MOŽNOST ÚPRAVY ČISTÍRENSKÝCH KALŮ PŘED JEJICH ZPRACOVÁNÍM VYSOKOTEPLOTNÍMI PROCESY

JAN SPONAR a JAROMÍR HAVLICA

Ústav chemie materiálů, Chemická fakulta, Vysoké učení technické, Purkyňova 118, 612 00 Brno
e-mail: havlica@fch.vubr.cz

Došlo dne 28.II.2000

Klíčová slova: rtuť, čistírenský kal, městské odpadní vody

Úvod

Hromadící se nevyužitelné nebo nesprávně zužitkované odpady na bázi kalu z čistíren odpadních vod (ČOV) představují hrozbu pro životní prostředí, a proto je potřebné hledat cesty jejich efektivního zneškodňování. Od poloviny 80. let jsou stále více využívána alternativní paliva na bázi odpadů, zejména použité oleje, plasty, destilační zbytky a nakonec i sušené kaly z ČOV. Odpadní suroviny pro přípravu paliva jsou testovány na obsah polychlorovaných bifenylů (PCB) a těžkých kovů, mísení je vedeno tak, aby se složení blížilo konvenčnímu palivu, nebo bylo příznivější. Vzhledem k výrobním kapacitám se nejčastěji objevují návrhy využít spalné teplo připravených odpadů v procesech silikátové technologie, a to ve výrobě cementu nebo keramiky. Na jedné straně může být tímto postupem vylepšena ekonomická bilance podniku, protože spálení 1 tuny kalu z ČOV v cementářské peci přinese úsporu 0,3 t uhlí nebo 0,2 t těžkého topného oleje, na druhé straně při procesu vznikají produkty na bázi aluminosilikátů, které se zabudovávají do slínku. Nadějné jsou poznatky ze Švýcarska, kde cementárna Untervaz je v provozu od roku 1958 (cit.[1]). Ze zkušeností se spalováním čistírenských kalů vyplývá, že při normálním provozu se zachytí na elektroodlučovači cca 85 % rtuti. Příspěvek těžkých kovů I. třídy, tj. Cd, Tl a Hg je z 1 kg suchého kalu (4 $mg.kg^{-1}$ Cd, 15 $mg.kg^{-1}$ Tl a 6 $mg.kg^{-1}$ Hg) do odtahových plynů + 0,003 $mg.Nm^{-3}$ Cd při 90 % vyvázání Cd na slínek a odprašky, 0,001 $mg.Nm^{-3}$ Tl při stejném vyvázání a + 0,042 $mg.Nm^{-3}$ Hg při předpokládaném 0 % vyvázání[2]. Podle údajů uvedených v literatuře[3] jsou hlavní složky kalu z čistíren odpadních vod: minerální zrna z hlíny a průmyslových zdrojů v rozměru částic od cca 0,002 do 2 mm, organické zbytky (včetně rostlin, živočichů, vlasů, plastů a pigmentů), anorganické sraženiny, amorfní degradovaná organická masa, vyhnilá biomasa a mikrobiální detrit (zlomky uhynulých baktérií). V anaerobně zpracovaných kalech (ve vyhnívací nádrži bez přístupu kyslíku) jsou kovy z 90 % vázány na hrubší částice kalů, obsahující aglomeráty organických a minerálních frakcí. Obsah Hg v kalech[4] z Francie, Holandska a Dánska je od 0,67 do 10,5 $mg.kg^{-1}$, obsah Cd od 0,76 do 2,9 $mg.kg^{-1}$.

