

# Materiálové a energetické využití suchého stabilizovaného čistírenského kalu – výroba biocharu středně-teplotní pomalou pyrolýzou

Michael Pohořelý<sup>a,b</sup>, Jaroslav Moško<sup>a,b</sup>, Boleslav Zach<sup>a,b</sup>, Michal Šyc<sup>a</sup>, Šárka Václavková<sup>a</sup>, Michal Jeremiáš<sup>a</sup>, Karel Svoboda<sup>a</sup>, Siarhei Skoblia<sup>b</sup>, Zdeněk Beňo<sup>b</sup>, Jiří Brynda<sup>b</sup>, Lukáš Trakař<sup>c</sup>, Pavel Straka<sup>d</sup>, Olga Bičáková<sup>d</sup>, Petra Innemanová<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Rozvojová 135/1, 165 02 Praha 6, [pohorely@icpf.cas.cz](mailto:pohorely@icpf.cas.cz)

<sup>b</sup> Ústav energetiky & Ústav plyných a pevných paliv a ochrany ovzduší, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, [michael.pohorely@vscht.cz](mailto:michael.pohorely@vscht.cz)

<sup>c</sup> Katedra geoenvironmentálních věd, ČZU Praha, Kamýcká 1176, 165 21 Praha 6

<sup>d</sup> Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, v. v. i., V Holešovičkách 94/41, 182 09 Praha 8

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

## Souhrn

V článku jsou shrnuty hlavní vlastnosti biocharu (biouhlu) vyrobeného středně-teplotní pomalou pyrolýzou anaerobně stabilizovaného čistírenského kalu.

## Summary

The article summarizes the main properties of biochar produced by medium-temperature slow pyrolysis of anaerobically stabilized sewage sludge.

## Key words

Biochar, Sewage Sludge, Pyrolysis

## Úvod

Při čištění odpadních a splaškových vod pomocí mechanicko-biologických technologií nevyhnutelně vzniká čistírenský kal. Kaly produkované komunálními čistírnami odpadních vod obvykle obsahují významné množství těžkých kovů a problematických organických látek (perzistentní organické polutanty (POP), zbytky detergentů, antibiotika, farmaceutika, syntetické steroidy, **endokrinní disruptory** apod.), které komplikují jejich přímou aplikaci do zemědělské či lesnické půdy a jejich recyklaci prostřednictvím kompostování. Alternativním způsobem využití je středně-teplotní pomalá pyrolýza zaměřená na produkci biocharu (pevného porézního uhlíkatého materiálu obsahujícího nutriční prvky). V článku jsou shrnuty vlastnosti biocharu vyrobeného středně-teplotní pomalou pyrolýzou anaerobně **stabilizovaného čistírenského kalu (SČK)**.

Výroba biocharu ze SČK procesem pomalé pyrolýzy je vhodná pro čistírny odpadních vod s mezofilní anaerobní stabilizací a s nízkým obsahem těžkých kovů. Během středně-teplotní pomalé pyrolýzy dochází k rozkladu (destrukci) většiny organických látek, tudíž i problematických endokrinních disruptorů. Druhá část organických látek přechází do plynné fáze a odchází z pyrolýzního reaktoru jako nedílná součást primárního pyrolýzního plynu.

## Sušení SČK

Sušení čistírenských kalů je energeticky náročným procesem. Množství potřebné tepelné energie je úměrné obsahu vlhkosti a také závisí na typu použité sušárny a teplotě media použitého pro sušení. Větší stupeň odvodnění tak umožňuje snížit množství tepelné energie potřebné pro odpaření vlhkosti z kalu, a zlepšit tak celkovou energetickou a ekonomickou bilanci procesu. Proto většina výrobců zařízení pro zpracování čistírenských kalů používá kombinaci odvodňování (šnekové odvodňovače, centrifugy, síto-pásové lisy) a sušení kalu. Nejjednodušším způsobem sušení strojově odvodněného kalu je použití rotační nebo fluidní sušárny využívající teplo spalin z kogenerační jednotky. Tato zařízení jsou schopna hygienizovat a stabilizovat kal a snížit obsah vlhkosti pod 5 hm. %. Jejich provoz však vyžaduje použití sušícího media o teplotě vyšší než 200 °C. Lepších ekonomických ukazatelů lze proto dosáhnout u sušáren používajících nízko-potenciálních zdrojů odpadního tepla, kde je maximální vstupní teplota sušícího media (užitková voda, směs vzduchu a spalin) 95 °C a výstupní teplota brýdových par, v závislosti na venkovní teplotě a pracovním mediu 25–75 °C. Některá zařízení umožňují rekuperaci kondenzačního tepla do tepla sušícího vzduchu. Specifické vlastnosti anaerobně stabilizovaného kalu (zápach a biologická závadnost) vyžadují použití uzavřeného oběhu sušícího media s interní kondenzací uvolněné vlhkosti. Velice rozšířeným způsobem vnášení kalu do sušárny je hydraulické vytlačování kalu přímo na sušící pás ve formě extrudovaných válečků. Tohoto principu využívá většina zařízení. Hlavním produktem procesu jsou granulované **sušené stabilizované a hygienizované kaly**. Díky uvedeným opatřením jsou provozní náklady nižší než u konvenčních sušáren.

