

# TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ ČISTÍRENSKÝCH KALŮ

**MILOSLAV HARTMAN, KAREL SVOBODA,  
VÁCLAV VESELÝ, OTAKAR TRNKA  
a JOSEF CHOUR**

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

Došlo 5.9.02, přepracováno 20.1.03, přijato 15.4.03.

**Klíčová slova:** čistírenský kal, tepelné zpracování, spalování ve fluidní vrstvě

## Obsah

1. Úvod
2. Charakteristika čistírenských kalů
  - 2.1. Surová odpadní voda
  - 2.2. Vznik a vlastnosti čistírenských kalů
  - 2.3. Zpracování kalů
    - 2.3.1. Zahušťování
    - 2.3.2. Stabilizace
    - 2.3.3. Odvodňování
  - 2.4. Látky přítomné ve stabilizovaných kalech
3. Nakládání se stabilizovanými kaly
4. Hoření stabilizovaných odvodněných kalů
5. Hlavní polutanty a jejich vzájemné souvislosti při hoření kalů
6. Způsoby tepelného zpracování kalů
  - 6.1. Spalování ve fluidní vrstvě
7. Závěr

## 1. Úvod

Vedlejším – obtížným, avšak nevyhnutebným – produktem každé technologie čištění odpadních vod jsou odpadní kaly. Takto jsou označovány více či méně koncentrované vodné suspenze koloidních a zrnitých částic látek, jak organických, tak i minerálních.

Čistírenský kal je produktem biotechnologického procesu čištění a je tedy nutně velmi zředěný. Produkované objemy jsou enormní a náklady, zejména na jejich přepravu a manipulaci s nimi, jsou mimořádné. Obecnou vlastností kalů je také jejich schopnost vázat na svém povrchu (sorbovat) značné podíly nejrůznějších organických i anorganických látek.

Je příznačné, že produkce čistírenských kalů trvale vzrůstá. Zatímco v roce 1985 činila v zemích EU asi 5 milionů t kalové sušiny za rok, v roce 2000 už to bylo přibližně 9 milionů tun, což odpovídá průměrnému ročnímu nárůstu kolem 0,27 milionu t sušiny<sup>1</sup>. Likvidace či nakládání s kaly z čistíren odpadních vod představuje komplexní environmentální pro-

blém mimořádné dimenze, před který je odborná komunita postavena. Zatím se s ním čistírenské závody vypořádávají se značnými obtížemi.

Čistírenské kaly vznikají zpracováním směsi splaškových vod (vod z domácností, objektů společného stravování a ubytování a hygienických zařízení) a průmyslových odpadních vod. Spolu s dešťovou vodou je tato pestrá směs odváděna veřejnou kanalizací do čistírny a označuje se jako surová odpadní voda<sup>2</sup>. Cílem této práce je poskytnout přehled o novějších znalostech a zkušenostech významných pro zneškodňování kalů z městských čistíren odpadních vod především tepelnými procesy.

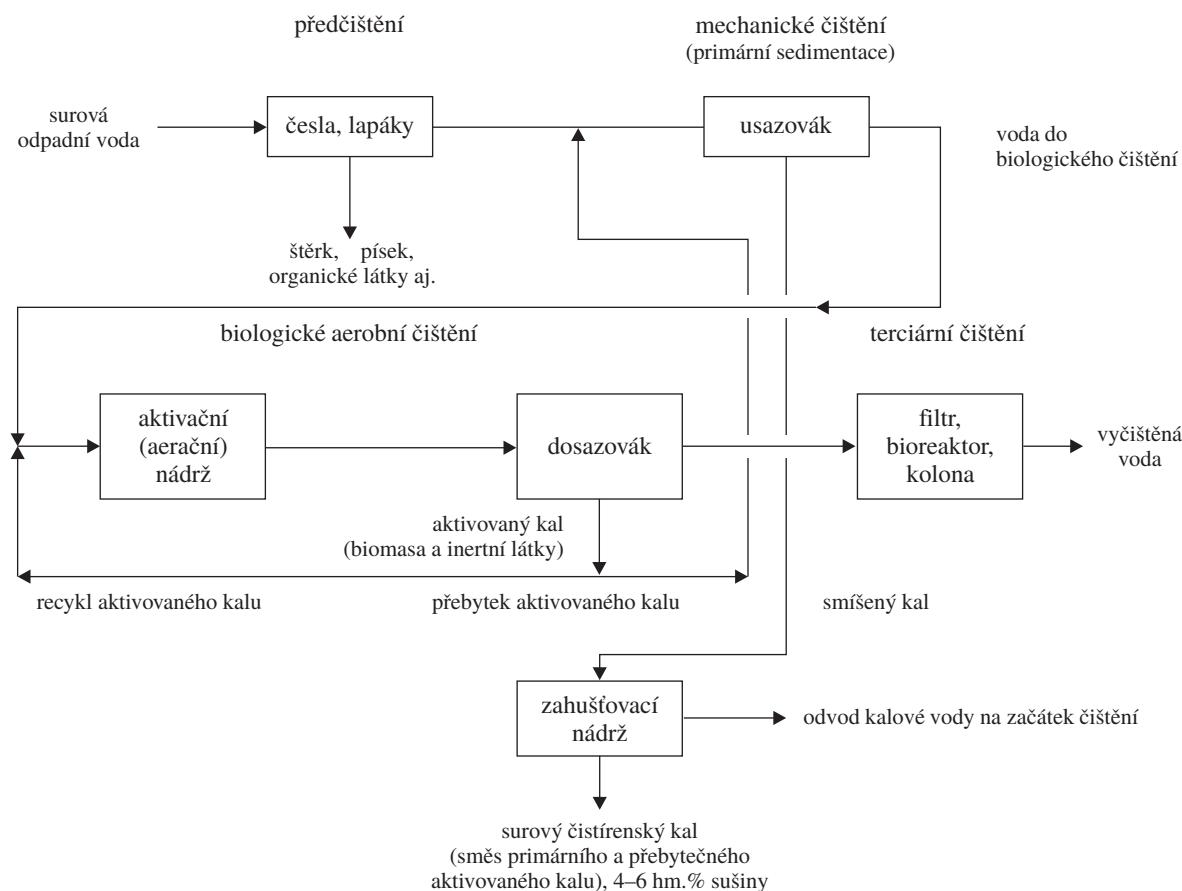
## 2. Charakteristika čistírenských kalů

