

## TĚŽKÉ KOVY V ČISTÍRENSKÉM KALU A JEJICH CHOVÁNÍ PŘI SPALOVÁNÍ

MILOSLAV HARTMAN a OTAKAR TRNKA

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

Došlo 18.7.06, přepracováno 15.11.06, přijato 16.11.06.

Klíčová slova: čistírenský kal, spalování, těžké kovy

### Obsah

1. Úvod
2. Charakteristika čistírenského kalu
3. Původ a zastoupení anorganických složek v kalu a v popelu z kalu
4. Podmínky účinného spalování kalu a separace popelových částic ze spalin
5. Chování těžkých kovů ve spalovacím systému
  - 5.1. Rozdělení stopových prvků podle jejich těkavosti
  - 5.2. Uvolňování kovů z tuhé fáze, okolí a teplota mateřské částice
  - 5.3. Sorpce kovů z plynné fáze
  - 5.4. Termodynamické chování kovů a kovových chloridů
  - 5.5. Závěry z rovnovážných výpočtů
  - 5.6. Distribuce kovů ve spalovacích zařízeních
6. Závěr

### 1. Úvod

Přes značnou pozornost, která je otázce zpracování, likvidace či využití čistírenských kalů věnována, zůstává tento mimořádný ekologický a technický problém vzdálen od jednoznačně přijatelného řešení. Obtížnost zpracování stabilizovaného a odvodněného kalu tkví v jeho enormním objemu, velmi vysokém obsahu vody a neobyčejně širokém spektru přítomných chemických složek. Tabulka I obsahuje data o míře současného využívání základních postupů nakládání s kaly v některých evropských zemích (aplikace na zemědělskou půdu, skládkování a spalování).

Je však zřejmé, že vzhledem i k prostorovým nárokům a vysokému podílu organických látek přítomných v kalu už nebude nadále možné kal skládkovat. Pro využití stabilizovaného kalu v zemědělství mluví přítomnost organických látek i příznivý obsah hnojivých sloučenin v sušině (v hm.%): N – 3,8; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 3,6; K<sub>2</sub>O – 0,42; MgO – 0,98 a CaO – 7,38 (cit.<sup>2</sup>). Na překážku je však možné/reálné zastoupení nežádoucích perzistentních organických

polutantů (POP) a těžkých kovů, hrozících při zemědělské aplikaci vstupovat do potravního řetězce. Spalování kalu je komplikováno vysokým obsahem vody a vyžaduje důslednou kontrolu jak plyných, tak i tuhých emisí. Dostupné informace naznačují, že zneškodňování kalů spalováním nebo spoluspalováním s uhlím rychle nabývá na důležitosti<sup>2</sup>.

Soubor těžkých kovů, jež se obecně ve spalovacích systémech sleduje, je velmi široký a zahrnuje Ag, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Sb, Se, Sn, Tl, V a Zn. Z těchto kovů je v čistírenském kalu obvykle nejvíce zastoupen Zn. Cu, Pb, Cr, Ni. Mn, Cd a As se v kalu mohou vyskytovat ve významných koncentracích, zatímco obsah Hg je většinou nízký.

Předložená práce navazuje na naše předcházející studie zabývající se tepelným zpracováním kalů produkovaných komunálními čistírnami odpadních vod<sup>3–9</sup>.

### 2. Charakteristika čistírenského kalu

V typické mechanicko-biologické technologii čištění odpadních vod (ČOV) vystupuje z anaerobních stabilizačních (methanizačních, vyhnívacích) nádrží stabilizovaný, v závislosti na typu procesu obvykle i hygienický nezávadný kal ve formě silně zředěné vodné suspenze obsahující pouze kolem 5 hm.% sušiny. Následným odvodněním na sítopásovém lisu se zvyšuje obsah sušiny přibližně na 20 hm.%, aplikací odvodňovací odstředivky lze dosáhnout asi 30% hmotnostního podílu sušiny. V tomto stavu již kaly opticky vykazují poměrně tuhou konzistenci podobnou tvarohu. Přesto obsah vody je stále velmi vysoký a většinou činí 70–80 hm.%.