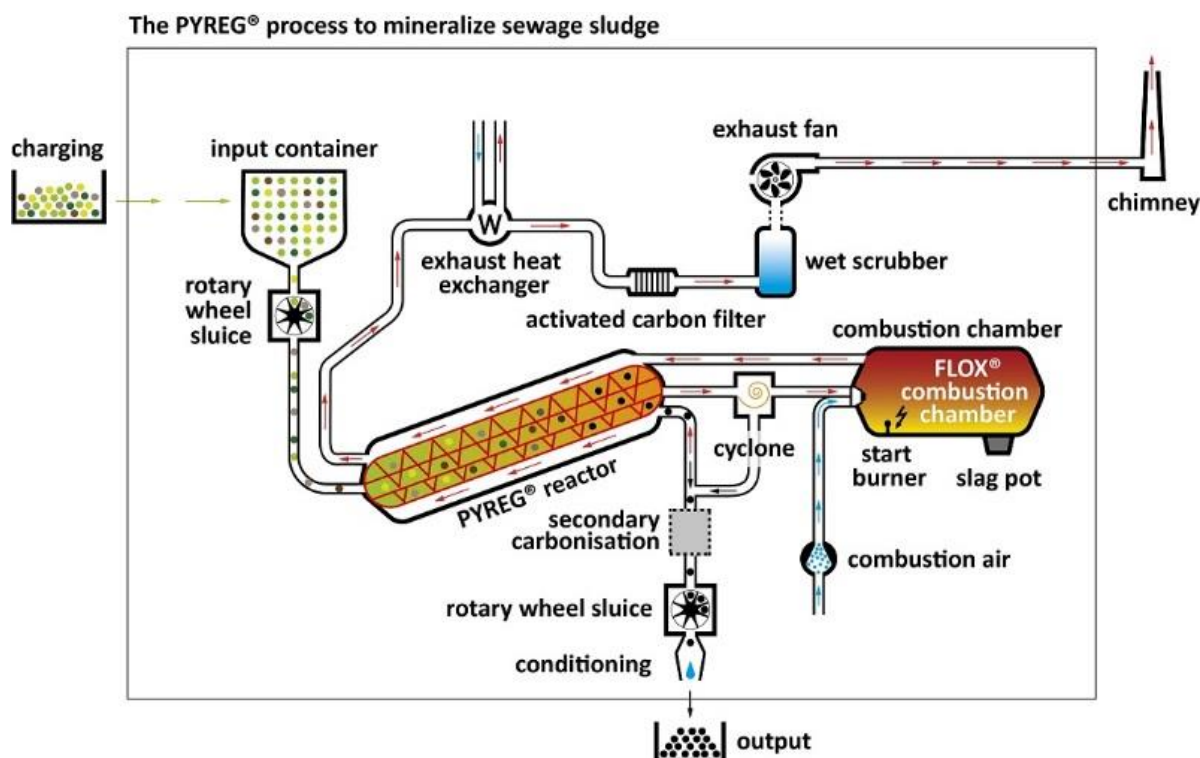
## Pyrolýza suchého SČK

Pyrolýza je termický rozklad materiálu za nepřístupu médií obsahujících volný kyslík. Podstatou pyrolýzy je ohřev materiálu nad mez termické stability přítomných organických sloučenin, což vede k jejich štěpení. Produkty pyrolýzy jsou: pyrolýzní plyn, pyrolýzní olej a pevný zbytek (biochar). Vzájemný poměr produktů záleží na podmínkách pyrolýzního procesu (hlavně na teplotě a době zdržení). Pyrolýzní olej lze označit v procesu výroby biocharu jako dehet (nežádoucí součást plynu, směs výše-vroucích organických látek). Směs pyrolýzního plynu a dehtu nad teplotou rosného bodu dehtů se nazývá **primární pyrolýzní plyn**. Dehet obsahuje jak výše-vroucí organické látky vzniklé procesem pyrolýzy, tak i výše-vroucí organické látky (POP apod.) volatilizované (odtékané, odpařené) ze SČK. V případě výroby biocharu lze proces nazvat **karbonizací**, neboť hlavním produktem je uhlíkatý materiál – biochar. Celkové tepelné zbarvení procesu je silně endotermní, což znamená, že je nutné do procesu dodat velké množství tepelné energie. Primární pyrolýzní plyn však má dostatek energie pro pokrytí energetických nároků na proces pyrolýzy.

