



Materiálové a energetické využití stabilizovaného čistírenského kalu

Michael Pohořelý a kol.

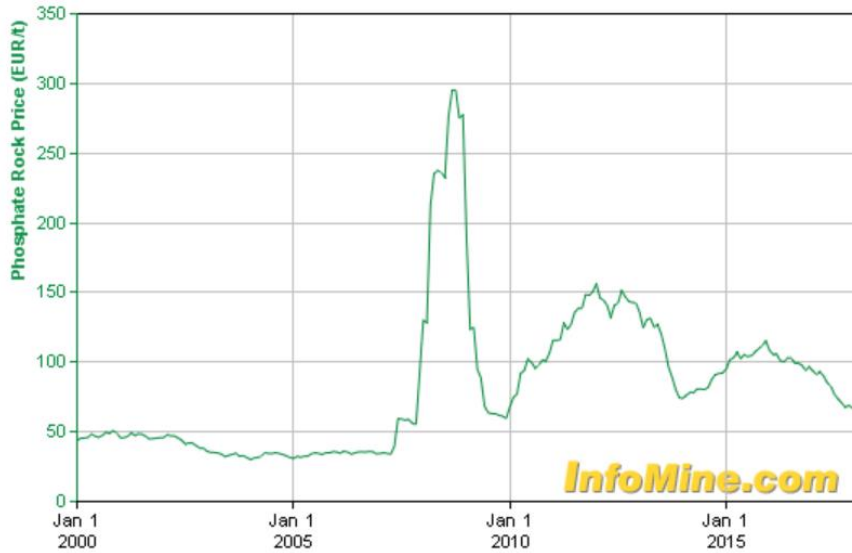
Ústav energetiky VŠCHT Praha
 Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i.
 Česká asociace pro pyrolýzu a zplyňování, o.s.

Nakládání s kaly

Hlavní důvody změn způsobu nakládání s kaly:

- 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 užitého tepla a/nebo elektrické energie.

