

CHEMICKÁ A PALIVOVÁ CHARAKTERISTIKA ANAEROBNĚ STABILIZOVANÉHO ČISTÍRENSKÉHO KALU A JEHO POPELA

MILOSLAV HARTMAN, MICHAEL POHOŘELÝ
a OTAKAR TRNKA

Ústav chemických procesů, Akademie věd České republiky,
Rozvojová 135, 165 02 Praha 6
hartman@icpf.cas.cz

Došlo 26.9.05, přijato 4.11.05.

Klíčová slova: anaerobně stabilizovaný čistírenský kal,
hrubé a elementární analýzy, složení a tavitelnost popela

Úvod

Kal je nevyhnutelným a velice obtížným odpadem každé mechanicko-biologické technologie pro čištění odpadních vod^{1–4}. Vedle nežádoucích složek z odpadní vody obsahuje také biomasu z biologického čištění. Je všeobecně přiznáváno, že dosud neexistuje žádný univerzální proces pro efektivní zpracování, využití nebo likvidaci čistírenských kalů. Jakákoliv manipulace se surovým kalem je komplikována vysokým podílem vody (nizkým obsahem sušiny), odpudivým zápachem, možnou přítomností toxických látek (např. persistentní organické látky a těžké kovy) a přítomností patogenních mikroorganismů. Produkované objemy čistírenských kalů jsou enormní a náklady na jejich zpracování a dopravu jsou mimořádné. Např. země EU (před rozšířením) produkovaly přibližně 10 milionů tun kalové sušiny za rok s každoročním nárůstem kolem 300 tisíc t sušiny¹. Náklady na likvidaci kalů představují 40–50 % z celkových nákladů na ČOV (cit.³). Kalové hospodářství, zejména využití nebo likvidace kalu, je u většiny čistíren odpadních vod limitujícím faktorem jejich provozu⁴. Principiální schéma tvorby a zpracování čistírenského kalu je znázorněno na obr. 1.

Vzhledem k tomu, že kal je velmi řídkou vodnou suspenzí, je prakticky ve všech technologiích primární operací separace vody, tj. zahušťování a odvodňování kalu jak surového, tak i stabilizovaného. Nutnou operací je dále stabilizace surového kalu, obvykle zahrnující i současnou hygienizaci, tj. usmrcení potenciálně patogenních mikroorganismů v kalu původně přítomných.

Ve velkých jednotkách se surový kal zpracovává obvykle anaerobní stabilizací (methanizací, digesí, vyhánáním) při mezofilních (teplota kolem 35 °C) či termofilních podmínkách (teplota přibližně 55 °C). Termofilní anaerobní stabilizace kalu při zmíněné teplotě patří mezi zaváděné efektivní technologie zpracování kalu. V procesu se část

organických látek rozkládá na kalový plyn či bioplyn (CH₄, CO₂, H₂ aj.) za současné stabilizace a hygienizace kalu. Vyčištěný bioplyn představuje významný energetický zdroj a využívá se k výrobě tepla i elektrické energie.

Aktuálně se jeví jako základní tři způsoby využití či likvidace čistírenských kalů. Přirozená i ekonomická se zdá být jejich aplikace (recyklace) do půdy v zemědělství či lesnictví. Požadavek hygienické nezávadnosti je však imperativum, které musí být respektováno. Ukládání na skládky vyžaduje vedle bezpečného úložiště snížení podílu vody (< 65 hm.%) a nízký obsah organické sušiny v kalu¹ (< 5 hm.%). Slibné je tepelné zpracování buď surového (nestabilizovaného) kalu, nebo kalu stabilizovaného (obvykle anaerobně) s cílem maximálního využití jeho energetického obsahu.

