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: 28.04.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní nusl.cz .

Waste-to-Energy Competence Centre

ÚSTAV CHEMICKÝCH PROCESŮ AV ČR

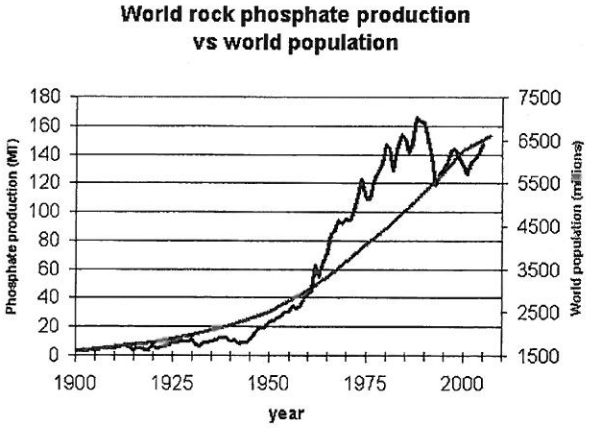
Recyklace fosforu pomocí termických metod

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

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

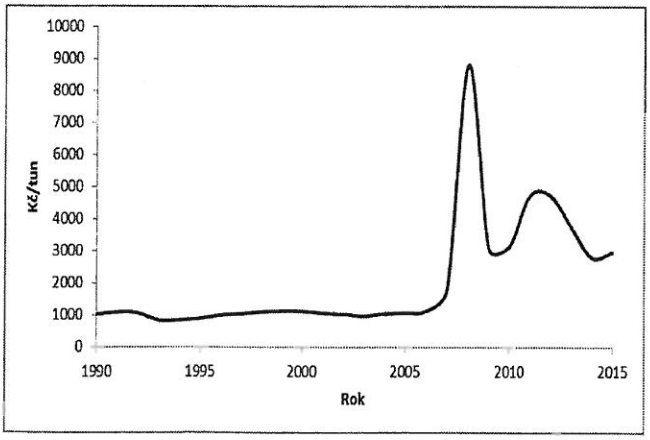
syc@icpf.cas.cz, 778401591

Spotřeba fosforu



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

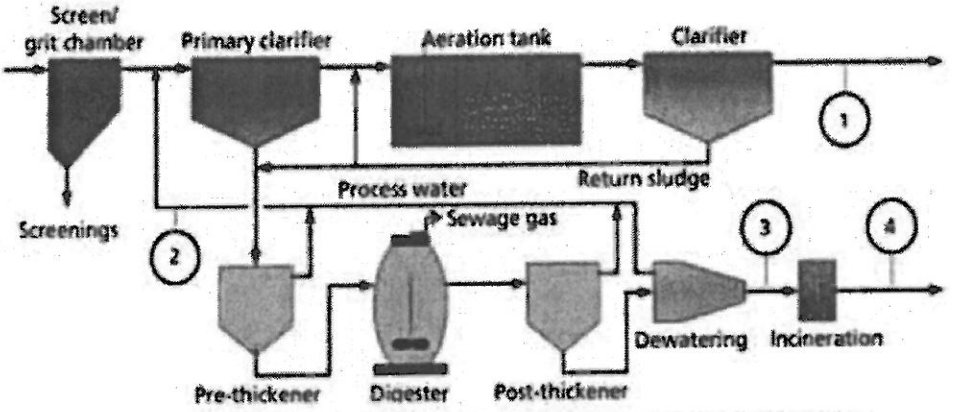
Světové zásoby fosforu jsou odhadovány na 18 miliard tun a vystačí při současné spotřebě na cca 50–100 let.



