



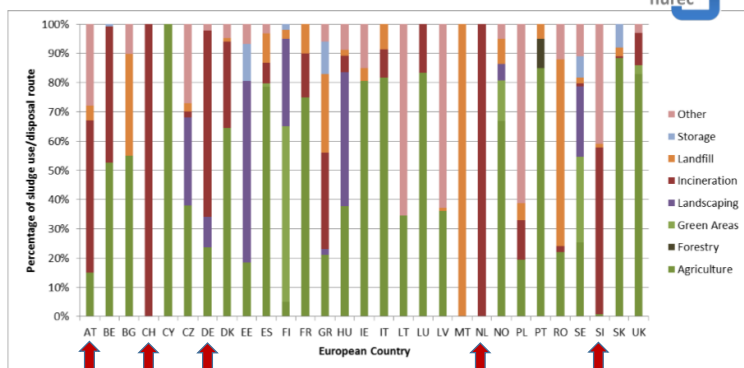
Materiálové a energetické využití stabilizovaného čistírenského kalu

Michael Pohořelý a kol.

Ústav energetiky VŠCHT Praha
Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i.
Česká asociace pro pyrolýzu a zplyňování, o.s.

Nakládání s kaly v Evropě

Recent sewage sludge valorization/disposal routes in Europe



Various recent data sources have been aggregated for the figure, reflecting available national data of years between 2012 and 2016!

References: EurEau 2016, EUROSTAT 2016, DESTATIS 2016, BAFU

http://www.eureau.org/administrator/components/com_europublication/pdf/b01571946428227e09961a208c160bb3-Sewage-Sludge-Situation-and-Trends-2016-short.pdf



@P_RecoRecy

www.p-rex.eu

Vývoj nakládání s kaly v SRN

Rok		2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Způsob využití		tuny sušiny / rok						
materiálové využití	v zemědělství	566295	567187	541935	484464	470882	427736	423497
	rekultivace nebo kompostování	259312	254402	235439	203712	216148	190127	169439
	jiné materiálové využití *	58052	61106	58107	60692	35386	33547	31064
	suma	883659	882695	835481	748868	722416	651410	624000
termické zpracování	spalování				230581	425108	432516	460411
	spolu-palování	1003749	1067431	1008830	250326	400115	446871	615928
	blíže nespecifikováno				553864	252707	269292	66554
	suma				1034771	1077930	1148679	1142893
jiné využití **		-	-	-	4232	2642	2998	6293
suma celkově		1887408	1950126	1844311	1787871	1802988	1803087	1773186

* například jako stavební materiál, k zahušťování, k fermentaci

** zahrnuje množství transportováno do sušících zařízení kde je další zpracování neznámé

The Federal Statistical Office (Germany). Environmental surveys; Water supply industry; Waste water disposal – sewage sludge.

Vývoj nakládání s kaly v SRN

Rok		2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Způsob využití		%						
materiálové využití	v zemědělství	30	29	29	27	26	24	24
	rekultivace nebo kompostování	14	13	13	11	12	11	10
	jiné materiálové využití *	3,1	3,1	3,2	3,4	2,0	1,9	1,8
	suma	47	45	45	42	40	36	35
termické zpracování	spalování				13	24	24	26
	spoluspalování	53	55	55	14	22	25	35
	blíže nespecifikováno				31	14	15	4
	suma				58	60	64	64
jiné využití **		-	-	-	0,24	0,15	0,17	0,35
suma celkově		100	100	100	100	100	100	100

* například jako stavební materiál, k zahušťování, k fermentaci

** zahrnuje množství transportováno do sušících zařízení kde je další zpracování neznámé

The Federal Statistical Office (Germany). Environmental surveys; Water supply industry; Waste water disposal – sewage sludge.

Nakládání s kaly v ČR

Rok/Způsob zneškodnění kalu	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
	tuny sušiny / rok							
Přímá aplikace a rekultivace*	60639	61750	51912	54713	47830	63061	62551	75451
Kompostování	45528	45985	53222	50384	60511	67065	65163	60930
Skládkování	6177	9527	9340	7123	5236	6513	10183	11809
Spalování	3336	3538	3528	3232	3400	2167	4814	4736
Jinak**	55009	43018	50188	38822	42185	34191	30998	25151
Celkem	170689	163818	168190	154274	159162	172997	173709	178077
* přímá aplikace na zemědělskou a lesnickou půdu, **technická vrstva skládky								
Rok/Způsob zneškodnění kalu	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
	%							
Přímá aplikace a rekultivace*	35,5	37,7	30,9	35,5	30,1	36,5	36,0	42,4
Kompostování	26,7	28,1	31,6	32,7	38,0	38,8	37,5	34,2
Skládkování	3,62	5,82	5,55	4,62	3,29	3,76	5,86	6,63
Spalování	1,95	2,16	2,10	2,09	2,14	1,25	2,77	2,66
Jinak**	32,2	26,3	29,8	25,2	26,5	19,8	17,8	14,1
Celkem	100	100	100	100	100	100	100	100
* přímá aplikace na zemědělskou a lesnickou půdu, **technická vrstva skládky								

Český statistický úřad: Katalog produktů - Vodovody, kanalizace a vodní toky 2010-2016.