Cena fosfátové rudy

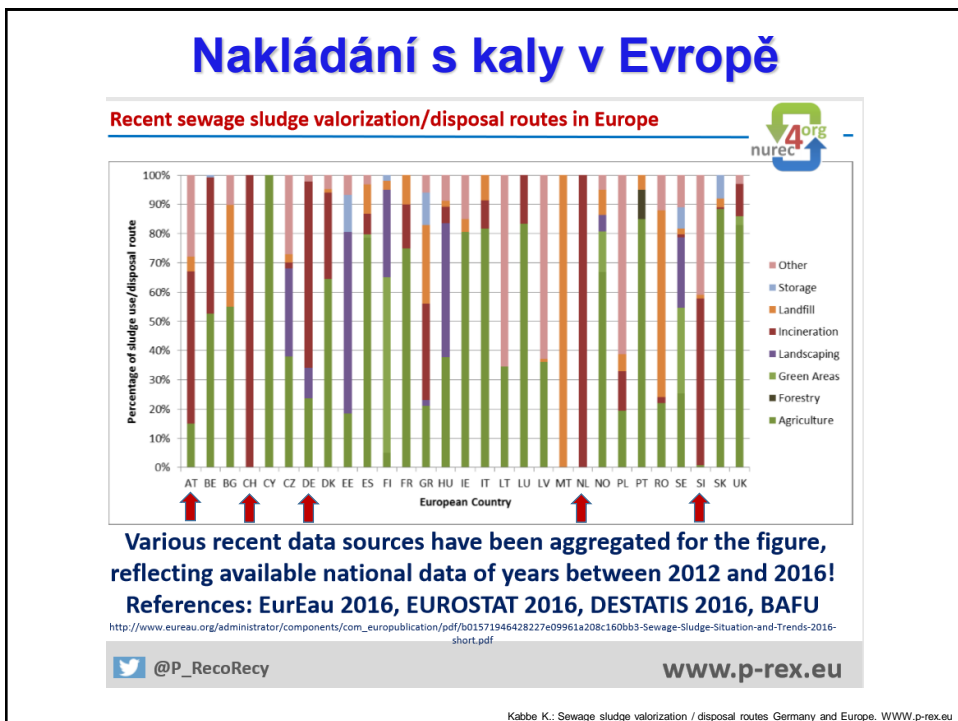
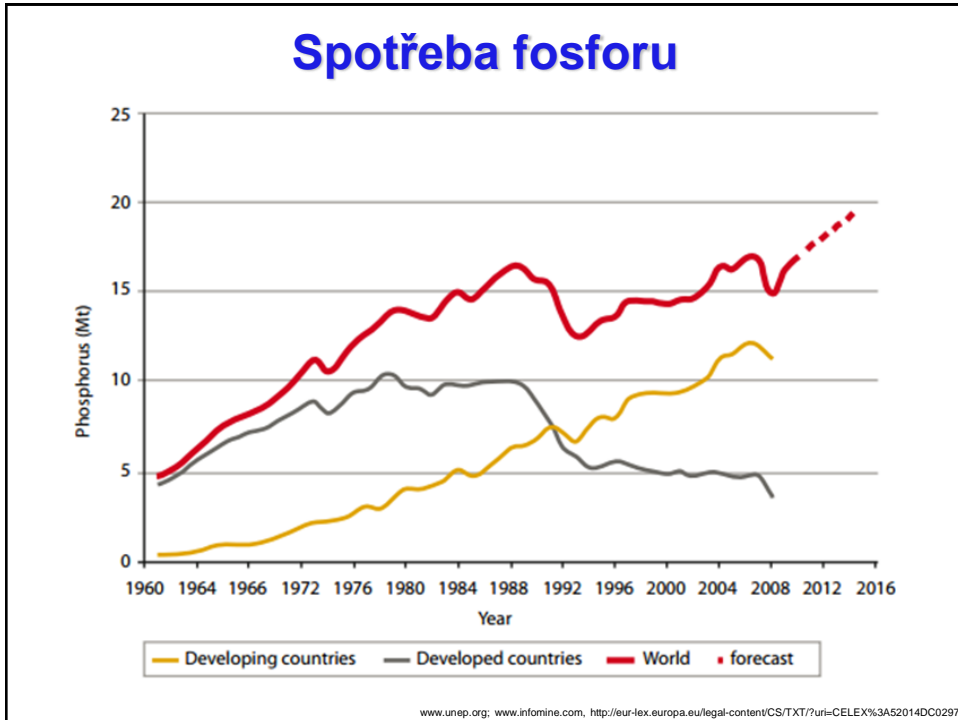


Cena fosfátové rudy / index ceny jídla

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.



Vývoj nakládání s kaly v SRN

Rok		2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Způsob využití		tuny sušiny / rok							
materiálové využití	v zemědělství	566295	567187	541935	484464	470882	427736	423497	309826
	rekultivace nebo kompostování	259312	254402	235439	203712	216148	190127	169439	172003
	jiné materiálové využití *	58052	61106	58107	60692	35386	33547	31064	32620
	<i>suma</i>	<i>883659</i>	<i>882695</i>	<i>835481</i>	<i>748868</i>	<i>722416</i>	<i>651410</i>	<i>624000</i>	<i>514449</i>
termické zpracování	spalování				230581	425108	432516	460411	478493
	spoluspalování	1003749	1067431	1008830	250326	400115	446871	615928	648108
	blíže nespecifikováno				553864	252707	269292	66554	63555
	<i>suma</i>				<i>1034771</i>	<i>1077930</i>	<i>1148679</i>	<i>1142893</i>	<i>1190156</i>
jiné využití **		-	-	-	4232	2642	2998	6293	6871
suma celkově		1887408	1950126	1844311	1787871	1802988	1803087	1773186	1711476

