

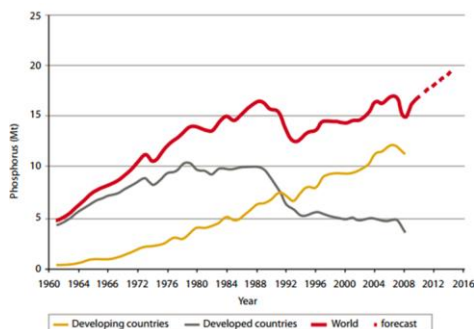
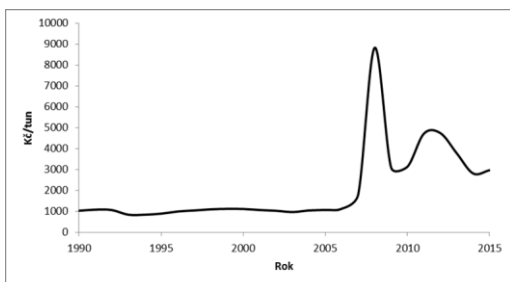


Recyklace fosforu ze stabilizovaného čistírenského kalu

Michael Pohořelý, Michal Šyc, Karel Svoboda,
Matěj Kruml, Jaroslav Moško, Boleslav Zach,
Tomáš Durda, Siarhei Skoblia a Zdeněk Beňo

Ústav energetiky & Ústav plyných a pevných paliv a
ochrany ovzduší, VŠCHT Praha
Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i.
Česká asociace pro pyrolýzu a zplyňování, o.s.

Spotřeba fosforu



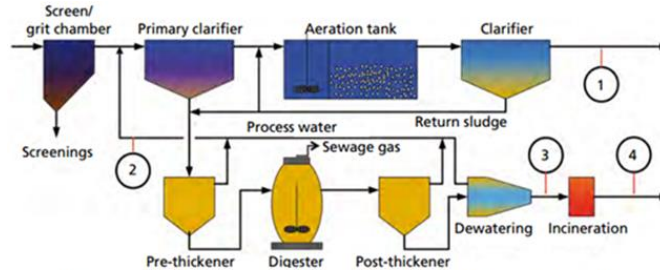
V Evropě se více jak 2/3 fosforu používá pro výrobu hnojiv!

Světové zásoby fosforu jsou odhadovány na 18 miliard tun a vystačí při současné spotřebě na cca 50–100 let.

Sekundární zdroje fosforu

Možnosti recyklace fosforu I

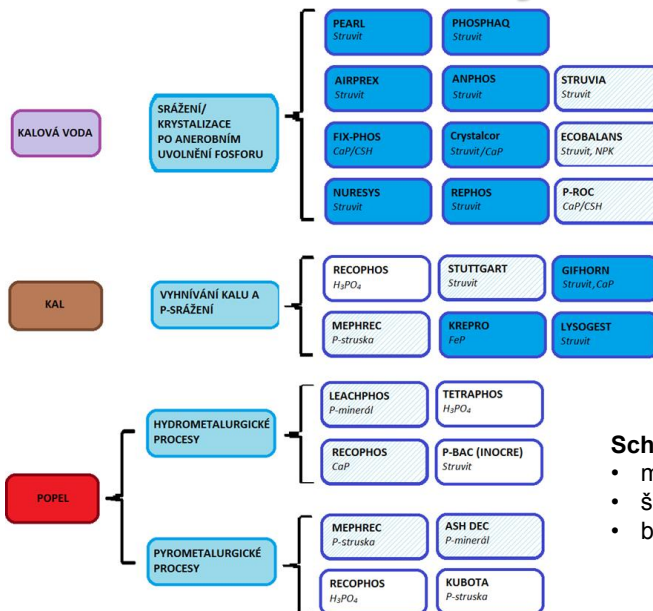
- ❑ přímé získání fosforu při čištění odpadních vod
- ❑ získávání fosforu ze stabilizovaného čistírenského kalu
- ❑ výroba biocharu (biouhlu)
- ❑ recyklace fosforu z popela po mono-spalování čistírenského kalu



(1) odpadní voda z ČOV; (2) procesní voda ze zpracování kalu; (3) odvodněný kal; (4) popel z kalu získaný mono-spalováním.

Pinnekamp, J.; Montag, D.; Gethke, K.; Herbst, H.: Rückgewinnung eines schustereien, mineralischen Kombinationsdüngers Magnesiumammoniumphosphat – MAP aus Abwasser und Klärschlamm (2007).

Možnosti recyklace fosforu II



Alternativa
Pomalá středně-teplotní pyrolýza
↓
BIOCHAR
Aktivní koks
s vysokým obsahem P,
N, K, Ca a Mg
Např. PYREG, GREENLIFE

Schéma základních přístupů k získání fosforu :

- modrá – proces v plném měřítku,
- šrafovaná – proces v demonstračním měřítku,
- bílá – proces v laboratorním měřítku.