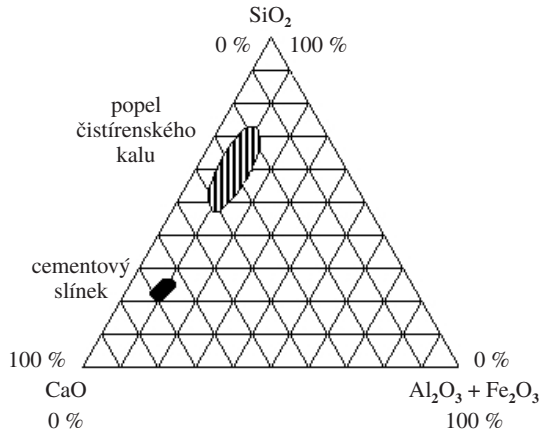
Na základě údajů z různých pramenů předpokládáme, že ve stabilizovaném kalu mohou být přítomny následující formy rtuti: HgO, HgS, $HgCO_3$, CH_3Hg^+, $(CH_3)_2Hg$ a Hg vázaná na biologickou složku kalu. Obecné vlastnosti kalů lze nalézt v další literatuře[5,6].

Z technického hlediska je potřebné uvést, že při obsahu sušiny 35–50 % vzniká silně lepivá pasta, při obsahu sušiny nad 92 % se uvolňuje prach podobný uhelnému s výhřevností kolem 9 $GJ.t^{-1}$ a obsahem popelovin 50 %. Je třeba uvažovat o možnosti samovznícení, event. výbuchu a dalších technických potíží[1].

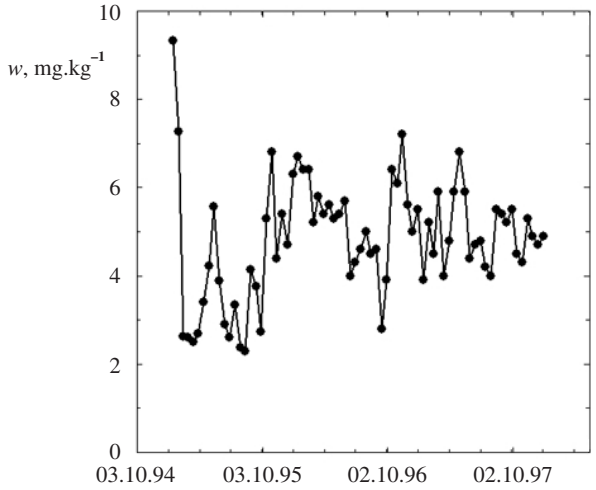
Minerální složení popele z kalů zobrazené v ternární soustavě $CaO–SiO_2–R_2O_3$ (cit.[1]) je uvedeno na obr. 1. Objevily se práce, které vylepšují ekonomickou stránku výpalu dokonce i v případě syntézy energeticky méně náročného sulfátoaluminátového cementu. Na druhé straně však musí být předem pečlivě zhodnoceny ekologické dopady. Z tohoto pohledu je hlavní předností spalování kalů v cementářské peci skutečnost, že teplotní rozpětí umožní odstranění řady škodlivin z biosféry a rozklad toxických organických sloučenin. Mezi výhody spalování odpadů v cementářské peci, jak uvádí Rott[7], patří vysoká teplota pevné fáze (až 1450 °C), vysoká teplota plynné fáze (až 2000 °C), dlouhá doba zdržení při teplotě nad 1200 °C (až 7 s), oxidační atmosféra, alkalické prostředí, protiproudý pohyb suroviny a plynů, intenzivní kontakt mezi pevnou a plynnou fází a skutečnost, že kapalná fáze váže toxické a stopové prvky.

V Japonsku byl na základě projektu likvidace odpadů postaven závod na výrobu ekocementu, kde se zpracovává komunální odpad, popel ze spalovny komunálních odpadů, suché kaly a vybrané průmyslové odpady společně se surovinami na výrobu cementu. V České republice bylo pokusně provedeno spalování vysušeného čistírenského kalu v Brně na provoze v Maloměřicích již v roce 1994 (cit.[1]). Množství kalů bylo 2 a 4,5 $t.h^{-1}$ při denní výrobě 1250 t. Měření ukázala, že tok rtuti na výstupu byl celkem 6,6 $g.h^{-1}$, z toho do ovzduší 6,1 $g.h^{-1}$, což vyžaduje zlepšení řešení otázky spalování kalů z čistíren odpadních vod.

