, a při výrobě hnojivých výrobků z vedlejších produktů živočišného původu, jako je biouhel (biochar)“.

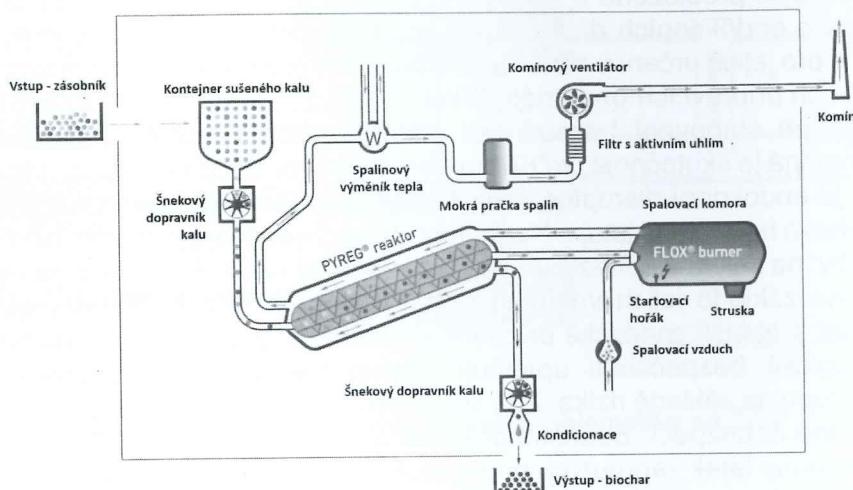
Dne 15. 6. 2016 bylo předloženo a schváleno Sdělení komise EU Parlamentu a Radě COM (2016) 350 final o endokrinních disruptorech a předlohách aktů Komise, kterými se stanoví vědecká kritéria pro jejich určení v souvislosti s právními předpisy EU o přípravcích na ochranu rostlin a biocidních přípravcích (materiály {SWD(2016) 211 final} a {SWD(2016) 212 final} [3]. Obvyklý postup při stanovení bezpečnosti chemické látky vychází z „bezpečné prahové hodnoty“. Významná je skutečnost, že Komise se domnívá, že při definování vědeckých kritérií pro určení, co je endokrinní disruptor, není nezbytné ani vhodné hledat odpověď na otázku, zda nějaká prahová hodnota existuje. K regulaci chemických látek je možné přistupovat dvěma různými způsoby: na základě nebezpečí, nebo na základě rizika. Přístup na základě nebezpečí reguluje látky na základě jejich vnitřních vlastností, anž by byla brána v úvahu expozice předmětné látky. V oblasti chemické bezpečnosti existuje řada právních předpisů EU, které v oblasti toxikologické bezpečnosti uplatňují přístup na základě nebezpečí, zatímco jiné vycházejí z přístupu na základě rizika. Zdá se, že pro oblast endokrinních disruptorů převládne přístup na základě nebezpečí. Součástí dokumentů je analýza dopadů a návrh legislativních aktů včetně seznamu látek zahrnutých pod endokrinní disruptory. Jeví se prakticky nemožné, aby čistírenské kaly neobsahovaly uvedené látky. Bude-li zvolen přístup na základě nebezpečí, znamená to potenciální zákaz použití čistírenských kalů jako hnojiva nebo komponenty kompostu, pokud by v nich obsažené endokrinní disruptory nebyly odstraněny. De facto jde o klíčové podpoření principu předběžné opatrnosti z hlediska přímého použití čistírenských kalů v zemědělství. O mikropolutantech v čistírenských kalech toho víme stále více, proto toto téma láká k vývoji vhodných technologií k jejich odstranění. Americká EPA [4] provádí systematické analytické sledování 145 látek v kalech (včetně kovů, vybraných organických látek, polybromovaných difenyletherů (PBDE), léků, steroidů a hormonů) jako přípravu na regulaci v této oblasti.

V ČR bude otázka zpracování čistírenských kalů významně ovlivněna finálním zněním schvalovaného nového zákona o odpadech (předpoklad účinnosti od 01/2018) a vyhlášky o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě (která nahradí stávající vyhlášku č. 382/2001 Sb.,), která specifikuje nové povinnosti pro provozovatele čistírny odpadních vod a zařízení na úpravu kalů, dále stanoví podmínky pro skladování kalů v zařízení ke sběru a skladování odpadů a technické požadavky pro uložení upravených kalů u zemědělce a jejich použití na zemědělské půdě, která reaguje na tzv. Infringementovou novelu z roku 2015 (223/2015 Sb.).

## Proč pyrolýza?

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, rozdělujeme 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 nízkoemisních hořácích (typ FLOX), které jsou součástí pyrolyzéru (Obr. 2). Proces pyrolýzy se tak stává energeticky soběstačným, či spíše významně tepelně přebytkovým. Odpadní teplo pyrolyzéru se využívá k sušení vstupního materiálu. Termochemické procesy současně likvidují endokrinní disruptory a další škodliviny.



Obr. 2 – Schéma procesu PYREG® pro pyrolýzu biomasy - 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).

### Certifikace biocharu

Trh s produkty pyrolýzy se začíná utvářet a bude rovněž podporován EU, neboť udržitelnost fosforu je celosvětově uznávaná výzva, spojená s globální bezpečností potravin, eutrofizací povrchových vod a čištěním odpadních vod. 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. Návrh nové směrnice obsahuje rovněž požadavky na kvalitu biocharu. 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. V tabulce 1 je uvedeno srovnání dnes používaných standardů pro biochar a doporučení z projektu REFERTIL pro Evropskou komisi v souvislosti s projednáváním novely směrnice o hnojivech. O sladění kvalitativních kriterií se snaží předložený návrh směrnice o hnojivech, pro biochar bude v rámci projednávání zřejmě vytvořena ještě zvláštní kategorie hnojiva.