Adam, Ch.; Eicher, N.; Hermann, L.; Herzel, H.; et al.: Sustainable Sewage Sludge Management Fostering Phosphorus Recovery and Energy Efficiency, 2015.

Nakládání s kaly v ČR

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
Spalování	3336	3538	3528	3232	3400	2167
Jinak**	55009	43018	50188	38822	42185	34191
Celkem	170689	163818	168190	154274	159162	172997

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

Český statistický úřad: Katalog produktů - Vodovody, kanalizace a vodní toky 2010-2015.

Nakládání s kaly v ČR a EU

tis. tun sušiny/rok 2010		způsob využití				
stát	produkce	zemědělské využití	kompostování a další aplikace	skládkování	spalování	další
Česká republika	196	52%	29%	8%	3%	9%
Bulharsko	50	28%	0%	50%	0%	0%
Dánsko	141	52%	NA	1%	24%	4%
Litva	51	16%	22%	0%	0%	0%
Maďarsko	170	34%	13%	1%	12%	1%
Německo	1780	31%	18%	0%	56%	0%
Nizozemsko	351	0%	0%	0%	94%	1%
Polsko	527	21%	6%	11%	4%	58%
Rumunsko	82	2%	1%	50%	0%	2%
Slovensko	55	2%	64%	13%	0%	22%
Španělsko	1205	83%	NA	8%	5%	4%
Švédsko	204	25%	32%	4%	1%	38%
Velká Británie	1419	79%	NA	1%	18%	0%

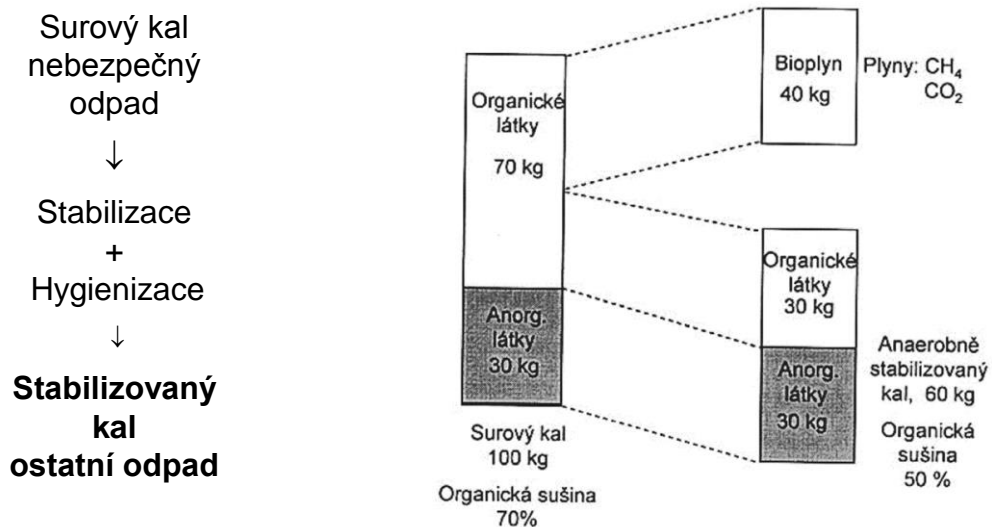
NA - nedostupné (not available)

Eurostat: Sewage Sludge Production and Disposal from Urban Wastewater (in Dry Substance (d.s)).

Cíle přednášky

- ❑ mono-spalování (zplyňování) stabilizovaných čistírenských kalů a metody úpravy popela
- ❑ pomalá středně-teplotní pyrolýza stabilizovaného čistírenského kalu s produkcí biocharu

Stabilizovaný vs. surový kal



Palivo-energetické vlastnosti SČK

Vlastnost, veličina	Jednotka	Praha	Plzeň	Bmo
hořlavina, h	hm %	50,6	49,0	55,4
popel, A	hm %	49,4	51,0	44,6
prchavá hořlavina, V	hm %	45,9	41,9	48,3
fixní uhlík, FC	hm %	4,68	7,10	7,04
spalné teplo, HHV	MJ.kg ⁻¹	11,5	10,7	12,8
výhřevnost, LHV	MJ.kg ⁻¹	10,6	9,9	11,8
C	hm %	26,3	24,6	28,9
H	hm %	4,03	3,94	4,39
N	hm %	3,06	3,09	4,10
O	hm %	16,2	16,2	17,1
S _{celk}	hm %	1,02	1,16	0,900
S _{spal}	hm %	0,961	1,04	0,797
Cl	mg/kg	352	336	433
F	mg/kg	218	217	255

Pohofelý M., Durda T., Moško J., Šyc M., Kameniková P., Zach B., Svoboda K., Hartman M., Beňo Z., Parschová H., Houdková L., Punčochář M.: Palivo-energetické vlastnosti stabilizovaných čistírenských kalů. 10. ročník česko-slovenského symposia Odpadové fórum 2015, Přehled příspěvků, pp. 1-8, 015.pdf, Hustopeče u Brna, Czech Republic, 18. května 2015.

