



ÚSTAV CHEMICKÝCH PROCESŮ AV ČR
INSTITUTE OF CHEMICAL PROCESS FUNDAMENTALS OF THE ASCR

T A
Č R

TECHNOLOGICKÉ MOŽNOSTI ZNOVUVYUŽITÍ FOSFORU Z ČISTÍRENSKÝCH KALŮ A JEJICH ODRAZ V ČESKÉ PRAXI

Šárka Václavková, Michal Šyc

Department of Environmental Engineering, Institute of Chemical
Process Fundamentals of the CAS, v. v. i.

vaclavkova@icpf.cas.cz, +420 777192936

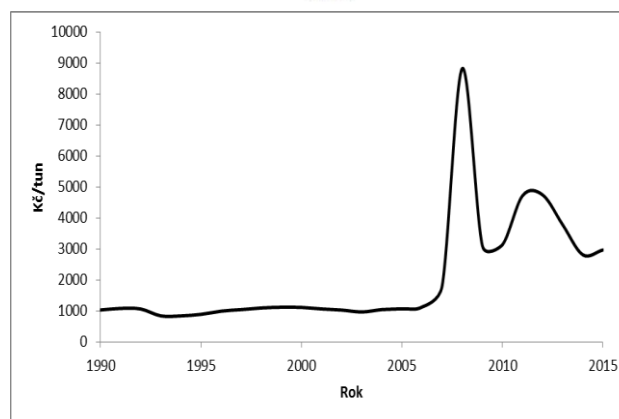
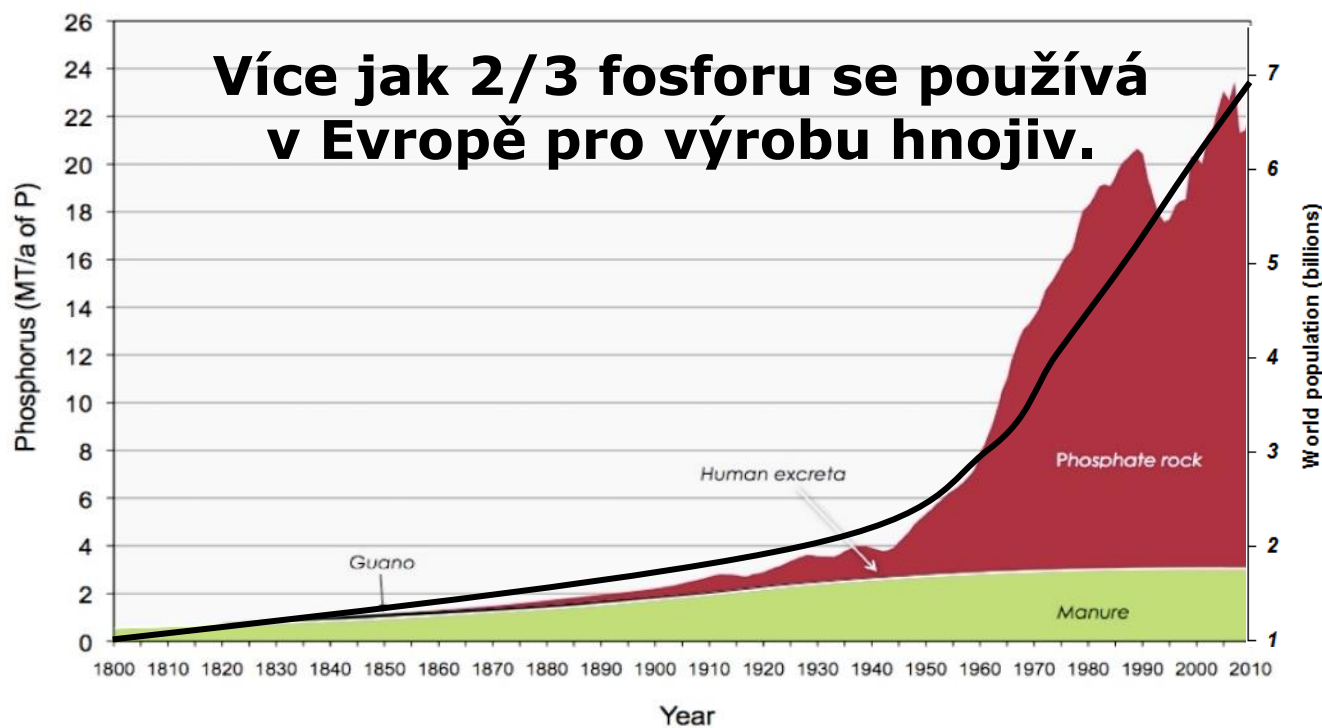
Fond malých projektů Rakousko – Česká republika:
Fosfor – aktuální otázky a řešení, Brno 14-15. 5. 2019



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Spotřeba fosforu a jeho cena



Modified from Cordell et al., 2009

Globální zdroje fosforu

Global distribution of phosphate reserves



Source: 2009 USGS

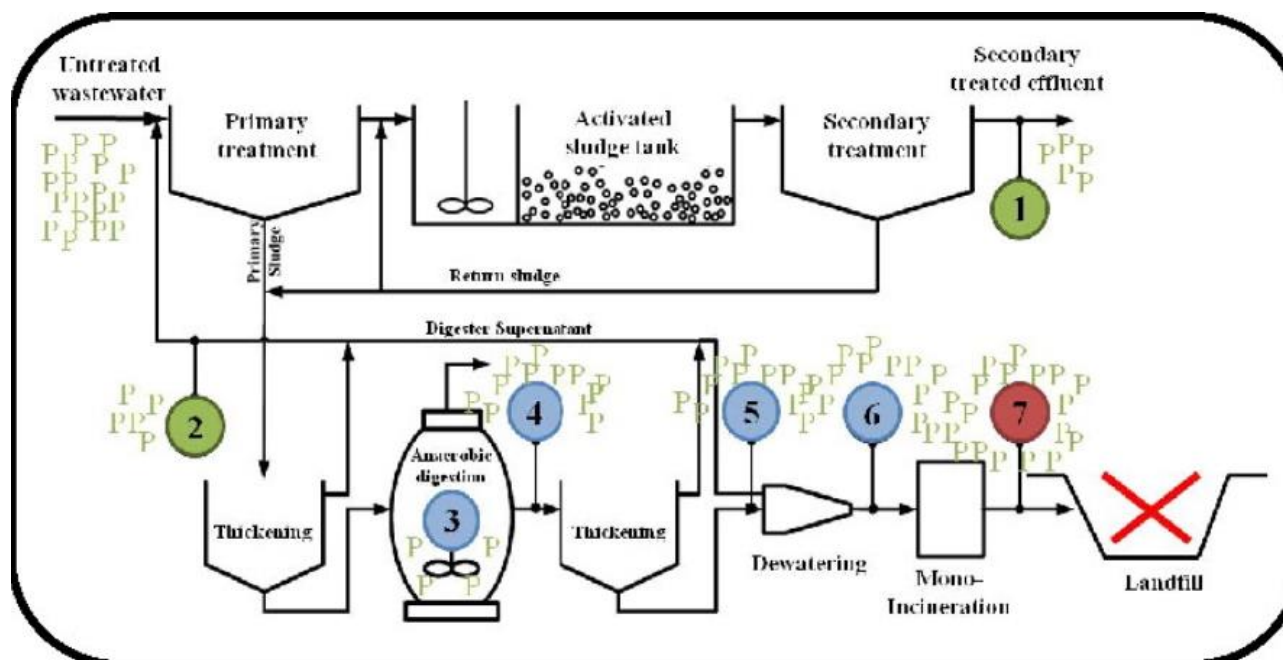
$GDA_p \sim 700 \text{ mg}$ (dospělý)



From: <http://www.agrorural.gob.pe/guano-de-las-islas-peruanas-es-unico-en-el-mundo/> and: <http://www.s-aronson.co.il/he/project/engineering-projects-project1/> and <https://www.chemistryworld.com/news/sewage-offers-attractive-source-of-precious-metals/8406.article>