Nakládání s kaly – dílčí závěr

Hlavní důvod změn:

- zabezpečení **skutečné hygienizace** čistírenského kalu (ČK) / komodit na bázi ČK,
- snížení obsahu **organických mikropolutantů**, zejména PPCP (Pharmaceuticals & Personal Care Products – farmaceutika, kosmetika, hormony) a POP (persistentní organické polutanty) v ČK / komoditách na bázi ČK,
- **materiálové a energetické využití** ČK, tj. recyklace fosforu, výroba užitečného tepla a/nebo elektrické energie.

Proč roste zájem o ČK v ČR

- ☐ **Zákaz ukládání směsného komunálního odpadu a recyklovatelného odpadu a využitelného odpadu od roku 2024 (229/2014 Sb.).**
- ☐ **Nový zákon o odpadech. Jeho součástí bude pravděpodobně úplný zákaz skládkování ČK.**
- ☐ **Vyhláška č. 437/2016 Sb. a č. 474/2000 Sb. (novela 237/2017 Sb.), která zásadně zpřísňuje mikrobiologická kritéria pro použití upravených kalů na zemědělskou půdu.**
- ☐ **Recyklace fosforu, dusíku a dalších nutričních prvků.**
<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CELEX:52014DC0297&from=CS>
- ☐ **Módní téma ☺.**

Nakládání s kaly v ČR

V Bruselu dne 17.3.2016
COM(2016) 157 final

2016/0084 (COD)

Balíček k oběhovému hospodářství

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

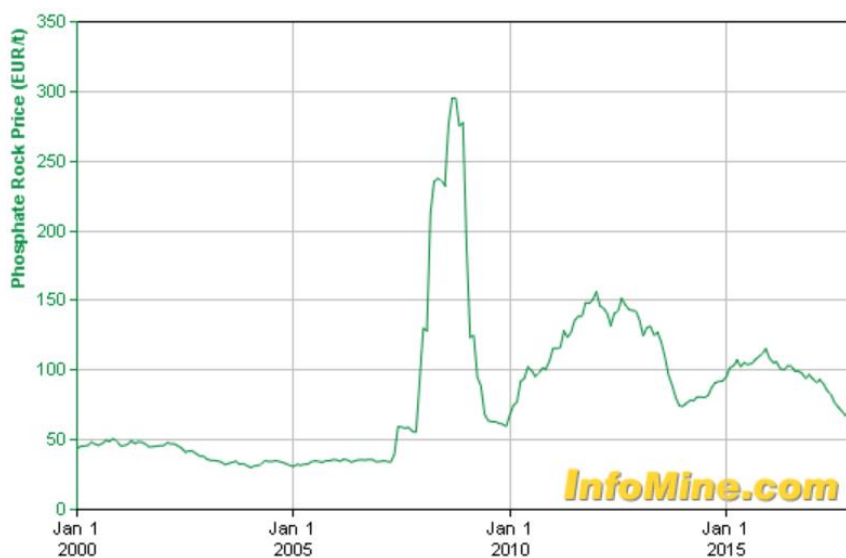
Kategorie složkového materiálu – KSM 3: KOMPOST

Hnojivý výrobek s označením CE může obsahovat kompost získaný aerobním kompostováním výhradně jednoho nebo více z těchto vstupních materiálů: **vyjma kalů z čistíren odpadních vod**, průmyslových kalů nebo vybagrovaných kalů.

Proč roste zájem o ČK v ČR

- ☐ Zákaz ukládání směsného komunálního odpadu a recyklovatelného odpadu a využitelného odpadu od roku 2024 (229/2014 Sb.).
- ☐ Nový zákon o odpadech. Jeho součástí bude pravděpodobně úplný zákaz skládkování ČK.
- ☐ Vyhláška č. 437/2016 Sb. a č. 474/2000 Sb. (novela 237/2017 Sb.), která zásadně zpřísňuje mikrobiologická kritéria pro použití upravených kalů na zemědělskou půdu.
- ☐ Recyklace fosforu, dusíku a dalších nutričních prvků.
<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CELEX:52014DC0297&from=CS>
- ☐ Módní téma 😊.