* 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	2017
Způsob využití		%							
materiálové využití	v zemědělství	30	29	29	27	26	24	24	18
	rekultivace nebo kompostování	14	13	13	11	12	11	10	10
	jiné materiálové využití *	3,1	3,1	3,2	3,4	2,0	1,9	1,8	1,9
	<i>suma</i>	<i>47</i>	<i>45</i>	<i>45</i>	<i>42</i>	<i>40</i>	<i>36</i>	<i>35</i>	<i>30</i>
termické zpracování	spalování				13	24	24	26	28
	spoluspalování	53	55	55	14	22	25	35	38
	blíže nespecifikováno				31	14	15	3,8	3,7
	<i>suma</i>				<i>58</i>	<i>60</i>	<i>64</i>	<i>64</i>	<i>70</i>
jiné využití **		-	-	-	0,24	0,15	0,17	0,35	0,40
suma celkově		100	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 2010-2017.

Nakládání s kaly

V Německu byl přijat zákon o zákazu použití kalu nebo kompostu z kalu jako hnojiva na půdu od roku 2029 pro čistírny odpadních vod o kapacitě 100 000 ekvivalentních obyvatel (EO) a více a od roku 2032 pro čistírny odpadních vod o kapacitě 50 000 EO a více. Dále je zavedena povinnost získávání fosforu z kalu, pokud je jeho obsah v sušině kalu vyšší než 2 %. Fosfor se bude muset získávat přímo z kalu s minimální výtěžností 50 %, nebo kal bude nutné mono-spalovat. Pokud bude kal spalován, musí být získáno alespoň 80% fosforu z popelu, nebo bude povoleno popel ukládat pro budoucí využití.

Nakládání s kaly

Skládkování kalů a použití kalů a kompostů z kalů na půdu je úplně zakázáno ve Švýcarsku (od roku 2008 včetně přechodného období) a v Holandsku (od roku 1996), kde jsou kaly spalovány (mono-spalovány nebo spolu-spalovány).

V Rakousku se obdobná legislativa jako v Německu připravuje pro čistírny od 20 000 EO, tj. zákaz použití kalu nebo kompostu z kalu jako hnojiva na půdu (navrženo desetileté přechodné období). Dále je zavedena povinnost získávání fosforu z kalu, pokud je jeho obsah v sušině kalu vyšší než 2 %, nebo bude muset být kal mono-spalován. Fosfor se pak bude získávat z popelu vzniklého spálením kalu.

V posledních letech je též využíván proces pyrolýzy, jako alternativy k mono-spalování ČK, pro výrobu kalouhlu (sludge-charu, biocharu na bázi čistírenského kalu).

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 😊.**

Hygienizace kalu

- pasterizace kalu + anaerobní mezofilní stabilizace
- termická hydrolýza + 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.

Spalování čistírenských kalů

Pro mono-spalování ČK se využívají dominantně fluidní technologie.

Cíle:

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

Energetické využití ČK v SRN

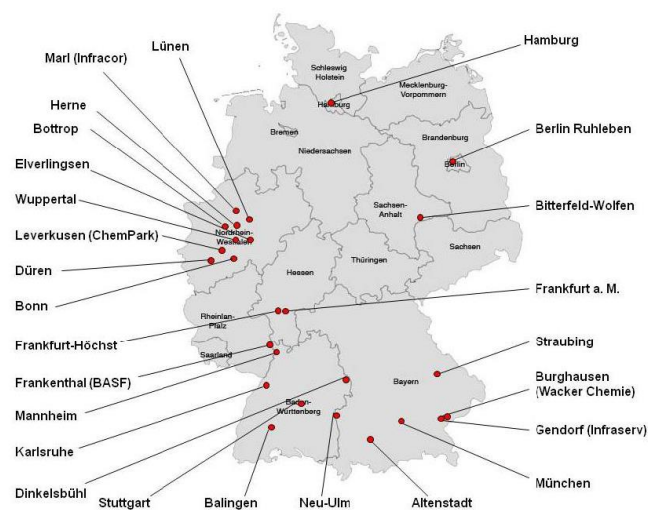
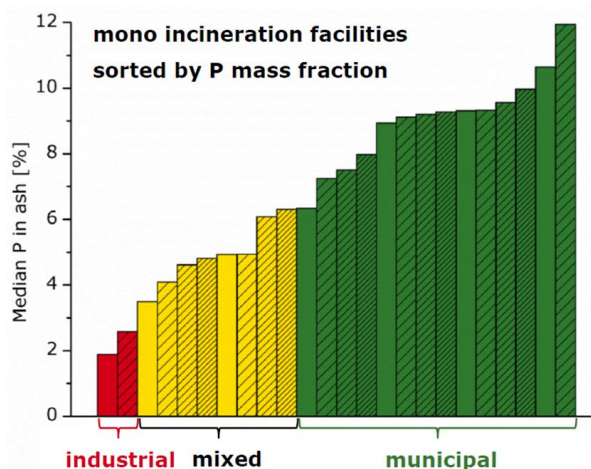


