

KALOVÁ VODA JAKO SUROVINA PRO ZÍSKÁVÁNÍ FOSFOREČNÉHO HNOJIVA

Lucie Houdková¹, Helena Chládková¹, Pavel Švehla², Martin Kulháněk², Pavel Míchal²,
Stanislav Ház¹, Martin Pečenka³, Vojtěch Kazda³, Iveta Růžicková³, Jiří Wanner³, Pavel
Tlustoš²

¹KUNST, spol. s r.o.

²ČZU v Praze, Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů Katedra
agroenvironmentální chemie a výživy rostlin

³VŠCHT Praha, FTOP, Ústav technologie vody a prostředí
houdkova@kunst.cz

V příspěvku bude představen způsob získávání hnojiva z kalové vody z odvodňování anaerobně stabilizovaných kalů, která je bohatá na fosfor. Fosfor je klíčovou surovinou pro zemědělství a některá průmyslová odvětví, přičemž v současné době čelí Evropská unie rostoucí výzvě v oblasti zabezpečení jeho dodávek. Fosfor je zařazen na seznam kritických surovin EU, což odráží jeho strategický význam a nedostatek dostupných zdrojů. V roce 2023 EU dovezla přibližně 45 339 tun fosforu, přičemž hlavním dodavatelem byl Kazachstán, ze kterého se dovezlo 39 510 tun fosforu. Dovoz vyjádřený ve formě přírodních fosforečnanů pak činil 2 393 456 tun, přičemž největšími dovozci fosfátových hornin jsou státy převážně severní Afriky a Blízkého východu a Rusko [1]. V rámci projektu TAČR č. SS07020258 „Recyklace fosforu z kalové vody ve formě vhodné pro zemědělské využití“ je pozornost věnována možnosti získávat fosfor, resp. hnojivý přípravek s obsahem fosforu z kalové vody. Kalová voda získaná z odvodňování anaerobně stabilizovaných kalů je bohatá na fosfor, který se uvolňuje z kalů při biochemických procesech, což mimo jiné způsobuje zpětné zatěžování aktivační linky. Možnost získávat fosfor přímo z kalové vody by tak představovala nejen získání kritické suroviny, ale rovněž snížení provozních nákladů na čištění odpadních vod.

V rámci projektu byla provedena celá řada laboratorní experimentů, na základě jejichž výsledků byla navržena pilotní jednotka. Zároveň byly u získaných produktů sledovány vlastnosti z pohledu obsahu makro a mikro živin a jeden vybraný produkt byl použit pro vegetační experimenty s kukuřicí.

Proces získání hnojiva zahrnuje úpravu pH kalové vody, srážení, sedimentaci a zahušťování. V rámci projektu bylo testováno několik koagulačních činidel, rovněž pH bylo upravováno různými způsoby. Pro vegetační experiment bylo vybráno hnojivo získané přidáním vápenného mléka na úpravu pH a síranu hořečnatého jako koagulantu. Sedimentací a následným zahušťováním byla získána suspenze o sušině přibližně 14 % s obsahem fosforu v sušině přibližně 6 %. Vegetační experiment prokázal pozitivní vliv na produkci biomasy pěstovaných rostlin.

Pilotní jednotka je realizována v kontejnerovém provedení s kapacitou 100 až 300 l/h přiváděné kalové vody. Slouží k ověření použitelnosti laboratorních postupů v praxi a k získání dostatečného množství hnojiva pro další experimenty. Pilotní jednotka sestává z reakčních/koagulačních nádrží, lamelového separátoru a nezbytných dávkovacích čerpadel. Součástí jsou prvky měření a regulace a rozvaděč s řídicí jednotkou, což umožňuje automatický provoz při nastavených technologických parametrech.

POUŽITÉ ZDROJE

[1] Trade Statistics by Product [online]. Dostupné z: <https://wits.worldbank.org/trade/country-byhs6product.aspx?lang=en>

PODĚKOVÁNÍ

Výsledky tohoto příspěvku byly získány v rámci aktivit spojených s řešením projektu TAČR č. SS07020258. Autoři tímto děkují poskytovateli dotace za finanční podporu.



KALOVÁ VODA JAKO SUROVINA PRO ZÍSKÁVÁNÍ FOSFOREČNÉHO HNOJIVA

Lucie Houdková¹, Helena Chládková¹, Pavel Švehla², Martin Kulhánek², Pavel Míchal², Stanislav Ház¹,
Martin Pečenka³, Vojtěch Kazda³, Iveta Růžicková³, Jiří Wanner³, Pavel Tlustoš²

¹KUNST, spol. s r.o.

²Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin, Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů, ČZU v Praze

³Ústav technologie vody a prostředí, Fakulta technologie ochrany prostředí, VŠCHT Praha



- Představení výsledků řešení projektu TAČR č. SS07020258 „Recyklace fosforu z kalové vody ve formě vhodné pro zemědělské využití“:
 - hlavní téma projektu: využití kalové vody jako zdroje fosforu pro výrobu hnojivého prostředku
 - řešitelský tým:
 - KUNST, spol s r.o. – hlavní příjemce a realizátor pilotní jednotky
 - ČZU v Praze, Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů, Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin – analýza získaných produktů a stanovení jejich využitelnosti v zemědělství
 - VŠCHT Praha, Fakulta technologie ochrany prostředí, Ústav technologie vody a prostředí – laboratorní zpracování kalové vody
 - doba řešení projektu: 4/2024 až 6/2026



- Problematika kalové vody a fosforu:
 - projekt zaměřen na kalovou vodu z odvodnění anaerobně stabilizovaných čistírenských kalů
 - kalová voda obsahuje řádově vyšší koncentrace fosforu než surová odpadní voda (ve sledovaných vzorcích 50 až 180 mg/l P_{celk}) – jeví se jako vhodný vstup pro další zpracování
 - přínosy z pohledu ČOV:
 - snížení zpětného vnosu fosforu do biologického stupně
 - odstranění provozních problémů, které mohou vznikat v souvislosti s tvorbou struvitu na trase kalové vody
 - fosfor:
 - klíčovou surovinou pro zemědělství a některá průmyslová odvětví
 - zařazen na seznam kritických surovin EU



- Zvolená technologie:

- projekt zaměřen na srážení fosforu s cílem získání produktu s hnojivými vlastnostmi a pozvolným uvolňováním vázaného fosforu
- primárním cílem nebylo získávat struvit
- testovaná srážecí činidla:
 - dolomit – neosvědčil se z důvodu extrémních dávek (materiálová a ekonomická bilance prakticky neúnosná)
 - kombinace síranu hořečnatého a hydroxidu vápenatého na úpravu pH
 - kombinace síranu hořečnatého a síranu železitého
- způsoby úpravy pH:
 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$
 - NaOH (jeví se jako nevýhodný z pohledu zasolování půdy)
 - provzdušňování



■ Laboratorní testování:

- účinnost převodu fosforu do produktu byla hodnocena sledováním koncentrace $P-PO_4$ ve vstupní kalové vodě a ve vodě odsazené po 30 minutové sedimentaci suspenze
- v závislosti na nastavení experimentu (použitá srážedla, molární poměry) se účinnost převedení $P-PO_4$ pohybovala v rozmezí 34 až 98 %
- parametry měněné při laboratorních experimentech:
 - měrná dávka srážel (Mg v rozsahu 0,4 až 2,8 mol/mol $P-PO_4$, Fe v rozsahu 0,5 až 1,5 mol/mol $P-PO_4$)
 - úprava pH v rozsahu 7,3 až 8,5 (nad cca pH 9 uvolňování čpavku)
 - doba aerace (vliv na pH) 5 až 20 min (od cca 10 minuty změna již zanedbatelná)
 - doba pomalého míchání v rozsahu 5 až 90 minut



- Vzorek pro vegetační testy:
 - hnojivý přípravek pro vegetační testy byl vyroben laboratorně (s ohledem na trvání testů bylo nutno pokus založit dříve, než byla zprovozněna pilotní jednotka)
 - zvolený režim pro výrobu testovaného produktu:
 - nadávkování kalové vody MgSO_4 ($D = 2,14 \text{ mol Mg/mol P-PO}_4$)
 - rychlé míchání 1 min
 - úprava pH na cca 8,5 pomocí 5% roztoku Ca(OH)_2 (cca 30 ml/l kalové vody)
 - pomalé míchání 15 min
 - sedimentace 15 min
 - slití odsazené vody a následné zahušťování produktu dekantací
 - uvedeným postupem bylo zpracováno cca 300 l a získáno 5 l suspenze o koncentraci přibližně 14 % (účinnost odstranění P-PO_4 z kalové vody se pohybovala okolo 80 %)