Sekundární zdroje P

Možnosti recyklace fosforu I

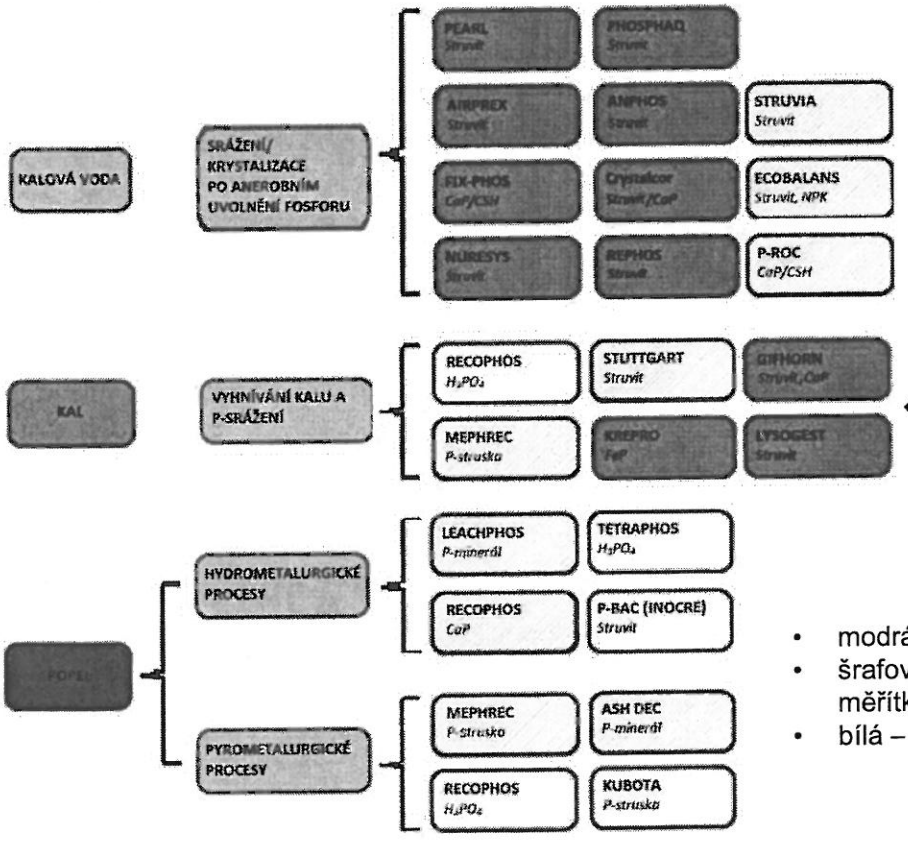
- 3 hlavní přístupy k recyklaci fosforu:
  - Přímé získání fosforu při čištění odpadních vod.
  - Získání fosforu ze stabilizovaného čistírenského kalu.
  - Získání fosforu po termické úpravě stabilizovaného kalu.
    - Výroba biocharu pyrolýzou čistírenského kalu.
    - Získání z popela po mono-spalování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



(1) odpadní voda z ČOV; (2) procesní voda ze zpracování kalu; (3) odvodněný kal; (4) popel z kalu získaný mono-spalováním.

Pinnekamp, J.; Montag, D., Gethke, K.; Herbst, H.: Rückgewinnung eines schusterarten, mineralischen Kombinationsdüngers Magnesiumammoniumphosphat – MAP aus Abwasser und Klarschlamm (2007).

Možnosti recyklace fosforu II



Alternativa

Pomalá středně-teplotní pyrolýza

↓

BIOCHAR

Např. PYREG, GREENLIFE,…

- modrá – proces v plném měřítku,
- šrafovaná – proces v demonstračním měřítku,
- bílá – proces v laboratorním měřítku.

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

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

Český statistický úřad: Katalog produktů - Vodovody, kanalizace a voda celky 2010-2015.

Nakládání s kaly v ČR a EU

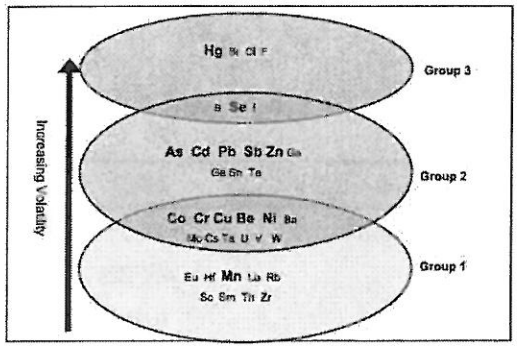
tis. tun sušiny/rok 2010		způsob využití				
stát	**produkce**	**zemědělské využití**	**kompostování a další aplikace**	**skládkování**	**spalování**	**další**
Česká republika	196	52%	29%	8%	3%	9%
Bulharsko	50	28%	0%	50%	0%	0%
Dánsko	141	52%	NA	1%	24%	4%
Litva	51	16%	22%	0%	0%	0%
Maďarsko	170	34%	13%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