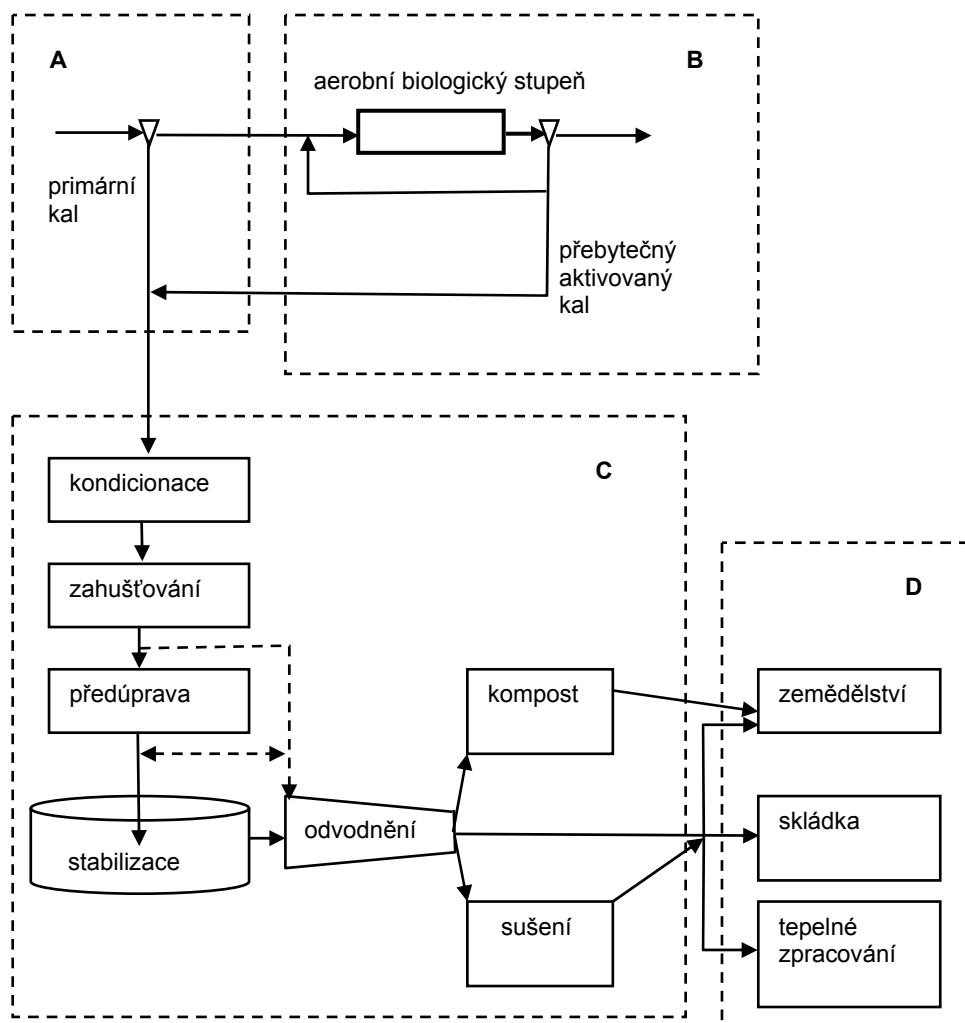
Různé způsoby tepelného zpracování čistírenských kalů lze rozčlenit na samostatné spalování, spoluspalování a na alternativní procesy^{1,2,5–10}. Vzhledem k velkému výparnému teplu vody ($r_{\text{H}_2\text{O}}(298\text{ K}) = 2,442\text{ MJ kg}^{-1} = 43,99\text{ kJ mol}^{-1}$) je pro hladký chod spalovacího procesu důležitý obsah vody v kalu a výhřevnost jeho sušiny. Naše zkušenosti se spalováním mokrého kalu, jehož sušina má výhřevnost 10 MJ kg⁻¹, ukazují, že hoření je autarkní (tepelně samonosné), když kal obsahuje méně než 40–45 hm.% vody. S přihlédnutím k energetické náročnosti sušení kalu (obsah vody musí být po sušení menší než 10 hm.%) se jako velmi slibné zdá být spoluspalování mokrého kalu ve stávajících, většinou fluidních kotlích na hnědé uhlí. Ukazuje se, že ještě při přibližně 10% podílu mokrého kalu v proudě paliva vstupujícího do kotle, nejsou provoz kotle ani účinnost linky pro čištění spalin významně ovlivněny.

Cílem této studie bylo získat základní informace o chemických a environmentálních aspektech anaerobně stabilizovaných kalů produkovaných velkými čistírnami komunálních odpadních vod v České republice. Věříme, že prezentované poznatky napomohou překonat četná technická i ekologická úskalí při využití (a likvidaci) obtížného čistírenského kalu zejména termickými procesy jako paliva nebo v zemědělství jako organického hnojiva.

Experimentální část

Odběr vzorků

Vzorky kalu po jeho termofilní anaerobní stabilizaci byly odebrány bezprostředně po jeho odvodnění dekantačními odstředivkami, příp. kalolisy nebo síto-pásovými filtry. Pro odběry byly zvoleny čtyři velké čistírny komunálních odpadních vod (akronymy Br, Li, Pl a Pr) s vyspělými technologiemi. Největší z nich (Pr) produkuje přibližně 90 t kalové sušiny za den, obsah organických látek v sušině se pohybuje mezi 45 a 50 hm.%. V tomto závodě byly odebrány a srovnávány vzorky v období „zima“ (leden – únor) a „léto“ (červenec – srpen). Významné rozdíly ve vlastnostech a složení kalu produkovaného v různých ročních obdobích však zjištěny nebyly. Hodnoty veličin uvedených pro tento kal jsou průměrem



Obr. 1. Schéma tvorby a zpracování čistírenského kalu³; A – primární (mechanické) čištění odpadních vod, separace suspendovaných látek; B – biologické aerobní čištění s recyklem aktivovaného kalu a odvodem přebytečného aktivovaného kalu; C – operace úpravy a stabilizace kalu; D – způsoby využití a likvidace kalu

hodnot naměřených se vzorky pro různá roční období.