Energetické využití čistírenských kalů I

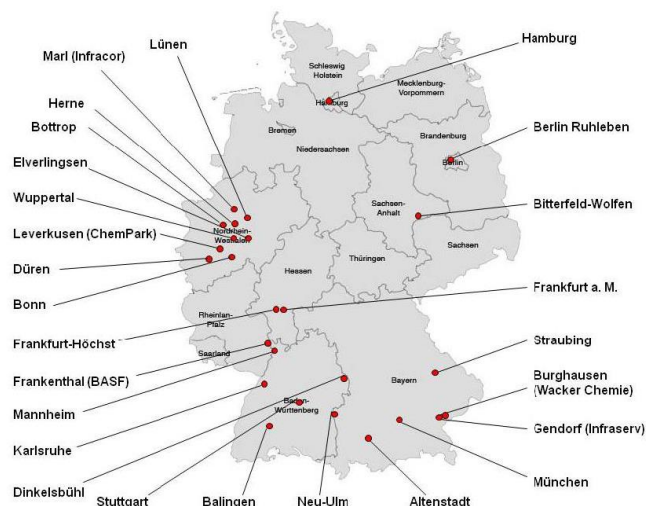
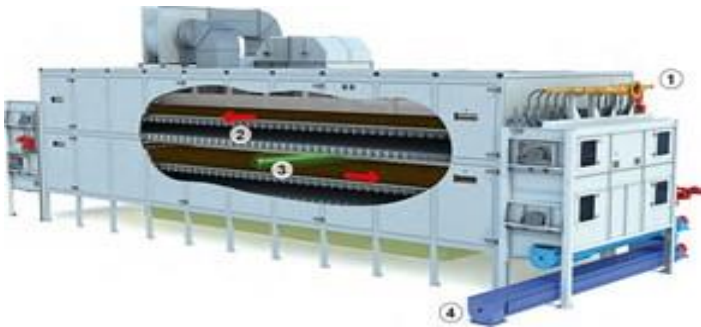


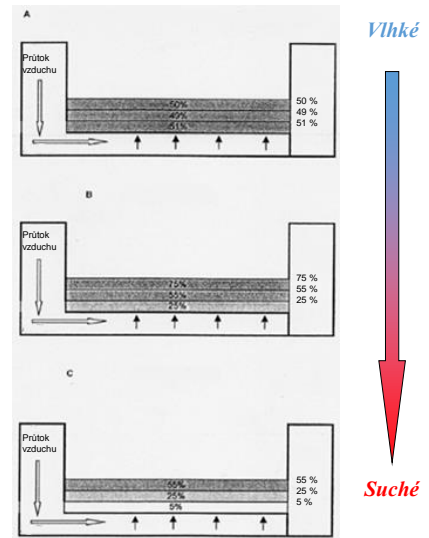
Figure 1. German mono-incineration facilities for sewage sludge.

Adam C., Kruger O.: Complete Survey of German Sewage Sludge Ashes – Phosphorous Metal Recovery Potential. 2nd Symposium on Urban Mining, Symposium Proceedings, Bergamo, Italy, 19-21 May 2014.

Sušení SČK



- ☐ Sušení SČK je první nezbytný krok před jeho energetickým využitím



Pohorely M.: Termické využití biomasy a odpadů. Alternativní zdroje energie. VŠCHT Praha, 2016. <http://www.stela.de/>

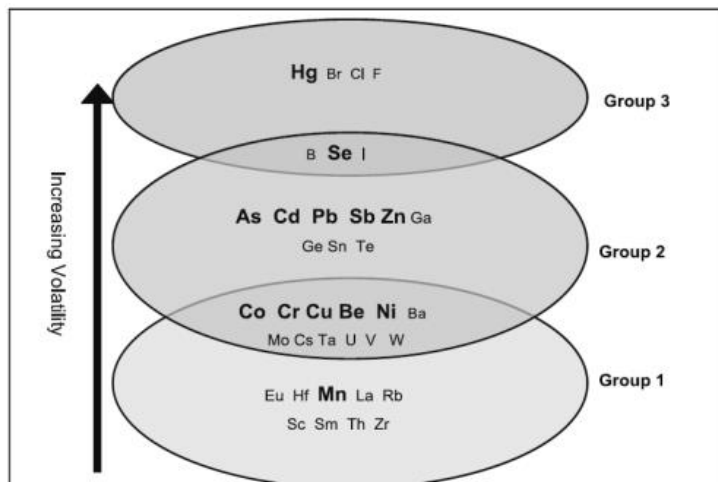
Spalování čistírenských kalů II



Cíle:

- kombinovaná výroba elektrické energie a užitečného tepla,
- stabilizace a hygienizace kalu,
- destrukce veškerých organických látek,
- koncertování (nutrientů) fosforu, draslíku, vápníku a hořčíku v popelu,
- částečné odstranění těžkých a polotěžkých kovů.

