



národní
úložiště
šedé
literatury

Recyklace fosforu pomocí termických metod.

Šyc, Michal
2016

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-263110>

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

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

Datum stažení: 20.05.2024

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

Recyklace fosforu pomocí termických metod

Michal Šyc, Michael Pohořelý, Matěj Kruml, Jaroslav Moško, Boleslav Zach, Karel Svoboda

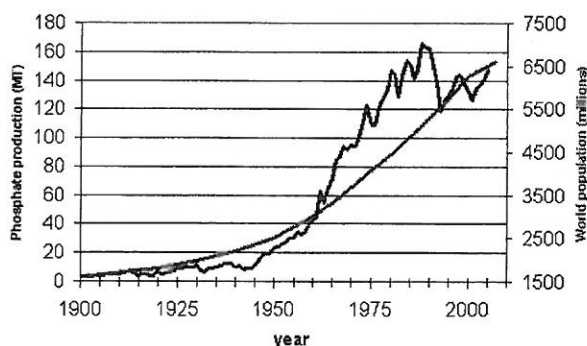
Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i.

syc@icpf.cas.cz, 778401591

Voda v krajině: problematika sucha a fosforu 8.6.2016

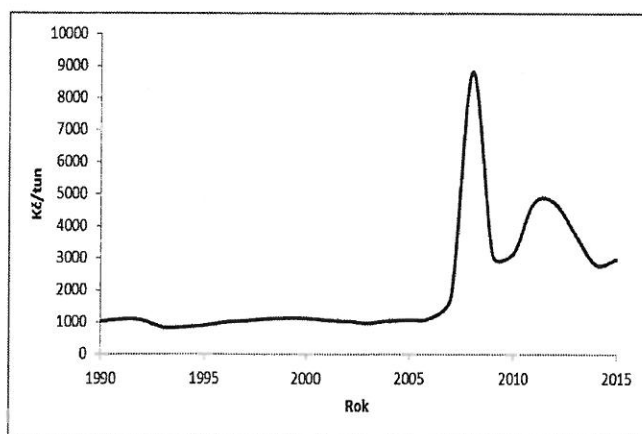
Spotřeba fosforu

World rock phosphate production vs world population



Více jak 2/3 fosforu se používá v Evropě pro výrobu hnojiv.

