



národní  
úložiště  
šedé  
literatury

## **Možnosti recyklace fosforu z čistírenských kalů**

Šyc, Michal  
2015

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-181127>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 06.06.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní [nusl.cz](http://nusl.cz).

# **Možnosti recyklace fosforu z čistírenských kalů**

**Ing. Michal Šyc, Ph.D.,** Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., (syc@icpf.cas.cz)

**Ing. Petra Kameníková, Ph.D.,** Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i.

**Bc. Matěj Kruml,** Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i.

**Ing. Jiří Sobek, Ph.D.,** Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i.

**Ing. Michael Pohořelý, Ph.D.,** Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i.

**doc. Ing. Karel Svoboda, CSc.,** Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i.

**Ing. Miroslav Punčochář, CSc., DSc.,** Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i.

## **Souhrn**

Kaly z čištění odpadních vod obsahují významné množství fosforu. Vzhledem ke zvyšující se spotřebě fosforu především pro výrobu hnojiv, růstu cen a omezeným světovým zásobám apatitu jsou stále aktuálnější snahy o recyklaci fosforu ze sekundárních zdrojů. V tomto příspěvku budou diskutovány možnosti získání fosforu z odpadních vod, čistírenských kalů a z popela z jejich spalování. Také budou představeny některé výsledky experimentů zaměřených na úpravu popela s využitím mikrovlnného ohřevu.

**Klíčová slova:** čistírenské kaly, fosfor, recyklace

## **1. Úvod**

Světové zásoby apatitu ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) jako hlavního zdroje fosforu jsou odhadovány na dalších cca 100–200 let. Jen v zemích původní EU-15 je roční spotřeba fosforu v hnojivech přes 1,2 milionů tun, přičemž veškeré zásoby fosforu jsou do Evropy importovány. Z celkové produkce fosforu je více jak 80 % využito v zemědělství, 12 % jako krmivo pro dobytek a cca 5 % pro výrobu detergentů. Rostoucí spotřeba fosforečných hnojiv způsobila v nedávné době výrazný nárůst ceny apatitu, a to z cca 50 USD/t na cca 150–200 USD/t. Výsledkem tohoto nárůstu je také snaha hledat sekundární zdroje fosforu, zejména s ohledem na jeho recyklaci či zpětné využití, neboť se jedná o neobnovitelný esenciální prvek. Jedním z nejvýznamnějších sekundárních zdrojů fosforu jsou čistírny odpadních vod (ČOV) respektive čistírenské kaly, neboť v ČOV dochází k precipitaci fosforečnanů z odpadních vod nejčastěji pomocí Al či Fe činidel. Další významné sekundární zdroje fosforu jsou masokostní moučka či různé zbytky ze zemědělské produkce.