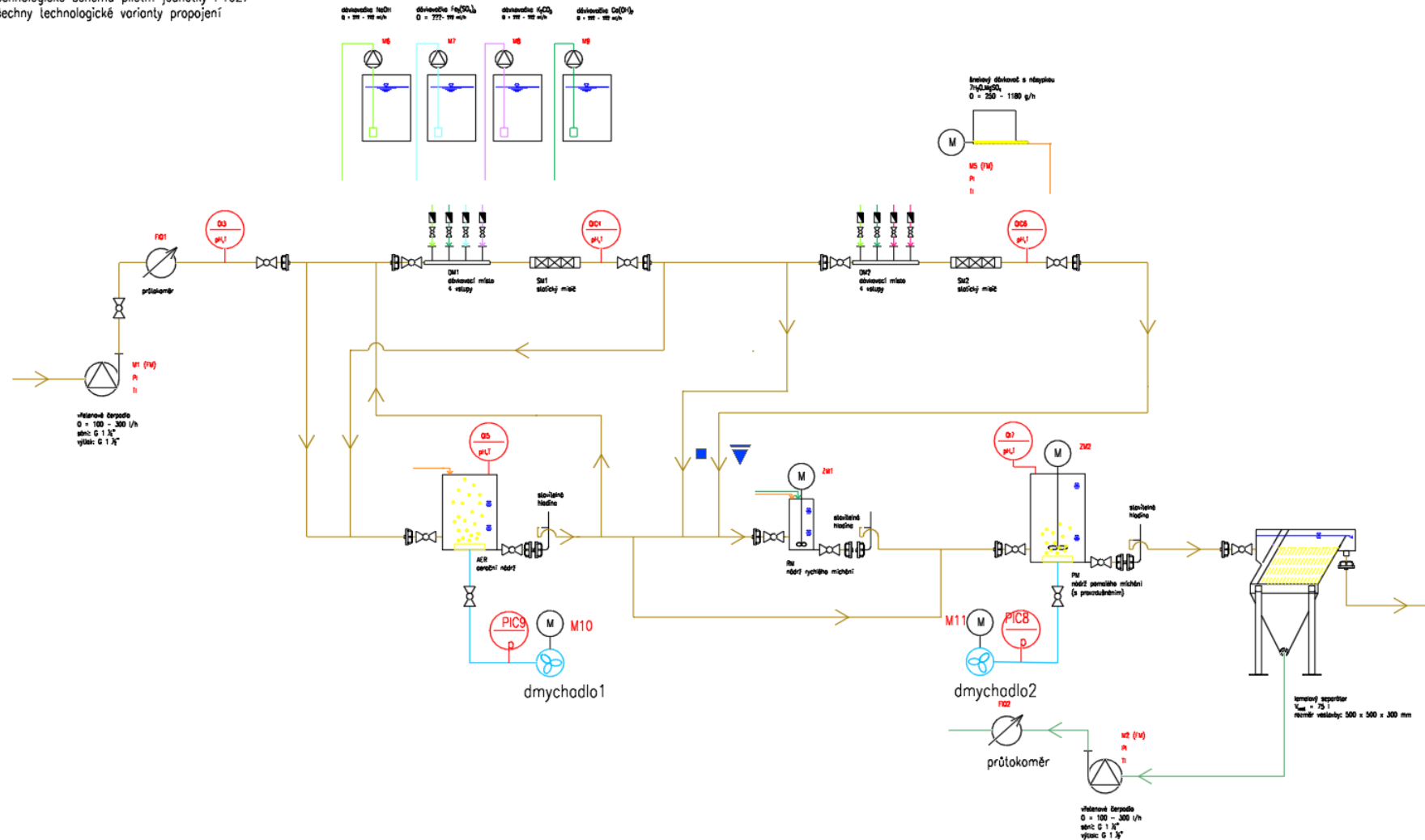
- Na základě laboratorních experimentů byla navržena pilotní jednotka:
 - v kontejnerovém provedení s vlastním řídicím systémem
 - o výkonu 300 l/h zpracované kalové vody
 - sestávající z:
 - vřetenových čerpadel kalové vody a produktu ($Q = 100$ až 300 l/h)
 - čerpadel chemikálií ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, K_2CO_3)
 - šnekového dávkovače práškového MgSO_4
 - dávkovacích míst chemikálií se statickým směřovačem
 - nádrže aerace ($V_{\text{max}} = 70$ l, osazená aeračním elementem)
 - nádrže rychlého míchání ($V_{\text{max}} = 10$ l, osazená míchadlem)
 - nádrže pomalého míchání ($V_{\text{max}} = 100$ l, osazená míchadlem)
 - lamelového separátoru (objem lamelové vestavby 75 l)