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



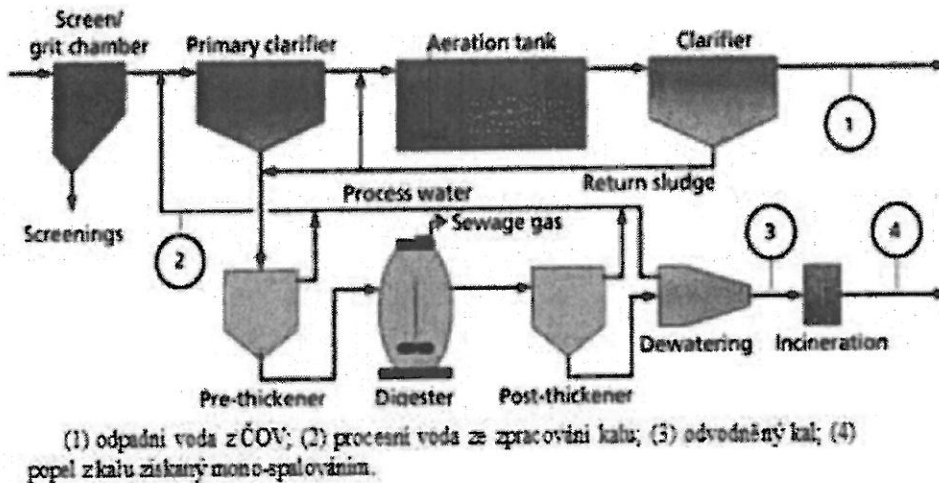
Sekundární zdroje P

Voda v krajině: problematika sucha a fosforu 8.6.2016

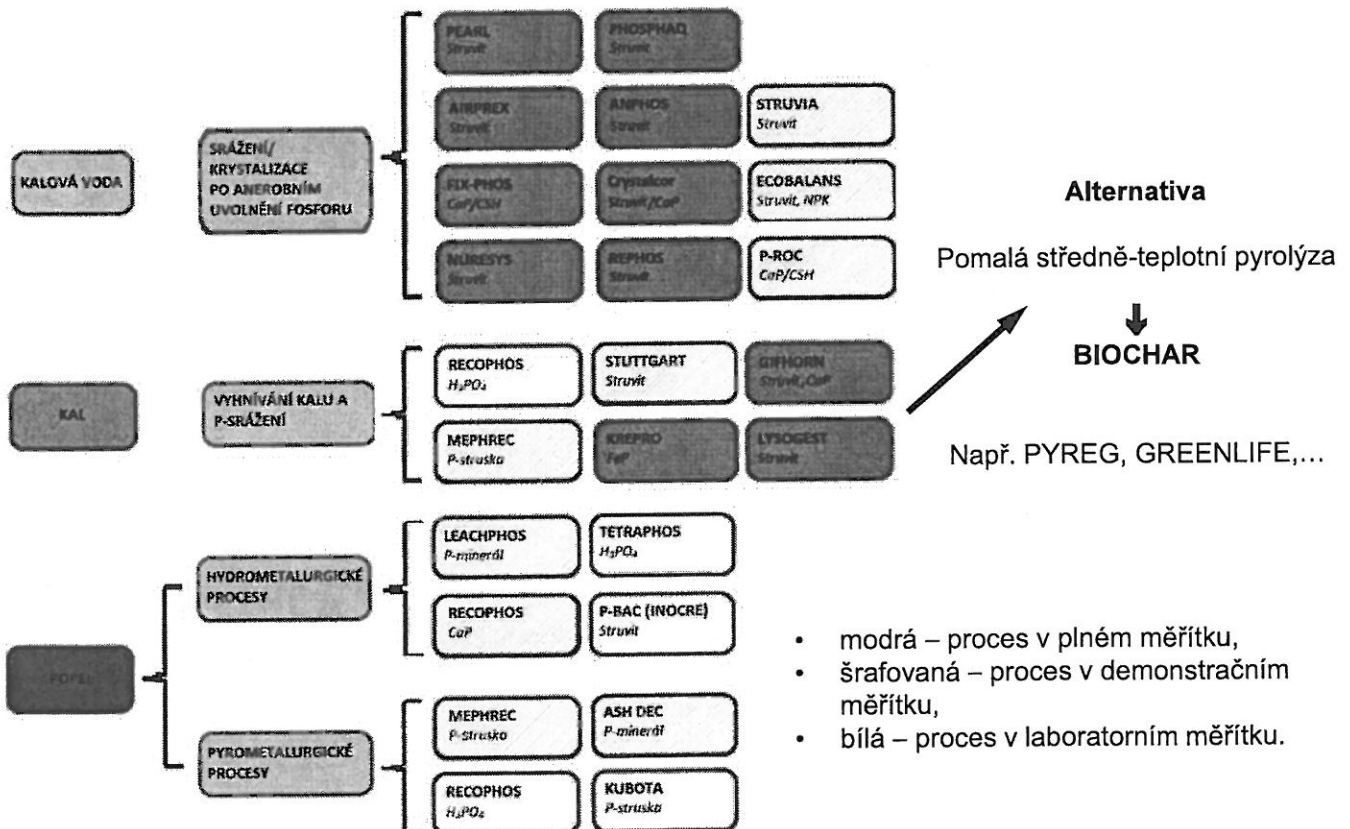
Zdroj: www.unep.org, www.infobio.com

Možnosti recyklace fosforu I

- 3 hlavní přístupy k recyklaci fosforu:
 - Přímé získání fosforu při čištění odpadních vod.
 - Získání fosforu ze stabilizovaného čistírenského kalu.
 - Získání fosforu po termické úpravě stabilizovaného kalu.
 - Výroba biocharu pyrolýzou čistírenského kalu.
 - Získání z popela po mono-spalování čistírenského kalu.



Možnosti recyklace fosforu II



Trend 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

Nakládání s kaly v ČR a EU

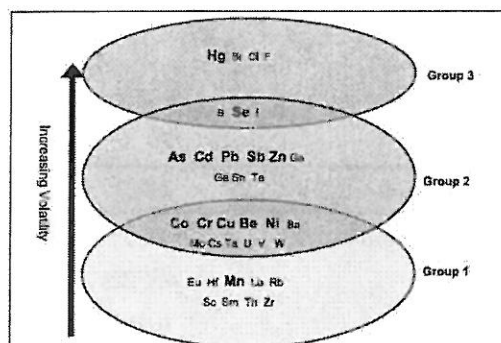
tis. tun sušiny/rok 2010		způsob využití				
stát	produkce	zemědělské využití	kompostování a další aplikace	skládkování	spalování	další
Česká republika	196	52%	29%	8%	3%	9%
Bulharsko	50	28%	0%	50%	0%	0%
Dánsko	141	52%	NA	1%	24%	4%
Litva	51	16%	22%	0%	0%	0%
Maďarsko	170	34%	13%	1%	12%	1%
Německo	1780	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)

Energetické využití kalu

• Cíle:

- Stabilizace a hygienizace kalu.
- Destrukce organických látek.
- Částečné odstranění těkavých a polo-těkavých těžkých kovů.
- Koncentrování nutrientů v pevném zbytku.