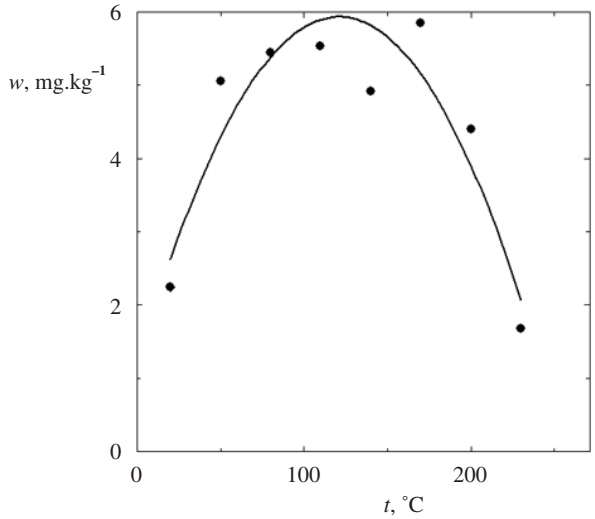
I když technologie spalování kalů je již v některých zemích používána, existují jisté obavy z tohoto způsobu zneškodňování kalů. Pro zavedení bezpečné technologie je třeba zmapovat režim spalování a přípravy kalů pro vysokoteplotní proces, znát obsahy nebezpečných těkavých složek, jejich chování při transportu, dávkování, stanovit teploty, při kterých dochází k jejich uvolňování, a na základě těchto informací předcházet úniku škodlivin do ovzduší. Cílem práce bylo hodnocení obsahu rtuti při tepelném zpracování kalů.



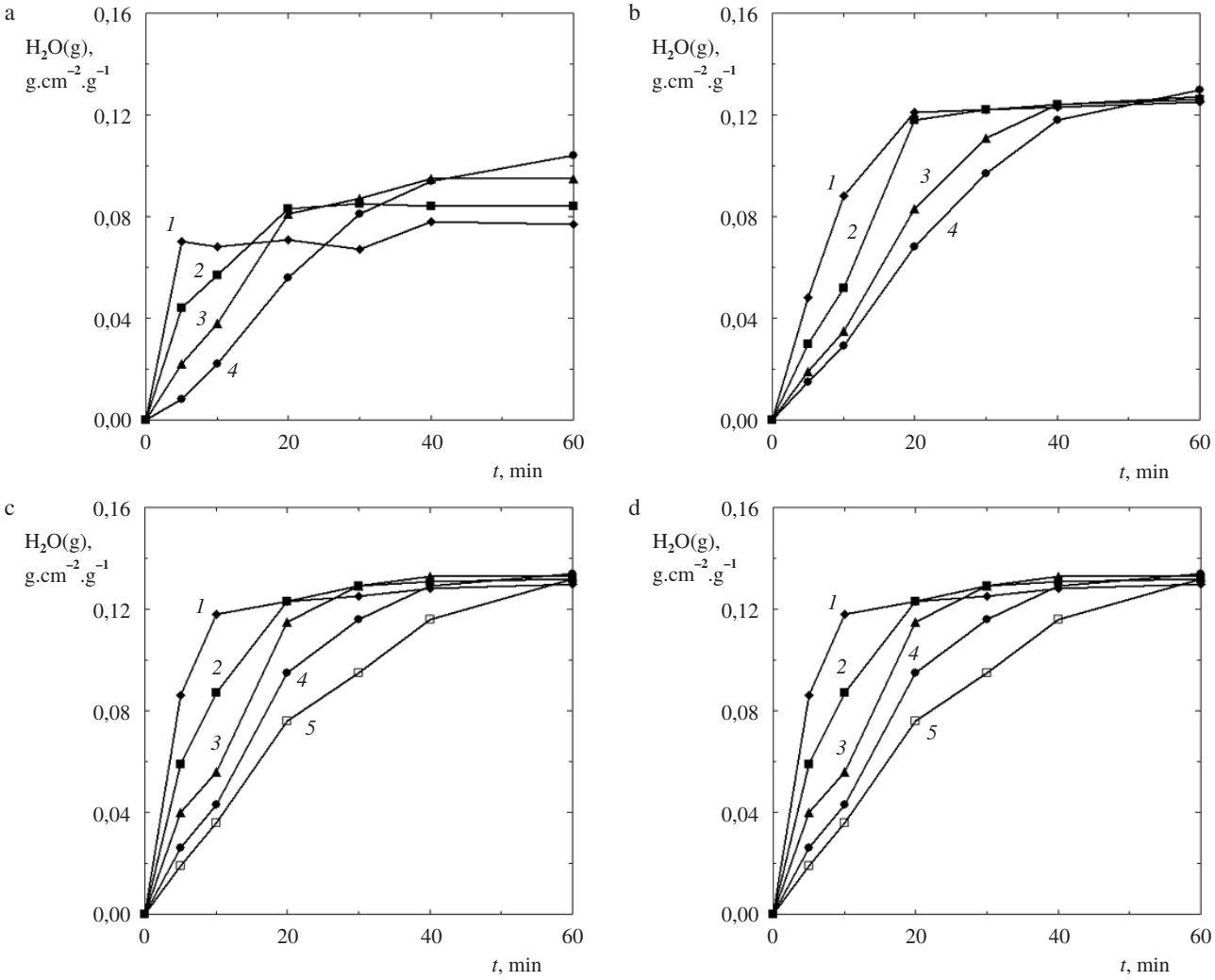
Obr. 1. **Složení popele z kalů v ternární soustavě $CaO–SiO_2–R_2O_3$**