Odebrané vzorky kalu byly hnědo-černé barvy vyvolané přítomností sulfidů železa a sulfidů dalších kovů. Po fyzikální stránce představovaly vzorky amorfni neplastický materiál, tvořený různorodou směsí zrnitých a koloidních látek. Vzorky měly charakteristický odér, po stránce hygienické však byly nezávadné. Vzhledem, ani pachem se jednotlivé vzorky kalu odebrané ve čtyřech velkých městech nelišily. Materiály byly uchovávány v uzavřených nádobách a skladovány při teplotě 0 °C. Vzhled vzorků, ani jejich pach, se s délkou skladování neměnily.

Pracovní postup

V průběhu práce byl vykonán značný objem chemických

rozborů i fyzikálních měření na odebraných vzorcích kalu. Tyto práce byly realizovány ve specializovaných laboratořích VŠCHT Praha (Ústav energetiky, Centrální laboratoře a Laboratoř termické analýzy), v laboratořích Ústavu pro výzkum a využití paliv Běchovice a na pracovištích AV ČR v Praze (Ústav chemických procesů, Geologický ústav a Ústav anorganické chemie). Ve všech případech byly aplikovány více či méně standardní, ověřené a osvědčené pracovní / analytické metody a procedury. Opakované analýzy prokázaly dobrou reprodukovatelnost výsledků. V několika případech jsme měli možnost porovnat některé výsledky našich analýz s výsledky vždy velmi dobře vybavených laboratoří podnikových. Souhlas porovnávaných dat byl v daných situacích velmi dobrý.

Výsledky a diskuse

Sušení

Měření byla realizována s tenkými vrstvami odvodněného kalu se vzorky o hmotnosti přibližně 1 g v laboratorní sušárně s citlivou regulací teploty v mírném proudu vzduchu. Naměřené relativní úbytky hmotnosti jsou prezentovány na obr. 2 a 3. Jak je zřejmé z obr. 2, vliv teploty na relativní úbytek hmotnosti vzorků exponovaných po dobu 120 min při teplotách nad 70 °C je už velmi slabý a dosahuje hodnot 0,700 (kal Pr) a 0,735 (kal Pl). Sušicí křivka na obr. 3 je konkávní v celém svém průběhu a indikuje, že v procesu sušení rychlost uvolňování a odstraňování vody z kalu klesá. Tyto poznatky byly potvrzeny následnými izotermickými TGA měřeními na přístroji TG-750 Stanton-Redcroft^{11,12}. Sušicí (časové) křivky si byly pro teploty vyšší než 70 °C velmi blízké. Za sušinu je považován tuhý zbytek získaný sušením při 105 °C do konstantní hmotnosti. Naše zkušenosti ukazují, že doba sušení 2 h je pro tento požadavek dostatečně konzervativní. Bohužel naše laboratorní vybavení nám neumožňovalo zjistit, zda v takto vysušeném kalu ještě nějaká voda zbývá či nikoli.

Výsledky TGA a DTA

Byly získány měřeními s vysušeným kalem Pr na výše zmíněném přístroji Stanton-Redcroft. Zvolené malé navážky vzorků (14,3 a 14,9 mg), pomalý ohřev (3 °C min⁻¹) a přiměřený průtok nosného plynu vedly k potlačení nežádoucích vlivů přenosu tepla a hmoty na rychlost pochodů

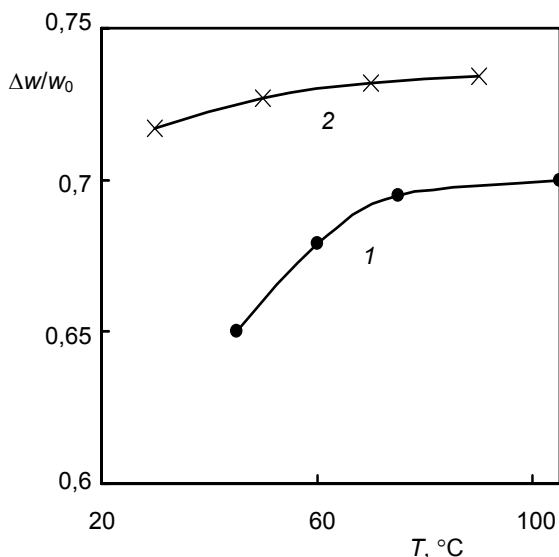
v kalových částicích.