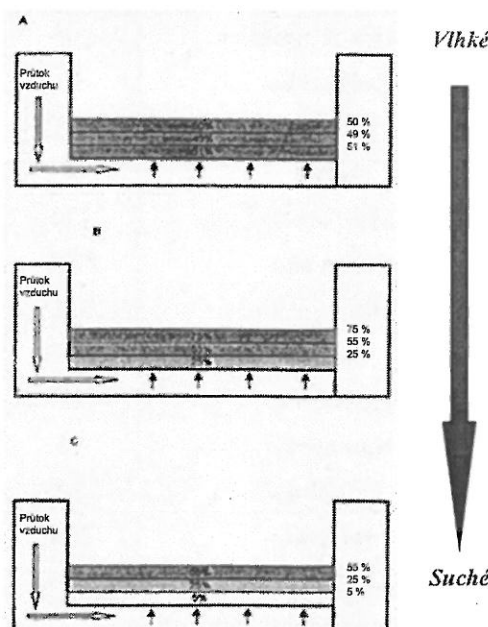
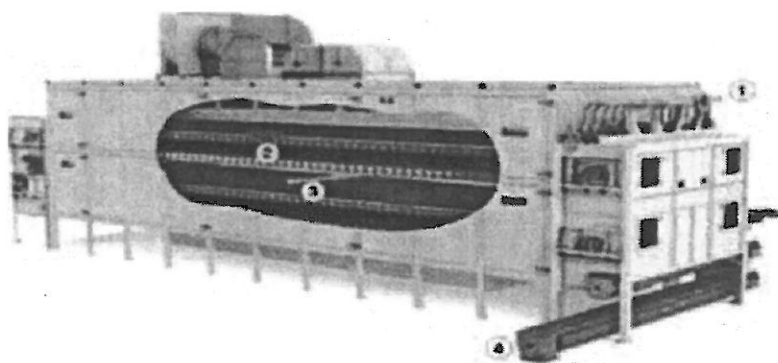
- Dva hlavní směry – pyrolýza a fluidní spalování.

	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

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.

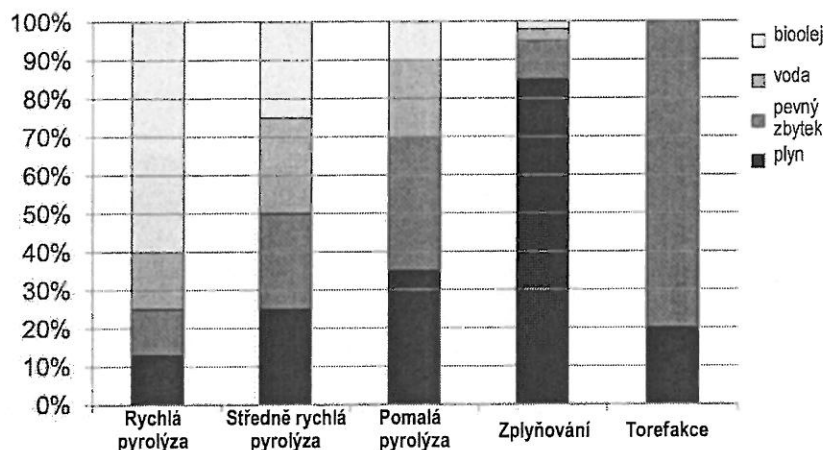
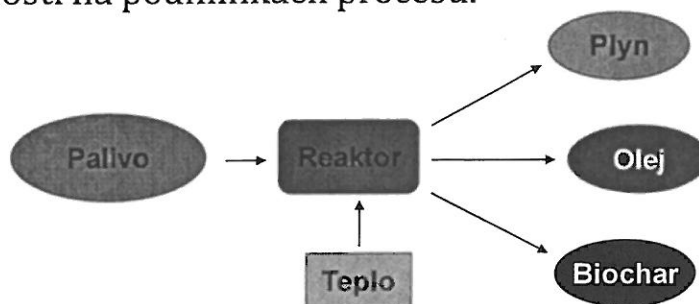


Voda v krajině: problematika sucha a fosforu 8.6.2016

Pohorský M.: Termostatické využití biomasových odpadů. Alternativní zdroje energie. VŠCHT Praha, 2016. <http://www.steta.cz/>

Princip pyrolýzy

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



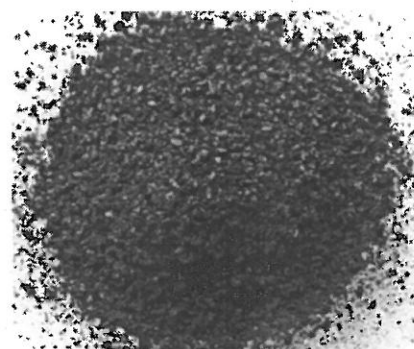
Voda v krajině: problematika sucha a fosforu 8.6.2016

Brídgewater, Review of Fast Pyrolysis of Biomass and Product Upgrading, Biomass and Bioenergy 39 (2012) 88-94