Obr. 2. **Koncentrace rtuti v kalu v 15 denních vzorcích** v období 1.1.1995 až 31.12.1997



Obr. 3. **Závislost koncentrace rtuti v kalu na teplotě ve vzorcích sušených 1 h**



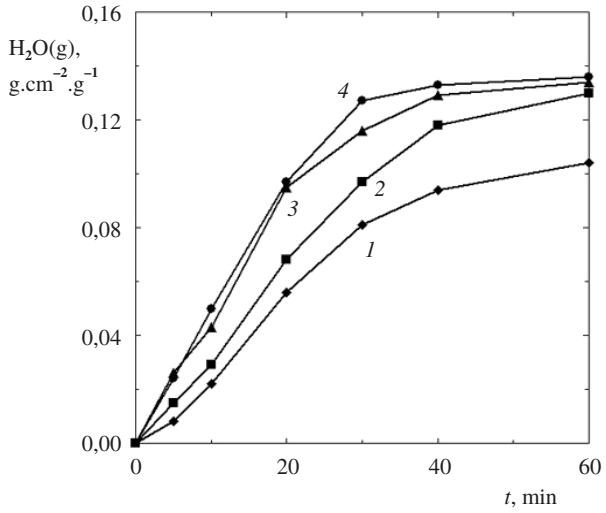
Obr. 4. **Závislost množství odpařené vody na čase a tloušťce vrstvy kalu**; 1 – tloušťka 2,3 mm, 2 – 3,8 mm, 3 – 6,2 mm, 4 – 8,7 mm, 5 – 13,3 mm, a – teplota 200 °C, b – 230 °C, c – 260 °C, d – 290 °C