TGA křivky jsou prezentovány na obr. 4. Křivka 1 reprezentuje výsledky pro případ, kdy byl použit jako nosný plyn vzduch, křivka 2 postihuje situaci, ve které nad vzorkem protékal inertní argon. V počátečních stadiích ($T < 200$ °C) jsou obě křivky shodné a rychlost uvolňování prchavé hořlaviny není ovlivněno atmosférou. Jak indikují analogické křivky DTA na obr. 5, tento proces je zřetelně endotermní. Obě křivky 1 na obr. 4 a 5 ukazují, že k zážehu a spalování kalu v oxidačním prostředí dochází při teplotě mezi 200 a 250 °C a maximální rychlosti hoření je dosaženo kolem 300–330 °C. Relativní hmotnosti tuhých zbytků po vyžhání v inertní i v oxidační atmosféře zůstávají značné (0,56–0,58) a jsou si velmi blízké. Tyto skutečnosti jsou vyvolány dříve zjištěnými fakty o vysoké popelnatosti kalu a o vysokém podílu prchavé hořlaviny v něm.

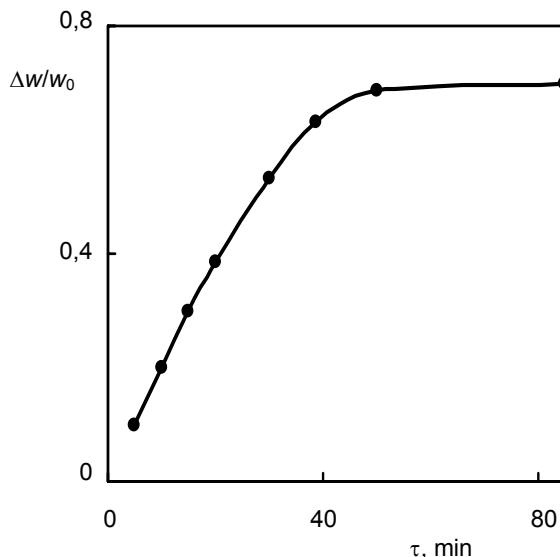
Termogravimetrická měření byla doplněna analýzou plynu uvolňovaného během ohřevu kalu v proudu argonu. S použitím kvadrupolového hmotového spektrometru QMS 403/4 (Balzers) byl pyrolýzní plyn charakterizován jako pestrá směs reakčních produktů obsahující zejména methan, ethan, amoniak, oxidy dusíku a oxid uhličitý. Velmi pravděpodobná je také přítomnost malého množství vodíku, sulfanu, oxidu siřičitého a benzenu.

Hrubé a elementární analýzy

Výsledky hrubých (rámcových, palivářských) rozborů, provedených uzančnými postupy v Ústavu energetiky (VŠCHT Praha) a v ÚVP Běchovice, jsou uvedeny



Obr. 2. Relativní úbytek hmotnosti, $\Delta w/w_0$, stabilizovaných, mechanicky odvodněných (mokrých) kalů sušením v tenké vrstvě v závislosti na teplotě, T ; 1 – kal Pr, 2 – kal Pl; vzorky byly sušeny v laboratorní sušárně v mírném proudu vzduchu po dobu 120 min



Obr. 3. Relativní úbytek hmotnosti, $\Delta w/w_0$, stabilizovaného mechanicky odvodněného (mokrého) kalu Pr, sušeného v tenké vrstvě při 75 °C, v závislosti na délce doby sušení, t ; vzorek sušen v laboratorní sušárně v mírném proudu vzduchu

Tabulka I

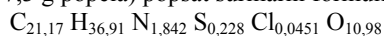
Hrubé (rámcové, palivové) analýzy sušiny anaerobně stabilizovaného čistírenského kalu (hodnoty jsou uvedeny v hm.%)

Složka	Kal				Průměrná hodnota
	Pr	Br	Li	Pl	
Prchavá hořlavina	41,05	45,96	43,86	37,89	42,19
Neprchavá hořlavina (uhlík)	4,99	6,30	8,74	12,31	8,08
Popel	53,96	47,74	47,48	49,80	49,73
Spalné teplo, MJ kg ⁻¹	10,37	11,03	11,87	11,69	11,24
Výhřevnost, MJ kg ⁻¹	9,57	10,12	10,99	10,87	10,39

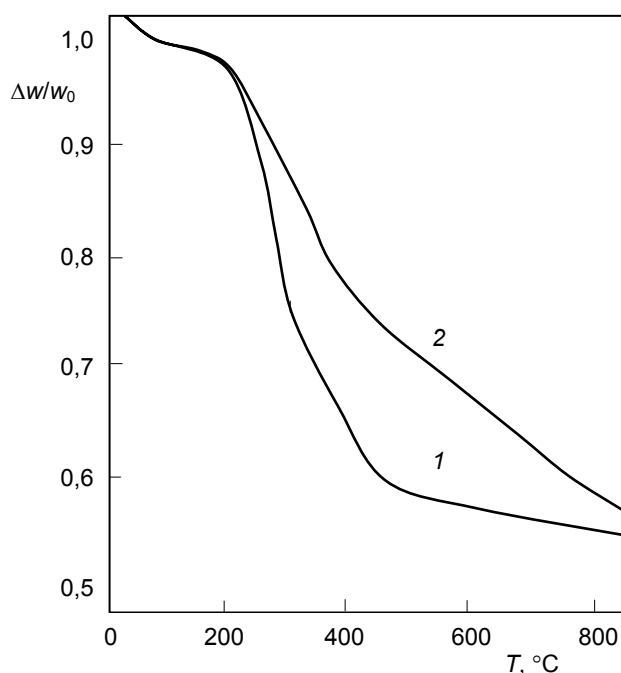
v tabulce I. Jak je vidět z této tabulky, podíl prchavé hořlaviny kolísá od 38 do 46 hm.%, obsah neprchavé hořlaviny (fixního uhlíku, koksíku) se pohybuje od 5 do 12 hm.% a podíl popela se mění mezi 47 a 54 hm.%. Jednotlivé hodnoty výhřevnosti 9,6–11,0 MJ kg⁻¹ jsou velmi blízké hodnotám výhřevnosti udávaných pro energetická hnědá uhlí různého provenience.