Figure 1. German mono-incineration facilities for sewage sludge.

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.

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:

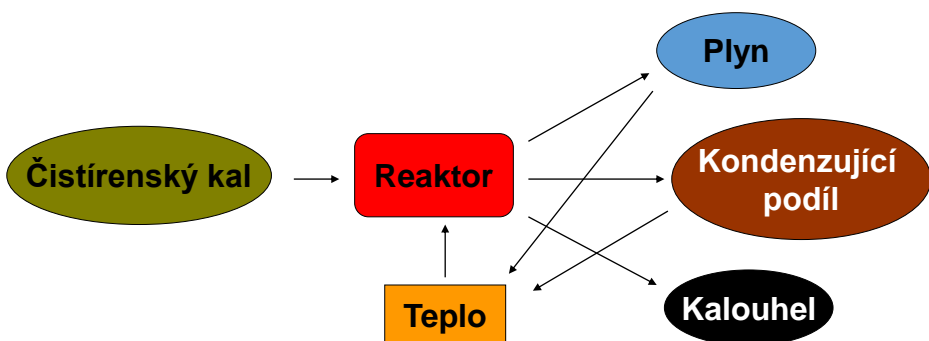
- separace těžkých kovů (As) a fosforu,
- transfer fosforu v popelu do biologicky dostupné formy pro výrobu hnojiva nebo,
- úprava popelu na kvalitu vhodnou pro zpracovatelský průmysl.

Postupy:

- hydrometalurgický,
- pyrometalurgický.

Pyrolýza

Termický rozklad materiálu za nepřístupu médií obsahujících volný kyslík.



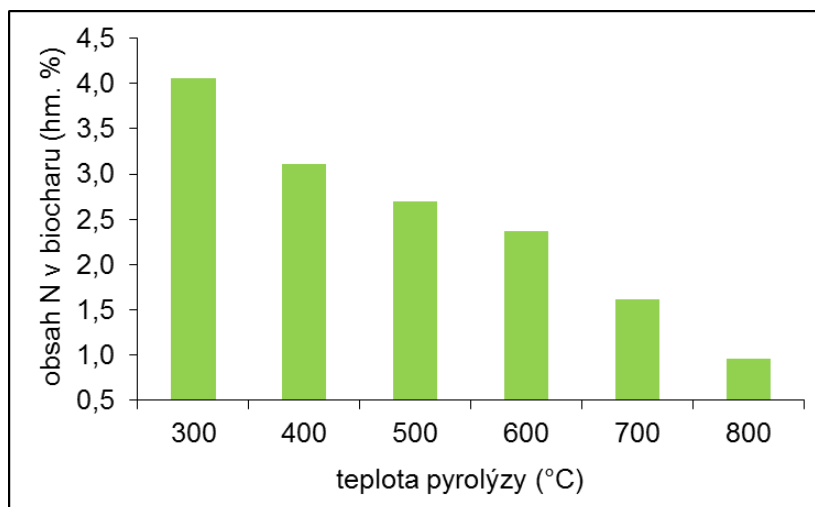
Bridgwater, Review of Fast Pyrolysis of Biomass and Product Upgrading, Biomass and Bioenergy 38 (2012) 69-94