Organické látky (hořlavina) a anorganické látky (popel) jsou v kalu zastoupeny zhruba rovným dílem. Množství těkavé hořlaviny je obvykle pět až šestkrát větší než množství neprchavé hořlaviny (uhlík). Zatímco organický podíl kalu a jeho transformace ve vysokoteplotním oxidačním nebo redukčním prostředí byl a je předmětem výzkumných zájmů<sup>3,4,10,11</sup>, je dosud málo známo o chování anorganických složek kalu (zejm. kovů) při jeho tepelném zpracování.

### 3. Původ a zastoupení anorganických složek v kalu a v popelu z kalu

Zdroje anorganických komponent přítomných v odpadních vodách nutno hledat v průmyslových a občanských činnostech v okolí ČOV, v korozi kovových potrubí a erozi půdy. Těžké kovy se v čistírenském kalu vyskytují ve formě organických komplexů, hydroxidů, karbonátů, fosfátů, silikátů, sulfidů nebo sulfátů. Jsou zabudovány v pevném podílu kalu a zůstávají v něm v celém procesu

Tabulka I  
Využití různých způsobů nakládání s čistírenským kalem

Země <sup>a</sup>	Množství [1000 t suš. rok <sup>-1</sup> ]	Zemědělství [%]	Skládkování [%]	Spalování [%]
Dánsko	150	43	29	28
Francie	900	27	53	20
Irsko	23	23	34	43
Německo	2750	25	65	10
Nizozemsko	280	56	32	12
<i>Průměr</i>		35	42	23

<sup>a</sup> Převzato z cit.<sup>1</sup>

mechanicko-biologického čištění. Jedinou efektivní cestou, jak čelit environmentálním potížím s těžkými kovy, je zabránit jejich vstupu do odpadních vod. Jak je zřejmé, tento přístup nelze aplikovat patrně nikdy v celém rozsahu.

Neblahé důsledky otrav těžkými kovy (rtuť, kadmium, olovo, chrom(VI) a arsen) jsou v literatuře dobře zdokumentovány<sup>12</sup>. Vedle mikroorganismů tyto kovy působí nepříznivě i na člověka. Za největší hrozbu kovových emisí jsou považovány submikronové částice ze spalovacích procesů pro své potenciální prokarcinogenní účinky (zejména As, Be, Cd, Cr(VI) a Ni). Rtuť a olovo vážně poškozují centrální nervový systém člověka.

V tabulce II jsou uvedeny obsahy těžkých kovů v anaerobně stabilizovaných čistírenských kalech ze dvou evropských a jedné zámořské země. Je vidět, že v kalech jsou nejvíce zastoupeny zinek, měď, chrom, olovo a nikl. Průměrné obsahy těžkých kovů v kalech německých a českých se příliš neliší, v kalu americké proveniencí jsou množství těžkých kovů zřetelně vyšší.

V pracích zabývajících se čistírenskými kaly se také setkáváme s pojmy lehké či lehčí kovy. Takto jsou označovány křemík, železo, hliník, vápník, hořčík, sodík, draslík a titan, které jsou prakticky vždy v kalu významně zastou-

peny. Tyto kovy jsou také někdy označovány za majoritní (hlavní) prvky. Kovy těžké jsou rovněž klasifikovány jako stopové (minoritní) prvky. Pro úplnost dlužno připomenout, že k majoritním prvkům obsaženým v kalu samozřejmě patří též nekovy, jako uhlík, kyslík, vodík, dusík a fosfor. Obvykle jsou v čistírenském kalu také přítomna malá, leč významná množství chloru a síry.

V tabulce III jsou prezentována data o zastoupení lehkých elementů v popelech z českého a německého stabilizovaného kalu. Pro srovnání jsou též uvedeny obsahy těchto složek v popelu z hnědého uhlí (důl Bílina), jakož i zastoupení základních složek v cementovém slínku. Jak je z tabulky III patrné, základními konstituenty popela z kalu jsou SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO a P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Významné jsou též podíly MgO a alkalických kovů (Na a K).