9

Výhody biocharu 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 %



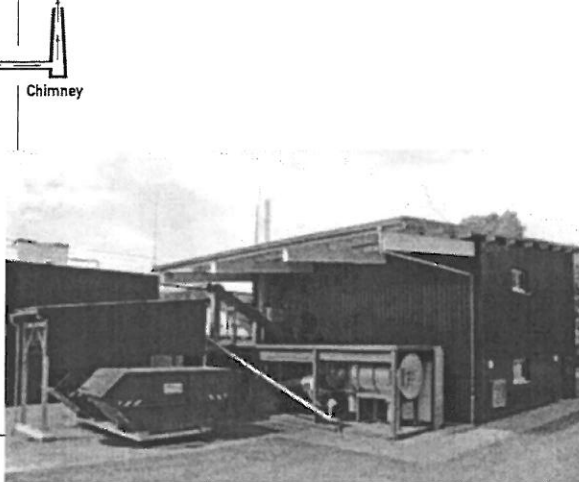
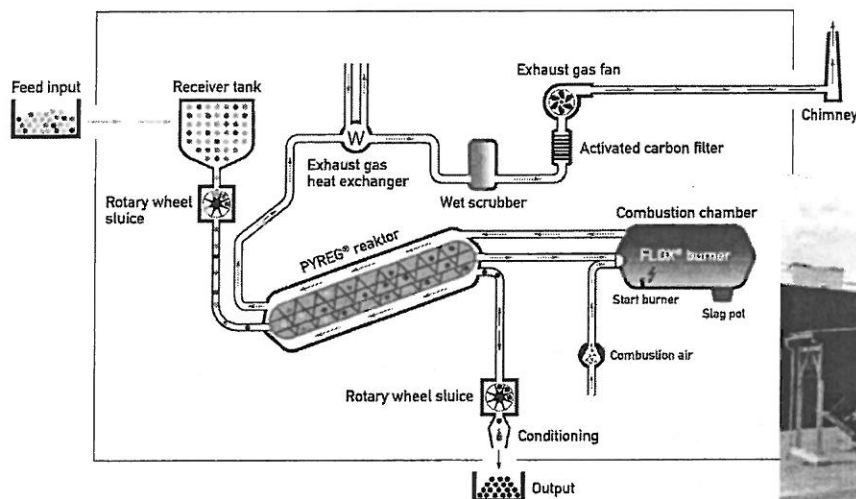
Voda v krajině: problematika sucha a fosforu 8.6.2016

Obrázek: www.jppeenergy.com

10

Schéma technologie PYREG

- Modulární systém, jeden modul kapacita 1 200 t SČK/rok (30 tis. EO).
- Teplota procesu 350-650 °C, pyrolyzní plyn spálen na hořáku při 1 200 °C.
- Výhřevnost kalu nad 10 MJ/kg – nevhodné pro kal po termofilní stabilizaci.
- Spalování pyrolyzního plynu pokryje energetické nároky procesu.
- Odprášení plynu a mokrá vápenná vypírka spalin.



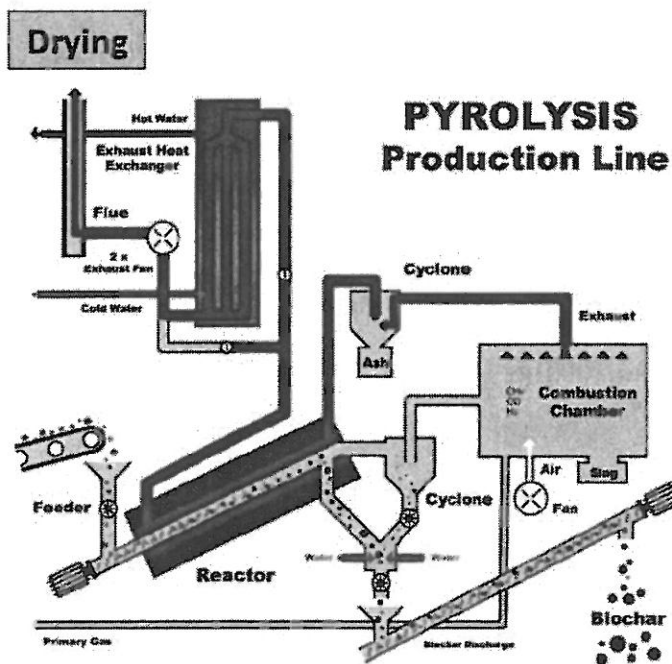
Voda v krajině: problematika sucha a fosforu 8.6.2016

PYREG: www.pyreg.de

11

Technologie Greenlife

- Modulární systém.
- Jeden modul na cca 1 000 t sušiny kalu produkuje cca 500 t biocharu.
- Výhřevnost kalu nad 6 MJ/kg, vlhkost pod 50 %.
- Teplota procesu 600 °C, doba zdržení 30 min.
- Odprášený plyn spalován na hořáku při 1 100 °C.