Kalouhel (sludge-char) – vlastnosti

- Kalouhel obsahuje cca 60 % hmotnosti sušiny SČK.
- Hlavní stavební složkou kalouhlu je chemicky stabilní uhlík, který nepodléhá dalšímu rozkladu a oxidaci (v půdě).
- Kalouhel je porézní: 25–150 m²/g. Kalouhel zvyšuje zadrž vody v půdě.
- V kalouhlu se nachází velké obsahy živin: P, N, Ca, Mg apod.
- Do kalouhlu 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., Krutí M., Moško J., Zach B., Durda T., Skobla S., Bejlo Z.: Recyklace fosforu ze stabilizovaného čistírenského kalu. Sborník přednášek konference CHEE 11, pp. 1–17, Praha, Czech Republic, 07 September 2016.

Kalouhel (sludge-char) – vlastnosti



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

Aplikace kalouhlu (sludge-char) do půdy

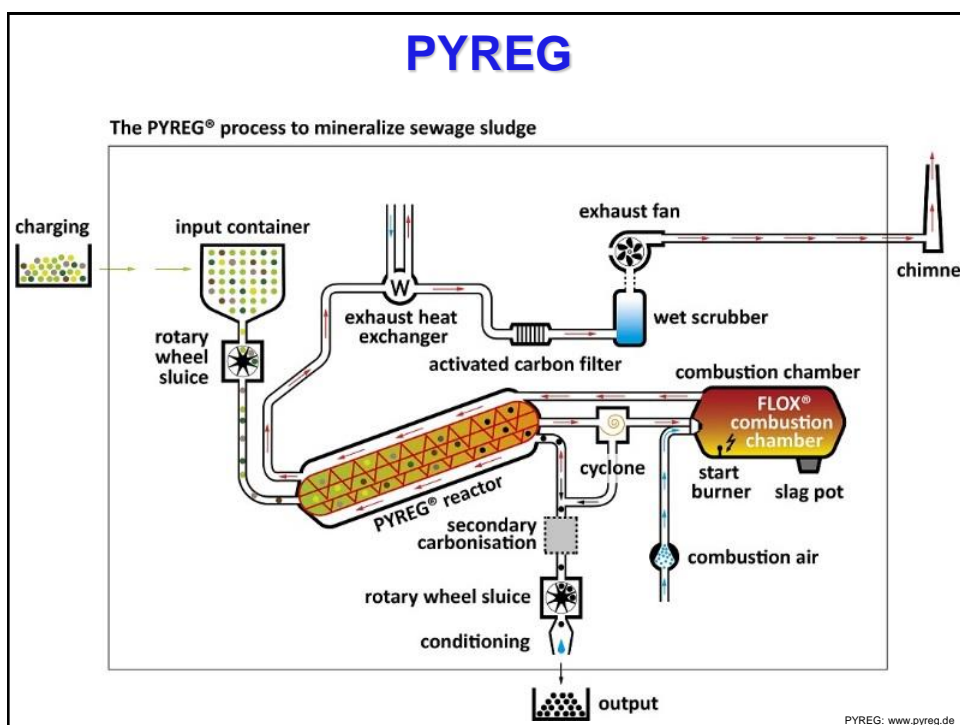
- Kalouhel zvyšuje úrodnost půdy:**
- zvyšuje zadrž vody v půdě,
- zlepšuje využití biogenních prvků z hnojiv – zadržuje je a pomalu uvolňuje,
- snižuje průnik výživových látek do podzemních vod → písčité půdy,
- kypří (zlehčuje) půdu → jílovité půdy,
- v prvních měsících po aplikaci částečně nahrazuje kombinovaná hnojiva z důvodu vysokého obsahu biogenních prvků (P, N apod.),
- v prvních měsících po aplikaci upravuje pH půdy z důvodu vyšších koncentrací Ca → vhodné pro kyselé půdy.