Možnosti recyklace fosforu na ČOV

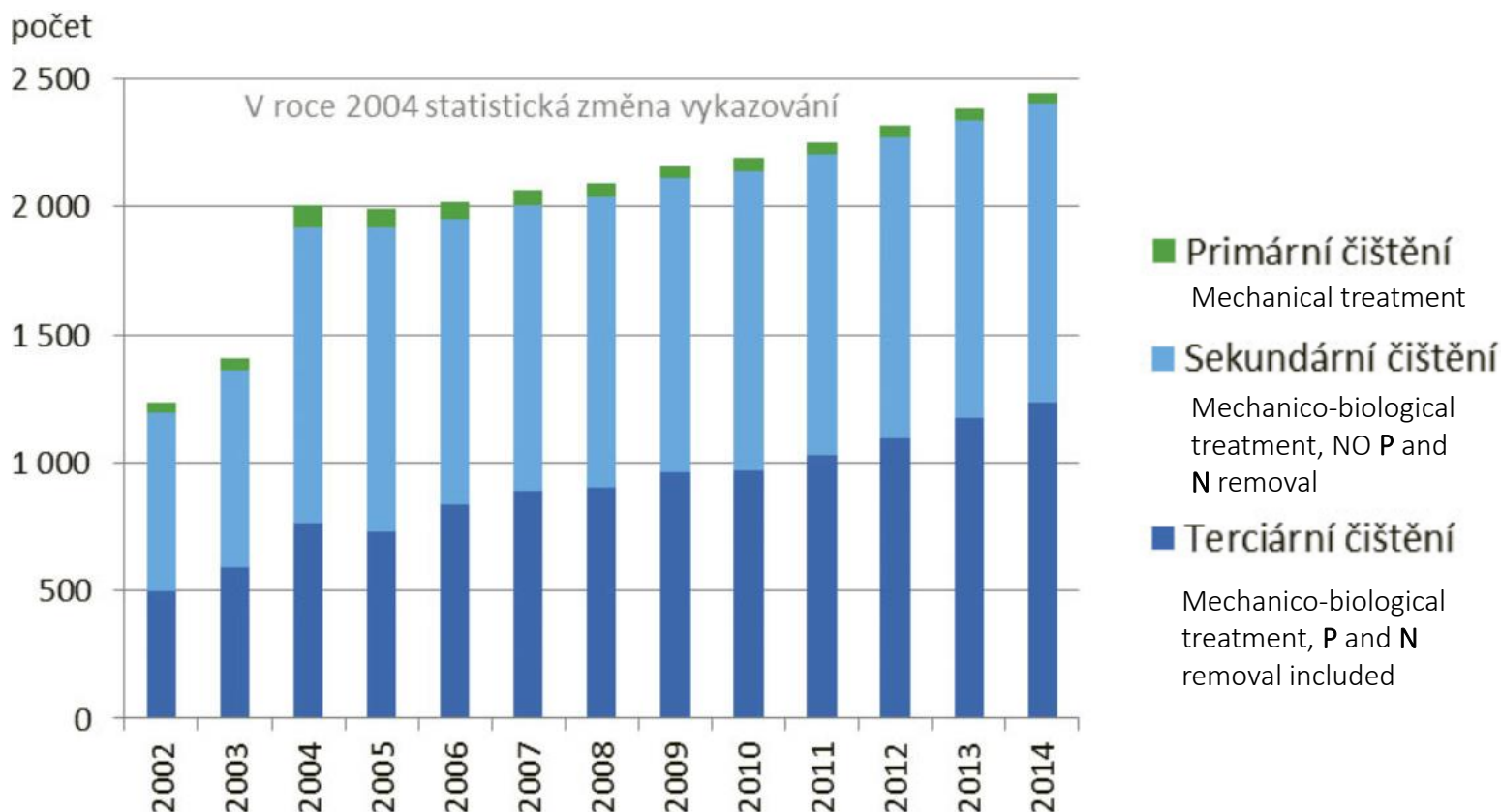
- odtok po sekundárním čištění odpadní vody (1)
- kalová voda (2)
- čistírenský kal (3-6)
- produkt zpracování čistírenského kalu (7)



Egle, L.; Rechberger, H.; Krampe, J.; Zessner, M. Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental and economic assessment of P recovery technologies. *Sci. Total Environ.* 2016, 571, 522–542..

Kontext čištění odpadních vod v ČR

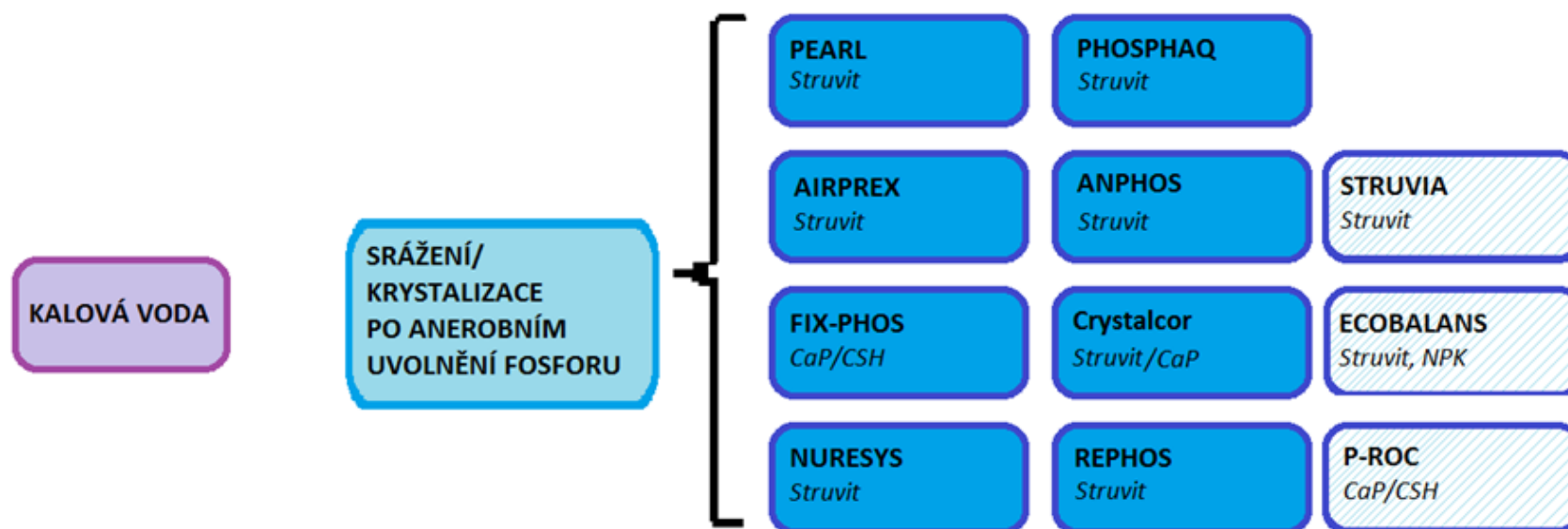
- 2554 ČOV v provozu v ČR (3066 registrovaných, SOVAK)



⇒ **Toky s koncentrovaným obsahem fosforu na ČOV s terciálním čištěním tj. na větších ČOV**

Kontext čištění odpadních vod v ČR – možnosti recyklace P

- odtok po sekundárním čištění odpadní vody (1)
- kalová voda (2)



**Technologie STRUVIA a ECOPHOS jsou dnes již využívány v průmyslovém měřítku*

- Potřeba přídatku NH_4^+
- Relativně nízká účinnost, **max. cca 30% vstupního P**, souvisí s distribucí P v kalu a kalové vodě.

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 a okolních zemích

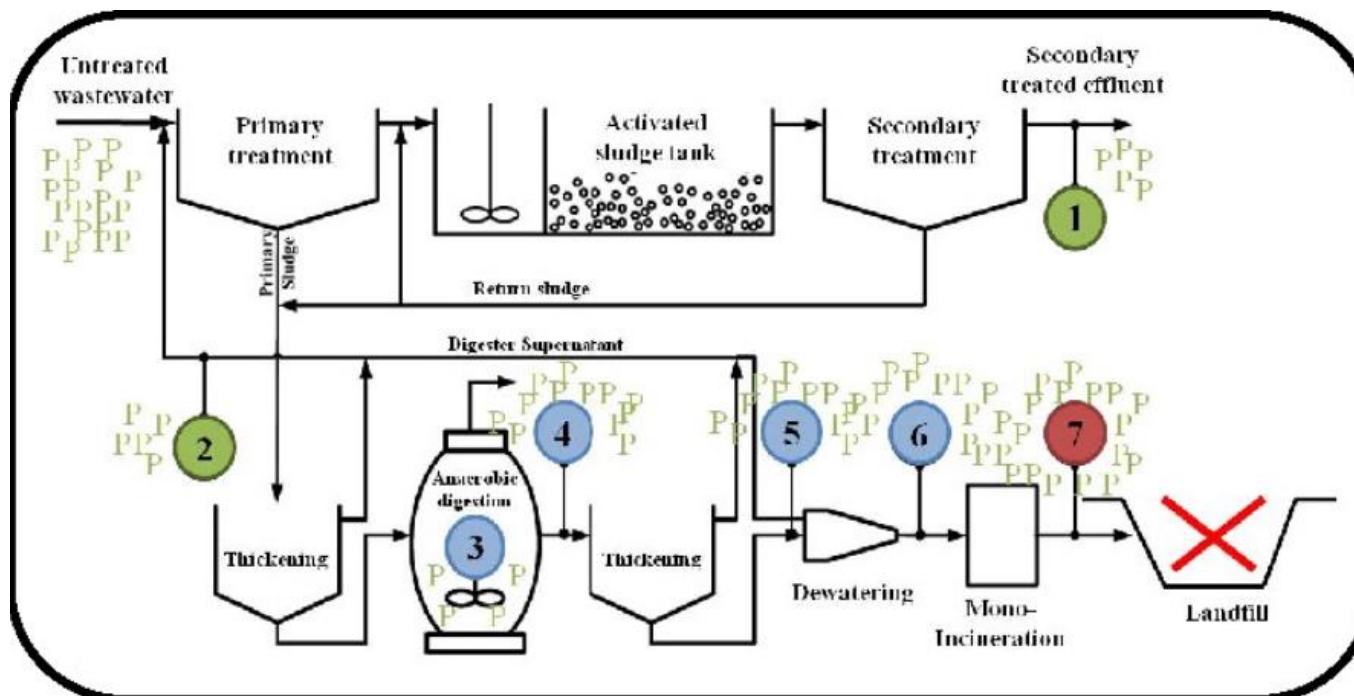
Tous. tons/year		Sludge disposal (%)				
State	Production	Agriculture	Composting	Landfill	Incineration	Others
Czech Republic	210	52	29	8	3	9
Bulgaria	50	28	0	50	0	0
Denmark	141	52	NA	1	24	4
Latvia	51	16	22	0	0	0
Hungary	170	34	13	1	12	1
Germany	1780	31	18	0	56	0
The Netherlands	351	0	0	0	94	1
Poland	527	221	6	11	4	58
Romania	82	2	1	50	0	2
Slovakia	55	2	64	13	0	22
Spain	1205	83	NA	8	5	4
Sweden	204	25	32	4	1	38
United Kingdom	1419	79	NA	1	18	0