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

Energetické využití kalu

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

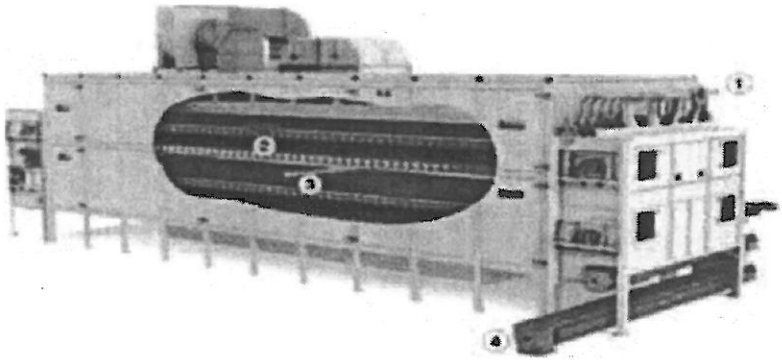


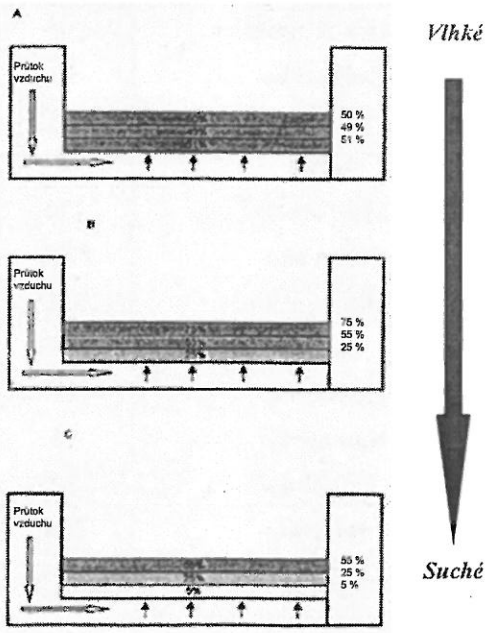
- Dva hlavní směry – pyrolýza a fluidní spalování.

	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 ostranění 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

Sušení SČK

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

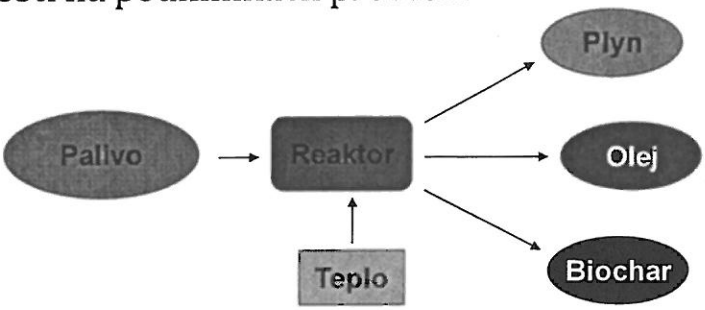


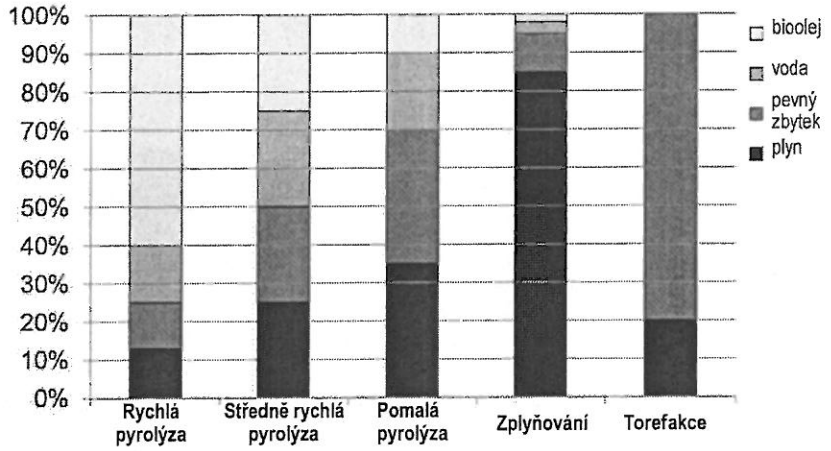


Pohorely M.: Termické využití biomasy a odpadů. Alternativní zdroje energie. VŠCHT Praha 2016. http://www.szeta.eu/

Princip pyrolýzy

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

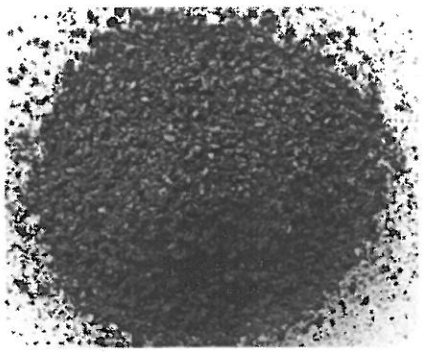




Bridgwater, Review of Fast Pyrolysis of Biomass and Product Upgrading, Biomass and Bioenergy 38 (2012) 68-94