Popel z hnědého uhlí vykazuje ve srovnání s popelem z kalu výrazně vyšší podíly SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a TiO<sub>2</sub>. Slabě je v popelu z uhlí zastoupen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, výrazně nižší jsou též podíly CaO a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. V porovnání s cementovým slínkem obsahuje popel z kalu příliš nízký podíl CaO, na druhé straně má však příliš vysoké obsahy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO a P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Tabulka II  
Obsahy těžkých kovů v anaerobně stabilizovaných čistírenských kalech (hodnoty v mg na 1 kg sušiny)

Kov	Česká republika <sup>8</sup>	Německo <sup>2</sup>	USA <sup>13</sup>
Arsen	6	–	9
Chrom	136	91	1800
Kadmium	2,6	3,8	87
Kobalt	8,3	–	350
Měď	235	330	1250
Molybden	3,9	–	–
Nikl	55	39	410
Olovo	68	159	1940
Rtuť	4,2	2,7	7,0
Zinek	1170	1318	3483

Tabulka III

Obsahy majoritních složek (v hm.%) v popelu z čistírenského kalu, hnědého uhlí z dolu Bílina a v cementovém slínku

Složka	Popel			Cementový slínku
	český kal <sup>8</sup>	německý kal <sup>14</sup>	uhlí, Bílina <sup>15</sup>	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,8	13,1	36,6	4–6
CaO	14,1	14,6	2,5	64–66
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,9	30,4	4,3	3–4
K <sub>2</sub> O	1,4	0,8	0,8	–
MgO	8,0	1,3	1,1	1,5
Na <sub>2</sub> O	0,4	0,7	1,2	–
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	11,4	10,9	0,2	–
SiO <sub>2</sub>	31,6	28,1	50,2	21–24
TiO <sub>2</sub>	0,5	–	3,0	–

#### 4. Podmínky účinného spalování kalu a separace popelových částic ze spalin

Současný technický vývoj zřetelně indikuje rostoucí význam spalování pro zneškodnění čistírenských kalů. Zároveň se jasně potvrzuje výhodnost spalování tuhých paliv (odpadů) nejrůznějšího původu v kotlích s fluidní vrstvou. Hydrodynamické podmínky fluidních jednotek se s rostoucí rychlostí plynné fáze pohybují od režimu bublinového přes režim turbulentní až po režim cirkulační<sup>16,17</sup>.

Přísné požadavky na totální destrukci a oxidaci nejrůznějších plynných polutantů vyústily ve formulaci více či méně závazných pracovních podmínek pro velmi účinný spalovací proces:

1. spalování by mělo probíhat při koncentraci kyslíku v plynné fázi min. 6 obj.%,
2. teplota spalování by neměla být nižší než 850 °C,
3. retenční doba plynné fáze při dostatečně vysoké teplotě by od posledního přídatku vzduchu měla činit alespoň 2 vteřiny.

Je zřejmé, že kombinace vysokého obsahu popela v kalu (přibližně 50 hm.% v sušině), vlivů jemné zrnitosti fluidovaných materiálů, vysokoteplotních spalovacích reakcí ve vrstvě a poměrně vysokých lineárních rychlostí plynné fáze může vést i k velmi vysokým koncentracím popela v odcházejících spalinách.

Částice popela transportované plynnou fází musí být před vypuštěním spalin do atmosféry samozřejmě odstraněny. Není bez zajímavosti, že separace prachu ze spalin bývala jedinou čistící operací pro plyny opouštějící první jednotky pro spalování kalů vybudované v 60. a 70. letech minulého století.

Částice mohou být z proudu plynu odstraněny působením buď vnějších (gravitace, elektrostatické síly) nebo vnitřních sil (odstředivé síly a setrvačné síly). Přehled zařízení a jejich rámcové možnosti jsou uvedeny v tabulce IV. Výhodami cyklonů a gravitačních usazováků je jejich jednoduchost a možnost pracovat i za velmi vysokých teplot. Podle našich zkušeností dobře navržené a vyrobené

cyklony dosahují účinnosti vyšší než 98 % pro částice větší než 5 μm.