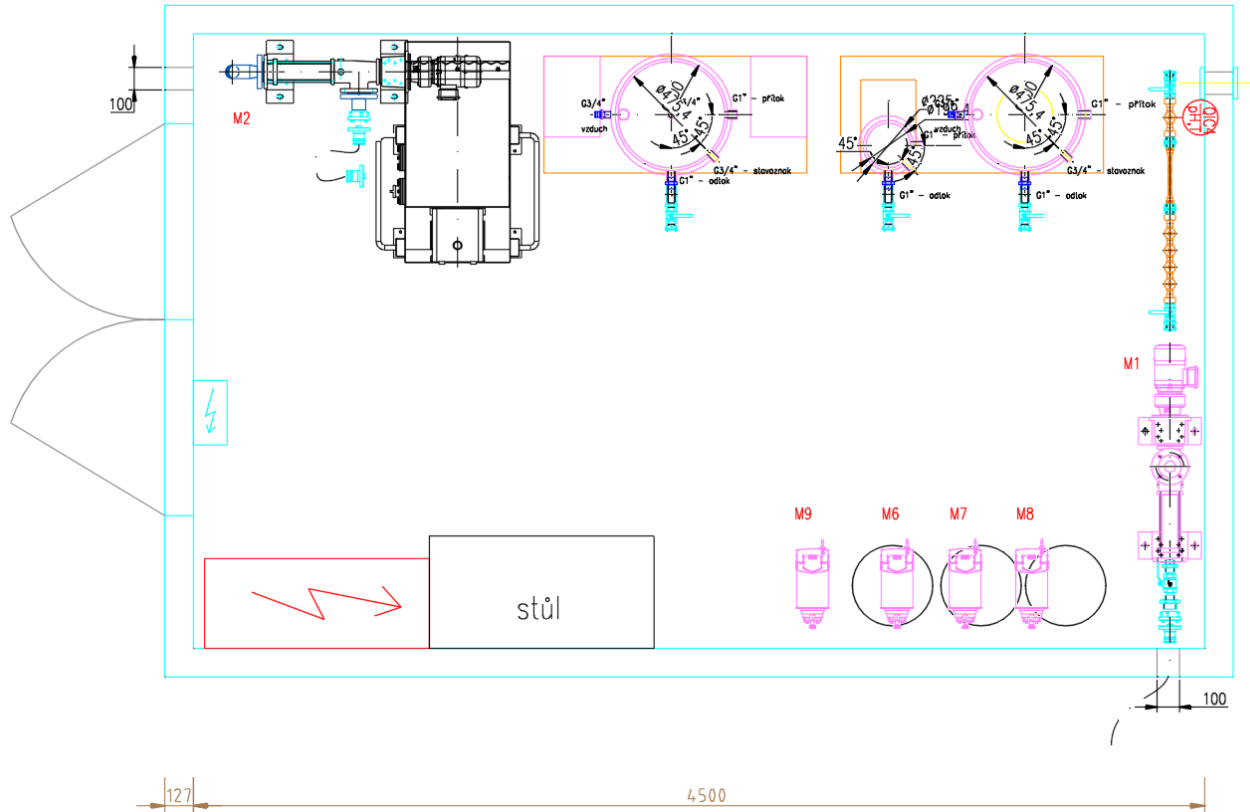
PILOTNÍ JEDNOTKA



Technologické schéma pilotní jednotky P1027
všechny technologické varianty propojení



PILOTNÍ JEDNOTKA



Základní charakteristiky získaného hnojiva

Sušina (%)	Org. sušina (% suš.)	pH (-)	NL (g/l)
14,2	11,0	8,8	137

Obsah makroprvků (v mg/kg) v sušině hnojiva

Prvek	P	K	Ca	Mg	S	N
Celkový obsah	61 202	1 730	302 000	42 700	3 680	22 400
Okamžitě dostupný	39,1	1 100	785	143	2 140	2 360
Potenciálně dostupný	4 950	638	77464	20 845	775	-

Obsah mikroprvků (v mg/l) v jednotlivých frakcích hnojiva

Prvek	Fe	Cu	Zn	Mn	B
Původní suspenze	201	0,371	0,000	2,47	0,043
Kapalná frakce	0,058	<0,005	<0,002	0,008	0,087
Pevná frakce	201	0,371	<0,002	2,46	0

Obsah rizikových prvků (v mg/l) v jednotlivých frakcích hnojiva

Prvek	Ni	As	Cd	Cr	Pb
Původní suspenze	0,327	0,000	0,000	0,117	0,000
Kapalná frakce	<0,005	<0,03	<0,001	<0,005	<0,02
Pevná frakce	0,327	<0,03	<0,001	<0,005	<0,02