Voda v krajině: problematika sucha a fosforu 8.6.2016

www.greenlife.co.uk

12

Spalování kalů v Německu

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

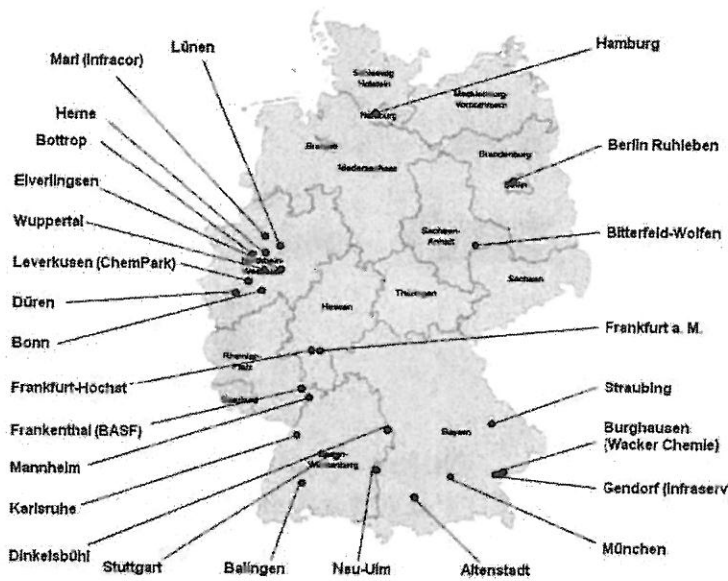
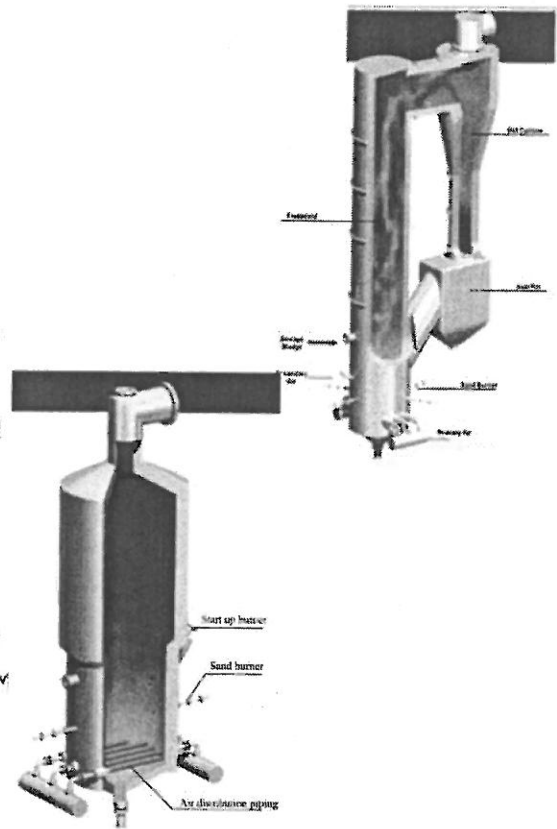
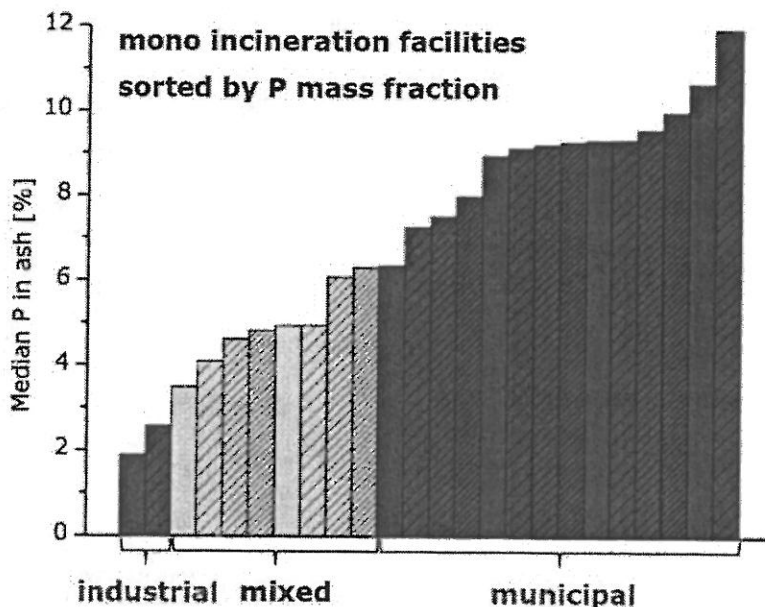


Figure 1. German mono-incineration facilities for sewage sludge.



Složení popelu

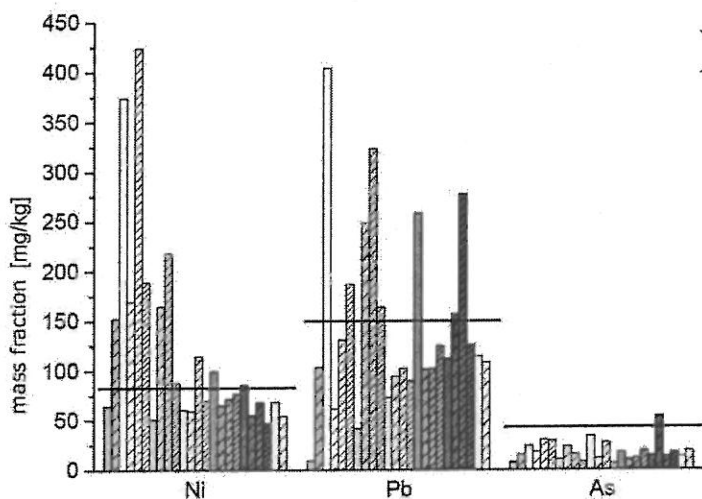
- Analýza složení popelu z čistírenských kalů z 24 mono-spalovacích zařízení v Německu.