Cena fosfátové rudy



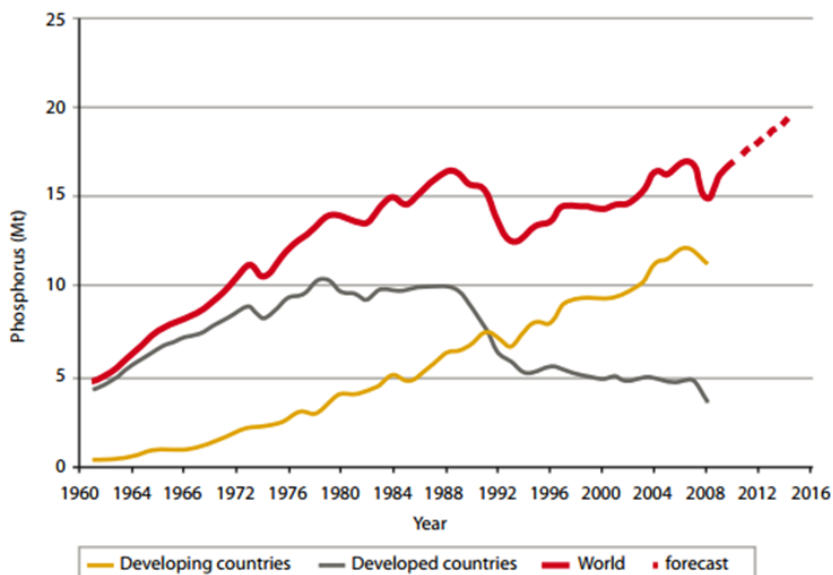
Cena fosfátové Rudy / index ceny jídla

Price of Phosphate Rock Concentrate 32-33% P_2O_5 FOB Morocco and FAO Food Price Index (2002-2004=100)



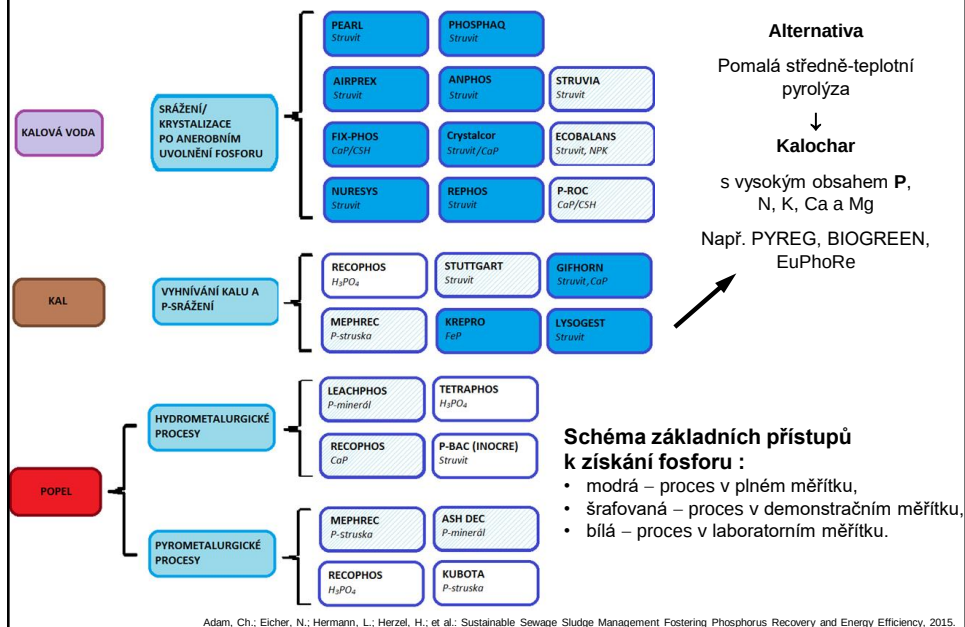
Sources: FAO, Fertilizer Week (CRU), U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries and Mineral Yearbook.

Spotřeba fosforu

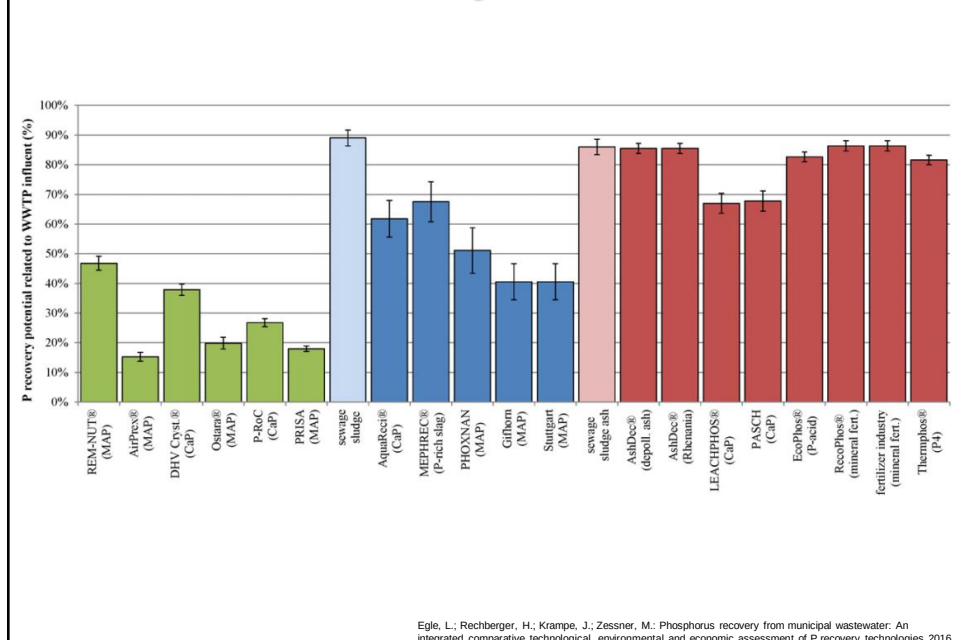


www.unep.org; www.infomine.com; <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=CELEX%3A52014DC0297>