Výhody biocharu a jeho vlasnosti

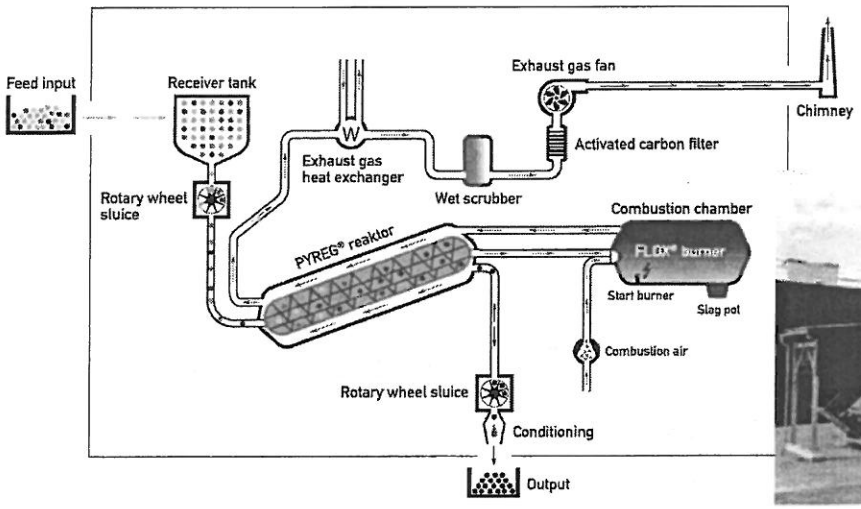
- Biochar tvoří cca 2/3 hmotnosti sušiny kalu.
- Hlavní složkou stabilní uhlík, nepodléhá dalšímu rozkladu → sekvestrace C.
- Vysoce porézní materiál 25-600 m^2/g, povrch dle podmínek pyrolýzy.
- Obsahuje velké množství nutrientů – P, N, K, Ca, Mg.
- Postupné uvolňování nutrientů z biocharu → biodostupnost dána zejména teplotou pyrolýzy.
- Zvýšená zádrž vody v půdě.
- Složení biocharu – dané složením kalu.
  - Popel cca 65-75 %
  - 15-30 % C, 2-3 % N
  - P_2O_5 10-25 %, CaO 10-20 %

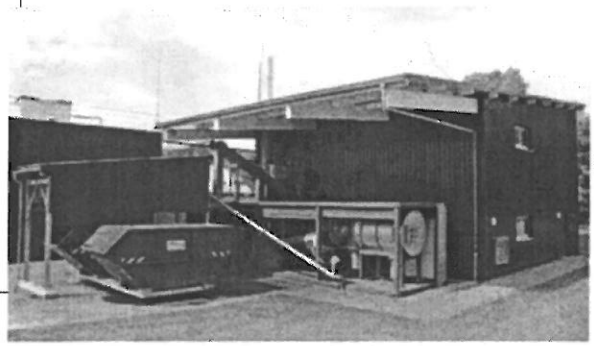


Obrázek: www.gwpenergy.com

Schéma technologie PYREG

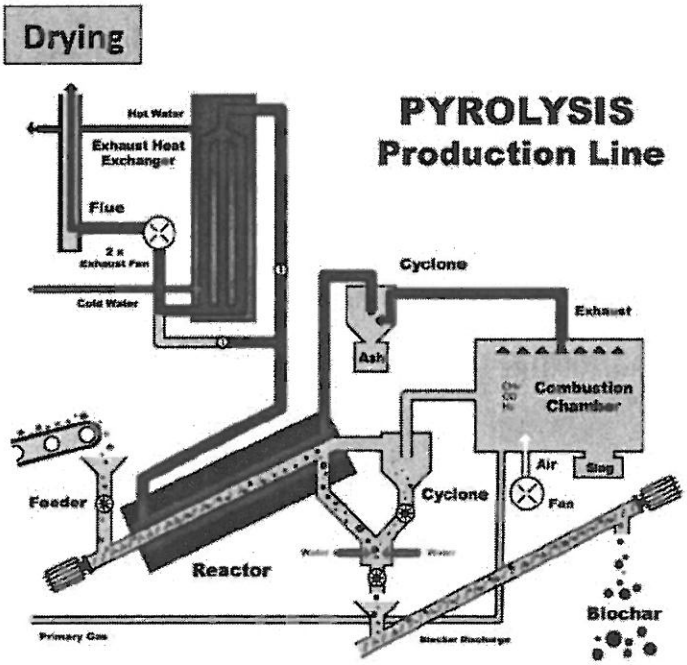
- Modulární systém, jeden modul kapacita 1 200 t SČK/rok (30 tis. EO).
- Teplota procesu 350-650 °C, pyrolyzní plyn spálen na hořáku při 1 200 °C.
- Výhřevnost kalu nad 10 MJ/kg – nevhodné pro kal po termofilní stabilizaci.
- Spalování pyrolyzního plynu pokryje energetické nároky procesu.
- Odprášení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





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.