## Popis vzorové technologie výroby biocharu procesem pyrolýzy ze SČK

Jako vzorovou technologii si autoři vybrali komerčně dostupnou a ověřenou technologii od firmy PYREG [1]. Jeden technologický modul je koncipovaný na cca 1000 t sušiny SČK za rok s minimální výhřevností  $Q_i \geq 10$  MJ/kg. Vzorová technologická linka dostupná v kontejnerovém provedení je koncipovaná na město s cca 60 000 ekvivalentními obyvateli (EO). Schéma technologické linky je na Obr. 1. Technologická linka se skládá se zásobníku velmi suchého SČK, turbínkového (rotačního) podavače zabezpečujícího kvazikontinuální dávkování suchého SČK a plnicí funkci tlakového uzávěru, rotační pece umožňující variantní nastavení pracovní teploty a času zdržení SČK/biocharu, mezi-zásobníku biocharu, kam je svedený biochar z rotační pece a z vírníku (cyklónu). Primární pyrolýzní plyn je zaveden do spalovací komory bezpečně nad teplotou kondenzace dehtů (výše-vroucích organických látek). Pro spalování primárního pyrolýzního plynu je použitý hořák od firmy FLOX konstruovaný přímo na diskutovaný plyn umožňující dosáhnout spalovací teploty 1200 °C a času zdržení více než 2 sekundy. Spalovací komora je vybavena startovacím/pomocným hořákem umožňujícím najetí technologie a dosažení výše uvedených parametrů v případě provozních problémů. Uvedená teplota a čas zdržení převyšuje i zákonné parametry na termickou likvidaci nebezpečných odpadů a zajišťuje dokonalou destrukci veškerých dehtů (výše-vroucích organických látek) obsažených v primárním pyrolýzním plynu. Zjevné teplo spalin je využíváno k alotermnímu (nepřímému) ohřevu pyrolýzéro a zbylá tepelná energie je

transformována ve výměníku do užitečného tepla, které je použitelné pro sušení strojově odvodněného SČK v nízkoteplotní pásové sušárně. Integrace sušárny ovlivňuje zásadním způsobem ekonomiku provozu celé technologické linky. Čistící linka se skládá z filtru pevných částic, skrubru ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , či  $\text{NaOH}$ ) a filtru z aktivního uhlí.



Obr. 1 Schéma technologické linky na výrobu biocharu [1]

## Vlastnosti biocharu vyrobeného ze SČK

Vlastnosti biocharu vyrobeného ze SČK jsou shrnuty v níže uvedených bodech [2]:

- Biochar obsahuje cca 60 % hmotnosti sušiny SČK.
- Hlavní stavební složkou biocharu je chemicky stabilní uhlík, který nepodléhá dalšímu rozkladu a oxidaci (v půdě).
- Biochar je porézní: 25–150 m<sup>2</sup>/g. Porozita biocharu je závislá zejména na typu reaktoru, pyrolýzní teplotě a času zdržení. Biochar zvyšuje zádrž vody v půdě.
- V biocharu se nachází velké obsahy živin: P, N, Ca apod. Bio-dostupnost nutričních prvků závisí zejména na pyrolýzní teplotě. S rostoucí teplotou pyrolýzy se bio-dostupnost nutričních prvků snižuje. Typický obsah P v biocharu vyrobeného za teploty 600 °C je 6–8 hm. % a N 2–2,5 hm. %.
- Do biocharu se koncentrují i ostatní stopové prvky (těžké kovy, As apod.), vyjma rtuti, která odchází jako součást primárního pyrolýzního plynu. S rostoucí teplotou pyrolýzy se v biocharu zvyšuje stabilita těžkých kovů.
- Biochar je kombinované, neboli směsné hnojivo (NPK hnojivo) obsahující i vápenato-hořečnatou složku.