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



Kontext čištění odpadních vod v ČR – možnosti recyklace P

- čistírenský kal (3-6)
- produkt zpracování čistírenského kalu (7)

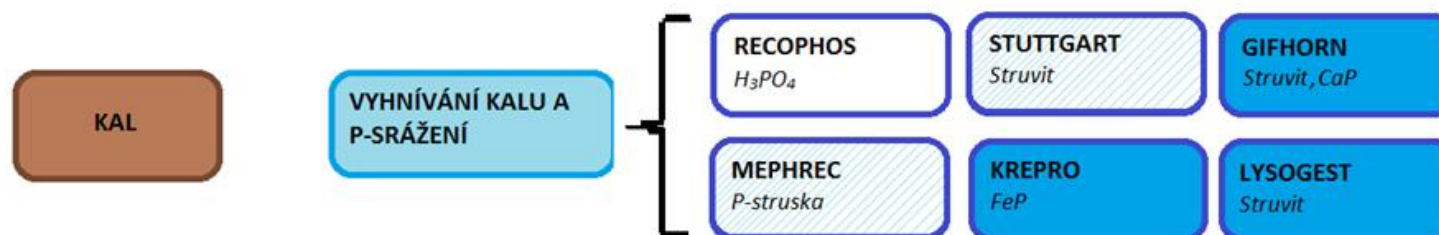


Egle, L.; Rechberger, H.; Krampe, J.; Zessner, M. Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental and economic assessment of P recovery technologies. *Sci. Total Environ.* 2016, 571, 522–542..

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

Kontext čištění odpadních vod v ČR – možnosti recyklace P

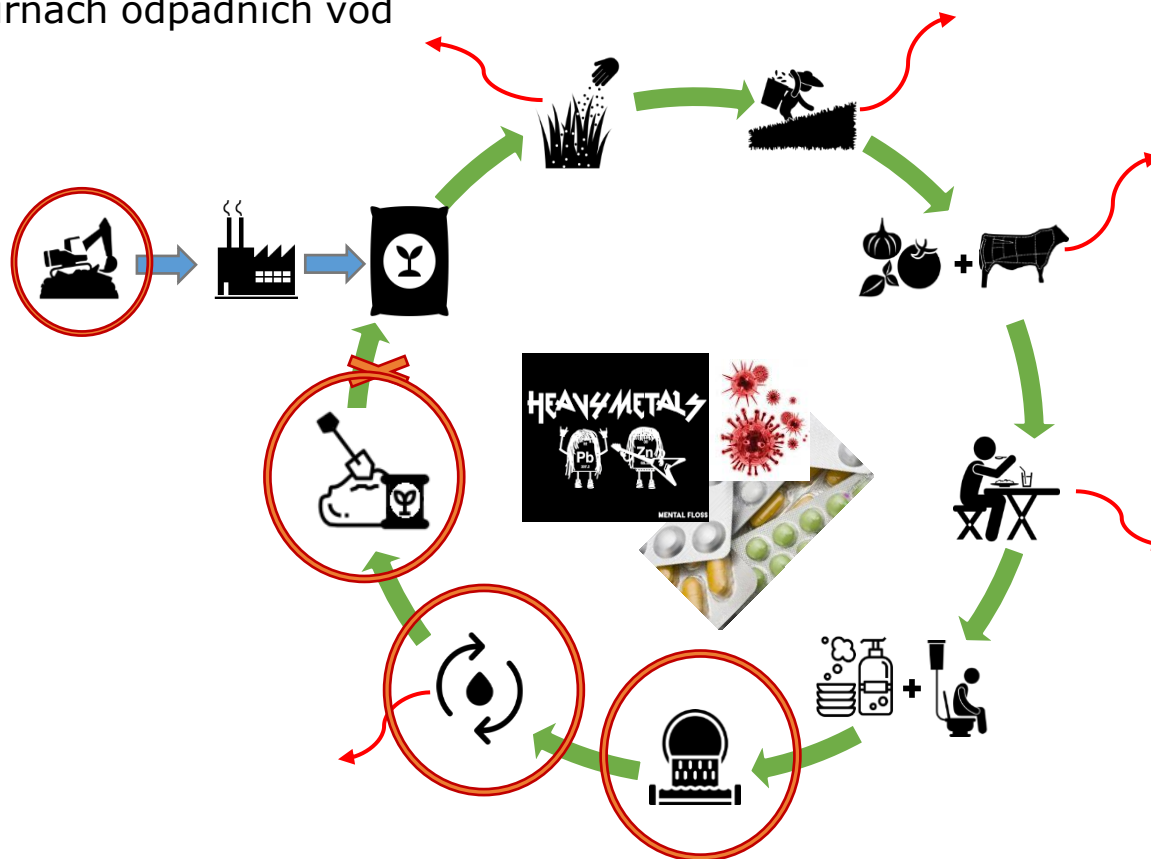
- čistírenský kal (3-6)
- produkt zpracování čistírenského kalu (7)



- *Pokud však chci některou z technologických cest využít je třeba znát jaký materiál mám k dispozici*

Český čistírenský kal jako zdroj zemědělského P - princip oběhu P a jeho změna způsobená kontaminací odpadních vod

- P často ve formě nízko rozpustných solí Al nebo Fe v důsledku běžné praxe srážení P v čistírnách odpadních vod



- Kal často znečištěný těžkými kovy, patogeny a organickými látkami, včetně hormonů, antibiotik, endokrinních disruptorů a POPs

Modified from <http://store.mentalfloss.com/heavy-metals-mousepad/>
<http://www.wisegeek.org/what-are-pathogens.htm>

Množství fosforu v stabilizovaných čistírenských kalech – inventarizace stavu kalů – TAČR ZETA

Projekt TJ01000074 „Možnosti využití čistírenských kalů jako sekundárního zdroje fosforu v ČR“ byl zahájen v listopadu 2017 a potrvá do října 2019. Jeho hlavním cílem je zmapovat potenciál českých čistírenských kalů z hlediska možností recyklace fosforu v nich obsaženého, od jehož zemědělského využití přímou aplikací čistírenských kalů na půdy je ustupováno s ohledem na častou kontaminaci kalů těžkými kovy, patogenními mikroorganismy a rezidui léčiv. Výsledkem projektu bude ucelená studie mapující nejen obsah fosforu ale i míru kontaminace v kalech z typově různých zařízení na čištění odpadních vod.

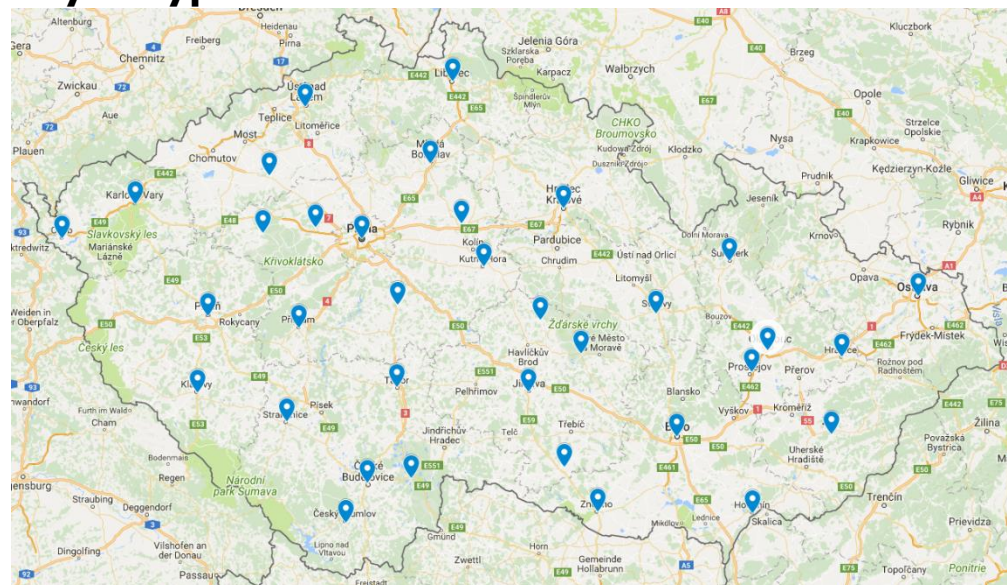
Postup prací:

- Výběr typických zástupců různých typů ČOV
- Oslovení provozovatelů ČOV a navázání spolupráce
- Analýza dat od provozovatelů
- Odběr vzorků čistírenských kalů
- Stanovení potenciálu a limitů pro recyklaci fosforu z jednotlivých kalů
- Ověření možností recyklace fosforu z vybraných kalů termickým zpracováním

Množství fosforu v stabilizovaných čistírenských kalech – inventarizace stavu kalů – TAČR ZETA

• Výběr typických zástupců různých typů ČOV

2554 ČOV v provozu v ČR
42 Oslovených
32 odzorkovaných
12 bilance



Kategorie dle projektovaných EO	Označení kategorie	Počet ČOV dle projektovaných EO	Počet ČOV dle skutečných EO
8 000-20 000	A1	4	5
20 001-50 000	A2	6	15
50 001-100 000	A3	15	5
100 001-500 000	A4	7	7
celkem		32	32

- Kategorizace i dle způsobu odstraňování P, stabilizace kalu, odvodňování.