Experimentální část

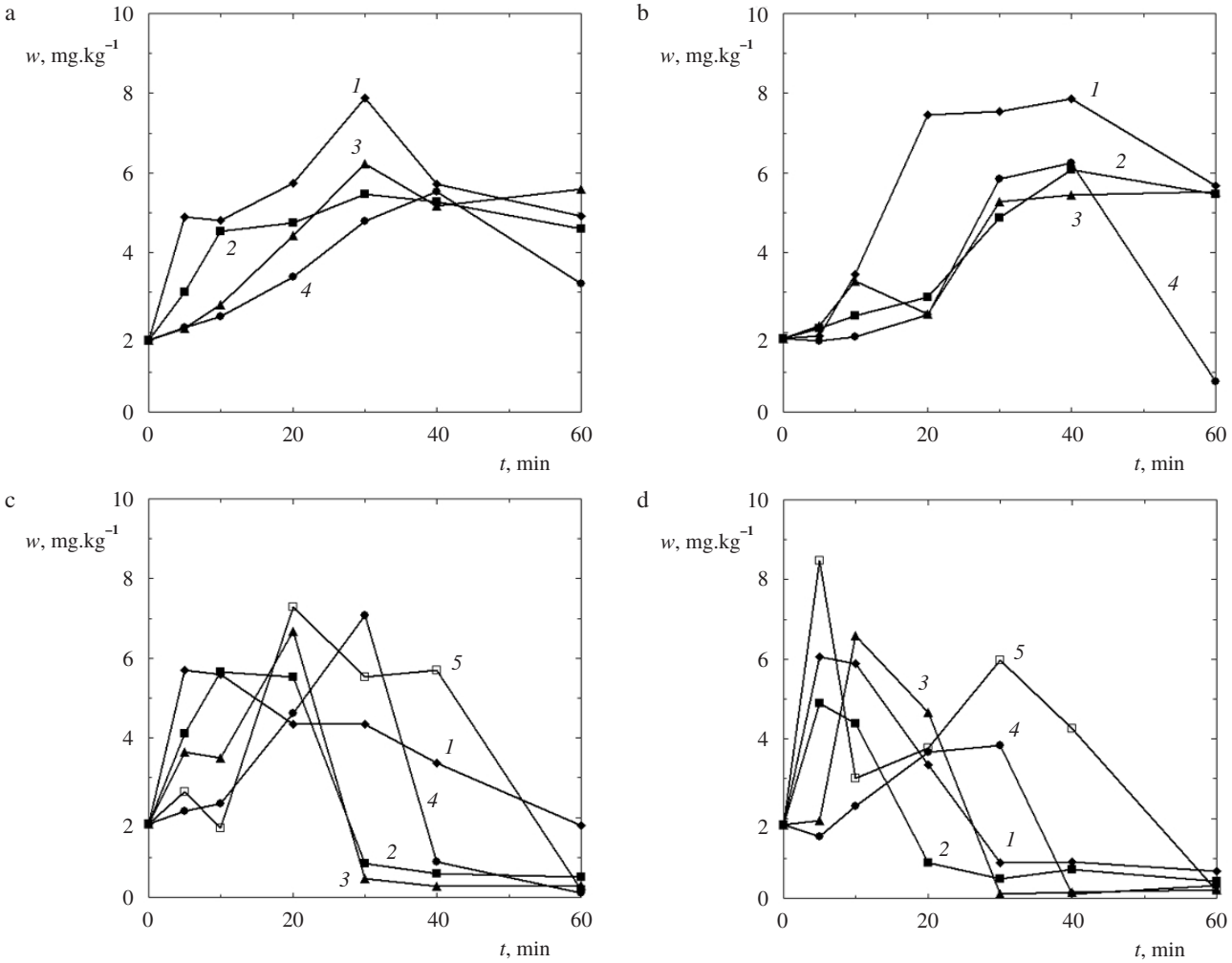
Byly studovány 2 vzorky kalu s průměrným obsahem rtuti 2,25 mg.kg^{-1} a 1,84 mg.kg^{-1} při 75 % vlhkosti. Obsah rtuti v kalu byl pravidelně sledován[8] a je znázorněn na obr. 2.

Pokusná část byla zaměřena na zjištění podmínek rozkladu a uvolňování rtuti z kalů za různých teplot, jak uvádí obr. 3. V experimentech byla vyhodnocena rychlost sušení v závislosti na tloušťce vrstvy kalu a teplotě sušení.