Největší vliv na kvalitu biocharu má teplota pyrolýzy. Typické složení biocharu vyrobeného z mezofilně stabilizovaného čistírenského kalu v závislosti na teplotě pyrolýzy je uvedeno v Tab. 1. S rostoucí teplotou pyrolýzy se snižuje výtěžek (produkce) biocharu, obsah dusíku v biocharu, stupeň prouhelnění biocharu (obsah uhlíku v biocharu) a bio-dostupnost živin z biocharu do půdy. Stabilita

těžkých kovů a specifický povrch biocharu (schopnost zadržování vody a tím i živin v půdě) se zvětšuje do teploty pyrolýzy cca 600 °C. Zvyšování teploty pyrolýzy má též silný vliv na rozklad a volatilitu (těkavost) organických látek vzniklých procesem pyrolýzy a organických látek přítomných v SČK. Prodlužování doby zdržení SČK/biocharu v pyrolýzním reaktoru má celkově pozitivní vliv na kvalitu biocharu, ale negativní vliv na celkovou ekonomiku provozu, tak jako zvyšování teploty pyrolýzy (do teploty 600 °C).

**Tab. 1 Typické složení biocharu v závislosti na teplotě pyrolýzy (A – popel)**

Teplota pyrolýzy	[°C]	300	400	500	600	700	800
<b>A</b>	[hm. %]	55	67	72	73	76	78
<b>C</b>	[hm. %]	30	24	21	21	21	21
<b>H</b>	[hm. %]	3,0	1,7	1,1	0,72	0,43	0,25
<b>N</b>	[hm. %]	4,1	3,1	2,7	2,4	1,6	0,96
<b>S</b>	[hm. %]	0,48	0,49	0,44	0,51	0,51	0,60
<b>Ca</b>	[hm. %]	5,7	7,0	7,5	7,4	7,8	7,9
<b>K</b>	[hm. %]	0,70	0,86	0,99	0,94	0,99	1,0
<b>Mg</b>	[hm. %]	0,95	1,2	1,3	1,3	1,3	1,4
<b>P</b>	[hm. %]	5,4	6,5	7,0	7,1	7,4	7,7

### **Aplikace biocharu vyrobeného ze SČK do zemědělské půdy**

Aplikaci biocharu do zemědělské půdy lze zabezpečit dvěma standartními zemědělskými stroji: rozmetadlem a secím strojem. Rozmetadlo umožňuje velkoobjemové plošné dávkování biocharu na půdu. Secí stroj umožňuje řízené dávkování biocharu spolu s granulovanými hnojivy do těsné blízkosti semen rostlin. Množství dávkovaného biocharu do zemědělské půdy se pohybuje v širokém rozmezí: 1–50 t/ha (obvykle 5 t/ha), v závislosti zejména na sorpčních vlastnostech biocharu, obsahu biogenních prvků a obsahu těžkých kovů (v biocharu i v půdě). Využívá se jak sypaného biocharu (po odstranění prachové frakce), tak i granulovaného biocharu o velikosti granulí (pelet) obdobných, jako má komerční kombinované hnojivo, z důvodu aplikovatelnosti v secím stroji. Nejčastěji se jedná o pelety o průměru 2, 3, či 4 mm. Po aplikaci biocharu do zemědělské půdy zůstává biochar v půdě několik desítek let a plní níže uvedené funkce. Je zřejmé, že hnojící efekt (výluh biogenních prvků obsažených v biocharu po jeho aplikaci do zemědělské půdy) je pouze v prvních měsících po aplikaci biocharu do zemědělské půdy a proto je vhodné přidávat biochar do půdy na jaře.

Hlavní důvodem aplikace biocharu do zemědělské půdy je, že **zvyšuje úrodnost půdy**. Zvyšování úrodnosti půdy je způsobeno níže uvedenými procesy:

- **Biochar zvyšuje zadržování vody v půdě.**
- Biochar snižuje průnik biogenních prvků (P, N apod.) z hnojiv do podzemních vod v důsledku jejich retence a postupného uvolňování z biocharu. **Proto biochar zvyšuje stupeň využití hnojiv.**
- Biochar podporuje transformaci dusíku v půdě.
- Biochar kypří (zlehčuje) půdu. Jeho aplikace je proto vhodná do písčitých a jílovitých půd.
- Biochar v prvních měsících po aplikaci (v prvním roce aplikace) částečně nahrazuje kombinovaná hnojiva z důvodu vysokého obsahu biogenních prvků (P, N apod.).
- Biochar v prvních měsících po aplikaci (v prvním roce aplikace) částečně nahrazuje vápenato-hořečnatá hnojiva z důvodu vysokého obsahu Ca, čímž upravuje pH půdy.