### 2.1. Surová odpadní voda

Rozhodující podíl znečišťujících látek vnášených do odpadních vod pochází z moči (močovina, aminokyseliny, kyseleina močová, amoniakální dusík, sodík, draslík, chloridy, sírany, fosforečnany aj.) a z fekálií (zbytky střevních bakterií, lipidy, bílkoviny, polysacharidy a jejich rozkladné produkty, fosforečnany vápenaté a hořečnaté aj.). Dalšími zdroji látek ve splaškových vodách jsou kuchyňské zbytky živočišného i rostlinného původu (tuky, bílkoviny, sacharidy aj.) a složky namáčeček, pracích a čisticích prostředků (polyfosforečnany, tenzidy, zeolity, boritany aj.). Znečišťující látky se často třídí na organické a anorganické, na rozpustné a nerazpustné a tyto potom dále na usaditelné a neusaditelné. Z organických látek se v rozpuštěné formě vyskytují především sacharidy, v nerazpuštěné formě hlavně lipidy (např. tuky a vosky) a bílkoviny. Lipidy mají často koloidní charakter a nesedimentují. Biologická rozložitelnost znečišťujících látek široce kolísá. Např. sacharidy, lipidy a mnohé dusikaté organické látky podléhají biologickému rozkladu poměrně snadno, jiné se rozkládají jen pomalu nebo jsou biologicky zcela rezistentní (látky typu např. polysacharidů a polypeptidů). Pro návrh biologického čištění je nutno znát nejenom celkovou spotřebu kyslíku, ale i její rozdělení do různě rychlých rozkladních procesů.

Směs organických rozpuštěných i nerazpuštěných látek v surové splaškové vodě je možno approximovat sumárním vzorcem  $C_{10}H_{19}NO_3$  (cit.<sup>2</sup>). Této formuli odpovídá složení v hmotnostních procentech: C – 59,7 %, H – 9,5 %, O – 23,8 % a N – 7 %. Pro růst biomasy (tvorbu aktivovaného kalu) je nutný vhodný poměr C:N:P ( $BSK_5:N:P = 100:5:1$ , cit.<sup>2</sup>). Pro splaškové a městské odpadní vody je charakteristický přebytek jak dusíku, tak i fosforu.

Z pochopitelných důvodů nemohou být odpadní vody vypouštěny do vodních toků: biologický rozklad (transformace, degradace) organických látek spotřebovává mnoho kyslíku a produkuje páchnoucí plyny, voda intenzivně tmavne, jsou přítomny patogenní mikroorganismy a toxické těžké kovy a dochází k nežádoucímu růstu vodních rostlin, podporovanému přítomností fosforečnanů a amoniakálního i organického dusíku.



Obr. 1. Schéma mechanicko-biologického čištění městských odpadních vod

## 2.2. Vznik a vlastnosti čistírenských kalů

Jak je známo a zjednodušen znázorněno na obr. 1, biologické čištění odpadních vod má několik stupňů: 1. předčištění, 2. mechanické čištění (primární sedimentace), 3. aerobní biologické čištění, 4. terciární čištění a zpracování surového kalu (kalové hospodářství).

Na aerobní biologické čištění odpadní vody lze nazírat jako na kontinuální kultivaci směsné kultury s recyklem mikroorganismů v nesterilním prostředí komplexního substrátu (odpadní vody). Tento substrát obsahuje vedle řady rozpuštěných nízko- i vysokomolekulárních složek též látky nerozpuštěné ve formě jemných a koloidních disperzí. Zatímco odstraňování nerozpustných složek koagulací a sorpcí na shlucích (vločkách, náruštích) mikroorganismů je relativně velmi rychlé, transformace rozpuštěných látek enzymatickými pochody v buňkách probíhá pomalu.

Část organických látek (substrátu) se zoxiduje na  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$ . Další podíl se spotřebuje na syntézu zásobních látek (nejčastěji polysacharidy a lipidy) a specifických bílkovin (např. protoplazmy a enzymů). Projevem syntézy je potom růst a množení mikroorganismů. Syntézou nové biomasy se z odpadní vody (substrátu) odstraňuje současně i část dusíku a fosforu.

Aerobní biologické čištění je tedy komplexem vzájemně provázaných fyzikálně chemických a biochemických oxidačních a syntézních pochodů, transformujících biologicky rozložitelné organické látky přítomné v odpadní vodě. Aktivovaný kal je obvykle tvořen jednak biomassou (směsnou kulturou mikroorganismů) a jednak inertními látkami. Z mikroorganismů se v aktivovaném kalu vyskytuje hlavně řada bakterií (včetně nitrifikačních), v menší míře též houby, plísně a kvasinky. Z vyšších organismů jsou přítomni prvoci aj. Cennou vlastností směsné kultury je lepší flokulace a tím i snadnější sedimentace (separace) aktivovaného kalu, než je tomu u kulturní čistých.