Element [%]	Min	Max	Ø	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

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.



Voda v krajině: problematika sucha a fosforu 8.6.2016

Adams C.: Phosphorus Flows in German Sewage Sludge: Aspects and Potential Recovery Technologies. International Workshop: Mining the Technosphere, 1.-2. October 2015

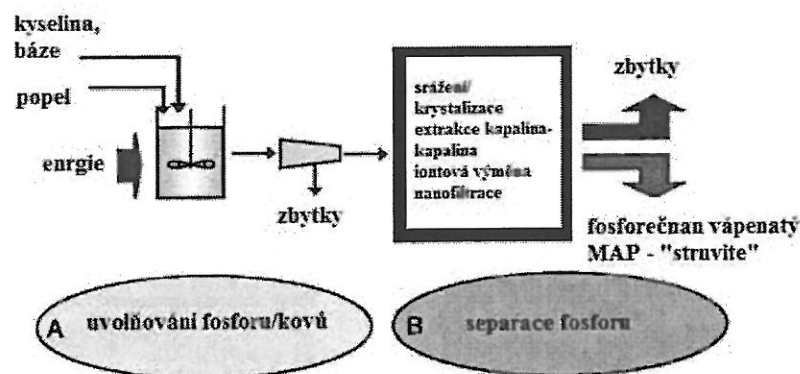
➔ **Přímé využití popela obtížné**

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

15

Hydrometalurgické postupy

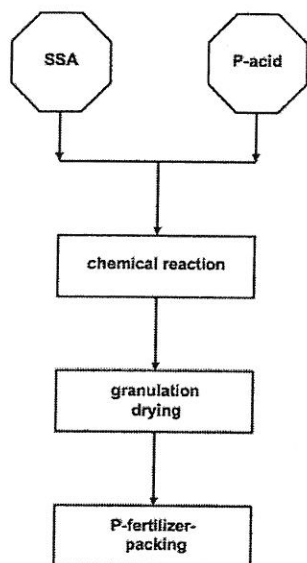
- Většinou kyselé loužení.
 - Vysoká účinnost transferu fosforu do kapalně fáze (nad 90 %).
 - Převedení řady těžkých kovů do kapalně fáze → nutné další čištění.



- Loužení vodou či zásadou **neúčinné**.

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

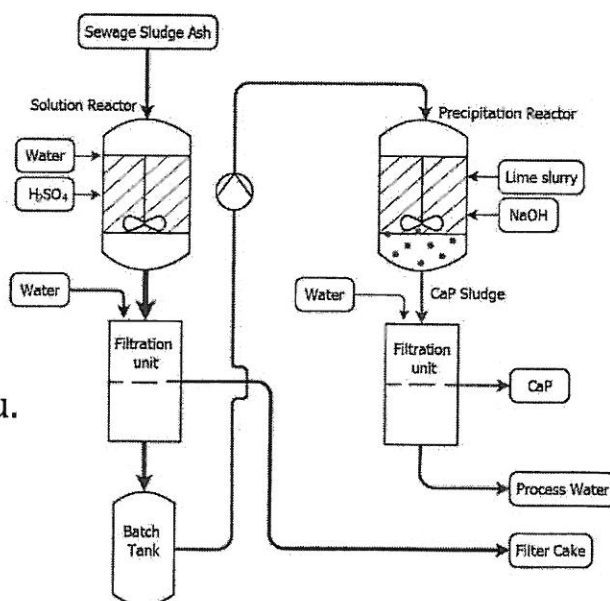
n.a.: not available.

^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 Ca₃(PO₄)₂ – obsah P v produktu 10-20 %,
 - Biodostupnost > 90 %
 - Nutné čištění odpadních vod – sulfidické vysrážení kovů.