Energetické využití čistírenských kalů III



Erickson T.: Trace Element Emissions Project. Final Technical Progress Report. Energy and Environmental Research Center. 99-EERC-06-06 (1999).

Fluidní spalování SČK – emise

Emise vybraných látek

Sledovaná látka	Bmo	Plzeň	Emisní limit – denní průměr
NO _x (mg/m ³)*	1618	1226	200
SO ₂ (mg/m ³)*	1817	2803	50
CO (mg/m ³)*	16	6,7	50
N ₂ O (mg/m ³)*	390	277	–
TZL (mg/m ³)*	62	113	10
HCl (mg/m ³)*	11	8	10
HF (mg/m ³)*	8	12	1

Konverze N, S a Cl z paliva do spalin suchých

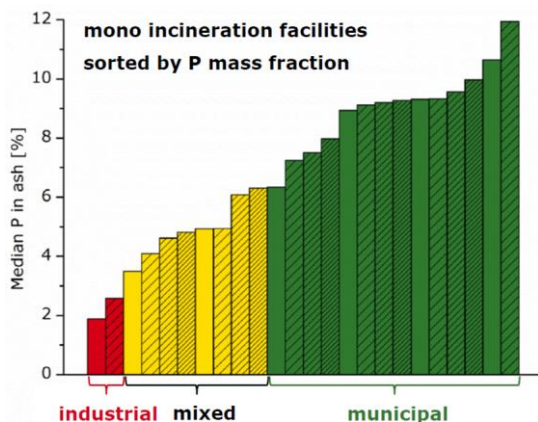
Konverze	Bmo	Plzeň
X _{N→NOx} * (mol/mol)	0,0701	0,0704
X _{N→N2O} * (mol/mol)	0,0174	0,0156
X _{S→SO2} * (mol/mol)	0,589	0,708
X _{Cl→HCl} * (mol/mol)	0,157	0,127
X _{F→HF} * (mol/mol)	0,209	0,300

* konverze látky plyn/palivo

Pohofelý M., Svoboda K., Trnka O., Baxter D., Hartman M.: Gaseous Emissions from the Fluidized-bed Incineration of Sewage Sludge. Chem. Pap. 59(6b), 458–463 (2005).
 Hartman M., Svoboda K., Pohofelý M., Trnka O.: Combustion of Dried Sewage Sludge in a Fluidized-Bed Reactor. Ind. Eng. Chem. Res. 44(10), 3432–3441 (2005).
 Pohofelý M., Durdá T., Moško J., Zach B., Svoboda K., Šyc M., Kameníková P., Jeremiáš M., Brynda J., Krausová A., Hartman M., Punčochář M.: Fluidní spalování suchého stabilizovaného čistírenského kalu z čistírny odpadních vod Brno – Modřice Paliva 7(2), 36–41 (2015).

SČK – složení popela I

Složení popela z čistírenských kalů ze 24 spalovacích zařízení v Německu



Element [%]	Min	Max	∅	Median
Al	0.7	20.2	5.2	4.8
Ca	6.1	37.8	13.8	10.5
Fe	1.8	20.3	9.9	9.5
K	<0.006	1.7	0.9	0.9
Mg	0.3	3.9	1.4	1.3
Na	0.2	2.6	0.7	0.6
P	1.5	13.1	7.3	7.9
S	0.3	6.9	1.5	1.0
Si	2.4	23.7	12.1	12.1
Ti	0.1	1.5	0.4	0.4

Adam C.: Phosphorus Flows in German Sewage Sludge Ashes and Potential Recovery Technologies. International Workshop. Mining the Technosphere. 1.–2. October 2015

SČK – složení popela II

Složení popela čistírenského kalu měřené XRF analýzou

vzorek		Praha	Plzeň	Brno
Složka	jednotka			
Al ₂ O ₃	hm. %	16,7	24,6	16,0
CaO	hm. %	15,4	9,00	14,0
Fe ₂ O ₃	hm. %	14,1	6,80	13,9
K ₂ O	hm. %	1,35	1,58	1,64
MgO	hm. %	2,37	3,05	2,64
Na ₂ O	hm. %	0,523	0,701	0,756
P ₂ O ₅	hm. %	18,3	16,6	18,2
SiO ₂	hm. %	25,9	32,4	28,5
Suma	hm. %	94,7	94,8	95,7

Pohořelý M., Durda T., Moško J., Šyc M., Kameníková P., Zach B., Svoboda K., Hartman M., Beňo Z., Parschová H., Houdková L., Punčochář M.: Palivo-energetické vlastnosti stabilizovaných čistírenských kalů. 10. ročník česko-slovenského symposia Odpadové fórum 2015. Přehled příspěvků, pp. 1-8, 015.pdf, Hustopeče u Brna, Czech Republic, 18. května 2015.