Elementární (prvkové) rozbor byly realizovány v Laboratoři elementární organické analýzy (VŠCHT Praha). Prvky uhlík, vodík a dusík byly stanoveny na analyzátoru CHN Perkin-Elmer 2400. Pro stanovení chloru a síry byly vzorky spáleny v kyslíko-vodíkovém plameni na Wickboldově aparatuře. Zjištěné obsahy jednotlivých prvků uvedených v tabulce II v hm.% se pohybují v následujícím rozsahu: uhlík 23,8–26,6, vodík 3,5–3,9, dusík

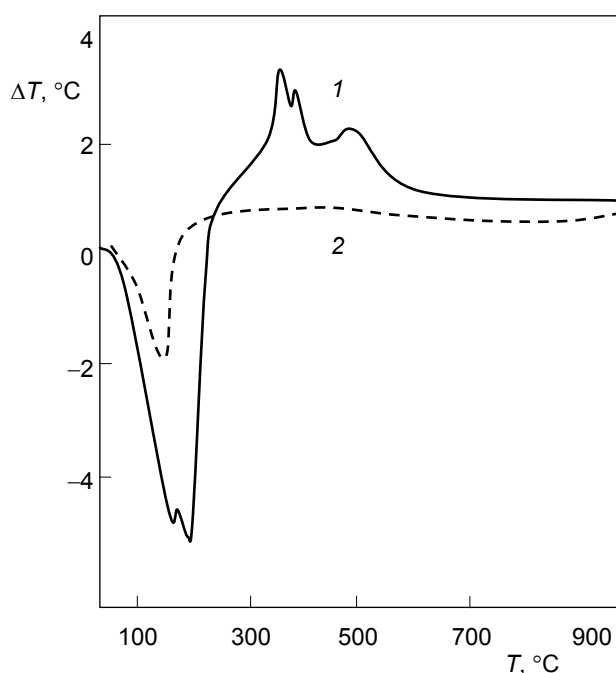
2,24–2,97, síra 0,47–0,86 a chlor 0,05–0,22. S použitím středních hodnot obsahů jednotlivých složek lze 1 kg typické kalové sušiny (obsahující 502,7 g organických látek a 497,3 g popela) popsat surmární formulí:



Z environmentálního hlediska je pro kal charakteristický značný obsah organického dusíku. Opomenout však nelze ani nízké, ale významné podíly organické síry a chloru. S použitím sumárního vzorce uvedeného výše lze napsat stechiometrickou rovnici pro dokonalé spálení kalu, jež potom spolu s látkovými bilancemi slouží jako základ veškerých palivářských výpočtů (např. potřebné množství vzduchu, množství a složení spalin apod.). Předpokládáme-li že 10 % organického dusíku přítomného v kalu se zoxiduje na NO_x (NO_{1,1}), je pro úplné (teoretické, stochio-



Obr. 4. Termogravimetrické výsledky (TGA) pro vysušený kal Pr; relativní hmotnost vzorku, w/w_0 vs. teplota, T ; rychlost ohřevu 3 °C min⁻¹, průtok nosného plynu 20 cm³ min⁻¹, počáteční hmotnost vzorku 14,3 mg (křivka 1, nosný plyn vzduch), a 14,9 mg (křivka 2, nosný plyn dusík)



Obr. 5. DTA výsledky pro mokrý kal (68 hm.% H₂O, kal Pl); 1 – oxidační prostředí (vzduch), 2 – inertní prostředí (dusík), počáteční hmotnost vzorku 60 mg, rychlost ohřevu 5 °C min⁻¹, průtok nosného plynu 20 ml min⁻¹, srovnávací vzorek Al₂O₃

Tabulka II

Elementární (prvkové) analýzy sušiny anaerobně stabilizovaného čistírenského kalu (hodnoty jsou uvedeny v hm.%)

Složka	Kal				Průměrná hodnota
	Pr	Br	Li	Pl	
Uhlík	23,84	24,76	26,51	26,60	25,43
Vodík	3,54	3,76	3,90	3,68	3,72
Dusík (org.)	2,24	2,40	2,97	2,72	2,58
Dusík (NH ₄ ⁺)	0,064	0,016	0,16	0,10	0,085
Síra (org.)	0,84	0,47	0,74	0,86	0,73
Chlor	0,13	0,22	0,22	0,05	0,16
Kyslík	15,39	20,63	18,10	16,19	17,57

metrické) spálení 1 kg suchého kalu zapotřebí 25,23 mol kyslíku, což odpovídá měrné spotřebě vzduchu 3,47 kg kg⁻¹. Ve srovnání s běžným uhlím je tato hodnota značně nižší a souvisí s vysokou popelnatostí kalu i s nízkým obsahem neprchavé hořlaviny (fixního uhlíku).