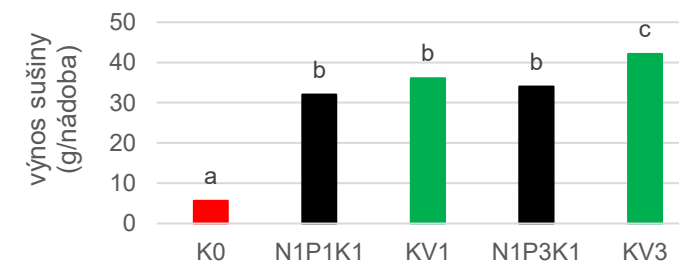
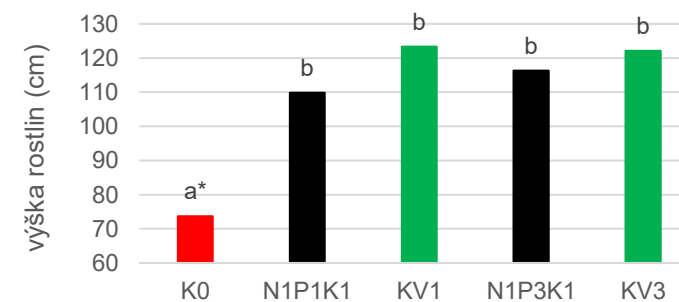
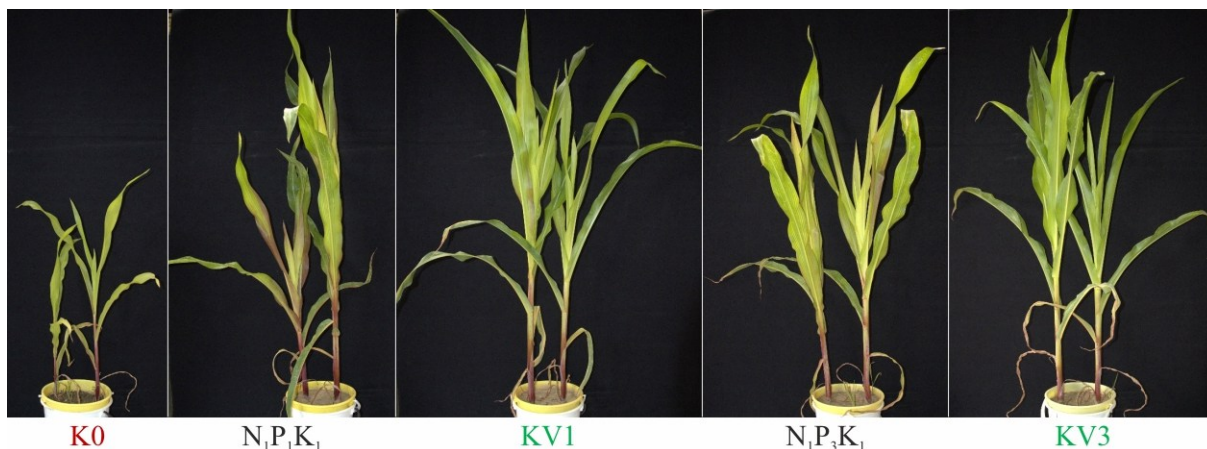
VEGETAČNÍ TESTY



Schéma pokusu s dávkami aplikovaných živin v g/nádoby (6 kg substrátu)

Varianta	N	P	K
Nehnojená kontrola (K0)	0	0	0
Hnojení komerčním NKP ($N_1P_1K_1$)	0,5	0,1	0,5
Hnojení získaným přípravek s přidavkem N a K (KV1)	0,5	0,1	0,5
Hnojení komerčním NKP ($N_1P_3K_1$)	0,5	0,3	0,5
Hnojení získaným přípravek s přidavkem N a K (KV3)	0,5	0,3	0,5

Nádobový pokus – vybraná reprezentativní opakování



* Mezi variantami označenými rozdílnými písmeny je statisticky průkazný rozdíl (ANOVA, Tukey test; $p < 0,05$)



- Poměrně jednoduchým postupem byl získán hnojivý přípravek, jehož pozitivní účinek byl prokázán vegetačním testem
- V rámci analýz hnojivého přípravku byl hodnocen i obsah rizikových prvků z pohledu těžkých kovů, který je minimální
- Vzorky získané na pilotní jednotce budou navíc podrobeny mikrobiologické analýze a stanovení vybraných mikropolutantů
- Na základě provozu pilotní jednotky bude vyhodnocena celková materiálová a energetické bilance (podklad pro ekonomickou analýzu)





Děkuji za pozornost.

Výsledky tohoto příspěvku byly získány v rámci aktivit spojených s řešením projektu TAČR č. SS07020258. Autoři tímto děkují poskytovateli dotace za finanční podporu.