Elektrostatické filtry mohou pracovat i při zvýšených teplotách (max. 350–400 °C). Obvykle jim bývají předřazeny cyklony, aby se snížilo zatížení elektrofiltrů a separovaly se v nich hrubší částice. Kombinace cyklonů a elektrofiltrů s filtry tkaninovými nebo s mokrou vypírkou umožňuje snížit prašnost spalin na požadované, obecně nízké hodnoty. Ukazuje se, že koncentrace těžkých kovů v takto postupně separovaných velikostních frakcích popela nemusí být stejná. Naše studie<sup>4</sup> spalování předsušeného kalu v bublinové fluidní vrstvě ukázala, že pouze 15–20 % z celkového množství popela je unášeno z vrstvy jako prachový podíl. Majoritní podíl popela, tj. 80–85 % zůstává ve fluidní vrstvě. Obecně se má za to, že tyto hrubé částice jsou inertní a mohou být ukládány na běžné skládky.

Kovy vykazující vysokou tenzi par při zvýšených teplotách (zejména Hg, případně B a Se) mohou být emitovány hlavně v plynné fázi. Kovy s nižší tenzí par jsou přítomny ve velmi jemných tuhých částicích. Je známo, že velmi jemné částice ze spalovacích procesů způsobují také fibrózu a zhoršují všechny chronické plicní choroby.

Tabulka IV  
Způsoby separace zrnitých materiálů z proudu plynu

Odlučovací zařízení	Min. velikost separovaných částic [μm]	Účinnost separace [%]
Gravitační usazovák	> 50	< 50
Cyklon	5–25	50–90
Elektrostatický filtr	0,01–1	95–99
Tkaninový filtr	< 1	99
Sprchová věž	> 10	< 80
Pračka Venturi	> 0,5	< 99

Z hlediska toxicity je významná též forma, ve které se kov vyskytuje. Ukazuje se, že vodorozpustné sloučeniny přechodových, i relativně neškodných kovů, jako jsou měď a zinek, mají nepříznivé vlivy na lidské zdraví. Jak bylo již uvedeno výše, tyto kovy jsou v čistírenském kalu hojně zastoupeny.

## 5. Chování těžkých kovů ve spalovacím systému

Chování anorganického materiálu během hoření částice a následně po něm je neobvykle složité. Dílčích procesů je mnoho a stav jejich poznání je stále na úrovni spekulací. Přitom tyto jevy jsou určující pro to, zda ten který kov opustí zařízení v plynné fázi, zakotví v obtížně separovatelných submikronových částicích či bude vázán ve snadno oddělitelných, hrubších částicích popela. Rámcově lze dovést, že rozdělení daného kovu mezi separátní výstupní proudy ze spalovacího systému je ovlivňováno formou kovu v kalu, podmínkami hoření a celkovým uspořádáním spalovacího systému.

Na obr. 1 jsou schématicky znázorněny jevy, které se při spalování vysušeného kalu pravděpodobně vyskytují. Při zahřátí a vyhoření se některé látky vypařují přímo, jiné jejich transformací např. reakcí s chlorem. Takto mohou vznikat i látky s nižší těkavostí, např. reakcí olova s aluminosilikáty.

Jemné částice popela se mohou tvořit i kondenzací přesycených par. Při tenzích nižších než rovnovážných mohou páry kovu reagovat s pevnými částicemi a takto efektivně mizet z plynné fáze. Malé pevné částice obvykle vznikají několika způsoby: fragmentací hrubších částic vyvolanou tepelným šokem nebo vývinem plynu nebo také

otěrem a nárazy zejména ve fluidní vrstvě. Distribuce velikosti částic aerosolu závisí též na době zrání částic, kdy probíhají změny velikosti vyvolané koagulací, kondenzací, příp. reakcí. Část aerosolu je zachycena v separačním systému („odprašení“ spalin), část zůstává v plynné fázi a odchází ze zařízení do atmosféry.