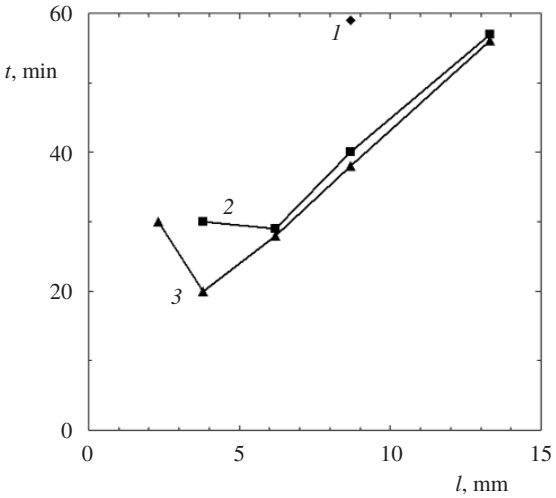
Vzorek kalu byl homogenizován v třecí misce a získaná pasta byla vnášena špachtlí do zvážených reakčních nádobek z eloxovaného hliníku o vnitřním průměru 28 mm a vnitřní hloubce 2,3; 3,8; 6,2; 8,7 a 13,3 mm. Povrch pasty byl uhlazen stěrkou a vzorek s nádobkou zvážen. Sušení probíhalo v peci s automatickou regulací při teplotách 200, 230, 260 a 290 °C. Doby sušení byly zvoleny 5, 10, 20, 30, 40 a 60 minut. Z naměřených dat sušení byla vypočtena průměrná rychlost sušení za celý interval a rychlost sušení pro jednotlivé intervaly vztažená na jednotku plochy a jednotku navážky kalu. Pro uvedené teploty byl v usušených kalech stanoven obsah rtuti bezplamenovou atomovou absorpcí na přístroji AMA.



Obr. 5. **Závislost množství odpařené vody na čase pro vrstvu o tloušťce 8,7 mm**; *1* – 200 °C, *2* – 230 °C, *3* – 260 °C, *4* – 290 °C



Obr. 6. **Závislost koncentrace rtuti v kalu na čase a tloušťce vrstvy kalu**; *1* – tloušťka 2,3 mm, *2* – 3,8 mm, *3* – 6,2 mm, *4* – 8,7 mm, *5* – 13,3 mm, a – 200 °C, b – 230 °C, c – 260 °C, d – 290 °C



Obr. 7. **Závislost času nutného ke snížení koncentrace rtuti v kalu pod 1 mg.kg^{-1} na tloušťce vrstvy kalu**; *1* – 230 ˚C, *2* – 260 ˚C, *3* – 290 ˚C

Pokus sušení byl doplněn dlouhodobým sušením 500 g kalu při teplotě 150 ˚C po dobu 6 hodin.

Výsledky a diskuse

Z grafického zpracovaní výsledků měření změn hmotnosti a složení kalu z ČOV Modřice podle očekávání vyplývá, že obsah rtuti klesá s rostoucí teplotou. Potvrdilo se, že rtuť lépe těká s vodní parou. Předpokládá se, že rozdíl tlaku vodní páry na buněčné stěně bakterií umožňuje porušení stěny a uvolnění vázané rtuti, mechanicky otvírá kanálky v sušeném kalu a zrychluje proces. Dá se konstatovat, že rozhodující je rychlost přeměny kapalné vody na vodní páru.

Únik rtuti je ovlivněn matricí vzorku, která je složena z jílových minerálů a biologického podílu. V rozmezí od 50 ˚C do 170 ˚C je obsah rtuti zpočátku 5,05 později 5,85 mg.kg^{-1} aktuálně vysušeného kalu, později klesá na 1,68 mg.kg^{-1} (obr. 3).

Na obr. 4a–d jsou znázorněny závislosti naměřených hodnot množství odpařené vody na době sušení pro různé teploty a tloušťky sušené vrstvy.

Z derivace v čase $t = 0$

$$\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right)_{t\to 0} = f(b)$$

kde m je hmotnost odpařené vody vztažená na objem kalu, t čas a b tloušťka vrstvy kalu, se dá usoudit, že s rostoucí tloušťkou vrstvy kalu klesá počáteční rychlost sušení vztažená na jednotku objemu (obr. 4a–d). Toto přičítáme zpoždění, ke kterému dochází při odpařování vody, než se prohřeje celý objem vzorku na teplotu nad 100 ˚C.