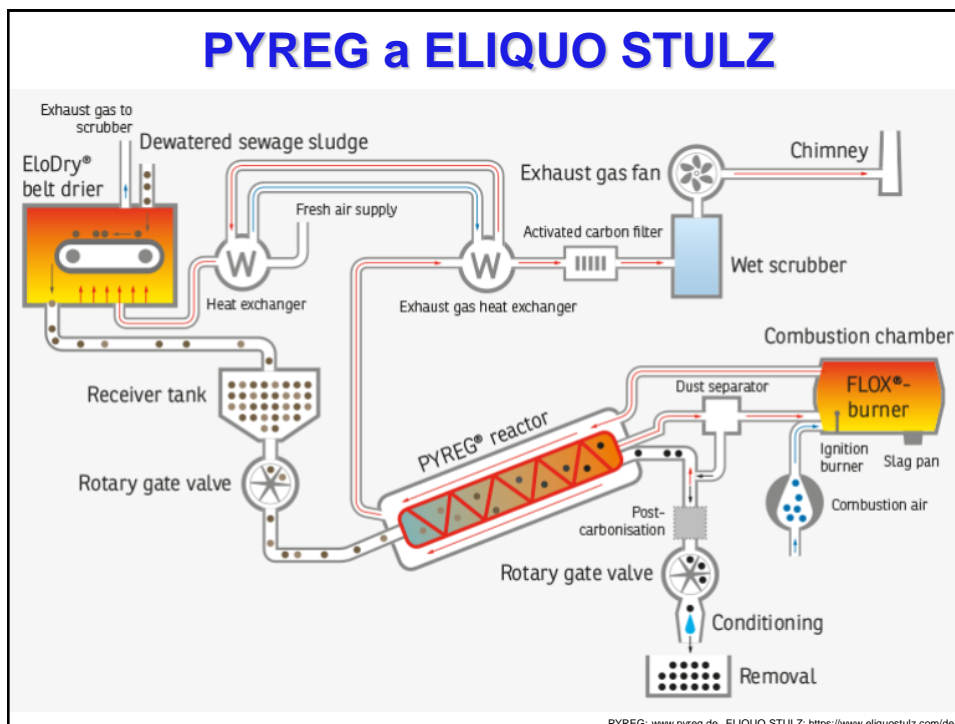
Pchořelý M., Šyc M., Svoboda K., Kruml M., Moško J., Zach B., Durda T., Skobla S., Bejo Z.: Recyklace fosforu ze stabilizovaného čistírenského kalu. Sborník přednášek konference CHEO 11, pp. 1–17, Praha, Czech Republic, 07 September 2016.

Výhody kalouhlu (sludge-char) 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 kalouhlu.
- ❑ Snižování vyluhovatelnosti / obsahu těžkých kovů a arsenu.
- ❑ Snižování obsahu problematických organických látek.
- ❑ Kypření půdy.
- ❑ Sekvestrace C.
- ❑ Snížení emisí skleníkových plynů, zejména CH_4 , CO_2 a N_2O .

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.hydrsystemv.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 části N*
Úplné odstranění organického podílu	ANO	NE, pouze částečné
Odstranění Hg	ANO	ANO
Odstranění ostatních těžkých kovů a As	NE, částečně polo-těkavé	NE
Meziprodukt / Produkt	popel s obsahem P	kalouhel s obsahem P a N
Kapacita	nad 150 000 EO	nad 30 000 EO

* obsah N v kalouhlu 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.

Kalouhel (sludge-char)

Pyrolýza kalu je technologicky zvládnutá.

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



**Děkuji za
pozornost**



Doc. Ing. Michael Pohořelý, Ph.D.
tel.: 737 251 462
email: pohorely@icpf.cas.cz
email: pohorelm@vscht.cz