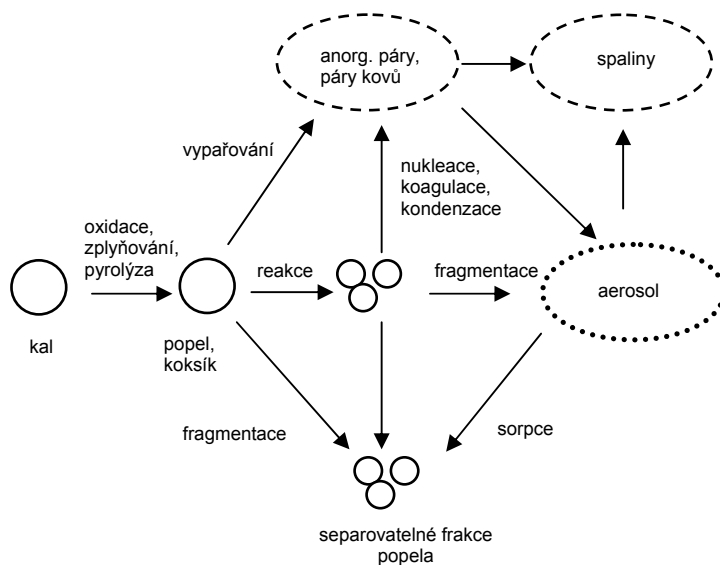
Podíl minerálních látek obsažených v sušině kalu je vysoký (kolem 50 %) a je tvořen hlavně Si, Al, Ca, Fe, P a Mg. Existuje tedy možnost, že zejména na místech s nižší teplotou dochází k fyzikální i chemické sorpci některých kovů na částicích popela.

K předpovědím chování stopových (zejména As, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Sb, V a Zn) i popelotvorných prvků (zejména Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Si a Ti) se používá celková rovnovážná analýza, založená na určení absolutního minima Gibbsovy energie uzavřeného systému, přičemž vaznými podmínkami jsou látkové bilanční vztahy s předpokládanými chemickými individu. Modelovací snahy se soustřeďují na předpověď kondenzační teploty různých sloučenin, zejména kovů a složení fází. Je nutno si však uvědomit, že tento rovnovážný přístup zanedbává koncentrační a teplotní nehomogenity i kinetiku reakcí ve spalovacím systému, a je proto restriktivní.

### 5.1. Rozdělení stopových prvků podle jejich těkavosti

Stopové prvky můžeme podle jejich těkavosti při spalování nebo zplyňování rozdělit do tří skupin, které se částečně překrývají<sup>18</sup>. Tato klasifikace je znázorněna na obr. 2.

Skupina 1 je tvořena „žáruvzdornými“ kovy jako Hf, Mn a Zr a kovy netěkavými (např. Be, Co, Cr, Cu, Ni a V). Tyto prvky se koncentrují v hrubém popelu, např. popelu



Obr. 1. Chování anorganických složek (hlavně těžkých kovů) ve spalovacím systému

ze spodní části fluidní vrstvy, nebo jsou rozděleny mezi hrubé a jemné částice rovnoměrně. Do skupiny 2 patří těkavé kovy, jako As, Cd, Pb, Sb, Sn, Ti a Zn. Tyto prvky přechází při spalování do plynné fáze, ale později po ochlazení kondenzují. Koncentrují se v jemnějších, obtížněji separovatelných částicích. Kondenzace par probíhá preferenčně na povrchu takových částic. Skupina 3 zahrnuje velmi těkavé prvky, jako Hg, halogeny, B a Se, které z tuhé fáze spalováním prakticky vymizí. Prvky s nejvyšší tenzí par (Hg a halogeny) mohou setrvat v plynné fázi i po průchodu celým zařízením. Překryv mezi skupinami je značný a je obvykle přisuzován rozdílu v pracovních podmínkách, zejména teplotě a složení fází. Je evidentní, že na rozdíl od uhlí k těkavým elementům zastoupeným v kalu velmi významně patří též alkalické kovy (Na, K) a P.