Množství fosforu v stabilizovaných čistírenských kalech – inventarizace stavu kalů – TAČR ZETA

Tabulka 7 Obsah prvků v kalu přepočten na obsah prvku v 1 kg sušiny kalu [mg/kg.sušina]

kategorie	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	P	Pb	
A1	9305	0	2	36	86	26339	24	21708	23	min
	15807	391	63	192	434	115484	126	28297	168	max
	13532	192	36	128	274	53985	56	23592	83	průměr
A2	11516	0	0	49	143	13862	9	18193	20	min
	45591	588	54	186	373	57174	112	31944	192	max
	20490	288	25	102	241	31009	50	25113	100	průměr
A3	9604	145	19	32	148	25268	7	22588	52	min
	16957	244	67	187	221	58358	111	33242	568	max
	12601	221	32	93	175	46886	46	27177	234	průměr
A4	12374	231	4	69	157	21664	22	23163	59	min
	19434	464	52	288	548	56626	275	28984	156	max
	17943	356	36	118	332	41477	92	26514	123	průměr

- Kaly vyprodukované na českých čistírnách odpadních vod obsahují 3-14 g fosforu na 1 kg kalu tj. **23-27g P/ kg sušiny kalu**.
- Uvažujeme-li produkci přes 170 tis tun sušiny kalů, což znamená roční produkci minimálně **3 500 tun odpadního fosforu (P) v kalech**.
- Při spotřebě cca 6,5 kg P na hektar orné půdy (15 kg P₂O₅/ha) to znamená dostatek fosforu pro obdělání cca 538 tisíc hektarů půdy.
- Při půdním fondu ČR, kde je z celkových 7,9 mil hektarů za ornou půdu považováno cca 38% plochy to znamená, že by fosfor obsažený v produkci komunálních čistírenských kalů pokryl potřebu **P pro minimálně 18% obdělávaných půd**.

Míra kontaminace toxickými kovy – inventarizace stavu kalů – TAČR ZETA

Tabulka 7 Obsah prvků v kalu přepočten na obsah prvku v 1 kg sušiny kalu [mg/kg.sušina]

kategorie	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	P	Pb	
A1	9305	0	2	36	86	26339	24	21708	23	min
	15807	391	63	192	434	115484	126	28297	168	max
	13532	192	36	128	274	53985	56	23592	83	průměr
A2	11516	0	0	49	143	13862	9	18193	20	min
	45591	588	54	186	373	57174	112	31944	192	max
	20490	288	25	102	241	31009	50	25113	100	průměr
A3	9604	145	19	32	148	25268	7	22588	52	min
	16957	244	67	187	221	58358	111	33242	568	max
	12601	221	32	93	175	46886	46	27177	234	průměr
A4	12374	231	4	69	157	21664	22	23163	59	min
	19434	464	52	288	548	56626	275	28984	156	max
	17943	356	36	118	332	41477	92	26514	123	průměr

- Kaly vyprodukované na českých čistírnách odpadních vod obsahují 3-14 g fosforu na 1 kg kalu tj. 23-27g P/ kg sušiny kalu.
- Při potenciálním využití je však třeba vzít v úvahu znečištění kalů těžkými kovy. Zejména koncentrace As a Pb stojí za pozornost, jelikož v některých případech převyšují množství povolené v materiálech vhodných na zemědělské využití. U znečištění As, Ni a Pb je pak vidět, že jejich koncentrace v sušině narůstají s rostoucí kapacitou ČOV.

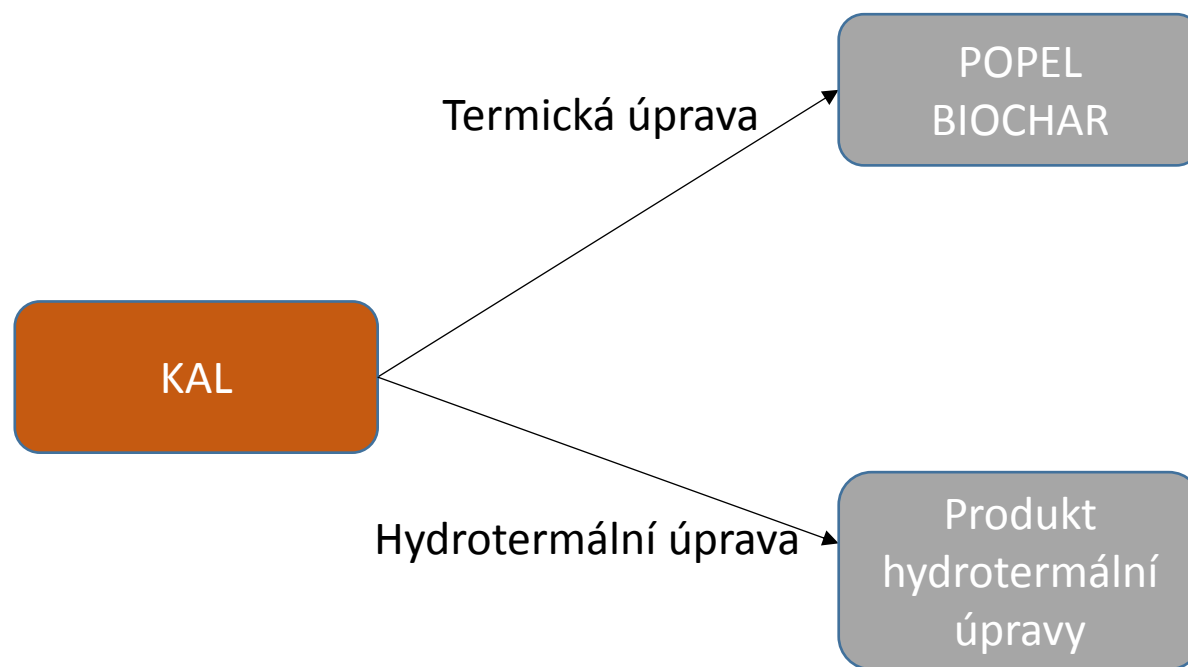
Co umožňují současné právní předpisy?

- Česká legislativa postupně zpřísňuje podmínky pro nakládání s upravenými čistírenskými kaly a jejich aplikaci na zemědělské půdy
- NAŘÍZENÍ EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY, kterým se stanoví pravidla pro uvádění hnojivých přípravků s označením CE na trh 2016/0084 / COD - část oběhového balíčku:
 - stanoví pravidla pro certifikovaná hnojiva na trhu
 - stanoví minimální obsah živin v hnojivu
 - stanoví maximální obsah kontaminantů v hnojivech (těžké kovy, organické látky)
- Německo, Švýcarsko a Rakousko si zvolily povinné využití P z čistírenských kalů v čistírnách odpadních vod s kapacitou nad 50 000 resp. 20000 EO



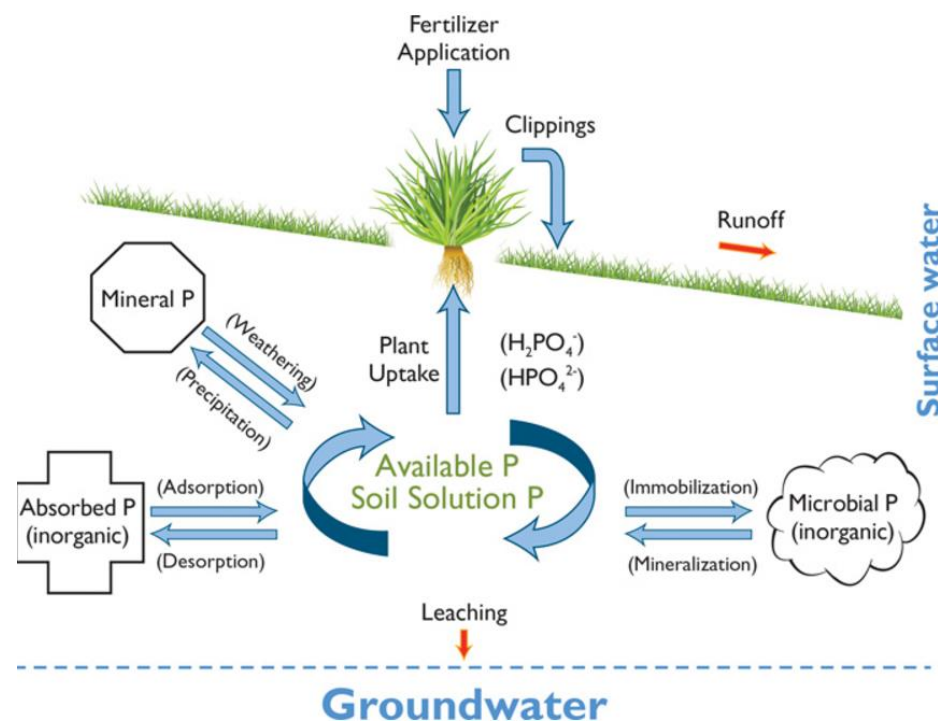
otevívá možnost využití sekundárních zdrojů tj. produktů úpravy čistírenských kalů jako zdrojů živin pro zemědělství

Jak naložit s kalem, který obsahuje příliš mnoho nežádoucích látek organických látek, těžkých kovů či patogenních organismů?