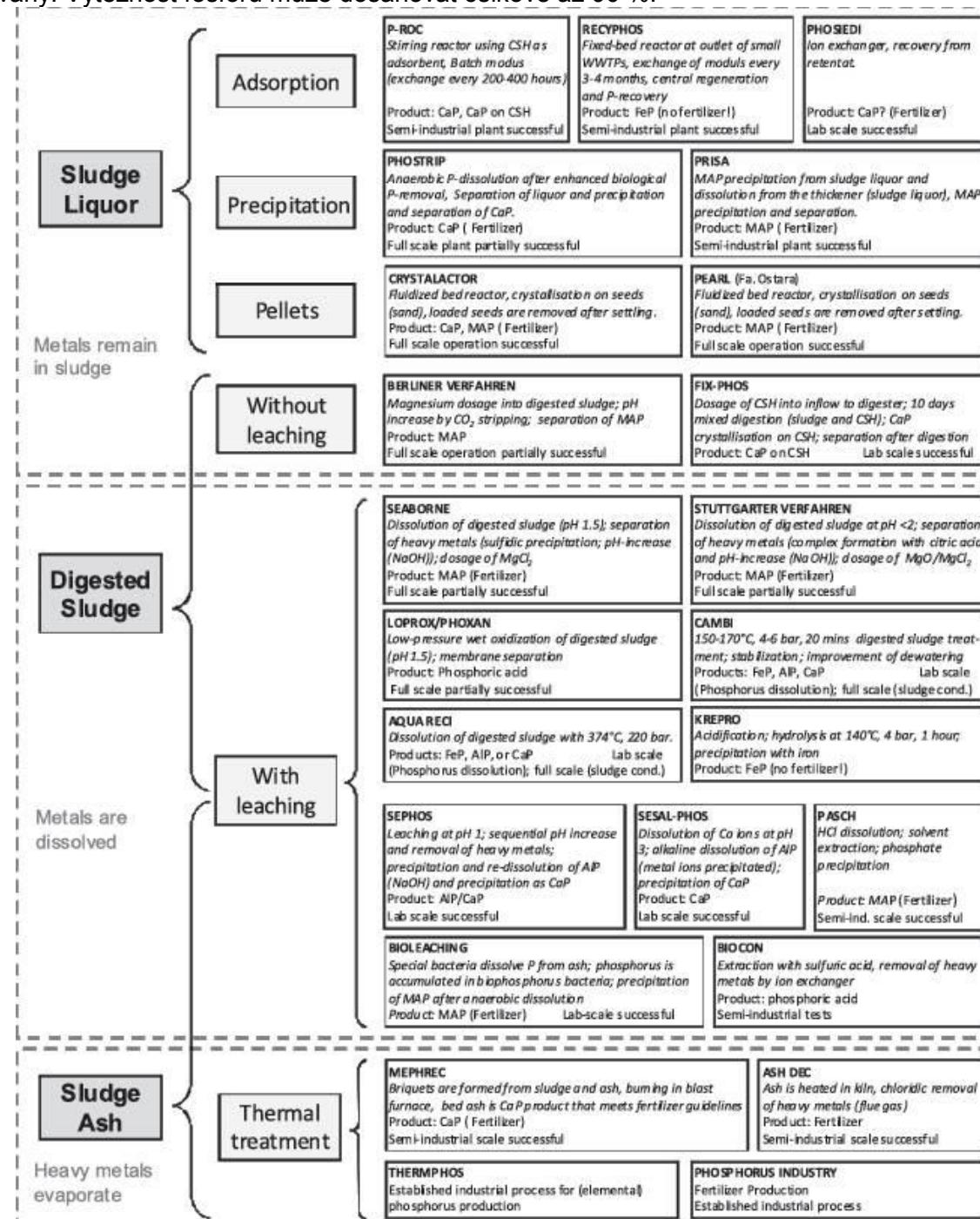
Obsah fosforu vyjádřený ve formě  $\text{P}_2\text{O}_5$  v sušině kalu z ČOV je okolo 10 hm. % a může dosahovat v některých případech až 20 hm. %. Čistírenské kaly byly z důvodu vysoké nutriční hodnoty často používány jako hnojiva v zemědělství. Surové čistírenské kaly ovšem obsahují řadu toxicitních komponent, jako jsou těžké kovy či organická residua zachycená z čištěných vod, které jejich přímé aplikaci v zemědělství brání. V řadě zemí je již přímá aplikace čistírenských kalů na zemědělskou půdu legislativně zakázána (např. Švýcarsko, některé spolkové země Německa, atd.) a do budoucna lze očekávat další rozšíření zákazu. Pro zpracování čistírenských kalů je tedy nutné hledat vhodné metody, které dokážou reflektovat jak ekonomické tak environmentální požadavky. Jednou z těchto metod je termické využití kalů s následnou recyklací fosforu.

## **2. Možnosti recyklace fosforu**

Fosfor lze principálně získávat:

- z odpadní vody,
- z čistírenského kalu,
- z popela po termickém využití čistírenského kalu.

Přehled různých metod pro získání fosforu je uveden na Obr. 1. Z odpadní vody lze získávat fosfor pomocí adsorpčních či srážecích metod. Nejběžnější způsob, v praxi i používaný, je získávání fosforu srážením amonnými činidly ve formě struvitu ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ), účinnost recyklace fosforu je ovšem velmi nízká (max. účinnost je udávána okolo 40 %). Výhodou tohoto procesu ovšem je, že rekrytalizací lze získat čistý fosforečný produkt. Druhým přístupem je získávání fosforu přímo z čistírenských kalů většinou pomocí metod založených na kyselé extrakci s následnou separací fosforečného produktu a těžkých kovů. Jak je z Obr. 1 patrné, většina vyvážených metod pro získání fosforu z čistírenského kalu je ve stadiu laboratorních testů. Nevýhodou tohoto přístupu je také vysoký obsah vody a organické fáze v kalu, takže jsou nutná velká zařízení pro jeho zpracování a celý proces je vzhledem k charakteru kalu komplikovaný. Výtěžnost fosforu může dosahovat celkově až 90 %.