Využití popela pro výrobu hnojiva

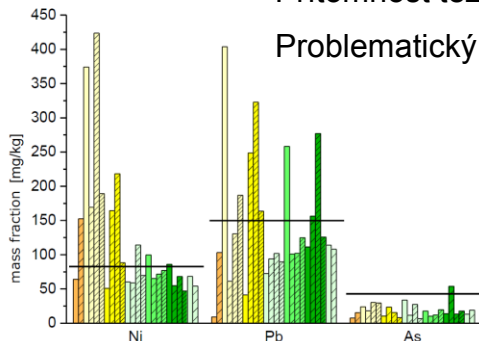
Nutné mono-spalování kalů bez přídavku jiného paliva.

Nízká bio-dostupnost fosforu z popela.

- Fosfor nejčastěji ve formě $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, AlPO_4 a FePO_4 .
- Bio-dostupnost v citrátu amonném 10-80 % P, průměr cca 30 %.

Přítomnost těžkých kovů a As.

Problematický zejména obsah As, Cd, Ni, Cr, Pb.



**Přímé využití
popela
obtížné**



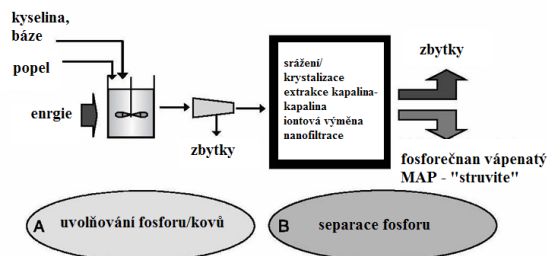
**Nutná úprava s cílem
separace kovů a fosforu
a transferu fosforu do
biologicky dostupné
podoby**

Adam C.: Phosphorus Flows in German Sewage Sludge Ashes and Potential Recovery Technologies. International Workshop. Mining the Technosphere. 1.–2. October 2015

Hydrometalurgické postupy

Většinou kyselé loužení (pH < 2, např. H_2SO_4)

- Vysoká účinnost transferu fosforu do kapalné fáze (nad 90 %).
- Převedení řady těžkých kovů do kapalné fáze → nutné další čištění.



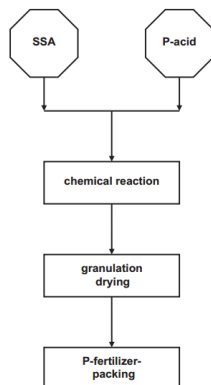
Loužení vodu či zásadou „neúčinné”.

Cornel P., Schaum C.: Phosphorus Recovery from Wastewater: Needs, Technologies and Costs. Water Science & Technology 59 (6), 1069–1076 (2009).

Recophos

Princip: Zvýšení dostupnosti fosforu přidavkem kyseliny fosforečné, převod P na dihydrogenfosforečnany.

Nedochází k odstranění kovů, rozhodující kvalita vstupního popela.



Parameter	RecoPhos	TSP	Limit value
As	9.10 ± 1.82	8.30	40
Cu	663 ± 31.5	36.5	n.a.
Cd	2.16 ± 0.25	20.0	1.5 ^a
C _{rot}	118 ± 24.9	120	300 ^b
Cr(VI)	<0.01	<0.01	2
Hg	0.70 ± 0.15	<0.05	1
Ni	47.3 ± 9.54	55.1	80
Pb	51.4 ± 6.55	1.82	150
Se	3.83 ± 0.18	5.40	n.a.
TI	0.20 ± 0.02	0.42	1
Zn	1580 ± 278	439	n.a.
PFC	<0.01	<0.01	0.1

n.a.: not available.

^a When P₂O₅ > 5% wt 50 mg Cd/kg P₂O₅ applies.

^b Indication when exceeded.

Weigand, H.; Bertau, M.; Hübner, W.; Bohndick, F.; Bruckert, A. RecoPhos: Full-scale Fertilizer Production from Sewage Sludge Ash. Waste Management 2013, 33 (3), 540–544.

Leachphos

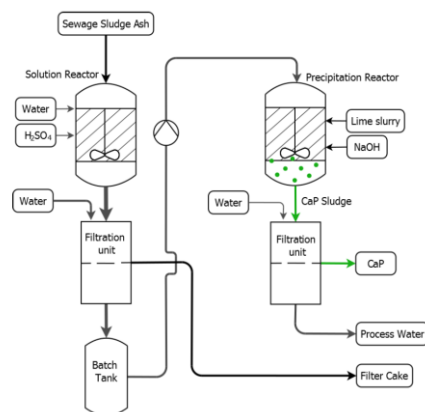
Princip: Loužení zředěnou kyselinou sírovou, filtrace a alkalizace výluhu za vzniku fosforečnanu.