Spalování kalů v Německu

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

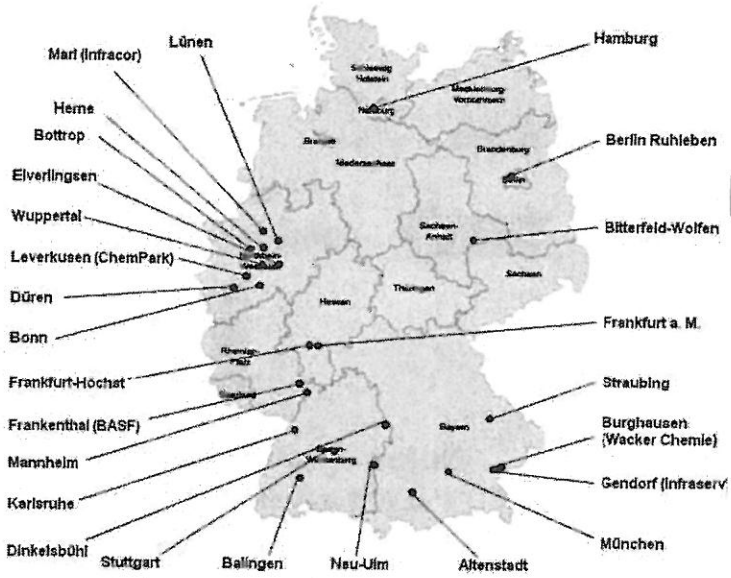
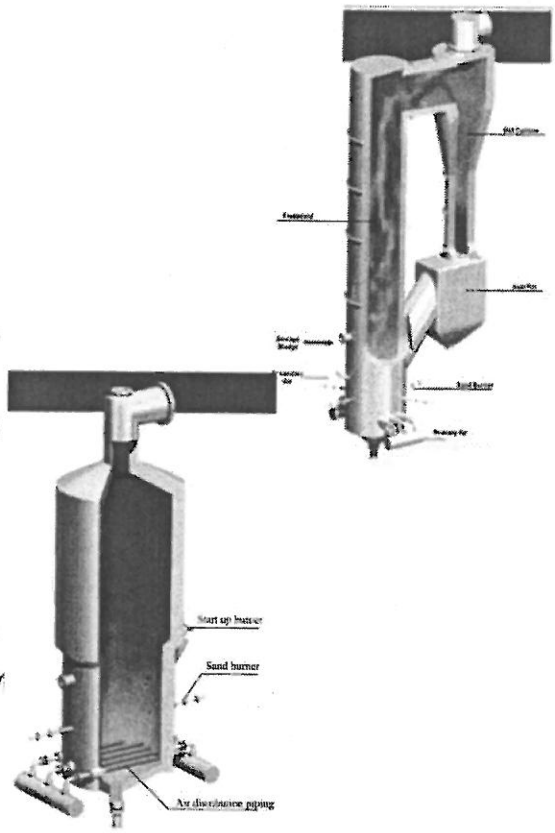


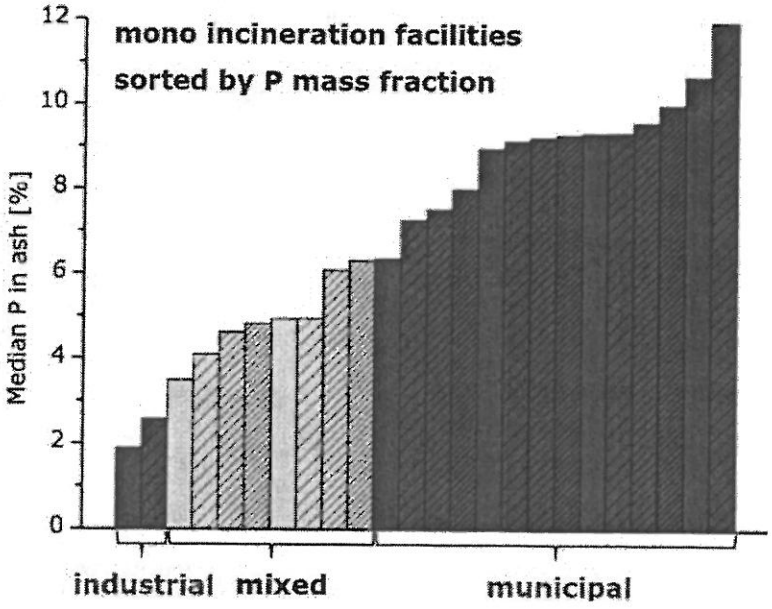
Figure 1. German mono-incineration facilities for sewage sludge.



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

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

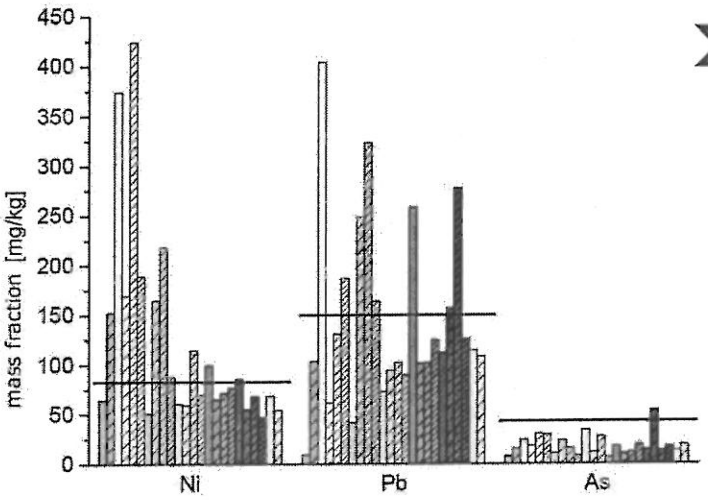


Element [%]	Min	Max	∅	Median
Al	0.7	20.2	5.2	4.8
Ca	6.1	37.8	13.8	10.5
Fe	1.8	20.3	9.9	9.5
K	<0.006	1.7	0.9	0.9
Mg	0.3	3.9	1.4	1.3
Na	0.2	2.6	0.7	0.6
P	1.5	13.1	7.3	7.9
S	0.3	6.9	1.5	1.0
Si	2.4	23.7	12.1	12.1
Ti	0.1	1.5	0.4	0.4

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

Využití popelu jako hnojiva

- Nutné mono-spalování kalů bez přídavku jiného paliva.
- Nízká bio-dostupnost fosforu z popela.
  - Fosfor nejčastěji ve formě $Ca_3(PO_4)_2$ 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.