### 5.2. Uvolňování kovů z tuhé fáze, okolí a teplota mateřské částice

O tom, zda a jakou rychlostí během spalování ten který kov přechází do plynné fáze, rozhoduje celá řada faktorů: fyzikální (např. velikost částic) a chemická forma kovu, charakteristika spalovacího prostředí (teplota, tlak, oxidační či redukční podmínky) a tendence reagovat s jinými složkami přítomnými v kalu. Potvrzuje se, že organicky vázané kovy (např. Na a K) se vypařují poměrně lehce. Těkavé kovy (např. As, Se a Sb) se uvolňují snadněji ze sulfidů než ze silikátů. Ukazuje se, že přítomnost chloru podporuje vypařování mnoha kovů.

Po vstupu částice do spalovacího prostoru dochází nejprve k ohřevu (příp. vysušení), poté k uvolnění prchavé hořlaviny a následně k hoření. Je zřejmé, že složení plynné

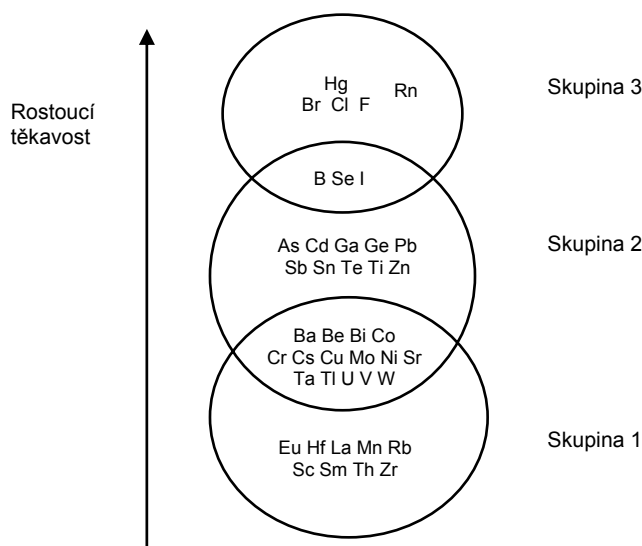
fáze v blízkém okolí částice může být velice rozdílné od složení hlavního proudu plynné fáze. Reakční produkty difundují do okolí a tím brzdí transport kyslíku k povrchu částice i jeho difuzi ve vnitřku částice. V důsledku toho se u povrchu reagující částice mohou ustavit redukční podmínky, charakterizované např. přítomností CO, H<sub>2</sub>, navzdory tomu, že obsah kyslíku v jádru plynné fáze je dostatečně velký. Silnější oxidační prostředí obvykle vypařování kovů zpomaluje. Tento efekt byl potvrzen u Cu a Zn. Naproti tomu v redukčních podmínkách se těkavost u celé řady kovů zvětšuje (např. u Cd, Co, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sn a Zn).

Je pravděpodobné, že to, co se děje s kovy při vysokých teplotách spalování, závisí jak na lokálních podmínkách hořící částice, tak i na celkových podmínkách systému.

Pro fluidní vrstvu je charakteristické intenzivní míchání částic a velmi rychlý přestup tepla ve vrstvě<sup>16</sup>. Přesto se ukazuje, že teplota částic hořících ve fluidní vrstvě je zřetelně vyšší než je teplota fluidní vrstvy. Tento rozdíl činí pro atmosferický systém desítky °C, pro tlakový systém dokonce i několik set °C. Teplota hořící částice stoupá s rostoucím parciálním tlakem kyslíku a se zmenšujícím se rozměrem částice. Vysoké teploty hořící částice mohou vyvolat také migraci kovů uvnitř částice. Těžké kovy mají tendenci se koncentrovat v jádru částice, přičemž např. alkalické kovy se hromadí u povrchu částice.