Stav: Demonstrační jednotka. Realizován demonstrační test s 40 t popelu, provedena hmotnostní a energetická bilance procesu.

Výtěžnost P udávána 70-80 %.

Technologicky náročný proces:

- loužení popelu ve vsádkovém reaktoru 0,5-2 hod., řízení pomocí pH a poměru L/S,
- filtrační koláč má charakter odpadu,
- srážení pomocí CaO nebo NaOH,
- P jako Ca₃(PO₄)₂ – obsah P v produktu 10-20 %,
- biodostupnost > 90 %,
- nutné čištění odpadních vod – sulfidické vysrážení kovů.



Adam Ch.; Eicher N.; Hermann L. et al. Sustainable Sewage Sludge Management Fostering Phosphorus Recovery and Energy Efficiency, 2015. www.p-rer.eu

Pyrometalurgické procesy

Využíván rozsah teplot 1000-2000 °C.

- Při teplotách pod teplotou tavení popela (pod 1100-1300 °C).
- Při teplotách nad teplotou tavení popela (nad 1000-1300 °C).

Využívána redukční i oxidační atmosféra.

Princip:

- Volatilizace snadno těkavých těžkých kovů (Cd, Pb, Zn apod.)
- Při teplotách pod teplotou tání popela středně těkavé a netěkavé prvky (Cu, Cr, Ni apod.) zůstávají v popelu spolu s fosforem.
- Při teplotách nad teplotou tání popela méně těkavé kovy ve formě taveniny, fosfor ve formě minerální strusky.

Odstranění organických polutantů a těžkých kovů.

Hlavní nevýhodou je energetická a technologická náročnost.

Ash-dec/Outotec

Princip: Volatilizace těkavých a polo-těkavých těžkých kovů v přítomnosti aditiva – chloračního činidla ($MgCl_2/CaCl_2$) nebo Na_2SO_4 .

$CaCl_2$:

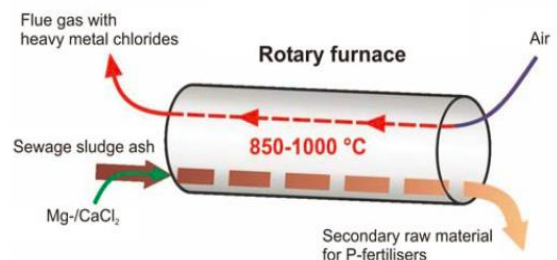
Stav: Demostrační jednotka v provozu 2008-2010.

- vznik chloridů těžkých kovů a jejich následná volatilizace
- konverze P na $Ca_5(PO_4)_3Cl$
- 100% bio-dostupnost

Na_2SO_4 :

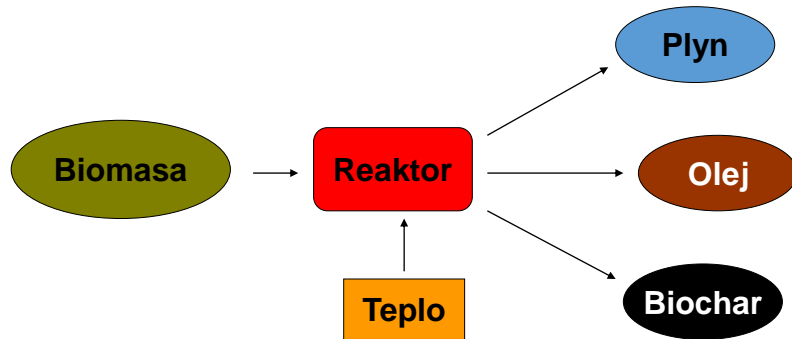
Stav: 14 denní demonstrační test (kapacita do 40 kg/h).

- teplota v rotační peci 900-950 °C
- konverze P na $NaCaPO_4$
- 90% bio-dostupnost