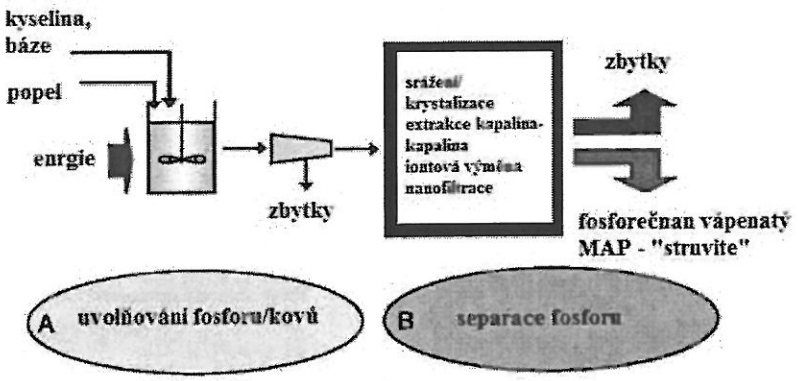
Přímé využití popela obtížné

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

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

Hydrometalurgické postupy

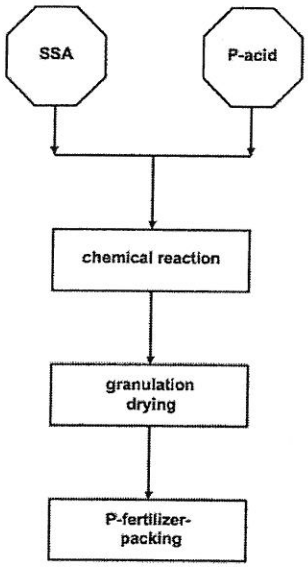
- Většinou kyselé loužení.
  - Vysoká účinnost transferu fosforu do kapalné fáze (nad 90 %).
  - Převedení řady těžkých kovů do kapalné fáze → nutné další čištění.



- Loužení vodou či zásadou **neúčinné**.

Recophos

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



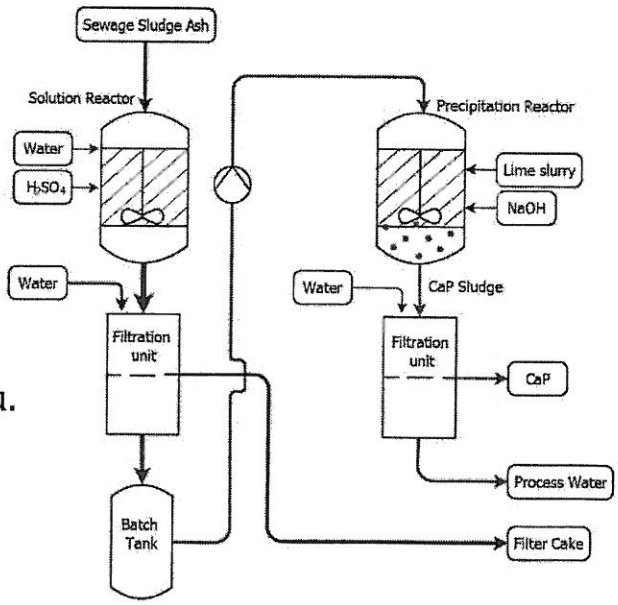
Parameter	RecoPhos	TSP	Limit value
As	9.10 ± 1.82	8.30	40
Cu	663 ± 31.5	36.5	n.a.
Cd	2.16 ± 0.25	20.0	1.5[a]
Cr_{tot}	118 ± 24.9	120	300[b]
Cr(VI)	<0.01	<0.01	2
Hg	0.70 ± 0.15	<0.05	1
Ni	47.3 ± 9.54	55.1	80
Pb	51.4 ± 6.55	1.82	150
Se	3.83 ± 0.18	5.40	n.a.
Tl	0.20 ± 0.02	0.42	1
Zn	1580 ± 278	439	n.a.
PFC	<0.01	<0.01	0.1

n.a.: not available.
[a] When P_2O_5 > 5% wt 50 mg Cd/kg P_2O_5 applies.
[b] Indication when exceeded.

Zdroj: Weigand et al. 2013

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 $Ca_3(PO_4)_2$ – obsah P v produktu 10-20 %,
  - Biodostupnost > 90 %
  - Nutné čištění odpadních vod – sulfidické vysrážení kovů.