Složení surového kalu, jenž je směsí kalu primárního a přebytečného aktivovaného kalu, závisí nejen na složení (původu) odpadní vody, ale i na aplikované technologii. Na proti tomu buněčná hmota mikroorganismů však příliš variabilní kompozici nevykazuje. Přibližné složení sušiny buněčné hmoty v hmotnostních procentech je následující: 50 % C, 32 % H, 9 % N a 2 % P (cit.<sup>3</sup>). Vedle organických látek obsahuje sušina biomasy mikroorganismů také 6–12 hm. % látek anorganických (popel). Z empirického vzorce  $\text{C}_{118}\text{H}_{170}\text{N}_{17}\text{O}_{51}\text{P}$ , připisovaného biomase aktivovaného kalu<sup>2</sup>, však plyne hmotnostní složení poněkud odlišné: C – 53 %, H – 6,4 %, O – 30,5 %, N – 8,9 % a P – 1,2 %. Ve srovnání s těmito hodnotami se zdá být podíl vodíku uváděný autory<sup>3</sup> příliš vysoký.

Surový čistírenský kal odchází z aerobního biologického čištění ve formě velice zředěné vodné suspenze obsahující přibližně 2–3 hm.% tuhé fáze<sup>4</sup>. Vedle vody obsahuje přebytčný aktivovaný kal i kal primární a je znečištěn surovou odpadní vodou. Velmi významná je také přítomnost patogenních zárodků (bakterie, viry, prvoci, červi aj.). Jakémukoliv nakládání s těmito kaly proto předchází jejich stabilizace (hygienizace), jakož i kroky k redukcii jejich velikého objemu, tzn. operace ke snížení velmi vysokého podílu vody v nich. V širší klasifikaci kalů je kal z městských čistíren (ČOV) hodnocen jako kal hydrofilní s vysokým podílem organických láttek (60–70 hm.%, cit.<sup>3</sup>).

### 2.3. Zpracování kalů

S rychle rostoucími náklady na přepravu i na likvidaci jsou primárními nezbytnými požadavky pro další nakládání s kalem zmenšení jeho objemu (především redukce podílu vody v kalu) a zásadní zlepšení jeho hygienických a senzorických vlastností.

Vazba vody k tuhé fázi čistírenského kalu je různého charakteru<sup>5</sup>. Obvykle se rozlišuje: 1. volná (mezerová či prostorová) voda, jež se dá z části oddělit působením zemské gravitace (sedimentací), 2. vločková voda zachycená v mezeřách kalových částic (vloček) a eliminovatelná mechanickým (strojním) odvodněním, 3. kapilární voda, odstranitelná mechanicky až po chemickém kondicionování, 4. vázaná voda, kterou je možno odstranit až po destrukci buněk.

Separace vody z kalu je vzhledem k jeho disperznímu charakteru nesnadnou operací. Flokulační (koagulační) činidla (např. soli Al, Fe, organické látky, vápno aj.) usnadňují přechod koloidního systému na suspenzi s hrubší disperzí částic, jež je snáze zpracovatelná. Ke zvýšení podílu sušiny nad cca 30–35 hm.% je však již nutné vynaložit tepelnou energii. Avšak i kal velmi dobře vyušený při 105 °C obsahuje ještě kolem 5 hm.% vody. Za sušinu jsou považovány látky zbylé po zahřívání (vysušení) kalu při 105 °C do konstantní hmotnosti. Dominantní část sušiny tvoří suspendorané látky, mající pro zpracování kalu rozhodující význam. V malé míře je zastoupena ještě voda a přítomny jsou též sloučeniny rozpuštěné v původní vodě.

Reologické vlastnosti kalu, důležité pro manipulaci a transport, závisí hlavně na obsahu vody (sušiny) a dále také na charakteru kalových částic. Pokud podíl sušiny v zahušťeném kalu nepřekročí přibližně 10 hm.%, zůstává kal tektutý a lze jej čerpat. Další separaci vody (odvodněním) k obsahu sušiny již kolem 20 hm.% se obvykle docílí charakteru tuhé látky, neboť kal vykazuje rýpatelnou konzistenci.

Schéma zpracování surového čistírenského kalu před jeho konečnou likvidací jsou rozličná podle původu (vlastnosti), technicko-ekonomických možností i následných technologických záměrů. Tři procesní operace se však vyskytují téměř vždy: zahušťování, stabilizace a odvodnění kalů.

#### 2.3.1. Zahušťování

Provádí se např. v jednoduchých sedimentačních nádržích a umožňuje zvýšení podílu sušiny na 4–6 hm.% (cit.<sup>4</sup>). V současnosti se též uplatňují mechanické (strojní) metody využívající odstředivek, sitových rotačních zahušťovačů, příp. flo-tátorů. S přídavkem flokulátoru lze na sitových zahušťovačích

dosáhnout obsahu sušiny vyššího než 6 hm.%. Separovaná kalová voda se vrací zpět do biologického čištění.

#### 2.3.2. Stabilizace

Stabilizací kalů rozumíme anaerobní nebo aerobní zpracování kalů, jež zajišťuje jejich hygienickou a ekologickou nezávadnost (přijatelnost) se zřetelem na zamýšlené využití či likvidaci.