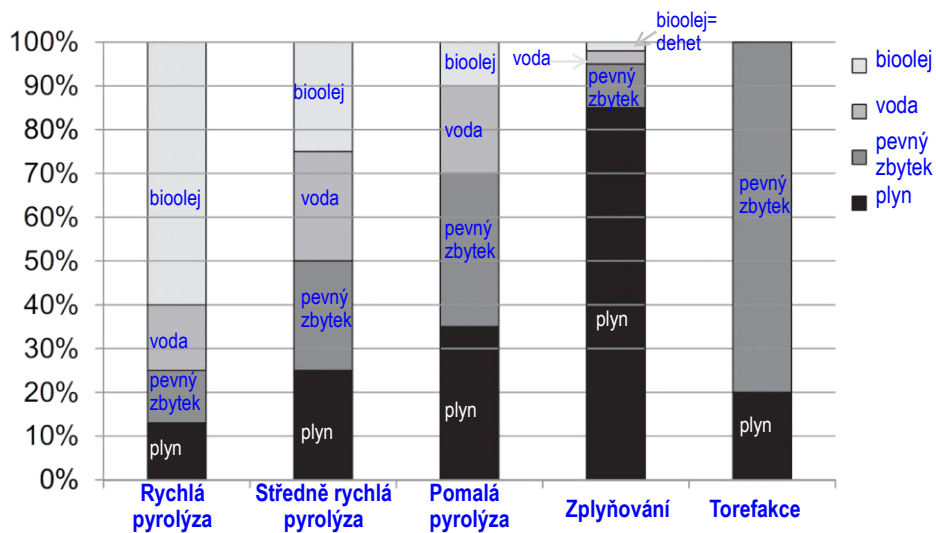
Pyrolýza

Termický rozklad materiálu za nepřístupu médií obsahujících volný kyslík.



Bridgwater, Review of Fast Pyrolysis of Biomass and Product Upgrading, Biomass and Bioenergy 38 (2012) 68-94, úprava S. Skoblia a M. Pohorelý VŠCHT Praha

Rozdíly v distribuci hlavních produktů termokonverze



Výtěžky organických olejů, vody, plynu a pevného zbytku v závislosti na podmínkách procesu z biomasy

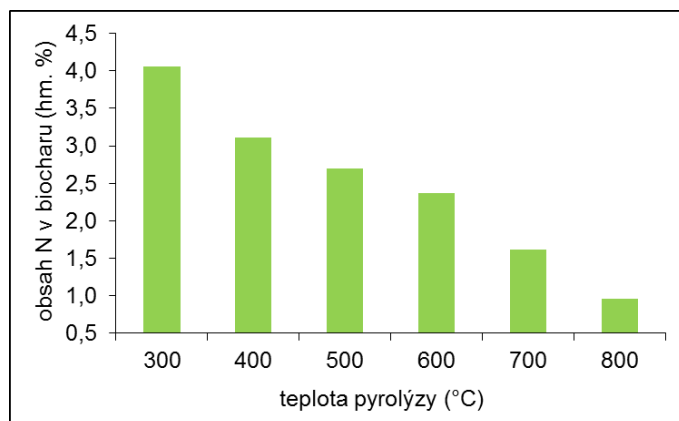
Bridgwater, Review of Fast Pyrolysis of Biomass and Product Upgrading, Biomass and Bioenergy 38 (2012) 68-94, úprava S. Skoblia a M. Pohorelý VŠCHT Praha

Biochar – vlastnosti

Biochar lze vyrábět pouze z kalu s nízkým obsahem těžkých kovů a POP

- ❑ Biochar obsahuje cca 60 % hmotnosti sušiny SČK.
- ❑ Primární pyrolýzní plyn má dostatek energie pro pokrytí energetických nároků na proces pyrolýzy.
- ❑ Hlavní stavební složkou biocharu je chemicky stabilní uhlík, který nepodléhá dalšímu rozkladu a oxidaci (v půdě).
- ❑ Biochar je porézní: 25–150 m²/g. Porozita biocharu je závislá zejména na typu reaktoru, pyrolýzní teplotě a času zdržení.
- ❑ V biocharu se nachází velké obsahy živin: **P**, **N**, **K**, **Ca** a **Mg**. Bio-dostupnost nutričních prvků závisí zejména na pyrolýzní teplotě.

Biochar – vlastnosti II



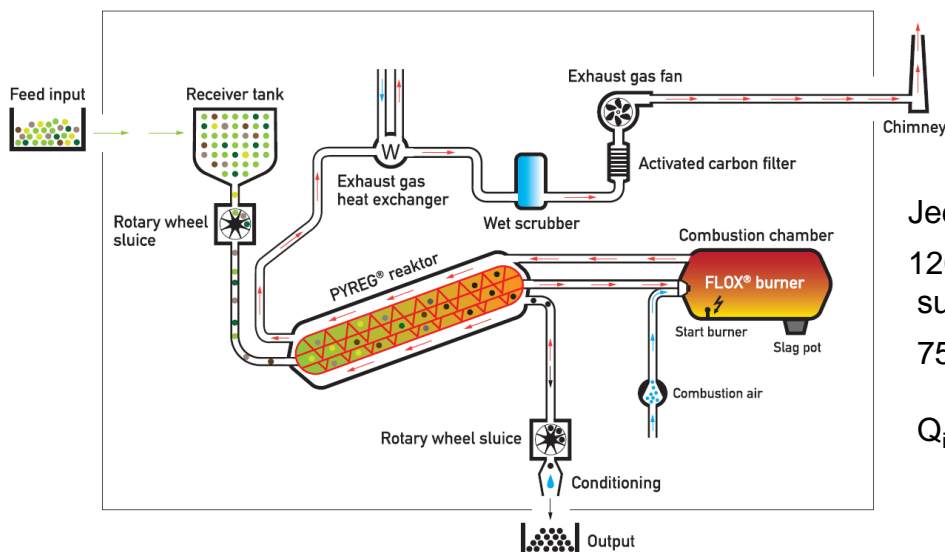
Obsah hlavních složek (t = 600 °C):