Obr. 1 Přehled metod pro získání fosforu z kalové vody, kalu a popelu z kalu (Sartorius et al., 2012)

## **Recyklace fosforu z popelu z čistírenských kalů.**

Třetí variantou je využití popela po spálení čistírenských kalů jako suroviny pro získání fosforu. Mezi výhody tohoto přístupu patří potenciálně nejvyšší výtěžnost fosforu (až přes 90 %), minerální charakter zpracovávané matrice, objemová redukce zpracovávaného materiálu oproti surovému kalu až o 90 % a hmotnostní redukce cca na ½, a tedy i snazší práce s touto matricí. Fosfor se při spalování chová velmi stabilně, při teplotě 1000 °C zůstává většina fosforu v popelu. Při spalování může také působit pozitivně proti průběhu aglomeračních procesů, neboť tvoří s Ca, K, či Mg stabilní fosforečnany. Pro recyklaci fosforu je nezbytné ovšem mono-spalování kalů bez přídavku jiného paliva. V současné době je v Evropě spalováno cca 30 % čistírenských kalů. V ČR žádné zařízení na mono-spalování čistírenských kalů není v provozu a dle údajů ČSU jsou spolu-spalována jen necelá 2 % kalů z celkové produkce.

V popelu z kalů je obsah fosforu přepočtený jako  $P_2O_5$  běžně 11–25 hm %. Nejčastěji se vyskytuje ve formě  $Ca_3(PO_4)_2$  či  $AlPO_4$  (Adam et al., 2009). Velký rozptyl obsahu fosforu v popelu je dán složením kalu, kde hlavní vliv mají sezónní výkyvy a charakter čistírny odpadních vod (typ a její lokalita). Další nutriční hodnotu popelu pak zajišťují i  $CaO$  (12–20 %),  $K_2O$  (0,5–3 %),  $MgO$  (1,0–2,5 %) a  $NaO$  (pod 1 %). Běžná fosforečná hnojiva obsahují okolo 18 %  $P_2O_5$ , některá výcesložková pak jen 9-12 %  $P_2O_5$  (Donatello et al., 2010). Pro srovnání P-hnojivo super fosfát obsahuje 18-20 %  $P_2O_5$ , výcesložková PK- či NPK-hnojiva obsahují 5-12 %  $P_2O_5$ . Pro průmyslové zpracování je ekonomické zpracovávat surovinu s obsahem 5-40 %  $P_2O_5$  (Sartorius et al., 2012). Popel často obsahuje také vysoký podíl oxidického Fe či Al, dle použitého flokulačního činidla v procesu čištění vod. Obsah minoritních prvků je velmi variabilní dle charakteru čištěných vod a rozsahu industriálních aktivit v městě. Při termickém využití je odstraněn obsah organických residuí. Popel z čistírenských kalů ovšem obsahuje celou řadu těžkých kovů, které jeho přímému využití brání. Klíčová je tedy sekundární úprava popela, která zajistí dostatečnou separaci fosforu a těžkých kovů. Obecně, metody pro získání fosforu ze SSA (sewage sludge ash) jsou hydrometallurgické (kyselá extrakce) či pyrometallurgické (termická či termochemická úprava).

### **Hydrometallurgické postupy pro získání fosforu**

Hydrometallurgické postupy pro získání fosforu jsou většinou založené na kyselém loužení. Na Technické univerzitě v Darmstadtu byl vyvinut proces SEPHOS, kdy je v prvním kroku popel loužen kyselinou sírovou při pH pod 1,5. Nerozpuštěné zbytky jsou z výluhu odfiltrovány a pH výluhu je postupně zvyšováno přídavkem hydroxidu sodného na hodnotu 3,5. Při tomto pH dochází již k vysrážení fosforečnanu hlinitého, většina těžkých kovů zůstává v kapalném výluhu, k částečné kontaminaci pevného produktu ale dochází. Vzniklý fosforečnan hlinitý musí být dále zpracováván, přímá aplikace v zemědělství není možná. Jedním z navržených postupů pro jeho další zpracování je alkalizace na pH 12-14, kdy dochází k opětovnému rozpuštění pevného fosforečnanu hlinitého, zatímco většina těžkých kovů naopak zůstává v pevné fázi. Fosforečnan je pak pomocí vápenatých iontů vysrážen na fosforečnan vápenatý (Schaum et al., 2005).