Existují různé metody stabilizace (např. vápněním na pH > 12 nebo ohřevem na 190 °C při tlaku 2,5 MPa aj.), ve větších jednotkách se však kaly zpracovávají nejčastěji methanizací (digescí, vyhníváním) při 30–55 °C. Methanizace je chápána jako soubor procesů, při nichž směsná kultura mikroorganismů v bezkyslíkovém prostředí postupně rozkládá rozložitelné organické látky. Při methanizaci dochází ke snížení podílu organických láttek v kalu z původních 60–70 hm.% na 40–50 hm.% v sušině a celkové množství stabilizovaného kalu je asi o 20 % menší než množství kalu surového. Konečnými produkty jsou biomasa, bioplyn (kalový plyn, hlavně CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> aj.), nerozložitelný zbytek organické hmoty a inertní látky.

Methanizačním procesem se také snižuje afinita kalových částic k vodě a tím se zlepšuje odvodnitelnost kalu. Neprehlednutelný je však citelný pokles výhřevnosti surového kalu z přibližně 17 MJ na 1 kg sušiny na asi 10–11 MJ na 1 kg sušiny (stabilizovaný kal, cit.<sup>1</sup>). Pro zvýšení hygienizačního účinku i lepší odvodnitelnost bývá anaerobně stabilizovaný kal ještě kondicionován při teplotách dostatečných pro usmrcení patogenů (>55 °C).

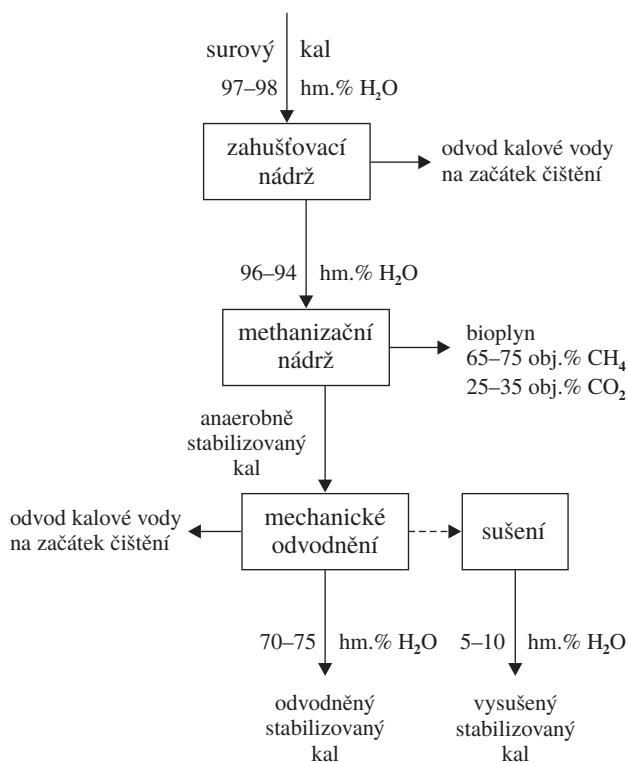
#### 2.3.3. Odvodňování

Odvodňováním kalu označujeme další separaci vody z kalové (čerpacelné) suspenze, a to do stadia, kdy je konzistence kalu tuhá (pastovitá, těstovitá). Podíl sušiny v odvodněném kalu je vyšší než cca 20 hm.% a s takovým kalem lze manipulovat jako se zeminou. Filtrace kalové suspenze je obtížná, a proto musí být do systému přidávána různá aditiva (flokulanty, koagulanty) v množstvích 0,01–5 g na 1 kg sušiny. Vedle sloučenin Fe, Al a vápna se také používají např. jemnozrnný popel nebo uhlí. S použitím dekantačních odstředivek lze kal odvodnit na 20–25 hm.% sušiny. S kalolisý, pracujícími při tlaku 1–2 MPa, se dosahuje koncentrace sušiny v odvodněném kalu 35–45 hm.%. Podobný výkon vykazují vysokotlaké pásové lisy – používání vakuové filtrace je v současnosti méně časté.

Na obr. 2 je znázorněno schéma postupné separace vody z kalů. Je zřejmé, že technické a hlavně energetické nároky jednotlivých kroků rostou s klesajícím obsahem vody. Energeticky mimořádně náročnou operací je sušení kalů, které se však v základní technologii kalů běžně nevyskytuje.

### 2.4. Látky přítomné ve stabilizovaných kalech

Anaerobně stabilizovaný kal je hygienicky nezávadným a nepáchnoucím materiélem. Jeho tmavé zabarvení je způsobeno přítomností FeS a dalších nerozpustných sulfidů těžkých kovů. Představuje velmi složitou směs zrnitých i koloidních láttek, v jejíž sušině jsou organické a anorganické látky zastoupeny zhruba stejným dílem.



Obr. 2. Schéma separace vody z čistírenských kalů s jejich anaerobní stabilizací (methanizací)

Mezi primární složky stabilizovaného kalu patří: voda, zlomky uhynulých mikroorganismů, organické zbytky, jílovité látky, anorganické srazeniny aj. Velmi přibližně se obsah organických látek v kalu stanovuje jako ztráta žíhání sušiny při 550 °C, kdy se anorganické látky ještě nerozkládají (s výjimkou  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  apod.).