- Obsah popela 70-75 hm. %
- Obsah P 5-6 hm. %
- Obsah C 20-23 hm. %
- Obsah N 2,0-2,5 hm. %

Výhody biocharu jako součásti hnojiva

- ❑ Zvýšení zadržování vody v půdě.
- ❑ Snížení průniku dusíku a fosforu z hnojiv do podzemních vod v důsledku jeho retence a postupného uvolňování z biocharu.
- ❑ Podpora transformace dusíku v půdě.
- ❑ Obsahuje všechny zájmové hnojivové komponenty.
- ❑ Zvýšení úrodnosti půdy.
- ❑ Sekvestrace C.
- ❑ Snížení emisí CH_4 a N_2O .

PYREG



Jeden modul:

1200 t/rok
sušiny SČK

75 000 EO

Q_i (min) = 10 MJ/kg

PYREG – čistírna odpadních vod Linz-Unkel



PYREG: www.pyreg.de

Legislativa I

Vyhlášky o použití upravených kalů na zemědělské půdě

Vyhláška 382/2001 Sb. o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě (novela 504/2004 Sb.).

Riziková látka	Mezní (maximální) hodnoty koncentrací v kalech (mg.kg ⁻¹ sušiny)
As - arsén	30
Cd - kadmium	5
Cr - chrom	200
Cu - měď	500
Hg - rtuť	4
Ni - nikl	100
Pb - olovo	200
Zn - zinek	2500
AOX	500
PCB (suma 6 kongenerů - 28+52+101+138+153+180)	0.6

Připravovaná legislativa, příloha č. 3 .../2016

Riziková látka	Mezní (maximální) hodnoty koncentrací v kalech (mg.kg ⁻¹ sušiny)
As - arzén	30
Cd - kadmium	5
Cr - chrom	200
Cu - měď	500
Hg - rtuť	4
Ni - nikl	100
Pb - olovo	200
Zn - zinek	2500
AOX	500
PCB (suma 7 kongenerů - 28+52+101+118+138+153+180)	0.6
PAU (suma antracenu, benzo(a) antracenu, benzo(b) fluoranthenu, benzo(k) fluoranthenu, benzo(a) pyrenu, benzo(ghi) peryenu, fenantrenu, fluoranthenu, chryseno, indeno(1,2,3-cd)pyrenu, naftalenu a pyrenu)	6

Legislativa II

Evropská legislativa

Stanoví pravidla pro certifikované hnojivé výrobky na trhu.

V Bruselu dne 17.3.2016
COM(2016) 157 final

2016/0084 (COD)

Stanoví minimální obsah nutrientů v hnojivu.

Balíček k oběhovému hospodářství

Stanoví maximální obsah kontaminantů v hnojivu (těžké kovy, org. látky).

Návrh

NAŘÍZENÍ EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY,

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

Závěr I

Stabilizované čistírenské kaly		
	Fluidní spalování (850 °C)	Pyrolyza (600 °C)
Hmotnostní redukce	ANO, cca na 1/2	ANO, cca na 3/5
Záchyt fosforu	ANO, více jak 90%	ANO, více jak 95%
Záchyt ostatních nutrientů*	ANO, kromě N	ANO, včetně N*
Úplné odstranění organického podílu	ANO	NE, pouze částečné
Odstranění těžkých kovů	NE, částečně polo-těkkavé	NE
Produkt	popel s obsahem P	biochar s obsahem P
Kapacita	nad 50 000 EO	neomezeno

* obsah N v biocharu je cca 2 hm. % (cca 50% redukce proti obsahu v SČK)

Závěr II

Fluidní spalování

Fluidní spalování se získáváním fosforu z popela je vhodné pro čistírny se spádovou oblastí nad 50 000 EO (pro větší vhodnější).

Fluidní spalování je technologicky zvládnuté.

Popel lze dlouhodobě skladovat.

Přímé využití popela, jako hnojiva, je nevhodné.

Získávání fosforu z popela probíhá ve více krocích pomocí pyro- či hydrometalurgických postupů. – Technologie jsou v současné době ve vývoji.

Biochar

Výroba biocharu pyrolýzou je vhodná pro čistírny s anaerobní stabilizací a s nízkým obsahem těžkých kovů a POP.



*Děkuji za
pozornost.*