### 5.3. Sorpce kovů z plynné fáze

Bylo prokázáno, že existují materiály (např. na bázi Al, Ca a Si) schopné vázat na svém povrchu mnohé těžké



Obr. 2. Rozdělení stopových prvků podle jejich těkavosti a chování při spalování / zplyňování<sup>18</sup>

kovy z plynné fáze. Některé z nich jsou uvedeny v tabulce V. Při vysokých teplotách je rychlost sorpce vysoká, avšak nepříznivé rovnováhy vedou k nízkým sorpčním kapacitám. Při nízkých teplotách je tomu naopak. Celkový proces fixace je kombinací adsorpce nebo kondenzace, transportu a chemické reakce. Sorpci se může radikálně měnit struktura sorbentu. Tak sorpce Pb a Cd na kaolinitu  $[\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{Si}_2\text{O}_5)]$  vyvolává měknutí a tání povrchu částic. Při sorpci na bauxitu  $[\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{AlO}(\text{OH}) + \text{HAlO}_2]$  k těmto jevům nedochází.

Značné podíly Si, Al, Fe, P a Ca přítomné v popelu z čistírenského kalu naznačují, že tento popel může alespoň některé kovy fixovat. Např. je velmi pravděpodobná vazba mezi Zn a aluminosilikátovou složkou popela.

Ve srovnání s uhlím je obsah minerálních látek v kalu relativně vyšší. Proto také množství prachových částic uvolněných spalováním kalu, a tím i zatížení odprašovačích zařízení, je větší než při spalování uhlí. Nicméně, vyšší koncentrace tuhých částic ve spalinách znamenají vyšší dostupné povrchy pro sorpci těžkých kovů.

#### 5.4. Termodynamické chování kovů a kovových chloridů

Za dostatečného přebytku vzduchu (součinitel přebytku vzduchu,  $\lambda \sim 1,4$  = dostupný kyslík/kyslík nutný k dokonalému spálení) je prakticky<sup>19</sup> veškerý uhlík zkonvertován na  $\text{CO}_2$  a množství  $\text{CO}$  je zanedbatelné při teplotách do  $1100^\circ\text{C}$ .  $\text{Cl}_2$  je stabilní pouze při teplotách nižších než  $150^\circ\text{C}$ , při spalovacích teplotách se prakticky výlučně může vyskytovat jen  $\text{HCl}$ .

Hg těká velmi rychle při  $100\text{--}600^\circ\text{C}$  jako  $\text{HgCl}_2(\text{g})$ , při  $t > 700^\circ\text{C}$  se vypařuje hlavně jako elementární rtuť. Při vyšších teplotách je přítomen také  $\text{HgO}(\text{g})$ .

Vypařování kadmia ve formě  $\text{CdCl}_2(\text{g})$  začíná při  $300^\circ\text{C}$  a je úplné při  $400^\circ\text{C}$ . Páry elementárního kadmia ( $\text{Cd}(\text{g})$ ) převládají při teplotách vyšších než  $1000^\circ\text{C}$ .

Zn je z těkavých prvků zastoupen nejvíce.  $\text{ZnCl}_2(\text{s})$  se začíná vypařovat jako  $\text{ZnCl}_2(\text{g})$  již při  $280^\circ\text{C}$  a přechází též na  $\text{ZnO}(\text{s})$ . Při  $800^\circ\text{C}$  je přibližně 20 % zinku ve formě  $\text{Zn}(\text{g})$ .