Rámcové analýzy indikují, že dobře vysušený kal obsahuje kolem 50 hm.% těkavé hořlaviny, 10 hm.% netěkavého uhlíku a 40 hm.% popela. Z environmentálního hlediska jsou důležité složky: dusík (organický, amoniakální; 3–5 hm.%), fosfor (organický, anorganický; 3–4 hm.%), síra (hlavně sírany, koncentrace organicky vázané síry jsou velmi nízké; stopy – 1 hm.%) a chlor (chloridy; ~0,1 hm.%). Z kovů, zejména těžkých, jsou významné: K, Na, Zn, Cu, Cr, Pb, Ni, Cd a Hg. Jejich koncentrace se většinou pohybují od 1 do 100 hm. ppm. Výsledky analýz dvou čistírenských kalů jsou uvedeny v tabulkách I a II.

### 3. Nakládání se stabilizovanými kaly

Ať už je se stabilizovaným kalem nakládáno jakýmkoliv způsobem, vždy je nutno usilovat o maximální stupeň jeho odvodnění (zmenšení objemu) při přijatelných kapitálových a provozních nákladech.

Vysoké zastoupení organických látek, značné podíly dusíku, fosforu, draslíku, vápníku a hořčku na první pohled předurčují používat stabilizovaný kal jako zkypřovač (konicionér) půdy a hnojivo v zemědělství. Obsah těžkých kovů

Tabulka I  
Rámcová analýza vlhkého čistírenského kalu (hodnoty jsou uvedeny v hm.%)

Složka	Ho a spol. <sup>6</sup>	Röper a Thomas <sup>7</sup>
Voda	60	70
Těkavá hořlavina	20	13
Netěkavá hořlavina (uhlík)	3,2	2
Popel	16,8	15

Tabulka II  
Elementární analýza vysušeného čistírenského kalu (hodnoty jsou uvedeny v hm.%)

Složka	Ho a spol. <sup>6</sup>	Röper a Thomas <sup>7</sup>
Uhlík	20,4	23
Vodík	3,8	3,5
Dusík	4,4	3,5
Síra	3,2	1,5
Kyslík	26,2	–
Chlor	–	0,12
Měď	–	0,04
Olovo	–	0,03
Chrom	–	0,03
Popel	42	50

v kalu však často převyšuje jejich průměrné koncentrace v zemědělské půdě. Neřízené vnášení kalů do půdy by tak mohlo vést k jejich akumulaci a přenosu do rostlinných, živočišných a následně i do lidských tkání. V ČR je nakládání se stabilizovanými kaly v zemědělství vymezeno nedávno vydanou vyhláškou<sup>8</sup>.

Výhřevnost suchého kalu se blíží výhřevnosti hnědého uhlí a spálením kalu je možno tuto energii účelně využít. Výhodné je také to, že objem vzniklého popela je pouhou desetinou objemu spalovaných strojně odvodněných kalů.

V některých přímořských státech EU bývaly v minulosti kaly vypouštěny do moře. Od tohoto způsobu bylo před několika lety zcela upuštěno. Také podíl kalů vyvážených na skládky rychle klesá. Odhaduje se, že v roce 2005 bude v zemích EU s kaly nakládánou následovně: 45 % bude recyklováno do zemědělství (nepatrný nárůst od roku 2000), 38 % spáleno (trvalý, výrazný nárůst od roku 1992), 17 % skládkováno (trvalý, rychlý pokles od roku 1992, cit.<sup>1</sup>).

Optimální způsob nakládání s čistírenskými kalami lze těžko formulovat. Ve světle pokroku při vývoji vyspělých spalovacích technologií a zpřísňovaných zdravotních standardů v zemědělství máme za to, že podíl spalovaných či jinak vysokoteplotně zpracovávaných kalů bude trvale vzrůstat.

### 4. Hoření stabilizovaných odvodněných kalů

Ve srovnání s uhlím obsahuje odvodněný kal velmi vysoké podíly vody a těkavé hořlaviny, což spalovací proces silně

ovlivňuje. Příznačné jsou také vysoké obsahy dusíku a popelu v kalu.

Hladký chod spalovacího procesu podmiňuje jeho energetická (teplelná) bilance: vložená energie, uvolněná především spálením kalu a přídavného/podpůrného paliva, příp. kombinovaná s energií předeheřatého spalovacího vzduchu, musí pokrývat spotřebu tepla na vypaření vody přítomné v kalu ( $r_{H_2O}$  (298 K) = 2,4402 MJ·kg<sup>-1</sup>, ohřátí vodních par ( $C_{pH_2O}$  (298 K) = 1,9476 kJ·kg<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>) a spalin (např.  $C_{pN_2}$  (298 K) = 1,0160 kJ·kg<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>) na teplotu kolem 850–900 °C. Spotřeba tepla na odpaření vody z kalu je veliká. Kromě toho vzniklá vodní pára zvětšuje objem spalin, na který musí být všechny potřebné procesní jednotky dimenzovány. Je proto velice důležité, aby množství vody odstraněné z kalu mechanickými (strojními) prostředky bylo co možno největší.