Možnosti recyklace fosforu



Možnosti recyklace fosforu



Hygienizace kalu – praktické technologie pro ČR

- ☐ pasterizace kalu + anaerobní mezofilní stabilizace
- ☐ termofilní anaerobní stabilizace kalu
- ☐ termická hydrolyza + anaerobní mezofilní stabilizace
- ☐ hygienizace vápnem
- ☐ **sušení anaerobně stabilizovaného kalu**



Uvedené technologie neřeší problém s narůstajícím obsahem organických mikropolutantů, zejména PPCP (Pharmaceuticals & Personal Care Products - Farmaceutika, kosmetika, hormony)

Hygienizace kalu v ČR

Autoři doporučují řešit stávající legislativní požadavky na nakládání s čistírenskými kaly v ČR doplněním technologie ČOV s anaerobní stabilizací o vhodnou sušárnu kalu a tím zabezpečit nejen jejich hygienizaci, ale i skladovatelnost.

Řešení významně usnadní případnou instalaci termického zpracování kalů, které je evropským trendem.

Sušení SČK

- ☐ Sušení SČK je první krok před jeho energetickým využitím



<http://www.stela.de/>

Sušení SČK



Lopatková sušárna
 Instalace ČOV Brno – Modřice
 Sypná hmotnost = $840 \pm 50 \text{ kg/m}^3$
 Podíl prachové frakce
 (pod 1 mm) $\geq 50 \%$
 (pod 0,5 mm) $\geq 25 \%$



Pásová sušárna
 Instalace ČOV Karlovy Vary
 Sypná hmotnost = $350 \pm 25 \text{ kg/m}^3$
 Podíl prachové frakce
 (pod 1 mm) $\geq 1 \%$
 (pod 0,5 mm) $\geq 0,5 \%$

Spalování čistírenských kalů

Pro mono-spalování ČK se využívají dominantně fluidní technologie.

Cíle:

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

Energetické využití ČK v SRN

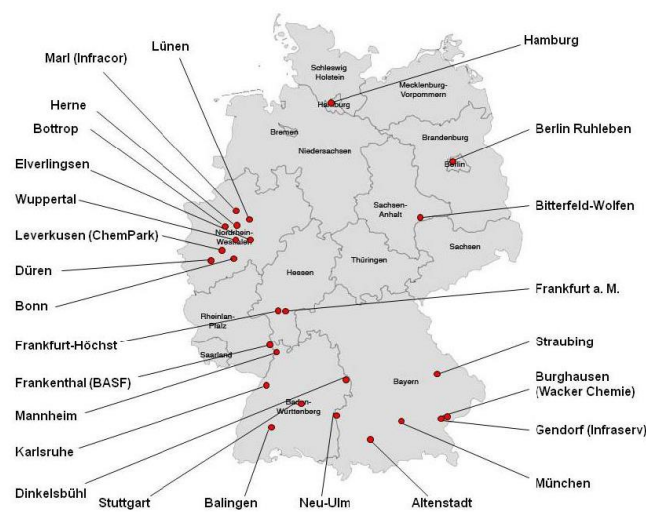
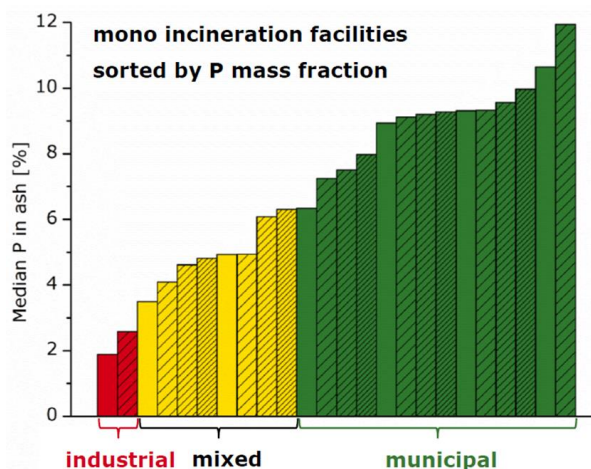


Figure 1. German mono-incineration facilities for sewage sludge.

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.