## Výhody biocharu proti přímé aplikaci stabilizovaného čistírenského kalu (SČK) a kompostu ze SČK do zemědělské a lesnické půdy

Stabilizovaný čistírenský kal podléhá po aplikaci do zemědělské půdy (na zemědělskou půdu) dekompozičním (rozkladným) procesům. Pokud dojde k jeho aplikaci pod povrch, hlavním rozkladným procesem je anaerobní digesce (hnití) vedoucí k produkci skleníkových plynů. Proto je výhodou aplikace biocharu do zemědělské půdy, proti přímé aplikaci stabilizovaného čistírenského kalu a kompostu, kromě výše uvedených důvodů, tj. zejména zadržování vody v půdě a snižování průniku biogenních prvků z hnojiv do podzemních vod:

- Sekvestrace C.
- Snižování emisí skleníkových plynů, zejména CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> a N<sub>2</sub>O.

### Nakládání s čistírenskými kaly v ČR

Stabilizovaný čistírenský kal z čištění komunálních odpadních vod je klasifikovaný jako ostatní odpad (katalogové číslo 190805 – kal z čištění komunálních odpadních vod).

**Stabilizovaný čistírenský kal nelze považovat za plně hygienizovaný materiál.** Možnosti použití upravených kalů na zemědělské půdě jsou nově dány vyhláškou č. 437/2016 Sb. [3]. Vyhláška zásadně zpřísňuje mikrobiologická kritéria pro použití upravených kalů na zemědělskou půdu, kdy od 1. ledna 2020 bude možné aplikovat na zemědělské půdy pouze kal kategorie I uvedený v tabulce č. 1 přílohy č. 4 diskutované vyhlášky. V rámci vyhlášky došlo ke zpřísnění limitní hodnoty indikátorových mikroorganismů o tři řády. Vyhláška zavádí též povinnost sledování obsahu dvanácti vybraných polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU). U ostatních sledovaných rizikových látek nebyla mezní (maximální) hodnota koncentrací upravena.

Nakládání s kaly v ČR a jejich produkce je uvedena na základě veřejně dostupných informací Českého statistického úřadu v Tab. 2.

**Tab. 2 Nakládání s kaly v ČR – Český statistický úřad [4]**

Rok/Způsob zneškodnění kalu	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Přímá aplikace a rekultivace*	60639	61750	51912	54713	47830	63061
Kompostování	45528	45985	53222	50384	60511	67065
Skládkování	6177	9527	9340	7123	5236	6513
<b>Spalování</b>	<b>3336</b>	<b>3538</b>	<b>3528</b>	<b>3232</b>	<b>3400</b>	<b>2167</b>
Jinak**	55009	43018	50188	38822	42185	34191
Celkem	170689	163818	168190	154274	159162	172997

\*přímá aplikace na zemědělskou a lesnickou půdu, \*\*technická vrstva skládky

## Závěr

Výroba biocharu středně-teplotní pomalou pyrolýzou je vhodná pro čistírny odpadních vod s anaerobní stabilizací kalu s nízkým obsahem těžkých kovů. Sušením a pyrolýzou kalu dochází k destrukci patogenních mikroorganismů a tudíž k jeho hygienizaci. Výhodou aplikace biocharu do zemědělské půdy je proti přímé aplikaci stabilizovaného čistírenského kalu, kromě sekvestrace C a snižování emisí skleníkových plynů, zejména zadržování vody v půdě a snižování průniku biogenních prvků (P, N, Ca apod.) z hnojiv do podzemních vod. Biochar v prvních měsících po aplikaci (v prvním roce aplikace) částečně nahrazuje kombinovaná a vápenato-hořečnatá hnojiva díky vysokému obsahu biogenních prvků.

## Poděkování

Tato práce vznikla díky finanční podpoře projektu AV21 – Účinná přeměna a skladování energie, podpoře projektu Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy č. 20-SVV/2016 a 2017 a IGA ÚCHP AV ČR 2017.

## Literatura

1. Firemní literatura. Dostupné z: [www.pyreg.de/](http://www.pyreg.de/).
2. Pohořelý M., Šyc M., Svoboda K., Kruml M., Moško J., Zach B., Durda T., Skoblia S., Beňo Z.: Recyklace fosforu ze stabilizovaného čistírenského kalu. Sborník přednášek konference CHEO 11, pp. 1–17, Praha, Czech Republic, 07 September 2016.
3. Vyhláška č. 437/2016 Sb. o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě.
4. Český statistický úřad: Katalog produktů – Vodovody, kanalizace a vodní toky 2010-2015.

## Seznam zkratk

A – popel

PAU – polycyklické aromatické uhlovodíky

POPs – persistentní organické polutanty

SČK – stabilizovaný čistírenský kal