**Tab. 1 Srovnání různých standardů pro certifikaci biocharu**

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

Pozn.: PAH<sub>16</sub> = 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

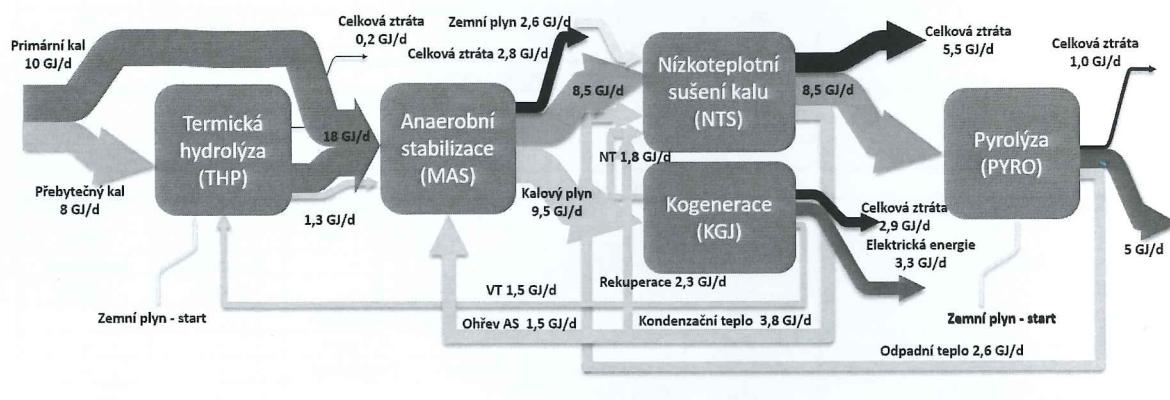
Fosfor lze převést při termickém zpracování do popelu nebo při termochemickém zpracování do biocharu. Zajímavé je zjištění, že těžké kovy v biocharu jsou mnohem méně dostupné než v sušeném kalu. Přitom získání biocharu není nutné použít chemikálie, jako je tomu při produkci struvitu. Biochar vyprodukovaný pyrolýzou již nevyžaduje žádné chemikálie a všechny koprodukty procesu jsou v pyrolyzárech orientovaných na produkci bicharu ihned energeticky využity. 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. Díky tomu se mění i celkové sestava kalového hospodářství. V současnosti probíhá na několika středních a velkých ČOV realizace technologií maximálně využívající potenciál čistírenského kalu. Příklad sestavy kalového hospodářství s maximálním využitím energetického a materiálového potenciálu je na obr. 3.



**Obr. 3 – Příklad skladby kalového hospodářství ČOV s termickými a termochemickými procesy**

## Vliv pyrolýzy na tepelnou bilanci ČOV

Nejnovější prací, která se zabývá scénáři moderního řešení kalového hospodářství z hlediska přenosů energi je doktorská práce Millse [5]. Tepelná bilance ČOV s termickými a termochemickými procesy je velmi zajímavá právě v případě zařazení pyrolýzy [6]. Např. sestava s termickou hydrolýzou přebytečného kalu a pyrolýzou na biochar (hnojivo) představuje zřejmě v současnosti optimální způsob získání co nejvyššího energetického výtěžku z kalu a maximální využití tepelné energie v procesech jeho úpravy na hnojivo. Výtěžek elektrické energie je mírně nad 18% z energie smíšeného kalu vstupujícího do kalového hospodářství, v biocharu z této energie pak zůstane pouze cca 28%. Odpadní teplo z pyrolýzy je využíváno současně s teplem z kogenerace v nízkoteplotní sušárně kalu. Tepelná bilance pro produkci sušiny smíšeného kalu 1 t suš./d je znázorněna na obr. 4.



Obr. 4 – Sankey diagram tepelné bilance sestavy kalového hospodářství s pyrolýzou

## Závěr

Čistírenský kal bude díky použití termochemických procesu zajímavým surovinovým zdrojem. Prostřednictvím pyrolýzy otevírá cesta k produkci kvalitní komponenty pro zušlechtování a hnojení půd. Hlavním důvodem bude obsah fosforu a vlastnosti biocharu pro zlepšování kvality půd za současného odstranění endokrinních disruptorů dnes distribuovaných na zemědělskou půdu. Současně je posílena energetické bilance ČOV,

## 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. Proposal for a Regulation on the making available on the market of CE marked fertilising products and amending Regulations (EC) No 1069/2009 and (EC) No 1107/2009, zveřejněno 17.3. 2016 (<http://ec.europa.eu/DocsRoom/documents/15949>)
3. Endocrine disruptors and the draft Commission acts setting out scientific criteria for their determination in the context of the EU legislation on plant protection products and biocidal products, {SWD(2016) 211 final}, {SWD(2016) 212 final}, zveřejněno 15.6.2016 ([http://ec.europa.eu/health/endocrine\\_disruptors/docs/com\\_2016\\_350\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/health/endocrine_disruptors/docs/com_2016_350_en.pdf))
4. Report on the Elemental Analyses of Samples from the Targeted National Sewage Sludge Survey, EPA 800-S-15-001, August 2015
5. Mills, N.: Unlocking the Full Energy Potential of Sewage Sludge, Doctor of Engineering Thesis, University of Surrey / Thames Water, 2016
6. Kos, M.: Tepelná bilance termochemického zpracování anaerobně stabilizovaného kalu, 9. konferencia s medzinárodnou účasťou ODPADOVÉ VODY 2016, Štrbské Pleso, 19. - 21. október 2016