SČK – složení popela

Obsah P v popelu z čistírenských kalů
ze 24 spalovacích zařízení v Německu



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

SČK – složení popela

Složení popela z čistírenských kalů ze 24 spalovacích zařízení v Německu

Element	Min	Max	Mean value	Median	Number of samples
Al	0.7	20.2	5.2	4.8	252
Ca	6.1	37.8	13.8	10.5	252
Fe	1.8	20.3	9.9	9.5	252
K	<0.006	1.7	0.9	0.9	227
Mg	0.3	3.9	1.4	1.3	252
Na	0.2	2.6	0.7	0.6	252
P	1.5	13.1	7.3	7.9	252
S	0.3	6.9	1.5	1.0	252
Si	2.4	23.7	12.1	12.1	252
Ti	0.1	1.5	0.4	0.4	252

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

Průměrný obsah P v suchém ČK v ČR je 2,6 hm. %

Typický obsah P v suchém ČK z „velkých“ ČOV v ČR je 3,6 hm. %.

Typický obsah P v popelu z ČK z „velkých“ ČOV v ČR je 8 hm. %.

Reálný potenciál ČK představuje cca 10 % spotřeby P v ČR ke hnojení.

Interní analýzy VŠCHT Praha a ÚCHP AV ČR.

SČK – složení popela

Obsah kovů v popelu z čistírenských kalů ze 24 spalovacích zařízení v Německu

Limit 437/ 2016 Sb.	Element	Min	Max	Ø	Median	samples	Element	Min	Max	Ø	Median	samples	Limit 437/ 2016 Sb.
	Sc	0.7	48.5	6.1	4.2	252	La	9.8	269	32.0	25.5	252	
	V	9.3	1206	136	54.0	252	Ce	15.7	169	49.2	42.8	252	
200	Cr	58	1502	267	159.7	252	Pr	1.37	18.4	4.9	4.2	252	
	Mn	334	6488	1914	1307	252	Nd	4.71	60.9	17.2	15.6	252	
	Co	7.3	83.5	28.1	20.7	164	Sm	0.9	20.8	3.3	2.9	252	
100	Ni	8.2	501	105.8	74.8	251	Eu	0.18	2.1	0.7	0.6	252	
500	Cu	162	3467	916	785	252	Gd	0.8	59.1	4.6	2.8	252	
2500	Zn	552	5515	2535	2534	252	Tb	0.1	1.8	0.5	0.4	252	
	Ga	3.2	24.7	11.8	11.6	252	Dy	0.5	11.1	2.4	1.9	252	
	Ge	2.4	12.8	5.9	5.5	252	Ho	0.1	1.9	0.5	0.4	252	
30	As	4.2	124.0	17.5	13.6	252	Er	0.3	6.1	1.3	1.0	252	
	Se	0.8	9.9	2.5	2.0	102	Tm	0.0	0.7	0.2	0.2	252	
	Sr	67	2340	578	493	252	Yb	0.3	5.7	1.3	1.0	252	
	Y	1.1	53.0	11.6	9.2	252	Lu	0.0	0.9	0.2	0.2	252	
	Zr	23.9	984	167	106	250	Hf	0.8	25.2	4.4	3.2	252	
	Nb	0.6	293	19.5	11.0	252	Ta	<0.15	98.7	4.3	1.2	252	
	Mo	7.5	112	25.3	20.0	252	W	<6.0	336	52.8	41.1	252	
	Ag	0.5	133.1	12.5	9.1	248	Au	<0.15	8.4	1.2	0.9	252	
5	Cd	<0.1	80.3	3.3	2.7	252	Hg	0.1	3.6	0.8	0.5	143	4
	Sn	7.3	8706	194	76.6	252	Pb	<3.5	1112	151	117	252	200
	Sb	1.5	454	23.0	12.4	252	Th	1.0	19.3	5.2	4.9	252	
	Ba	128	13650	2173	1057	229	U	1.58	25.5	5.8	4.9	252	

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

Využití popela pro výrobu P-produktů

Nutné mono-spalování kalů bez přídavku jiného paliva.

Popel z mono-spalování kalů je meziprodukt pro další využití či na skladování.

Nízká bio-dostupnost (rozpustnost) fosforu z popela.

Nutná úprava s cílem:

- separace těžkých kovů (As) a fosforu,
- transfer fosforu v popelu do biologicky dostupné formy pro výrobu hnojiva nebo,
- úprava popelu na kvalitu vhodnou pro zpracovatelský průmysl.

Postupy:

- hydrometalurgický,
- pyrometalurgický.