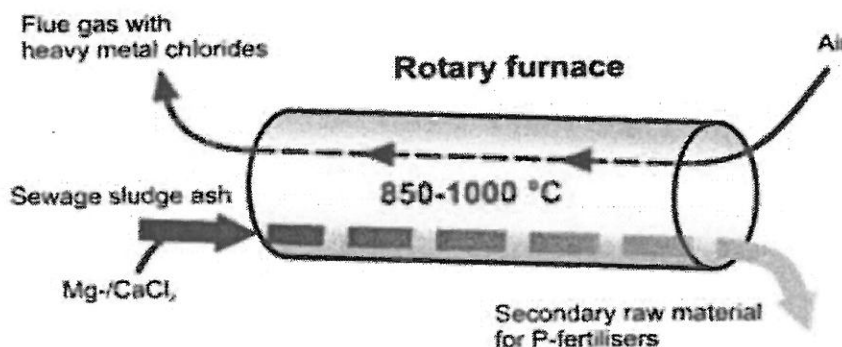


Termické procesy

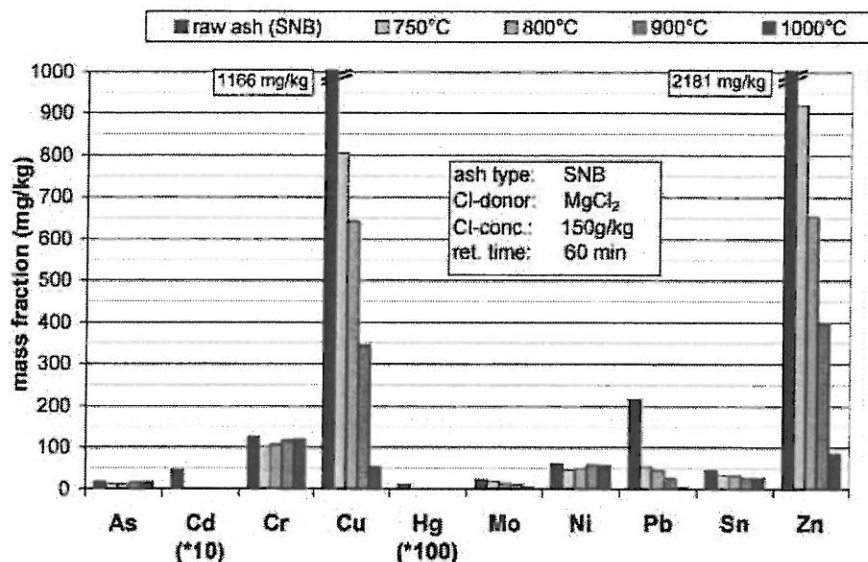
- Obecně využíván rozsah teplot 1000-2000 °C.
 - Při teplotách pod teplotou tavení popela (pod 1150-1250 °C).
 - Při teplotách nad teplotou tavení popela (nad 1150-1250 °C).
- Využívána redukční i oxidační atmosféra.
- Princip: volatilizace snadno těkavých těžkých kovů (Cd, Pb, Zn, apod.).
 - Při teplotách 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 přítomnosti aditiva – chloračního činidla ($MgCl_2/CaCl_2$).
- Pelety zahřívány na teploty 800-1000 °C v rotační peci.
 - Vznik chloridů těžkých kovů a jejich následná volatilizace.
 - Konverze fosforu na chlorapatit.
- *Stav:* Pilot plant v provozu 2008-2010



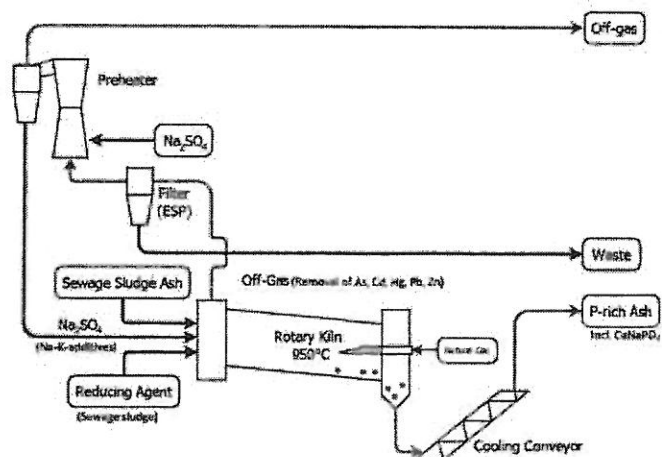
Ash-dec/Outotec - II



- Účinnost: > 90 % Cd, Cu, Pb, Zn
> 70 % Mo, Sn
Neúčinné na Ni a Cr

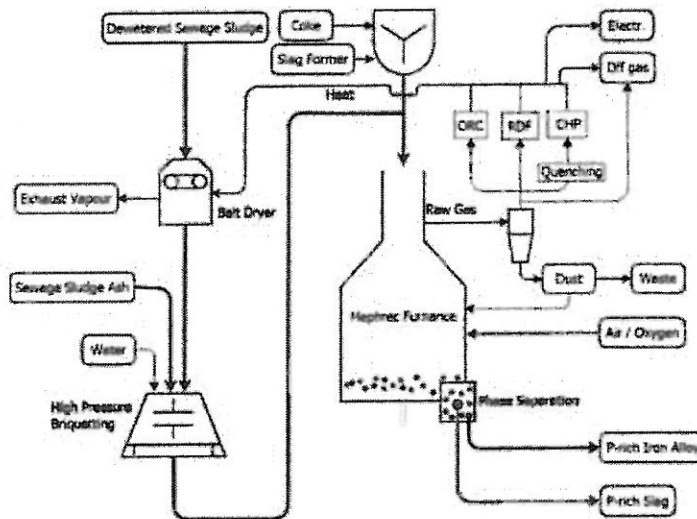
Ash-dec/Outotec - III

- Úprava principu metody v roce 2014.
- *Princip:* Volatilizace snadno těkavých těžkých kovů za přídavku Na_2SO_4 v redukčním prostředí.
- *Stav:* 14 denní demonstrační test (kapacita do 40 kg/h).
- Bez přídavku chloračního činidla volatilizace jen 60 % As, 80 % Cd a Hg, 40 % Pb, 10 % Zn.
- Teplota v rotační peci 900-950 °C.
- Redukční prostředí pomocí přídavku suchého kalu, ohřev plynovým hořákem.
- P v produktu ve formě CaNaPO_4
 - Obsah P 5-10 % (zředění obsahu P přídavkem síranu).
 - Bio-dostupnost P > 80 %.