Co je důležité vzít v úvahu při zpracování čistírenského kalu pro další využití fosforu?

- P dostupnost pro rostliny a chování produktu v půdních podmínkách
- Čistota - celková koncentrace a potenciální mobilita As, Cd, Cr, Ni, Pb + Al, Fe, Ca, Mg, Cu a Zn v půdních podmínkách



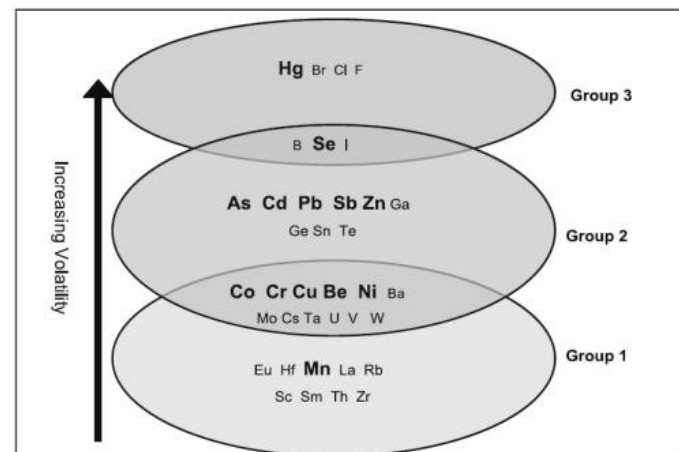
- pH jako nejinformativnější charakteristika jednotlivé

From: nysgolfbmp.cals.cornell.edu/phosphorus

Termická úprava – energetické využití kalů

Cíle:

- Stabilizace a hygienizace kalu
- Destrukce organických látek
- Částečné odstranění těkavých a polo-těkavých těžkých kovů
- Koncentrování nutrientů v pevném zbytku
- Dva hlavní směry – pyrolýza a fluidní spalování

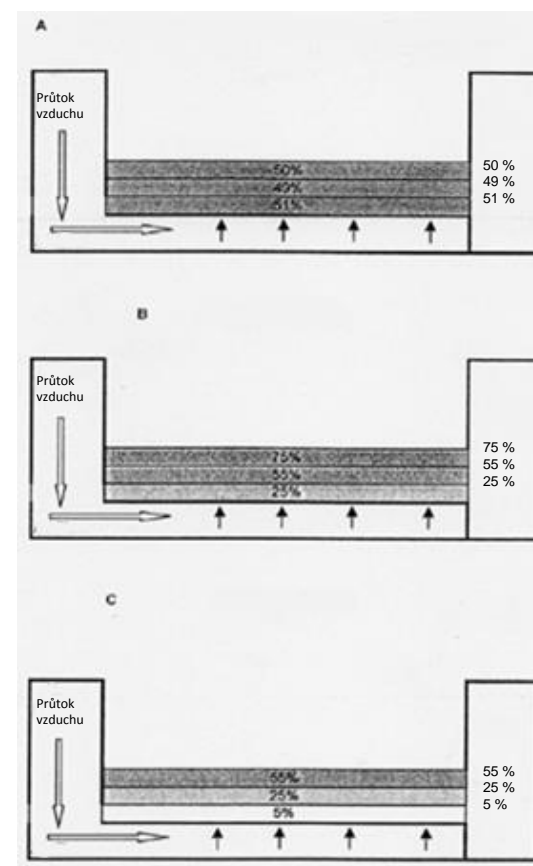


	Spalování	Pyrolýza
Hmotnostní redukce	ano, cca na 1/2	ano, cca na 2/3
Záchyt fosforu	ano, více jak 90 %	ano, více jak 90 %
Záchyt ostatních nutrientů	ano, kromě dusíku	ano, včetně dusíku
Úplně odstranění organického podílu	ano	pouze částečné
Odstranění těžkých kovů	jen těkavých a polotěkavých	téměř ne
Produkt	popel s obsahem fosforu	biochar s obsahem fosforu
Kapacita	nad 50 000 EO	do 100 000 EO

Šyc: Voda v krajině: problematika sucha a fosforu 8.6.2016

Sušení SČK

- První nezbytný krok před spalováním či pyrolýzou.
- Vhodná nízkoteplotní pásová sušárna
- Teplota do 95 °C → zabránění emisí VOC.



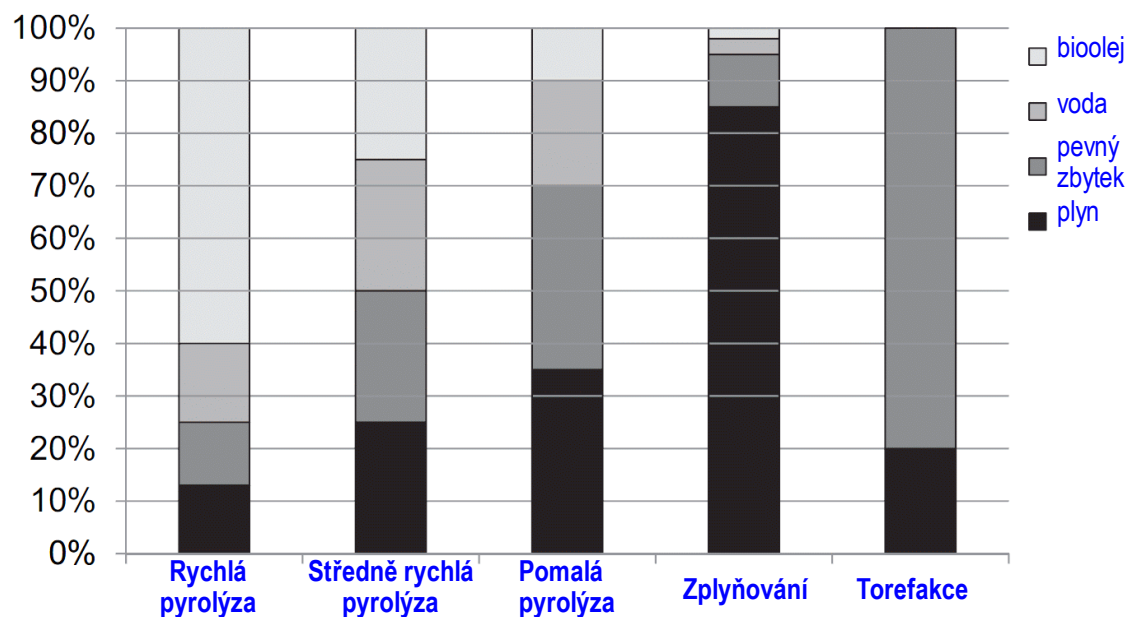
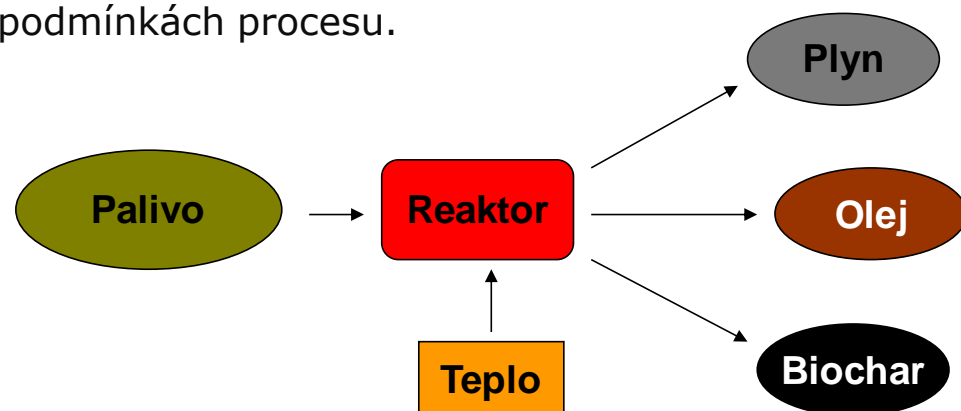
Vlhké

Suché

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

Princip pyrolýzy

- Termický rozklad materiálu za nepřístupu média s kyslíkem.
- Vždy 3 produkty pyrolýzy v závislosti na podmínkách procesu.



Bridgwater, Review of Fast Pyrolysis of Biomass and Product Upgrading, Biomass and Bioenergy 38 (2012) 68-94

Biochar a jeho vlastnosti

- Biochar tvoří cca 2/3 hmotnosti sušiny kalu.
- Hlavní složkou stabilní uhlík, nepodléhá dalšímu rozkladu → sekvestrace C.
- Vysoce porézní materiál 25-600 m²/g, povrch dle podmínek pyrolýzy.
- Obsahuje velké množství nutrientů – P, N, K, Ca, Mg.
- Postupné uvolňování nutrientů z biocharu → biodostupnost dána zejména teplotou pyrolýzy.
- Zvýšená zadrž vody v půdě.
- Složení biocharu – dané složením kalu.
- Popel cca 65-75 %
- 15-30 % C, 2-3 % N
- P₂O₅ 10-25 %, CaO 10-20 %
- **Není jasný mechanismus konverze organických látek => biochar z čistírenských kalů není doporučen pro zemědělské využití**



Obrázek: www.jwpenergy.com

Spalování kalů v Německu

- Nejčastěji fluidní spalování.
- Produkt pro získávání fosforu popel.