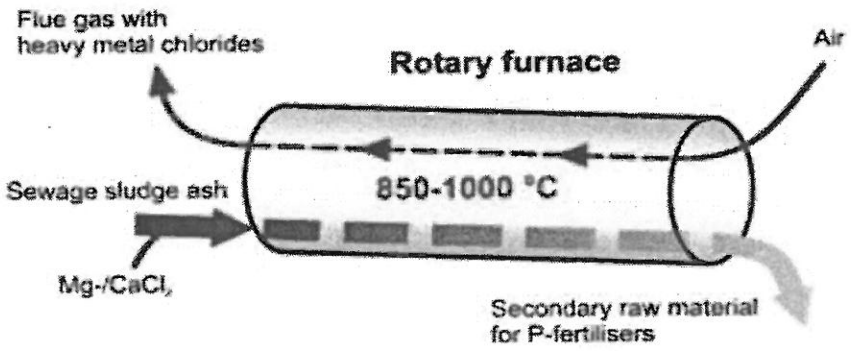
Zdroj: www.p-rex.eu

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.

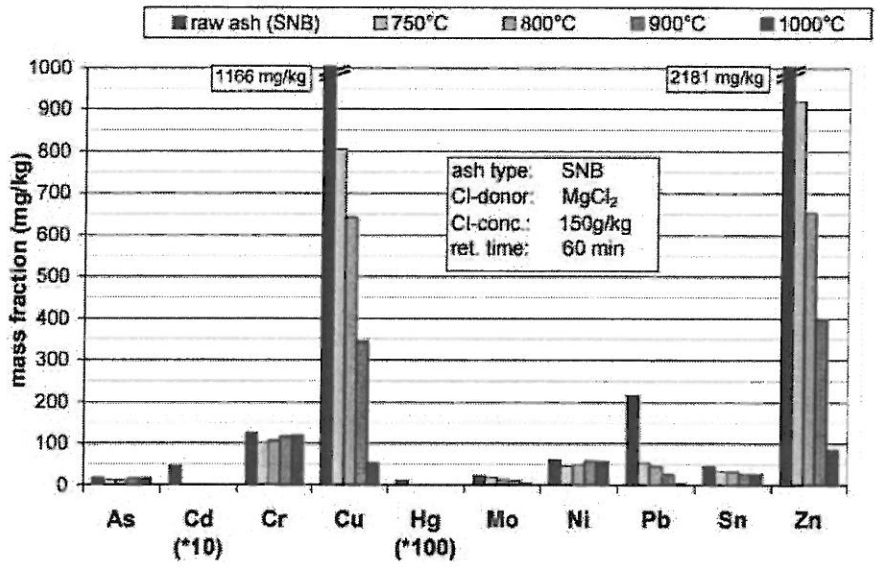
Ash-dec/Outotec - I

- *Princip:* Volatilizace těžkých kovů v přítomnost aditiva – chloračního činidla ($MgCl_2$/$CaCl_2$).
- Pelety zahřívány na teploty 800-1000 °C v rotační peci.
  - → Vznik chloridů těžkých kovů a jejich následná volatilizace.
  - → Konverze fosforu na chloroapatit.
- *Stav:* Pilot plant v provozu 2008-2010