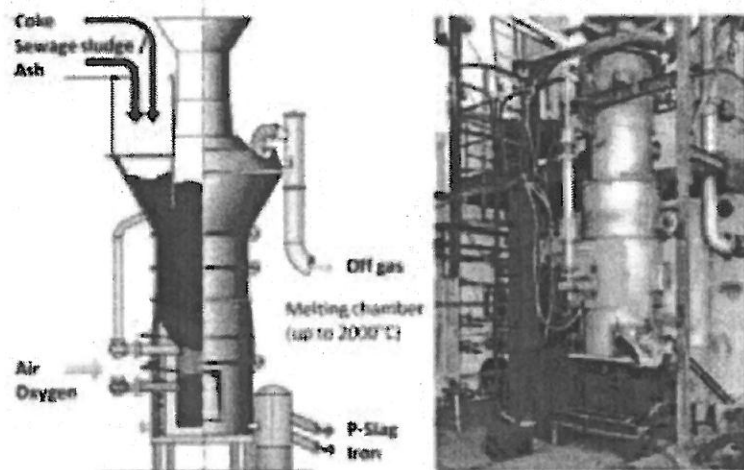
Mephrec proces

- *Princip:* Tavení a zplyňování kalů nebo popela v redukčních podmínkách při teplotách až 2 000 °C.
 - Snadno těkavé prvky (Cd, Pb, Zn) odcházejí v plynu.
 - Středně těkavé (Fe, Cu, Cr, Ni) zůstávají v metalické podobě v tavenině.
 - Fosfor zůstává ve formě minerální strusky.



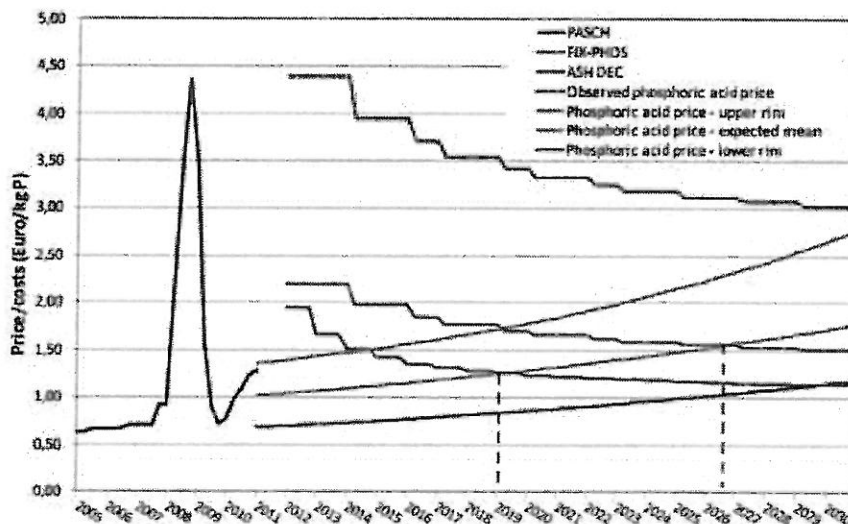
Mephrec proces II

- 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.



Voda v krajině: problematika sucha a fosforu 8.6.2016

Zdroj: Sartorius, 2012

25

Legislativa

- V přípravě vyhláška o použití upravených kalů na zemědělské půdě, která zpřísní stávající limity.
- V přípravě nařízení Evropského parlamentu (součást balíčku k oběhovému hospodářství) – předběžné číslo 2016/0084 (COD).
 - Stanoví pravidla pro certifikované hnojivé výrobky na trhu.
 - Stanoví minimální obsah nutrientů v hnojivu.
 - Stanoví maximální obsah kontaminantů v hnojivu (těžké kovy, org. látky).



Možnost využití sekundárních zdrojů nutrientů.

Voda v krajině: problematika sucha a fosforu 8.6.2016

26

Závěr

- **Produkce biocharu pyrolýzou** vhodná pro čistírny se spádovou oblastí do 100 000 EO a pro kaly nekontaminované těžkými kovy a persistentními organickými polutanty.
- **Fluidní spalování se získáváním fosforu z popela** vhodné pro čistírny se spádovou oblastí nad 50 000 EO (pro větší vhodnější).
 - Fluidní spalování technologicky zvládnuté.
 - Popel lze dlouhodobě skladovat.
 - Přímé využití popela jako hnojiva nevhodné.
 - Získávání fosforu z popela probíhá ve více krocích pomocí pyro- či hydrometalurgických postupů, není závislé na kontaminaci vstupního kalu – Technologie v současné době ve vývoji.



Děkuji za pozornost