Vedle hrubých a elementárních analýz kalu byly v něm přítomné organické látky velmi stručně charakterizovány plynovou chromatografií (Centrální laboratoř ÚChP, systém GC/MS HP6890/HP5973) a infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací (Laboratoř molekulové spektroskopie, VŠCHT Praha; přístroj NICOLET 740). Vzorky byly extrahovány acetonem, tetrachlormethanem, toluenem a chloroformem.

Získané chromatogramy naznačily přítomnost velkého množství izomerních homologických nearomatických látek, zejména uhlovodíků a jejich derivátů s počtem uhlíků $N_C \geq 10-15$. Podíl aromátů je nízký (≤ 10 hm.%), přítomny jsou též steroidní látky.

V odparcích extraktů kalů byly IČ spektroskopií identifikovány tyto organické složky: skupiny CH₂, CH₃ v alifatických uhlovodíkových řetězcích, CO (estery), C=O (organické kyseliny), -COO (soli organických kysel-

lin) a aromatické kruhy. Tato zjištění nejsou v rozporu s výsledky plynové chromatografie. IČ spektra též potvrdila přítomnost značného podílu anorganického materiálu v kalu. Byly nalezeny tyto složky: křemičitan typu kaolini, fosforečnan, dusičnan a uhličitán.

Obsah těžkých kovů v kalu

Přítomnost těžkých kovů v čistírenských kalech je pravděpodobně klíčovým faktorem pro posouzení, zda je možno stabilizovaný kal recyklovat do půdy (zemědělství, lesnictví nebo sanace půd). Proto byl pro analýzy sestaven široký seznam deseti zájmových těžkých kovů: arsen, chrom, kadmium, kobalt, měď, molybden, nikl, olovo, rtuť a zinek. Pro tepelné zpracování kalu je významná i jejich těkavost, tj. jejich tendence přecházet do plynné fáze. Velmi těkavá je rtuť, více či méně těkavé jsou olovo, kadmium a arsen, v redukčních podmínkách též zinek.

Zjištěná množství těžkých kovů ve vysušených kalech jsou uvedena v tabulce III. Nejvíce jsou zastoupeny zinek ($\sim 10^3$ mg kg⁻¹), měď a chrom ($\sim 10^2$ mg kg⁻¹), následují olovo, nikl a kobalt (~ 10 mg kg⁻¹). Na úrovni 10⁻¹ mg kg⁻¹

Tabulka III

Obsah těžkých kovů v anaerobně stabilizovaném čistírenském kalu (hodnoty jsou uvedeny v mg na 1 kg sušiny)

Složka	Kal			Průměrná hodnota
	Pr	Br	Pl	
Arsen		1,7	10,3	6
Chrom	227	92	89	136
Kadmium	3,8	1,7	2,3	2,6
Kobalt	9,3	6,5	9,2	8,3
Měď	298	197	209	235
Molybden		1,9	5,8	3,9
Nikl	46,5	76	43	55
Olovo	81	62	60	68
Rtuť	3,8	4,2	4,6	4,2
Zinek	1612	1275	622	1170

Tabulka IV

Obsah obtížných organických látek v anaerobně stabilizovaném čistírenském kalu (hodnoty jsou uvedeny v mg na 1 kg sušiny)

Složka	Kal		Průměrná hodnota
	Br	Pl	
Adsorbovatelné organicky vázané halogeny, AOX	306	148	227
Polycyklické aromatické uhlovodíky, PAH	7,3		7,3
Polychlorované bifenily, PCB	0,19	0,38	0,29

Tabulka V

Základní analýzy popela čistírenského kalu (hodnoty jsou uvedeny v hm.%)

Prvek	Kal				Průměrná hodnota
	Pr	Br	Li	Pl	
Křemík	16,3	14,7	15,2	17,9	16,0
Hliník	6,2	9,9	11,4	19,9	11,9
Železo	9,6	8,2	14,1	3,9	9,0
Titan	0,34				
Vápník	11,4	25,6	4,5	1,9	10,9
Hořčík	1,3	8,0	9,8	1,6	5,2
Sodík	0,51	0,17	0,26	0,39	0,33
Draslík	1,4	0,62	0,67	2,4	1,27
Fosfor	5,2	5,8	6,6	4,0	5,4

jsou přítomny arsen, rtuť, molybden a kadmium. Do těchto koncentračních kategorií velmi dobře zapadají i průměrné obsahy těžkých kovů uváděných pro kaly z čistíren německých¹. Obsahy arsenu, kobaltu a molybdenu se však z německých zdrojů zjistit nepodařilo.