Z praktického pohledu je významný pojem efektivní výhřevnosti vlhkého kalu,  $h_{ef}$

$$h_{ef} \sim (1 - w) h - w r_{H_2O} \quad (1)$$

kde  $h$  je výhřevnost sušiny (MJ·kg<sup>-1</sup>),  $w$  hmotnostní podíl vody v kalu a  $r_{H_2O}$  je výparné teplo vody (MJ·kg<sup>-1</sup>). Pro dosažení autarkního (soběstačného) průběhu hoření při 850 °C uvádí Hyžík<sup>9</sup>  $h_{ef} = 4,20 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Z dat prezentovaných v cit.<sup>1</sup> vyplývá hodnota poněkud menší –  $h_{ef} = 3,37 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Ze vztahu (1) můžeme potom odhadnout maximální obsah vody v kalu, kdy se spalování může dít autonomně, tj. bez přívodu podpůrného paliva:

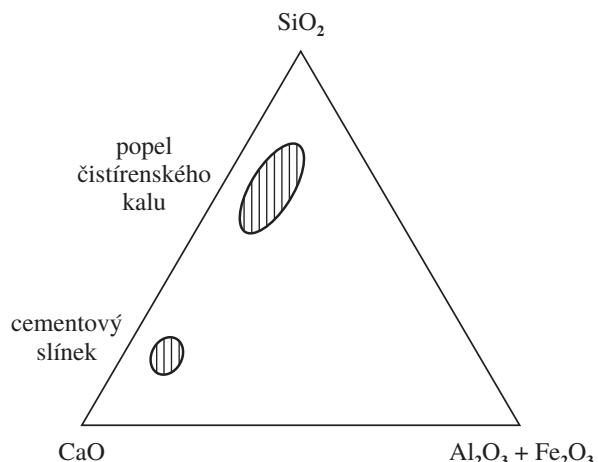
$$w < (h - h_{ef}) / (h + r_{H_2O}) \quad (2)$$

Předpokládáme-li  $h = 11 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  a  $h_{ef} = (4,20 + 3,37)/2 = 3,785 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ , bude hoření odvodněného stabilizovaného kalu autarkní (teplelně samosnosné), když obsah vody bude menší než 53,7 hm %. Je tedy evidentní, že typicky stabilizovaný kal (70–75 hm.% H<sub>2</sub>O) nelze spálit bez přídavného (podpůrného) paliva (plyn, olej, uhlí eventuálně v kombinaci s předeheřatým vzduchem). Ve světle técto elementárních úvah se nabízí varianta spalovat kal nestabilizovaný (nevyhníly), neboť má větší výhřevnost ( $h = 17 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $w_{max} = 68 \text{ hm. \% H}_2\text{O}$ ). Technické požadavky na manipulaci s hygienicky problémovým materiálem jsou však podstatně náročnější.

Uvolňování těkavých hořavin (pyrolyza) se skládá z velkého počtu reakcí, kterými se organické látky v kalu rozkládají při vyšších teplotách na plyny (CO, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, H<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub>), kapalinu (dehet) a tuhý zbytek (uhlík, koks). Obvykle více než 80 % organického uhlíku v kalu přechází při jeho pyrolyze do plynné fáze. Vzhledem k vysokému podílu těkavých hořavin v kalu je jejich hoření velmi důležitým – nejspíše dominantním – procesem při spalování kalu. Pro hoření těkavých hořavin je charakteristická předeveším velmi vysoká rychlosť spotřeby kyslíku. Proto musí být plynná směs s potřebným spalovacím vzduchem velmi rychle a účinně promíchávána<sup>10</sup>.

Naše zkušenosti naznačují, že koks vzniklý z kalu bude pravděpodobně póravý a velmi reaktivní. I přes vysoký obsah popelovin by jeho spalování nemělo být problémem. Jistá část organického uhlíku v kalech se při spalování nutně oxiduje na oxidy dusíku. Ukazuje se, že konverze dusíku na NO<sub>x</sub> obecně klesá s jeho rostoucí koncentrací v palivu<sup>11</sup>.

Zajímavé je minerální složení popela z čistírenských kalů, zobrazené v trojúhelníkovém diagramu CaO–SiO<sub>2</sub>–R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) vedle složení cementového slínku<sup>12</sup> (obr. 3). Zatímco



Obr. 3. Srovnání složení popele z čistírenských kalů a cementového slínku<sup>12</sup>

podíl R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je v obou materiálech téměř stejný, obsah SiO<sub>2</sub> v popelu z kalu je asi 2,5× větší než ve slínku, a to na úkor CaO.

## 5. Hlavní polutanty a jejich vzájemné souvislosti při hoření kalů

Emise oxidu uhelnatého a organických látek ze spalovacího systému rezultují z neúplné oxidace paliva. Kvalita i kvantity uhlovodíků (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) přítomných ve spalinách závisí na typu paliva a na pochodu řídící oxidace. Zvláštní pozornost vyžadují také polycyklické aromatické látky (např. početné skupiny toxicitých dibenzodioxinů a dibenzofuranů). Emise CO obecně korelují s přítomností organických nespálených zbytků a pozoruhodné je, že koncentrace CO ve spalinách narůstají dříve než koncentrace těchto organických reziduí<sup>10</sup>.