Další z vyvážených procesů s názvem PASCH je založen na kyselém loužení popelu ze spalování kalů a masokostní moučky pomocí HCl. Vyluhovatelnost fosforu v HCl (8 % roztok) dosahuje až 90 % při teplotách okolo 40 °C a době loužení cca 1 hodina. Kromě fosforu ovšem dochází i k vyloužení řady těžkých kovů. Část obsahu těžkých kovů z výluhu (uváděna účinnost vyšší než 95 %) je odstraněna pomocí Alaminu336 a tributylfosfátu extrakcí kapalina-kapalina. Z přečištěného extraktu je fosforečnan vysrážen ve formě struvitu či fosforečnanu vápenatého (Nieminne, 2010).

Proces BIOCON je založen na loužení popelu pomocí kyseliny sírové při pH okolo 1. Spolu s fosforem je do roztoku převedena i řada těžkých kovů, které jsou následně čištěny pomocí čtyř kolon s ionemy. Proces spotřebuje velké množství regeneračních činidel (HCl,  $H_2SO_4$  a NaOH), vzniklé odpadní vody musí být dále zpracovány v ČOV pro vysoký obsah kovů. Výsledným produktem je kyselina fosforečná (Levlin E).

Hlavní nevýhodou všech hydrometallurgických postupů je, že spolu s fosforem dochází i k rozpuštění řady těžkých kovů. Musí tedy následovat nákladná a náročná většinou i vícekroková separace fosforu od těchto prvků. Jak je patrné z Obr. 1, většina loužicích postupů je z tohoto důvodu pouze ve stadiu laboratorních pokusů.

## **Termo-metalurgické postupy**

Termo-metalurgické postupy jsou obecně založeny na sekundárním zpracování popela za vysokých teplot, v některých případech i za přídavku aditiv. Při procesu MEPHREC je popel z kalu ve formě briket taven v šachtové peci při teplotách přes 2000 °C ve směsi s vápencem či dolomitem a koksem, který slouží jako zdroj tepla a zároveň jako redukční činidlo. Fosfor je získán ve formě fosforečné strusky, řada těžkých kovů (Cd, Pb, Zn) vzhledem k vysokým teplotám a redukčnímu prostředí odchází v plynné fázi. Méně těkavé kovy jako Fe, Cu, Cr či Ni jsou díky redukčnímu prostředí přítomny v elementární podobě ve formě taveniny, která je od minerální fosforečné strusky oddělena při teplotě cca 1450 °C. Fosforečná struska je výsledným produktem procesu s obsahem P přeypočteným na P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> okolo 20 % a fosfor je ve formě fosforečnanu vápenatého (Ignitec, 2010).

Proces vyvinutý v rámci projektu Recophos je založena na tavení popelu v peci s indukčním ohřevem naplněné koksem (tzv. InduCarb reaktor) při teplotě nad 1500 °C v redukčním prostředí. Při uvedených reakčních podmínkách jsou fosforečnany převedeny na plynný elementární fosfor (bílý fosfor), který spolu s CO<sub>2</sub> odchází v proudu plynu do sekundární spalovací komory, kde je v oxidačním prostředí za přídavku propanu převeden na oxid fosforečný a následnou absorpcí v kyselém prostředí na kyselinu fosforečnou. Uvedený proces je ve stadiu laboratorního vývoje a pro separaci těžkých kovů je předpokládána nutnost předřazené termické úpravy vstupního popela (Schonberg et al., 2014).