Pro hodnocení ekologické obtížnosti kalů je významná i přítomnost určitých organických látek jako jsou adsorbovatelné organicky vázané halogeny (AOX), polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH) a polychlorované bifenily (PCB). Pro kaly Br a Pl jsou obsahy těchto obtížných organických látek uvedeny v tabulce IV. Ve světle limitních koncentrací těchto škodlivin¹³ nejsou nalezené obsahy nepřijatelné.

Složení a tavitelnost popela

Vzorky popela byly připraveny žháním tenké vrstvy vysušeného kalu v muflové peci při 900 °C v oxidační atmosféře po dobu dvou hodin. V získaném popelu byly stanoveny obsahy křemíku, hliníku, železa, titanu, vápníku, hořčíku, sodíku, draslíku a fosforu. Výsledky analýz jsou prezentovány v tabulce V. Jak je ze zjištěných hodnot patrné, celkové analytické obrazy popelů různé proveniencce jsou, až na několik výjimek, velmi podobné. Nejvíce jsou zastoupeny křemík, hliník a železo, charakteristický je také značný obsah fosforu. Významná je též přítomnost kovů alkalických zemin a alkálií.

Vzhledem k tomu, že se spalování suchého kalu

v cementářské peci jeví jako slibný způsob jeho využití a likvidace, je zajímavá konfrontace se složením cementářského slínku. Ve srovnání s cementem popel z kalu obsahuje značně větší podíly křemíku, hliníku, železa a hořčíku a mnohem méně vápníku než cement. Problematická mohou být též větší zastoupení alkálií a fosforu v popelu.

K identifikaci sloučenin v popelu byla využita rentgenová difrakční analýza s přístrojem X'Pert Philips Analytical. Ukazuje se, že převažující složkou popela je křemen (SiO₂) a že je v popelu silně zastoupen hematit (Fe₂O₃). Dále byly zjištěny živce (anortit CaAl₂Si₂O₈ a albit KAl(Si₃O₈)₂), slidy (muskovit KAl₂Si₃AlO₁₀(OH)₂, flogopit KMg₃Si₃AlO₁₀(OH)₂, a biotit K(Fe,Mg)₃Si₃AlO₁₀(OH)₂), apatit (Ca₅(PO₄)₃(F, Cl, OH)) a anhydrit (CaSO₄).

Pro tepelné procesy je důležité, jak popel z kalu odolává vysokým teplotám. Uzančními postupy byly proto v ÚVP Běchovice provedeny zkoušky tavitelnosti popela z kalu v oxidačním prostředí. Pro srovnání byla zároveň realizována stejná měření s keramzitem. Keramzitem se označuje inertní, granulovaný materiál vzniklý vysokoteplotním výpalem uhlíkatého, jílového nadloží hnědouhelných vrstev. Výsledky naměřené s oběma materiály jsou uvedeny v tabulce VI.

Z dat v tabulce VI je vidět, že popel z kalu tak dobrou tepelnou odolnost jako keramzitem nevykazuje. Tato skutečnost pravděpodobně souvisí s vyšším obsahem hliníku a titanu a nižším obsahem alkalických kovů v keramzitu. Naše dlouhodobé zkušenosti⁶ se spalováním kalu ve fluid-

Tabulka VI

Srovnání tepelné odolnosti popela ze stabilizovaného čistírenského kalu a inertního keramzitu^a v oxidační atmosféře

Teplota počátku změn [°C]	Kal		Keramzit
	Pr	Br	
Sintrování	986	940	1155
Měknutí	1126	1201	1305
Tavení	1267	1253	1370
Tečení	1291	1272	1390

^a Jílovitá, uhlík obsahující hornina z nadloží uhelných vrstev vyžíhaná v oxidačním prostředí při 1000 °C

ni vrstvě prokazují, že popel z kalu při teplotách vrstvy kolem 950 °C se ještě nestává lepivým a neaglomeruje. Toto zjištění je v dobré shodě s daty získanými zcela jinou metodikou a prezentovanými v tabulce VI.

Závěr

Kaly odebrané ze čtyř velkých městských čistíren odpadních vod nevykazují ve složení ani ve svých vlastnostech relevantní rozdíly.

Mechanicky odvodněný, anaerobně stabilizovaný čistírenský kal obsahuje kolem 70 hm.% vody, kterou lze i za mírných podmínek sušení téměř všechnu odstranit. Vysušený kal je pestrým, mnohasložkovým materiálem, tvořeným rovným dílem látkami organickými a anorganickými.