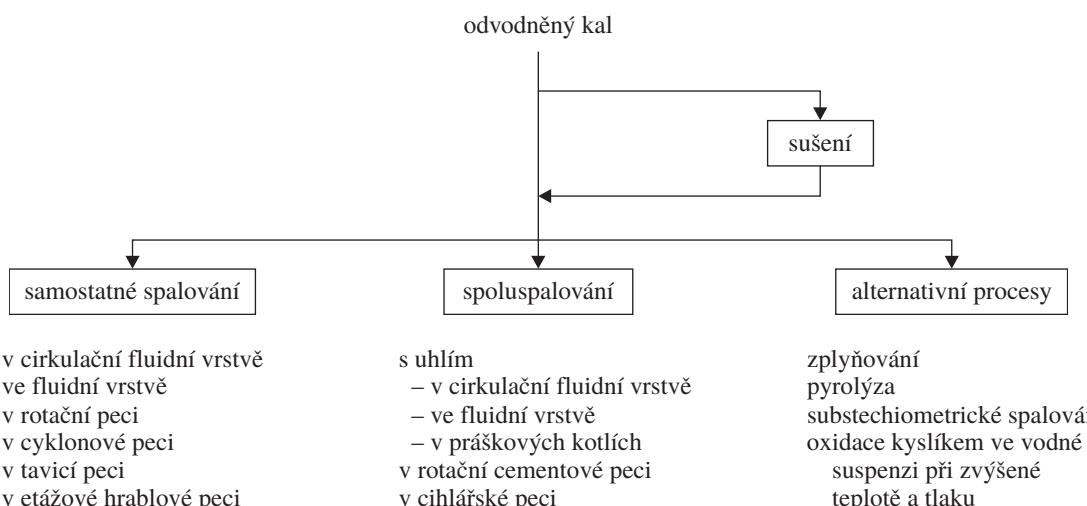
Při teplotách nižších než 950 °C prakticky nedochází k oxidaci atmosférického dusíku. Určitý podíl organického dusíku vázaného v palivu (kalu) je však konvertován na NO, N<sub>2</sub>O a v menší míře i na NO<sub>2</sub> (cit.<sup>11</sup>). Prakticky veškerá chemicky vázaná síra se oxiduje na oxid sířičitý a všechn chlor přechází na chlorovodík.

Jak již samotné fyzikálně-chemické principy naznačují a praktické zkušenosti potvrzuji<sup>10,11</sup>, emise CO, organických reziduí a NO<sub>x</sub> jsou ve vzájemném vztahu. Např. zvýšením poměru vzduch/palivo se zmenší emise CO a organických reziduí, avšak zároveň se zvýší koncentrace NO<sub>x</sub> ve spalinách. Tu lze snížit výcestupňovým přívodem vzduchu, což však vede na druhé straně ke zvýšení podílu CO ve spalných plynech.

Významné podily fosforu a těkavých kovů, jako jsou Pb, Cd, As a Hg, mohou během hoření přecházet do plynné fáze. Hlavní podíl těkavých kovů (vedle dříve uvedených též Zn, Cu, Cr, Ni aj.) však zůstává především v jemných frakčních popelech.

## 6. Způsoby tepelného zpracování kalů

Postupů k tepelnému zpracování kalů je celá řada. Liší se nejen svými fyzikálně-chemickými principy, ale i stupněm technologické zralosti. Považujeme za účelné je rozdělit do tří



Obr. 4. Různé způsoby tepelného zpracování čistírenských kalů

hlavních skupin: samostatné spalování (v samostatné jednotce obvykle s podpůrným palivem), spoluspalování (nejčastěji v uhelných kotlích, ve spalovnách tuhého městského odpadu aj.) a alternativní procesy, které se však většinou nacházejí teprve ve stadiu vývoje. Příklady různých tepelných procesů jsou uvedeny na obr. 4.

Při aplikaci kteréhokoliv postupu je nutno mít na zřeteli několik základních faktorů:

1. Mechanicky odvodněný kal se 70–80 hm.% vlhkosti nemá dostatečnou výhodnost pro autarkní spalování.
2. Vysoký podíl těkavé hořlaviny v kalu klade zvýšené požadavky na spalování v plynné fázi.
3. Vysoký obsah popelu, do kterého přechází většina toxicitě těžkých kovů.
4. Spaliny vypouštěné do ovzduší musí být důkladně vyčištěny (např. cit.<sup>13</sup>), aby splňovaly přísné požadavky kladené na spalné plyny ze spalovny odpadů.

Nejjednodušší řešení se zdá být spoluspalování kalu v uhelných elektrárnách (teplárnách). Aby nedošlo k nežádoucímu ovlivnění spalovacího procesu v uhelných kotlích, musí objem spalovaného kalu představovat jen malou část paliva. Podobným omezením je vázáno i spoluspalování kalu v cementářské rotační peci.

#### 6.1. Spalování ve fluidní vrstvě

Fluidní technika nachází své uplatnění v průmyslových technologiích po řadu desetiletí. Např. již v roce 1922 patentoval Winkler své fluidní zplyňování uhlí a v roce 1942 byl vyvinut efektivní postup katalytického krakování ropných frakcí<sup>14</sup>. Fluidací rozumíme operaci, při které jsou tuhé částice udržovány ve vznosu (suspenzi) dynamickými účinky třecích sil vyvolaných vertikálně prouducím plynem (příp. kapalinou; např. cit.<sup>15</sup>). Fluidní technika zaujímá také silné postavení v oblasti spalování, neboť umožňuje spalovat i nekvalitní paliva, odpadní látky, a tedy také i čistírenský kal.

Úspěch fluidních technologií plyne ze základní charakteristiky chování fluidní vrstvy:

1. Intenzivní promíchávání, velmi účinný mezifázový kon-

takt a rychlé přestupy tepla a hmoty zajišťují účinné spalování.