Příklad výroby hnojiva na bázi ČK z popelu po mono-spalování

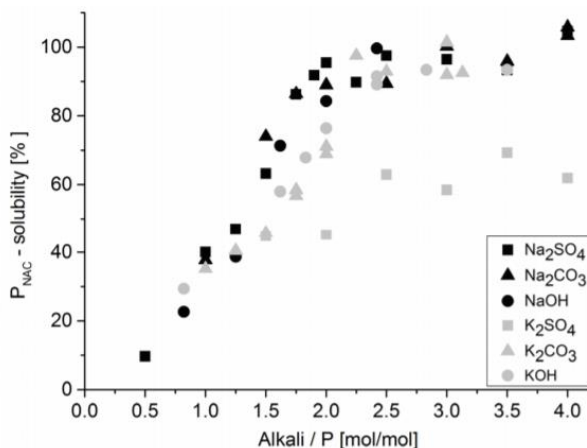
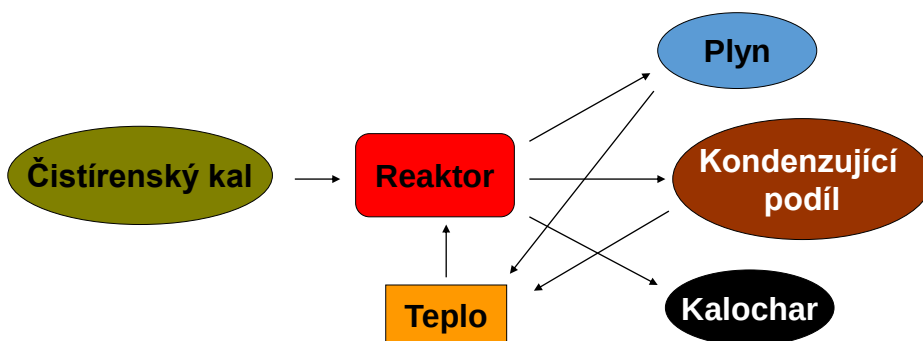


Figure 1: P_{NAC} -solubility of products from SSA calcined at 1000°C with Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , NaOH, K_2SO_4 , K_2CO_3 and KOH as a function of Na/P or K/P ratio [mol/mol]. Na/P or K/P ratio corresponds to the molar ratio in the starting material

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

Kalochar – vlastnosti

- ☐ Kalochar obsahuje cca 60 % hmotnosti sušiny SČK.
- ☐ Hlavní stavební složkou kalocharu je chemicky stabilní uhlík, který nepodléhá dalšímu rozkladu a oxidaci (v půdě).
- ☐ Kalochar je porézní: 25–150 m²/g. Kalochar zvyšuje zadrž vody v půdě.
- ☐ V kalocharu se nachází velké obsahy živin: P, N, Ca, Mg apod.
- ☐ Do kalocharu se koncentrují i ostatní stopové prvky (těžké kovy, As apod.), vyjma rtuti, která odchází jako součást primárního pyrolýzního plynu.

Pchořelý M., Šyc M., Svoboda K., Kruml M., Moško J., Zach B., Durda T., Skobla S., Beňo Z.: Recyklace fosforu ze stabilizovaného čistírenského kalu. Sborník přednášek konference CHEO 11, pp. 1–17, Praha, Czech Republic, 07 September 2016.

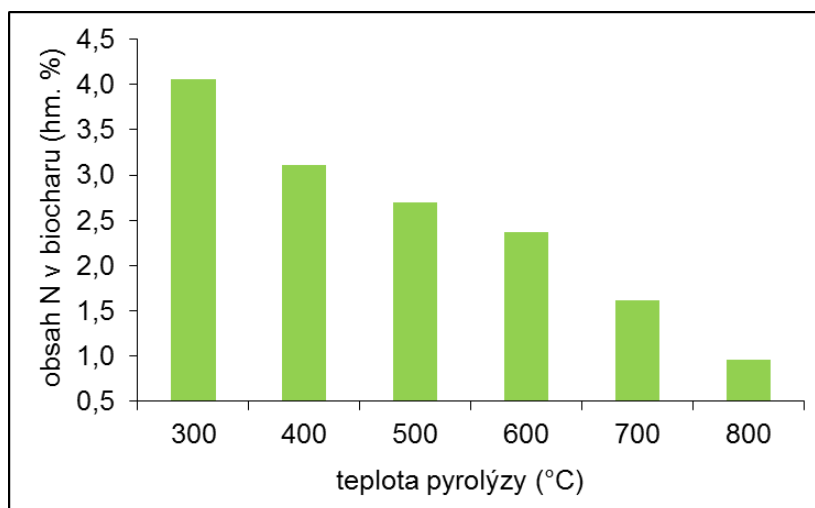
Kalochar – vlastnosti

Teplota pyrolýzy [°C]		400	500	600	700	800
A	[hm. %]	66,8	72,1	73,2	76,3	77,6
C	[hm. %]	23,5	21,4	21,1	21,2	20,6
H	[hm. %]	1,72	1,10	0,720	0,430	0,250
N	[hm. %]	3,11	2,70	2,37	1,62	0,96
S	[hm. %]	0,490	0,440	0,510	0,510	0,600
Ca	[hm. %]	6,95	7,45	7,38	7,79	7,90
K	[hm. %]	0,859	0,988	0,942	0,988	1,04
Mg	[hm. %]	1,16	1,25	1,26	1,35	1,39
P	[hm. %]	6,52	6,96	7,06	7,44	7,70

W (ČK) = 10 hm. %

Pohorelý M., Šyc M., Svoboda K., Kruml M., Moško J., Zach B., Durda T., Skobla S., Beňo Z.: Recyklace fosforu ze stabilizovaného čistírenského kalu. Sborník přednášek konference CHEO 11, pp. 1–17, Praha, Czech Republic, 07 September 2016.
Cypřichová S.: Pyrolýza vybraných složek odpadních materiálů. Diplomová práce VŠCHT Praha 2016.