Ze závislosti na obr. 5, kde jsou zpracovány výsledky pro vrstvu kalu o tloušťce 8,7 mm, vyplývá, že sušením při 200 ˚C se dosáhne jen částečného odstranění vody (0,100 g.cm^{-2}.g^{-1}) v porovnání s ostatními křivkami při teplotách 230 až 290 ˚C (0,120–0,135 g.cm^{-2}.g^{-1}).

Dlouhodobé sušení 500 g kalu při teplotě 150 ˚C po dobu 6 h ukázalo, že obsah rtuti ve výchozím kalu se nezměnil, a jeho nárůst z 1,54 mg.kg^{-1} před sušením na 7,35 mg.kg^{-1} po vysušení odpovídá ztrátě hmotnosti vody při počátečním obsahu sušiny 24,51 %.

Hodnoty obsahu rtuti při dosažené vlhkosti v závislosti na době sušení, teplotě a vrstvě jsou znázorněny na obr. 6a–d.

V závislosti obsahu rtuti na době sušení při teplotách 200 a 230 ˚C nebylo dosaženo požadovaného snížení obsahu rtuti. Dochází zde pravděpodobně ke zvýšení podílu sušiny v důsledku snížení obsahu vody. Na druhé straně při teplotách 260 a 290 ˚C bylo dosaženo snížení pod hladinu 1 mg.kg^{-1} u jednoho vzorku dokonce již po 20 minutách, u většiny vzorků (obr. 7), po 40 minutách.

Ze získaných výsledků vyplývá, že dostatečné snížení množství rtuti v kalu je možné při podmínkách sušení při teplotě 260 a 290 ˚C, době sušení minimálně 20 min pro tloušťku vrstvy 2,3 až 6,2 mm. Za dodržení těchto podmínek klesá obsah rtuti pod hodnotu 0,5 mg.kg^{-1}, což by mělo být dostatečné snížení obsahu škodliviny pro další využívání kalů.

Závěr

Získané výsledky ukazují, že pro zpracování kalů v silikátových technologiích je nejvýhodnější příprava kalu v sušárně, kde dojde ke snížení obsahu rtuti, a následně se kal použije v technologickém procesu. Rozhodující pro využití kalů v cementárnách bude tedy zavedení sušícího cyklu před vlastním spalováním, kde dojde ke kontrolovanému odstranění podstatného podílu rtuti. Její záchyt, regenerace a další využití by mělo být konečným řešením tohoto nejnáročnějšího cyklu.

Děkujeme společnosti Brněnské vodovody a kanalizace, a.s. za umožnění měření a zpracování laboratorních vzorků kalů.

LITERATURA

1. Schneiderová J.: soukromé sdělení (1996).
2. Dušek O., Vrána J.: *Likvidace čistírenských kalů z ČOV Modřice*. DUIS, Brno a E-Consulting, Praha 1993.
3. MacNicol R. D., Beckett P. H. T.: Wat. Res. *23*, 199 (1989).
4. Van Der Sloot H. A., Heasman L., Quevauviller P.: *Harmonization of Leaching/Extraction Tests*, str. 279. Elsevier, Amsterdam 1997.
5. Pitter P.: *Hydrochemie*. VŠCHT, Praha 1999.
6. Malý J., Hlavínek P.: *Čištění průmyslových odpadních vod*. NOEL 2000, Brno 1996.
7. Rott J.: World Cement *1994* (5), 68.
8. Kyzlink J.: soukromé sdělení (1998).

J. Sponar and J. Havlica *(Department of Materials Chemistry, Faculty of Chemistry, Technical University, Brno):*
The Possibility of Treatment of Sewage Sludge before High-Temperature Processes

Drying of sewage sludge eliminates mercury emission when the sludge is used in cement kilns as fuel. Removal of mercury from the anaerobically digested sludge is possible in the temperature range from 200 to 290 ˚C. Experiments showed that mercury concentrations in 4-mm-layer samples decrease from 2 mg.kg^{-1} to below 0.5 mg.kg^{-1} in 30 min. At temperatures below 150 ˚C, mercury concentrations in the studied samples did not appreciably change.