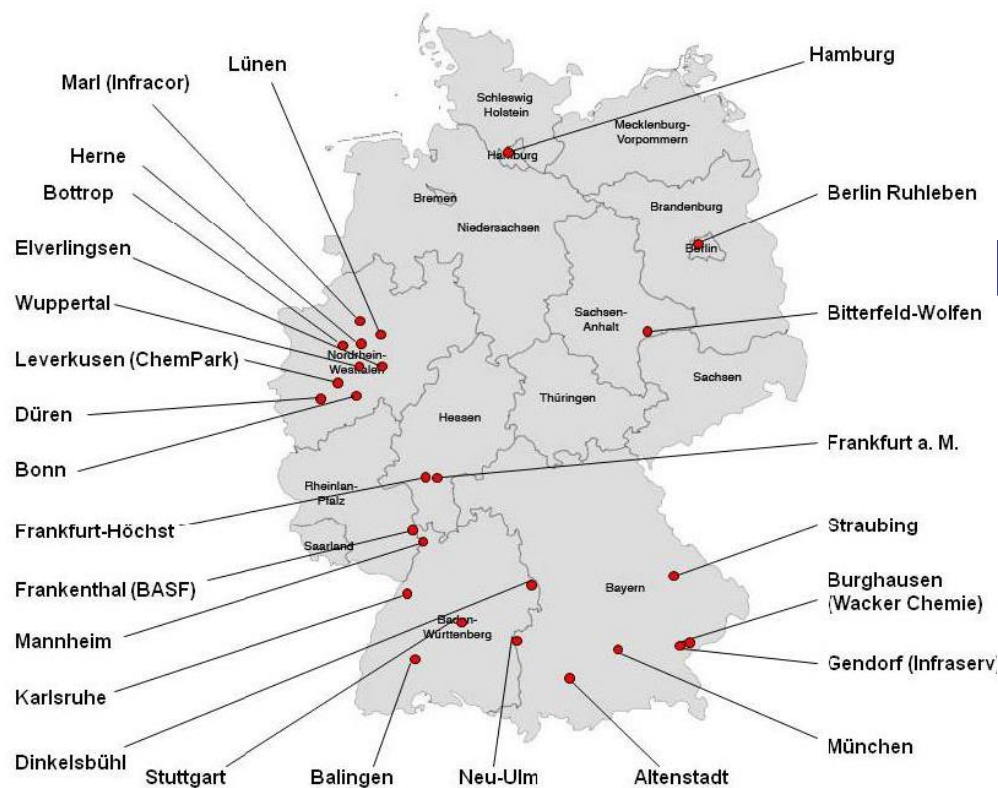
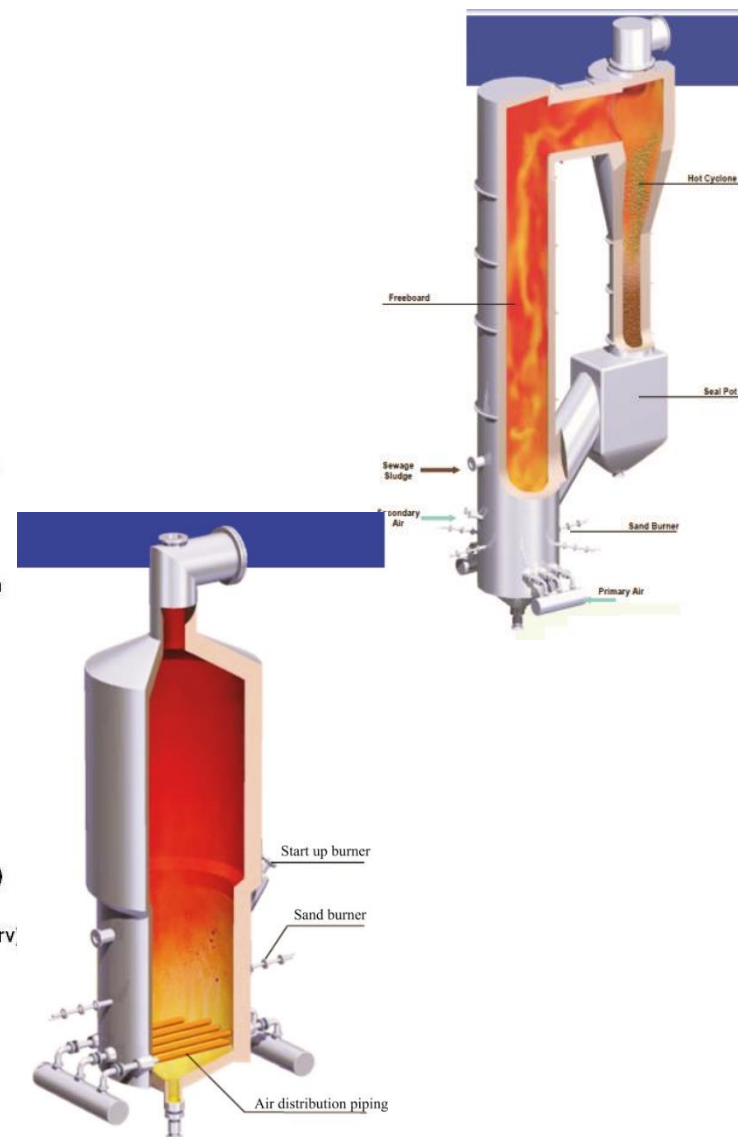
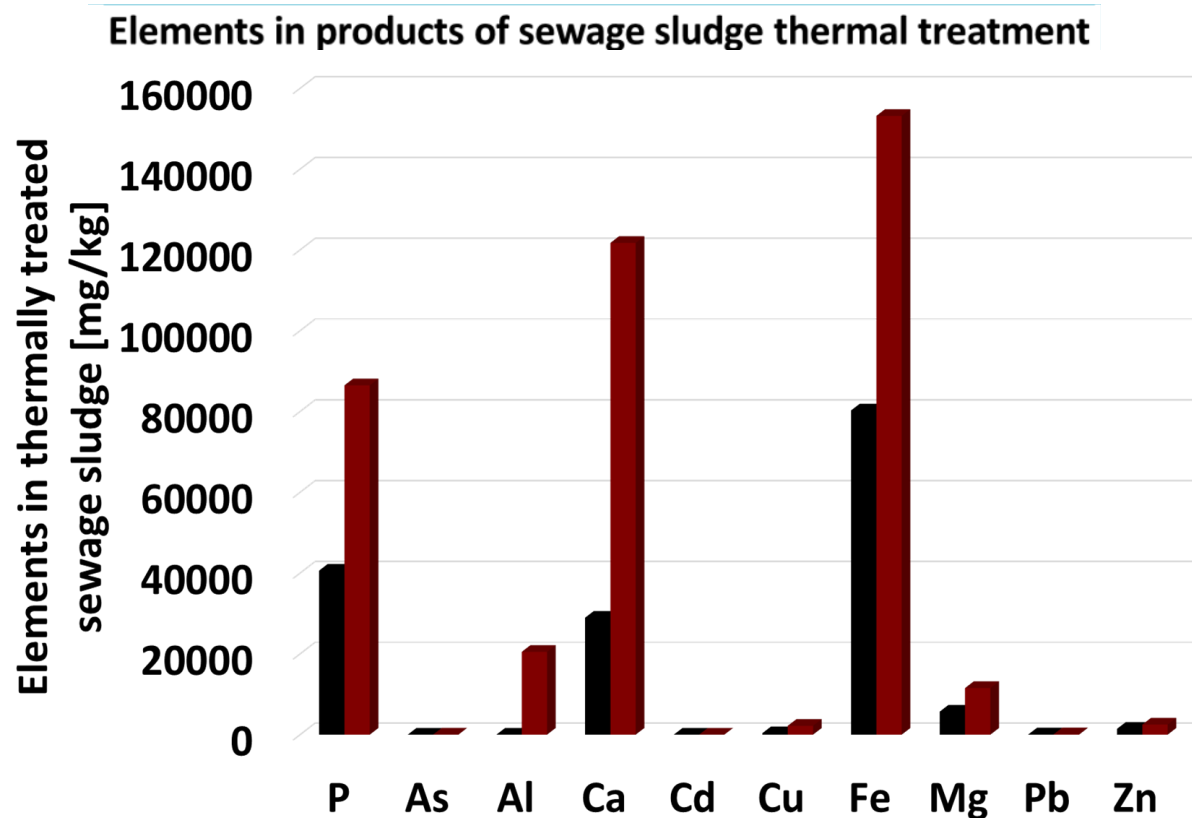


Figure 1. German mono-incineration facilities for sewage sludge.



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.