2. Prakticky rovnoměrná teplotní pole ve vrstvě usnadňuje regulaci teploty a umožňuje efektivní spalování i při relativně nižších teplotách. Tako je možno např. omezit nebo potlačit vypařování těkavých kovů a spékání/tavení popela.
3. Prostor nad fluidní vrstvou funguje jako dopalovací komora, zajišťující úplnou destrukci/spálení těkavých hořavin.
4. Horlký/žhavý inertní materiál ve vrstvě působí jako tepelný setrvačník, tlumící krátkodobá kolísání teploty vyvolaná změnami v dávkování, nebo ve složení kalu.
5. Fluidní spalovací reaktor/kotel nevyžaduje žádné pohyblivé elementy v zóně vysokých teplot.

#### 7. Závěr

Podle všech indicií současná vysoká produkce čistírenských kalů poroste i nadále. Je tedy nutné hledat způsoby, jak s jejich enormními objemy vhodně nakládat. Možnosti skladování jsou značně omezené a jejich recyklace do půdy není bez problémů. Slibný potenciál spalování a jiných tepelných procesů je demonstrován rostoucím zájmem o tyto způsoby likvidace kalů.

Čistírenský kal je možno spalovat samostatně, nebo spolu s uhlím či s tuhým městským odpadem ve fluidních kotlích, nebo v rotačních pecích. Na rozdíl od spalování, alternativní tepelné procesy, jako např. zplyňování, pyrolyza, nebo transformace kalu na kapalné uhlívodíky aj., dosud nedosáhly potřebné technologické zralosti.

Se současnými způsoby čištění spalných plynů splňuje spalování čistírenských kalů velmi přísné emisní limity. V případě nutnosti lze těžké kovy v popelu z čistírenského kalu bez potíží immobilizovat/stabilizovat.

S e z n a m s y m b o l ě

BSK<sub>5</sub>

pětidenní biochemická spotřeba kyslíku, mg.l<sup>-1</sup>

$C_{pH_2O}$ (298 K)	měrné teplo vodních par při teplotě 298 K a konstantním tlaku (= 1,9476), $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$C_{pN_2}$ (298 K)	měrné teplo dusíku při teplotě 298 K a konstantním tlaku (= 1,0160), $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$h$	výhřevnost vysušeného kalu (sušiny), $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
$h_{ef}$	efektivní výhřevnost vlhkého kalu podle vztahu ( $I$ ), $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
$r_{H_2O}$ (298 K)	výparné teplo vody při teplotě 298 K (2,4402 $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ resp. 43,960 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$w$	hmotnostní podíl vody v kalu ( $w = w_1 / (1 + w_1)$ ), kg $H_2O$ na 1 kg vlhkého kalu
$w_1$	hmotnostní poměr vody k sušině v kalu ( $w_1 = w / (1 - w)$ ), kg $H_2O$ na 1 kg sušiny

Tato práce byla podpořena Grantovou agenturou Akademie věd České republiky (grant č. A 4072201) a Grantovou agenturou České republiky (grant č. 203/02/0002). Děkujeme anonymnímu recenzentovi za připomínky k této práci.

## LITERATURA

1. Werther J., Ogada T.: *Prog. Energy Combust. Sci.* 25, 55 (1999).
2. Pitter P.: *Hydrochemie*. VŠCHT, Praha 1999.
3. Malý J., Hlavínek P.: *Čištění průmyslových odpadních vod*. Noel, Brno 1996.
4. Sýkora K.: *Sborník semináře Zpracování a využití kalů: Zásady konstrukce a provozu zařízení kalového hospodářství*, Praha 24.3.1999. SYS-ACE, Praha 1999.
5. McGhee T. J.: *Water Supply and Sewerage*. McGraw-Hill, New York 1991.
6. Ho T. C., Ku R., Hopper J. R.: *AIChE Symp. Ser.* 84 (262), 126 (1988).
7. Röper B., Thomas G., v knize: *Circulating Bed Techno-*
- logy VI (Werther J., ed.), str. 705. Dechema, Frankfurt 1999.
8. Vyhláška MŽP č. 382/2001 Sb. o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě.
9. Hyžík J.: *Odpady* 2002 (6), 21.
10. Veselý V., Hartman M., Trnka O.: *Fuel* 75, 1271 (1996).
11. Svoboda K., Hartman M.: *Fuel* 70, 865 (1991).
12. Sponar J., Havlica J.: *Chem. Listy* 95, 424 (2001).
13. Hyžík J.: *Chem. Listy* 95, 411 (2001).
14. Yates J. G.: *Fundamentals of Fluidized-Bed Chemical Processes*. Butterworths, London 1983.
15. Hartman M., Svoboda K., Trnka O., Beran Z.: *Chem. Listy* 93, 788 (1999).

**M. Hartman, K. Svoboda, V. Veselý, O. Trnka, and J. Chour** (Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague): **Sewage Sludge Thermal Processing**

Various points related to the sewage sludge and its disposal are discussed, such as its formation, characteristics, and processing. Four sludge disposal procedures that are currently employed are discussed: landfilling, recycling in agriculture, incineration, and dumping in the sea. The current trend indicates an increasing interest in sludge incineration. Various technologies for the thermal processing of sewage sludge are lumped in three groups: co-combustion, mono-combustion, and alternative processes. Promising potential for an efficient sludge incineration (e.g., mono-combustion or co-combustion with coal) is offered by fluidized-bed combustors. In contrast to coal, the sewage sludge contains high amounts of water and volatile matter, a high fraction of ash, and appreciable amounts of nitrogen and phosphorus. Of concern in the sludge incineration are also heavy metals, acid gases (including  $\text{NO}_x$ ), and dibenzo-dioxins and dibenzofurans.