Kalochar – vlastnosti



Pohorelý M., Šyc M., Svoboda K., Kruml M., Moško J., Zach B., Durda T., Skobla S., Beňo Z.: Recyklace fosforu ze stabilizovaného čistírenského kalu. Sborník přednášek konference CHEO 11, pp. 1–17, Praha, Czech Republic, 07 September 2016.
Cypřichová S.: Pyrolýza vybraných složek odpadních materiálů. Diplomová práce VŠCHT Praha 2016.

Aplikace kalocharu do zemědělské půdy

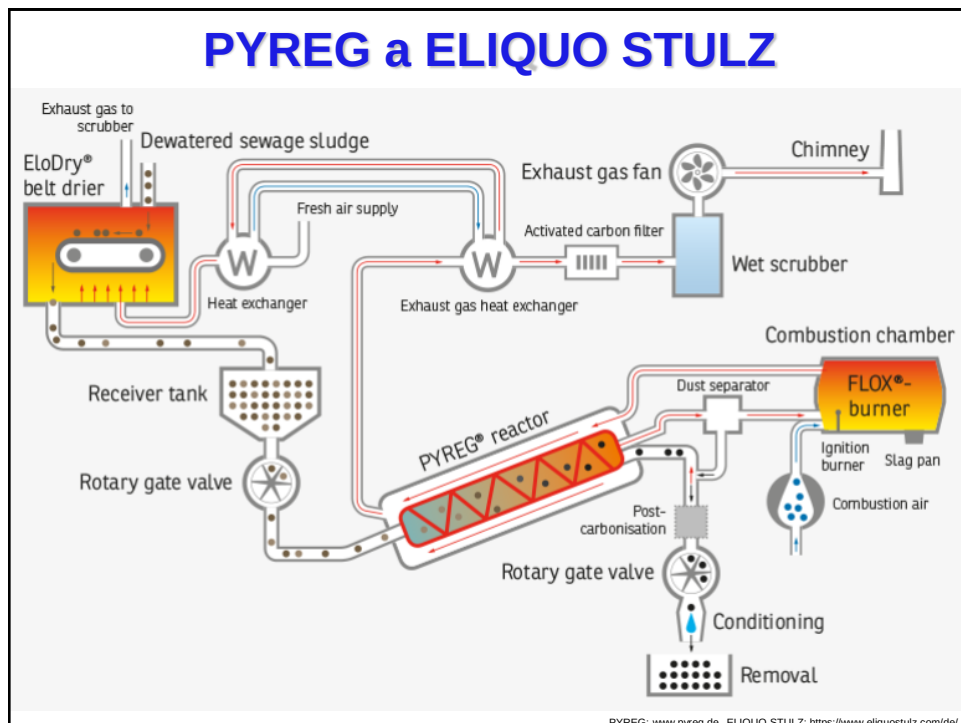
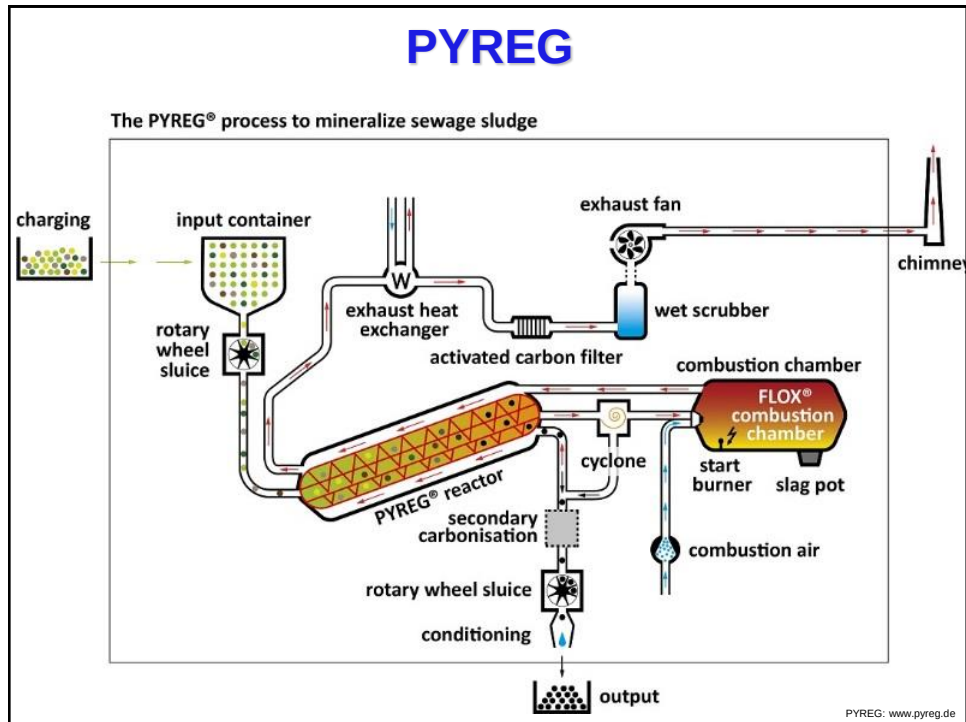
- ☐ **Kalochar zvyšuje úrodnost půdy.**
- ☐ Kalochar zvyšuje zadržování vody v půdě.
- ☐ Kalochar snižuje průnik biogenních prvků (P, N apod.) z hnojiv do podzemních vod v důsledku jejich retence a postupného uvolňování z biocharu.
- ☐ Kalochar kypří (zlehčuje) půdu.
- ☐ Sekvestrace C.
- ☐ Kalochar v prvních měsících po aplikaci (v prvním roce aplikace) částečně nahrazuje kombinovaná hnojiva z důvodu vysokého obsahu biogenních prvků (P, N apod.).
- ☐ Kalochar v prvních měsících po aplikaci (v prvním roce aplikace) částečně nahrazuje vápenato-hořečnatá hnojiva z důvodu vysokého obsahu Ca, čímž upravuje pH půdy.