Složení popelu a biocharu

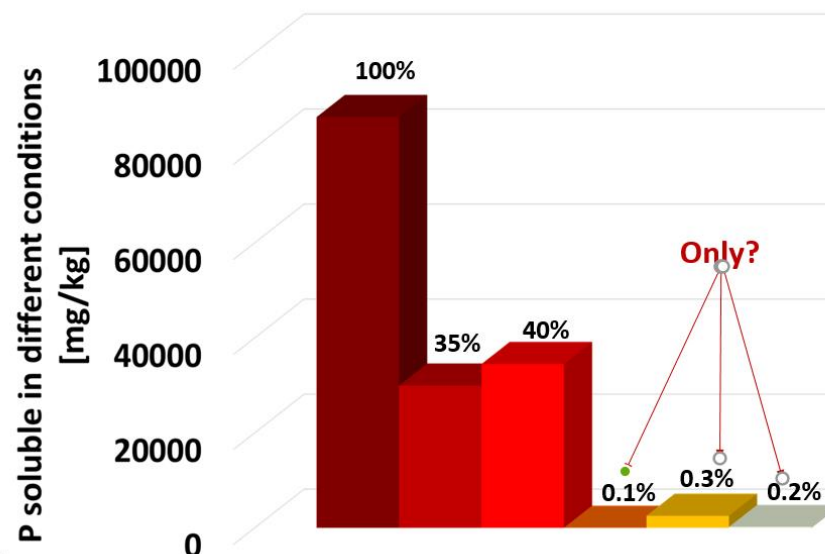


Využití popelu jako hnojiva

- **Nutné mono-spalování kalů bez přídavku jiného paliva.**
- **Nízká bio-dostupnost fosforu z popela.**
 - Fosfor nejčastěji ve formě $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ a AlPO_4 .
 - Bio-dostupnost v citrátu amonném 10-80 % P, průměr cca 30 %.
- **Přítomnost těžkých kovů a As.**
 - Problematický zejména obsah As, Cd, Ni, Pb.

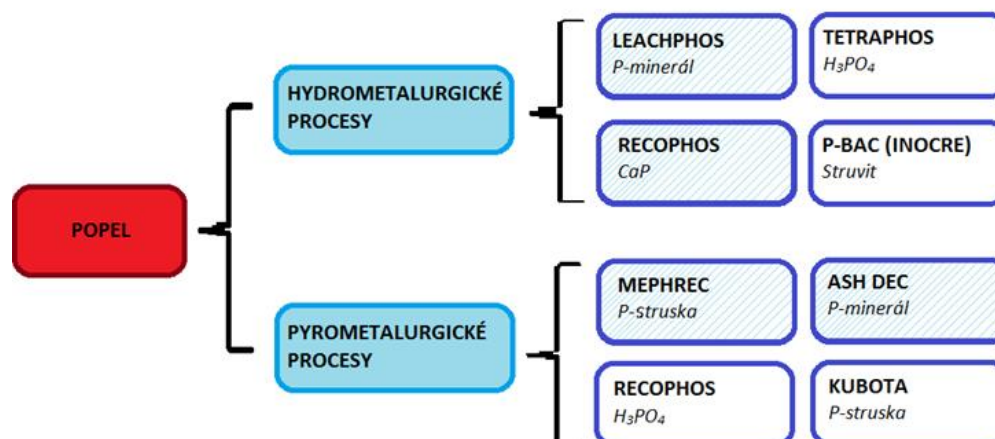


- SSA - total content
- SSA - acid soil fertilizer
- SSA - acid soils
- SSA - neutral soil fertilizer
- SSA - neutral soils
- SSA - immediate mobility - water



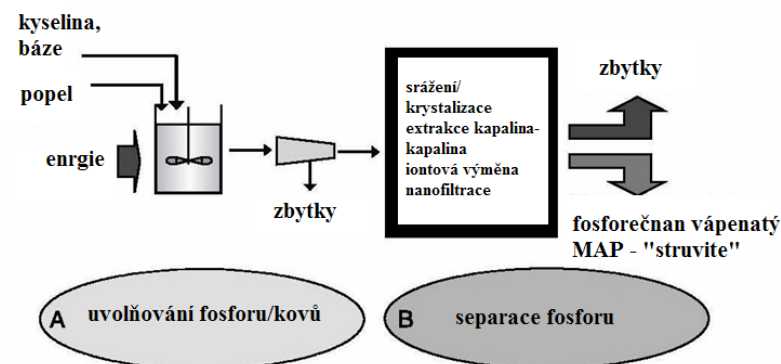
Nutná úprava s cílem separace kovů a fosforu a transferu fosforu do biologicky dostupné podoby

Možnosti úpravy popela



Hydrometalurgické postupy

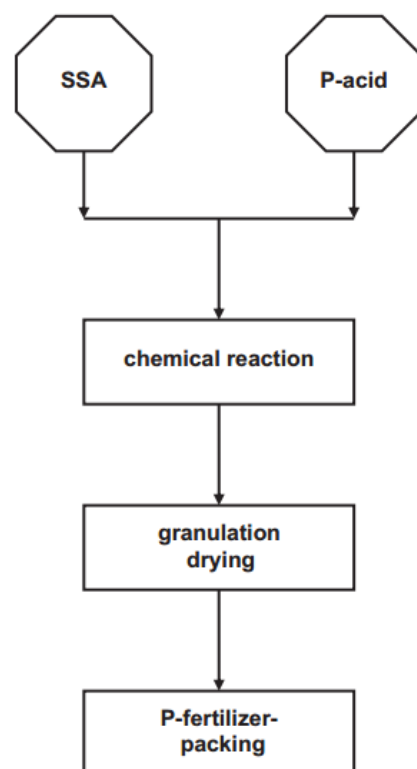
- Většinou kyselé loužení
- Vysoká účinnost transferu fosforu do kapalně fáze (nad 90 %).
- Převedení řady těžkých kovů do kapalně fáze → nutné další čištění.



stainable Sewage Sludge Management Fostering

Recophos

- *Princip:* Zvýšení dostupnosti fosforu přidavkem kyseliny fosforečné, převod P na dihydrogenfosforečnany.
- Nedochozí k odstranění kovů, rozhodující kvalita vstupního popela.
- *Stav:* Pilot plant.



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
Cr _{tot}	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.
Tl	0.20 ± 0.02	0.42	1
Zn	1580 ± 278	439	n.a.
PFC	<0.01	<0.01	0.1

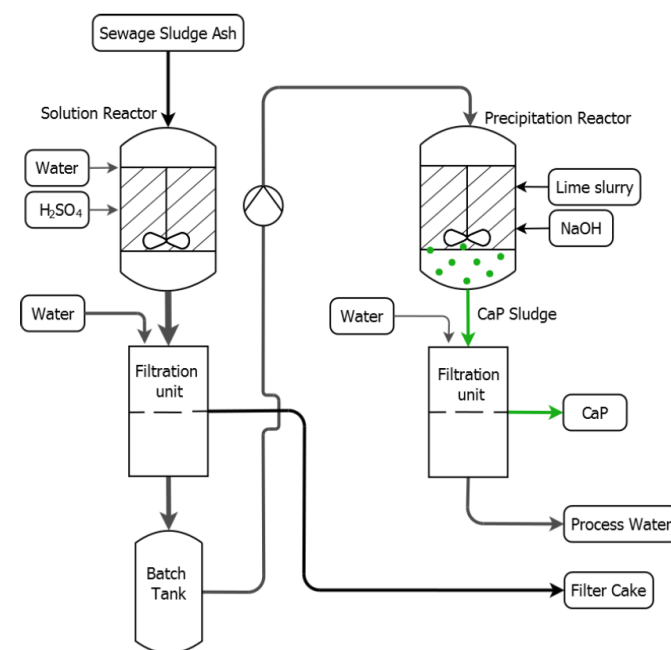
n.a.: not available.

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

^b Indication when exceeded.

Leachphos

- *Princip: Loužení zředěnou kyselinou sírovou, filtrace a alkalizace výluhu za vzniku fosforečnanu.*
- *Obdoba procesu FLUWA pro kyselé loužení popílků*
- *Stav: Pilot plant. 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 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – obsah P v produktu 10-20 %, Biodostupnost > 90 %*
- *Nutné čištění odpadních vod – sulfidické vysrážení kovů*



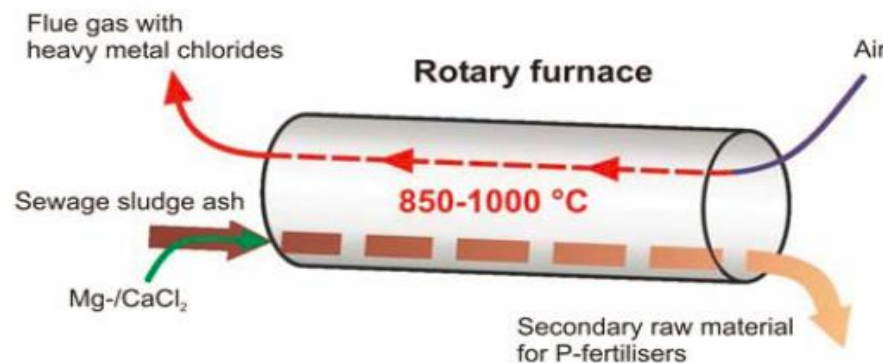
Zdroj: www.p-rex.eu

Termické procesy

- Obecně využíván rozsah teplot 1000-2000 °C, při teplotách pod teplotou tavení popela (pod 1150-1250 °C), při teplotách nad teplotou tavení popela (nad 1150-1250 °C).
- Využívána redukční i oxidační atmosféra.
- Princip: volatilizace snadno těkavých těžkých kovů (Cd, Pb, Zn, apod.).
- Při teplotách pod táním popela středně těkavé prvky (Cu, Cr, Ni apod.) zůstávají v popelu spolu s fosforem, Při teplotách nad táním 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.