Zdroj: www.p-rex.eu

Ash-dec/Outotec - II

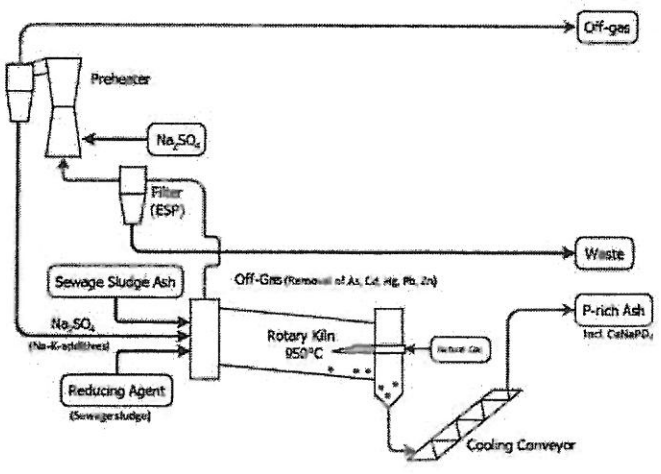


- Účinnost: > 90 % Cd, Cu, Pb, Zn
  > 70 % Mo, Sn
  Neúčinné na Ni a Cr

Zdroj: Adam C., 2008

Ash-dec/Outotec - III

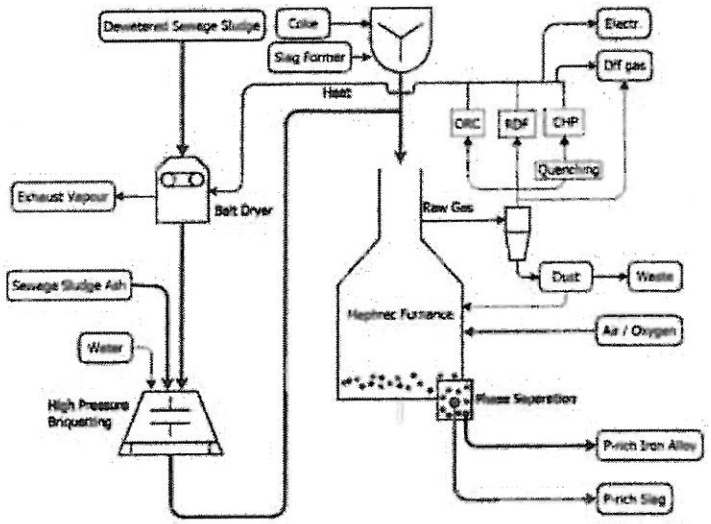
- Úprava principu metody v roce 2014.
- *Princip:* Volatilizace snadno těkavých těžkých kovů za přídavku Na_2SO_4 v redukčním prostředí.
- *Stav:* 14 denní demonstrační test (kapacita do 40 kg/h).
- Bez přídavku chloračního činidla volatilizace jen 60 % As, 80 % Cd a Hg, 40 % Pb, 10 % Zn.
- Teplota v 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 %.



Zdroj: www.p-rex.eu

Mephrec proces

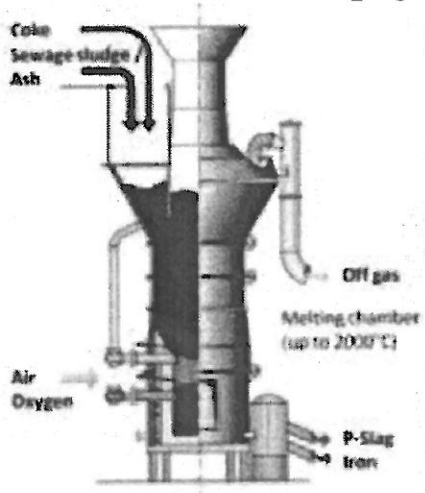
- *Princip:* Tavení a zplyňování kalů nebo popela v redukčních podmínkách při teplotách až 2 000 °C.
  - Snadno těkavé prvky (Cd, Pb, Zn) odcházejí v plynu.
  - Středně těkavé (Fe, Cu, Cr, Ni) zůstávají v metalické podobě v tavenině.
  - Fosfor zůstává ve formě minerální strusky.

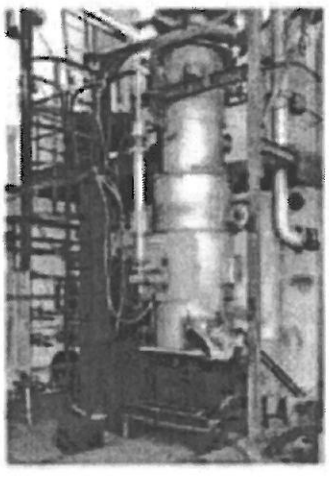


Zdroj: www.p-rex.eu

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 %).

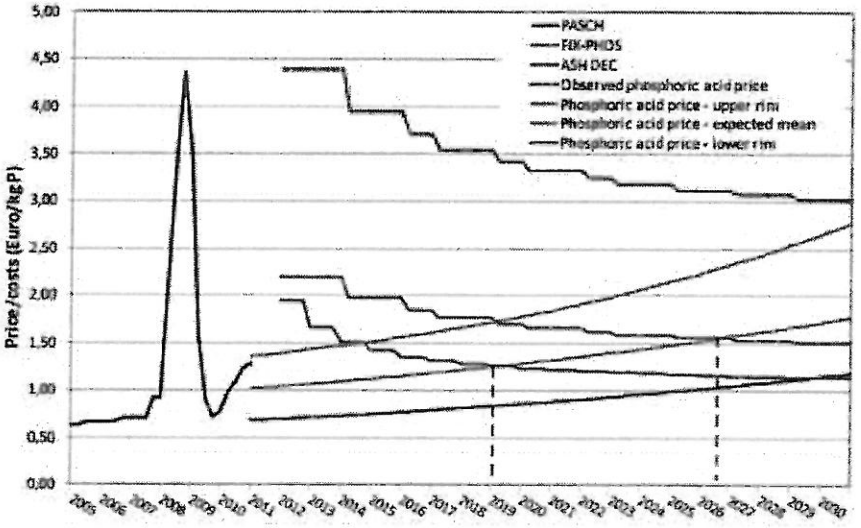




Zdroj: www.p-rex.eu

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.



Zdroj: Sartorius, 2012

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.

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.

Waste-to-Energy Competence Centre

ÚSTAV CHEMICKÝCH PROCESŮ AV ČR

Děkuji za pozornost

Centra kompetence