Pohofelý M., Šyc M., Svoboda K., Kruml M., Moško J., Zach B., Durda T., Skobla S., Beňo Z.: Recyklace fosforu ze stabilizovaného čistírenského kalu. Sborník přednášek konference CHEO 11, pp. 1–17, Praha, Czech Republic, 07 September 2016.

Výhody kalocharu proti přímé aplikaci ČK do půdy

- ☐ Zadržování vody v půdě.
- ☐ Snižování průniku biogenních prvků (P, N apod.) z hnojiv do podzemních vod v důsledku jejich retence a postupného uvolňování z kalocharu. Proto kalochar zvyšuje stupeň využití hnojiv.
- ☐ Snižování vyluhovatelnosti TK.
- ☐ Snižování obsahu problematických organických látek.
- ☐ Kypření půdy.
- ☐ Snížení emisí skleníkových plynů, zejména CH₄, CO₂ a N₂O.

Pohofelý M., Šyc M., Svoboda K., Kruml M., Moško J., Zach B., Durda T., Skobla S., Beňo Z.: Recyklace fosforu ze stabilizovaného čistírenského kalu. Sborník přednášek konference CHEO 11, pp. 1–17, Praha, Czech Republic, 07 September 2016.



PYREG – ČOV Linz-Unkel



ZWECKVERBAND ABWASSERBESEITIGUNG LINZ-UNKEL

Umístění : Unkel, Německo

Uvedení do provozu: 2015

ENTSORGUNGSEVERBAND SAAR (EVS)

Umístění : Homburg, Německo

Uvedení do provozu: 2016

UNTERNEHMEN IM SILICON VALLEY

Umístění : Redwood, USA

Uvedení do provozu: 2017

PYREG: www.pyreg.de, HST Hydrosystémy: <http://www.hydrosystemy.cz/>

Závěr

Stabilizované čistírenské kaly		
Proces (teplota procesu)	Fluidní spalování (850 °C)	Pyrolýza (600 °C)
Ověřená technologie	ANO	ANO
Nutnost vysušeného kalu	ANO	ANO
Hmotnostní redukce	ANO, cca na 1/2	ANO, cca na 3/5
Záchyt fosforu	ANO, více jak 95%	ANO, více jak 95%
Záchyt ostatních nutrientů	ANO, kromě N	ANO, včetně N*
Úplné odstranění organického podílu	ANO	NE, pouze částečné
Odstranění Hg	ANO	ANO
Odstranění ostatních těžkých kovů a As	NE, částečně polo-těkavé	NE
Produkt	popel s obsahem P	biochar s obsahem P a N
Kapacita	nad 150 000 EO	nad 30 000 EO

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

Závěr

Fluidní spalování

Fluidní spalování se získáváním fosforu z popela je vhodné pro čistírny se spádovou oblastí nad 150 000 EO (pro větší vhodnější).

Fluidní spalování je technologicky zvládnuté.

Popel lze dlouhodobě skladovat.

Přímé využití popela, jako hnojiva, je nevhodné.

Získávání P-produktu (hnojiva, vstupního materiálu pro zpracovatelský průmysl apod.) z popela je možné realizovat pomocí pyro- či hydrometalurgických postupů. Technologie jsou v současné době ve vývoji.

Kalochar

Pyrolýza kalu je technologicky zvládnutá.

Výroba kalocharu pyrolýzou je vhodná pro čistírny s anaerobní stabilizací a s nízkým obsahem těžkých kovů z důvodu nutnosti dodržení mezních hodnot pro aplikaci kalocharu na zemědělskou půdu.



Kontakt

Michael Pohořelý
 737 251 462
pohorely@icpf.cas.cz
pohorelm@vscht.cz