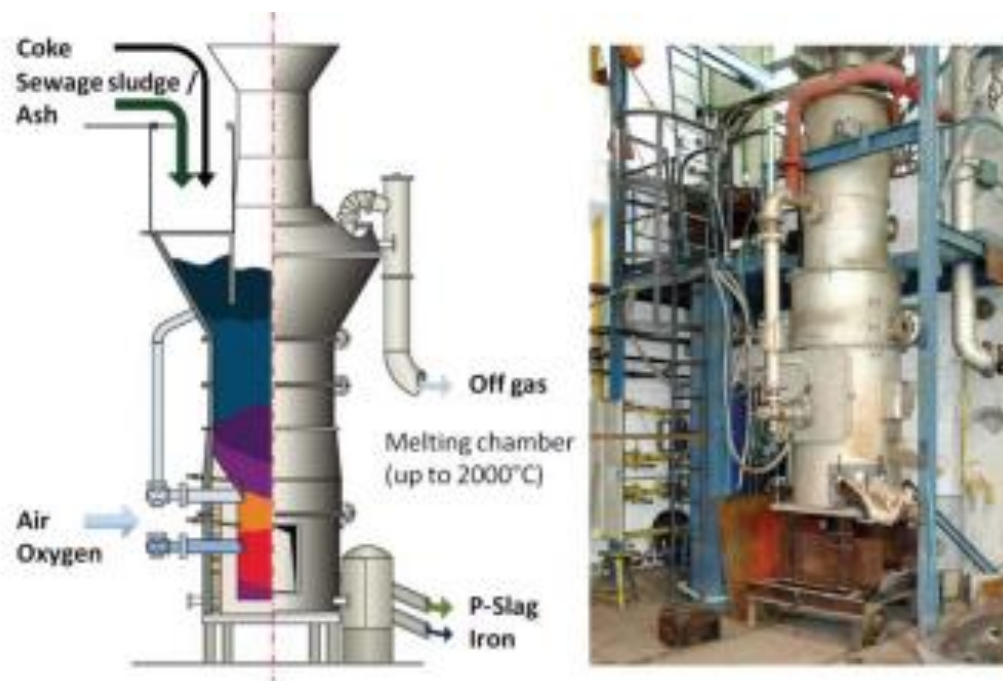
Ash-dec/Outotec - I

- *Princip: Volatilizace těžkých kovů v přítomnost aditiva – chloračního činidla ($\text{MgCl}_2/\text{CaCl}_2$).*
- *Pelety zahřívány na teploty 800-1000 °C v rotační peci.*
- *→ Vznik chloridů těžkých kovů a jejich následná volatilizace.*
- *→ Konverze fosforu na chloroapatit.*
- *Stav: Pilot plant v provozu 2008-2010*



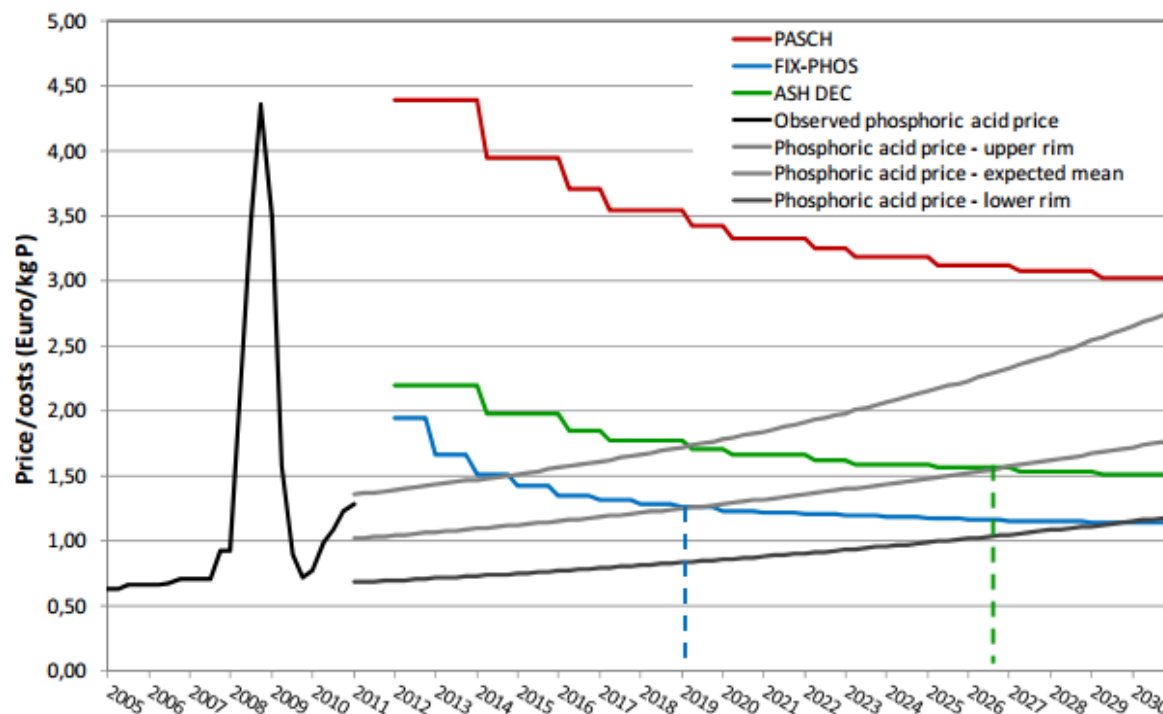
Mephrec proces II

- *Brikety kalu nebo popela taveny v šachtové peci s koksem a dalšími aditivy (např. vápenec). Vsádkové dávkování shora s postupným poklesem ke dnu.*
- *V dolní části diskontinuální odvod fosforečné strusky a kontinuální odvod metalické taveniny.*
- *Současný stav: Ověřování procesu na pilot plant.*
- *Produkt: fosforečná struska s obsahem P_2O_5 5-12 % (biodostupnost fosforu nad 90 %).*



Potenciál získávání fosforu z popela

- Vysoká účinnost získávání fosforu.
- Technologicky a tím ekonomicky náročné.
- V současnosti není ekonomicky zajímavé.
- V případě rostoucích cen fosforu či legislativní povinnosti bude zajímavé v blízké budoucnosti → současná nejlepší praxe samostatné ukládání popela z kalů pro budoucí využití.



udržitelné strategie -> Mathias

Zdroj: Sartorius, 2012

Hydrotermální procesy

<i>HTP type</i>	<i>Acronym</i>	<i>Brief definition</i>	<i>Atmosphere</i>	<i>Temperature, pressure, time</i>	<i>Product - change of biomass</i>	<i>Use of product</i>	<i>B-products</i>	<i>Use of B-products</i>	<i>Flows containing phosphorus</i>	<i>HM removal</i>
Hydrothermal carbonization	HTC	Coalification process converting biogenic materials into hydro-char).	No specific	160–250°C 10–30 bar 1–72 hours	Solid - hydrochar	Hydrochar can be mainly used for energy production (e.g. as fuel or substitute fuel), material applications (e.g. carbon filter) and as fertilizer or soil conditioner in agriculture.	Effluent, containing organic acids and possibly containing P	Phosphorus recovery	Hydrochar, partly effluent depending on SS pre-treatment	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb if P in effluent
Hydrothermal liquefaction	HTL	Process also called hydrous pyrolysis converts complex organic structures into chemicals and crude oil. It mimics the natural geological liquefaction process.	No specific	180–400°C 40–200 bar 0,2–4 hours	Bio-oil	Bio crude oil is used as liquid fuel for energy production and as substitute for crude oil in the cosmetics and chemical industries	Sugars, amino acids, fatty acids in effluent		Effluent, solid inorganic residue	Pb, Zn, V, Ni if P in effluent
Hydrothermal gasification	HTG	Process converting biomass into gas, mainly methane and hydrogen but also other platform chemicals. It mimics the natural gas production process.	No specific	350–500°C 230–400 bar < 10 minutes	Biogas	The products of HTG can be used in the energy sector and chemical industry for different applications			Effluent/solid inorganic residue	
Wet oxidation	WAO	Process in which organic and inorganic substance are oxidized in aqueous solution using air oxygen, which is achievable at high temperatures and pressures. The result is that these substances are either broken down into simpler components or converted into water and carbon dioxide with complete oxidation.	Air/oxygen	150 - 320°C 20 - 150 Bar 15 - 120 min	CO₂+H₂O or simple organic components	The aim is not to gain an energy or material wise interesting product. Aim of these technologies is to safely decompose waste organic matter. Usually used for hazardous bio-waste disposal.	Solubilized carbon, organic acids, nitrogen and phosphate. Solid inorganic residue	Acetic acid, propionic acids, methanol	Organic P in liquid, inorganic P in inorganic ash	Al, Cu, Fe, Zn if P in effluent
Supercritical water oxidation	SWCO	Is basically an evolution of the WAO process where the operating temperature is increased beyond the critical temperature of water	Air/oxygen	374-700°C 220-350 Bar Few sec-min						

Děkuji za pozornost!

Práce vznikla v rámci projektu „Strategické partnerství pro environmentální technologie a produkci energie“ č. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_026/0008413 a projektu „Možnosti využití čistírenských kalů jako sekundárního zdroje fosforu v ČR“ č. TJ01000074.



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