Proces Ash-dec je založen na volatilizaci řady těžkých kovů při vysokých teplotách za přídavku chloračního činidla (nejčastěji používán MgCl<sub>2</sub> či CaCl<sub>2</sub>). Těžké kovy jsou za vysokých teplot převedeny na těkavé chloridy, které pak odcházejí s proudem plynu. Fosforečnany vzhledem k vysoké stabilitě zůstávají v matrici popela. Pro účinné odstranění těžkých kovů je nutné použít teploty blížící se 1000 °C. Za těchto podmínek lze odstranit více než 90 % Cd, Cu, Pb a Zn. Metoda je neúčinná zejména na Ni a Cr, které jsou stabilní a nepodléhají konverzi na těkavější chloridy. Při procesu dochází také ke konverzi fosforečnanu (vápenatého) na chloroapatit, který je z pohledu následné aplikace v zemědělství dostupnější. Výstupním produktem je tedy popel zbavený obsahu řady těžkých kovů, kvalitativně srovnatelný s fosfátovými hnojivy. Technologie Ash-dec je realizována v pilotním měřítku v Loeben v Rakousku (Adam et al., 2009; Nieminen, 2010).

Termické či termochemické procesy se jeví jako perspektivnější než hydrometallurgické procesy pro zpětné získání fosforu z popela čistírenských kalů. Jak je patrné i z Obr. 1 řada těchto procesů má blíže k reálné aplikaci a v některých případech jsou i ve stadiu pilotních jednotek.

Příspěvek sumarizuje prvotní výsledky termochemické úpravy popela z čistírenských kalů a je srovnána účinnost odstranění těžkých kovů dle použitého ohřevu – konvenční vs. mikrovlnný. Mikrovlnný ohřev nabízí oproti konvenčnímu řadu specifických vlastností jako velmi rychlý ohřev, selektivní ohřev některých materiálů apod.

### **3. Experimentální část**

Vzorky popela z čistírenských kalů z fluidního spalování byly termochemicky upravovány za vysokých teplot v přítomnosti chloračního činidla. Reakční směs byla tvořena popelem (60 hm. %), CaCl<sub>2</sub> (10 hm. %) a vodou (30 hm. %). Navážka vzorku pro test byla 250 g, vzorek byl umístěn v korundovém kelímku. Složení reakční směsi bylo zvoleno stejně jako pro experimenty s konvenčním ohřevem, tak ať je možné srovnat účinnost úpravy (Adam et al., 2009). Pro ohřev byla využita mikrovlnná pec vlastního vývoje. Teplota byla měřena infračervenou kamerou na povrchu vzorku. Doba ohřevu byla 60 minut, maximální teplota 800 °C. Účinnost odstranění (RE) byla vypočítána dle vzorce

$$RE = 1 - \frac{m_{out} \cdot C_{out}}{m_{in} \cdot C_{in}}$$

kde m<sub>in</sub> je hmotnost vzorku před experimentem, m<sub>out</sub> hmotnost vzorku po experimentu, c<sub>in</sub> koncentrace prvků ve vzorku před experimentem a c<sub>out</sub> koncentrace ve vzorku po experimentu.

#### 4. Výsledky a diskuse

Koncentrace vybraných prvků ve vzorku před a po experimentu je uvedena spolu s účinností v Tab. 1.

**Tab. 1 Účinnost odstranění vybraných prvků ze vzorku popela čistírenských kalů**

	Surový SSA (mg/kg)	Upravený SSA (mg/kg)	RE (%)
<b>Al</b>	5 520	2 920	47
<b>As</b>	15,6	9,50	39
<b>Ca</b>	13 300	9 950	24
<b>Cd</b>	3,38	0,74	78
<b>Cr</b>	143	116	18
<b>Cu</b>	423	172	59
<b>Fe</b>	49 600	45 900	7
<b>K</b>	7 550	4 370	42
<b>Mg</b>	1 230	443	64
<b>Mn</b>	525	382	27
<b>Mo</b>	13,4	7,34	45
<b>Na</b>	3 130	2 220	29
<b>Ni</b>	69,5	77,0	(-12) <sup>1</sup>
<b>P</b>	52 600	44 900	14
<b>Pb</b>	74,0	17,4	76
<b>Sb</b>	2,12	1,81	14
<b>Si</b>	67 500	62 400	7
<b>Sn</b>	32,2	8,68	73
<b>Zn</b>	1 950	218	89