Přítomnost organických látek a významný obsah hnojivových složek (dusík, fosfor, draslík, hořčík a vápník) předurčují slibný potenciál stabilizovaného čistírenského kalu pro jeho využití jako hnojiva / kypřidla pro zemědělské a lesnické půdy. Přítomnost těžkých kovů a některých toxických organických však tuto aplikaci kalu komplikuje. Z kovů je nejvíce zastoupen zinek, dále potom následují měď, chrom, olovo, nikl, kobalt, arsen, rtuť, molybden a kadmium.

Organický podíl kalu je převážně zastoupen málo isomernými alifatickými sloučeninami s desíti a více uhlíky s různými skupinami (karbonyly, karboxyly, oxidy, estery aj.). Aromatická frakce je tvořena hlavně deriváty benzenu (zejména fenol a ftaláty) a její zastoupení činí méně než 10 hm.%. Anorganický (aniontový) podíl kalů je tvořen křemičitany, fosforečnany, dusičnany a uhličitany.

Výhřevnost suchého, anaerobně stabilizovaného kalu činí 10–11 MJ kg⁻¹ a odpovídá výhřevnosti energetického hnědého uhlí. Vzhledem ke své reaktivitě a zastoupení je organický dusík náchylný k oxidačním reakcím. Významná je též tekavost některých kovů (rtuť, arsen, olovo a kadmium) i konverze síry na oxid siřičitý a přeměna chloru na chlorovodík při spalování.

Vedle kyslíku jsou nejvíce zastoupenými prvky v popelu z kalu křemík, hliník, železo, vápník, hořčík, fosfor a draslík. Ve srovnání s cementářským slínkem popel obsahuje více křemíku, hliníku i železa, a mnohem

méně vápníku než slínkem. V popelu převažuje křemen, silně je zastoupen hematit, přítomny jsou též živce, slídy, apatit a anhydrit. Popel z kalu nevykazuje žádné známky měknutí a lepivosti ještě při 950 °C.

S e z n a m s y m b o l ů

N_C	počet uhlíku v molekule
r_{H_2O}	výparné teplo vody, MJ kg ⁻¹ , kJ mol ⁻¹
T	teplota, °C
ΔT	teplotní diference, °C
w	hmotnost vzorku, g
w_0	počáteční hmotnost vzorku, g
Δw	úbytek hmotnosti vzorku, g
τ	čas, min

Tato práce vznikla za podpory Grantové agentury AV ČR (grant č. A4072201).

LITERATURA

1. Werther J., Ogada T.: Prog. Energy Combust. Sci. 25, 55 (1999).
2. Hartman M., Svoboda K., Veselý V., Trnka O., Chour J.: Chem. Listy 97, 976 (2003).
3. Dohányos M.: Odpadové fórum 5, 8 (2004).
4. Zábranská J.: Odpadové fórum 5, 14 (2004).
5. Kutil J., Pospěch L.: Odpadové fórum 5, 19 (2004).
6. Hartman M., Svoboda K., Pohořelý M., Trnka O.: Ind. Eng. Chem. Res. 44, 3432 (2005).
7. Sängner M., Werther J., Ogada T.: Fuel 80, 167 (2001).
8. Manya J.J., Sánchez J.L., Gonzalo A., Arauzo J.: Energy & Fuels 19, 629 (2005).
9. Petersen I., Werther J.: Chem. Eng. Sci. 60, 4469 (2005).
10. Šponar J., Havlica J.: Chem. Listy 95, 424 (2001).
11. Hartman M., Trnka O., Veselý V., Svoboda K.: Chem. Eng. Commun. 185, 1 (2001).
12. Hartman M., Trnka O., Šolcová O.: Ind. Eng. Chem. 44, 6591 (2005).
13. Zuzánková M.: Odpadové fórum 5, 12 (2004).

M. Hartman, M. Pohořelý, and O. Trnka
(*Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Chemical and Fuel Characteristics of Anaerobically Stabilized Sewage Sludge and Its Ash**

Samples of the anaerobically stabilized sewage sludge from four large wastewater treatment plants and their ash were subjected to detailed chemical, fuel, and mineralogical examinations. Owing to their very high water contents, mechanically dewatered sewage sludge cannot be incinerated. Peculiar characteristics of the dried sewage sludge

include very high proportions of volatile matter, high contents of the fuel-bound nitrogen and ash, which can affect their combustion. Drying and devolatilization of sewage sludge were quite rapid even at moderate temperatures. Up to 80 % of the sludge carbon can be released with the volatiles. Due to nitrogen, phosphorus, potassium, and magnesium contents, municipal sludge exhibits good fertilizer properties. However, the presence of heavy metals such as As, Cd, Hg, Cr, Ni, Pb, Cu and Zn in sludge is a serious concern. The ash from sewage sludge consists of quartz, hematite, spar, mica, apatite, and anhydrite. It does not soften or becomes sticky at temperatures up to 950 °C.