<sup>1</sup> – nejistota analýzy je 20 %

Cd, Pb, Sn a Zn byly odstraněny s účinností přes 70 % již při teplotě 800 °C. Překvapivý byl 40% úbytek As, neboť As netvoří v přítomnosti chloru těkavé chloridy. Koncentrace Cr a Ni se dle očekávání změnila jen v rámci nejistoty stanovení a nedošlo k efektivnímu odstranění těchto prvků. Navzdory předpokladům byl zjištěn podstatný úbytek obsahu Al, příčina toho jevu bude dále studována. Odstranění Cu bylo okolo 60 %, což je srovnatelné s konvenčním ohřevem. Z výsledků vyplývá relativně srovnatelná účinnost při obou typech ohřevu, ovšem při mikrovlnném ohřevu byl zjištěn vyšší úbytek sledovaných prvků při nižších teplotách termochemické úpravy. Zjištěn byl i pokles obsahu některých prvků (Al, As), který při konvenčním ohřevu nebyl zjištěn. Celková účinnost, stejně jako limity metody ovšem musí být dále zkoumány. Zvolené experimentální uspořádání, respektive použitý vzorek popela, neumožňoval realizaci testů při vyšších teplotách, neboť docházelo vzhledem k zbytkovému obsahu SiO<sub>2</sub> z fluidního spalování k aglomeraci vzorku.

#### 5. Závěr

Světové zásoby apatitu jako hlavního zdroje fosforu jsou odhadovány na 100-200 let, vzhledem k jeho značné spotřebě je nutné hledat sekundární zdroje fosforu. Jedním z těchto zdrojů jsou čistírenské kaly. Jako nejvhodnější surovina se jeví popel ze spalování čistírenských kalů, a to vzhledem ke svému stabilnímu minerálnímu charakteru a vysokému obsahu fosforu. Přímému využití popela v zemědělství brání vysoký obsah těžkých kovů, je proto nutné hledat sekundární způsoby úpravy popela. Práce představuje první výsledky vysokoteplotní termochemické úpravy popela v mikrovlnném poli a účinnost odstranění vybraných prvků včetně srovnání s konvenčním ohřevem. V některých případech bylo dosaženo vyšší účinnosti než u konvenčního ohřevu, pravděpodobně vzhledem k specifickému charakteru mikrovlnného ohřevu.

## **6. Poděkování**

Práce vznikla v rámci Centra kompetence pro energetické využití odpadů (projekt TE02000236) s podporou Technologické agentury České republiky.

## **7. Odkazy**

Adam C., Peplinski B., Michaelis M., Kley G., Simon F.-G. Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery. *Waste Management*, 29 (2009) 1122–1128.

Adam C., Kruger O. Complete Survey of German Sewage Sludge Ashes – Phosphorous and Technology Metal Recovery Potential. In: *Proceedings SUM 2014, Second Symposium on Urban Mining*, Bergamo, Italy; 19 – 21 May 2014.

Donatello S., Tong D., Cheeseman C.R. Production of technical grade phosphoric acid from incinerator sewage sludge ash (ISSA). *Waste Management*, 30 (2010) 1634–1642.

Ingitec. 2010. Mephrec – Metallurgical Phosphorus Recycling. [available: <http://www.ingitec.de/>]

Levlin E. Recovery of Phosphate from Sewage Sludge and Separation of Metals by Ion Exchange. [available: [http://www2.lwr.kth.se/personal/personer/levlin\\_erik/Ionexchn.pdf](http://www2.lwr.kth.se/personal/personer/levlin_erik/Ionexchn.pdf)]

Nieminen, J. Phosphorus recovery and recycling from municipal waste water sludge. Ph.D. Dissertation, Aalto University, 2010.

Sartorius Ch., von Horn J., Tettenborn F., Phosphorus Recovery from Wastewater – Expert Survey on Present Use and Future Potential. *Water Environment Research*, 84 (2012) 313–322.

Schaum C., Cornel P. and Jardin N. 2005. Possibilities for a Phosphorus Recovery from Sewage Sludge Ash, 9 12 August 2005. Management of Residues Emanating from Water and Wastewater Treatment, Johannesburg, South Africa.

Schonberg A., Samiei K., Kern H., Raupenstrauch H. The Recophos Process – Recovery of Phosphorus from Sewage Sludge Ashes. In: *Proceedings of 4th International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management*, Crete, Greece, 2 – 5 September 2014.