Tabulka V

Sorbenty pro separaci par kovů z plynné fáze

Kov	Sorbent
As	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ , $\text{CaO}$
Cd	kaolinit
Hg	aktivní uhlí impregnované I, Br, Cl nebo S
$\text{HgCl}_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ , směs aktivního uhlí a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , některé popílký
Na	kaolinit, $\text{CaO}$
Ni (v přítomnosti $\text{Cl}_2$ )	kaolinit
Pb	$\text{CaO}$ , písek, jíł, kaolinit, bauxit

Pb má těkavé chloridy i oxidy. Začíná se vypařovat při  $300^\circ\text{C}$  jako  $\text{PbCl}_2(\text{g})$ , k úplnému vypaření dochází při  $430^\circ\text{C}$ . Kolem  $800^\circ\text{C}$  se  $\text{PbCl}_2(\text{g})$  začíná rozkládat. Při vyšších teplotách než  $800^\circ\text{C}$  se tvoří hlavně  $\text{PbO}(\text{g})$  a menší podíl  $\text{PbCl}(\text{g})$ . Při vysokých teplotách ( $> 1000^\circ\text{C}$ ) se v plynné fázi vyskytuje jistý podíl  $\text{Pb}(\text{g})$ .

$\text{CuCl}_2(\text{s})$  je stabilní do  $200^\circ\text{C}$ ,  $\text{CuO}(\text{s})$  je stálý do  $700^\circ\text{C}$ .  $\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{g})$  převládá mezi  $700$  a  $900^\circ\text{C}$ ,  $\text{CuCl}(\text{g})$  je dominantní formou nad  $900^\circ\text{C}$ .

$\text{NiCl}_2(\text{s})$  je stabilní při nízkých teplotách, při teplotách nad  $250^\circ\text{C}$  přechází na  $\text{NiO}(\text{s})$ . Při vyšších teplotách se vyskytují nízké podíly  $\text{NiCl}_2(\text{g})$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{g})$  a  $\text{NiCl}(\text{g})$ .

As setrvává v tuhé fázi jako  $\text{As}_2\text{O}_5$  asi do  $500^\circ\text{C}$ . Vypařuje se hlavně jako  $\text{As}_4\text{O}_6(\text{g})$  mezi  $500$  a  $1000^\circ\text{C}$ . Při teplotách nad  $1000^\circ\text{C}$  je dominantní formou  $\text{AsO}(\text{g})$ .  $\text{AsCl}_3(\text{g})$  se vyskytuje v malých množstvích kolem  $500^\circ\text{C}$ .

$\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{s})$  je stabilní do  $630^\circ\text{C}$ ,  $\text{SbO}_2(\text{s})$  je stálý od  $630$  do  $800^\circ\text{C}$ . Při teplotách vyšších těká jako  $\text{Sb}_4\text{O}_6(\text{g})$ .  $\text{SbCl}(\text{g})$  se vyskytuje též a je převládající formou nad  $1050^\circ\text{C}$ . V malých množstvích se vyskytuje též  $\text{SbCl}_3(\text{g})$ .

Ačkoliv bod varu  $\text{FeCl}_3$  činí přibližně  $650^\circ\text{C}$ , jsou kysličníky železa za podmínek spalování kalů velmi stabilní a žádná forma železa nepřechází do plynné fáze při teplotách do  $1100^\circ\text{C}$ . Stabilní formou je za spalovacích podmínek  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ .

Mn těká velice málo: přibližně 1 % celkového množství manganu je při  $1000^\circ\text{C}$  přítomno jako  $\text{MnCl}_2(\text{g})$ .

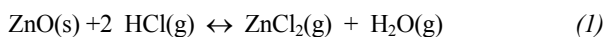
Mg, Al a Ti oxidy jsou stabilními tuhými fázemi za podmínek, kdy by se chloridy mohly vypařovat.

Sn se za běžných (oxidačních) podmínek vyskytuje ve formě  $\text{SnO}_2(\text{s})$ , a tak prakticky netěká.

Za výrazně oxidačních podmínek ( $\lambda \sim 1,4$ ) pouze Hg (g) a nad  $1000^\circ\text{C}$  též Cd(g) se mohou v plynné fázi vyskytovat v elementární formě. Jen velmi malá množství Zn(g) se tvoří při  $1100^\circ\text{C}$ . Při podmínkách redukčních ( $\lambda < 1$ ) se veškerý Sn vypaří při  $750^\circ\text{C}$ , převážně jako  $\text{SnCl}_2(\text{g})$ . Při vyšších teplotách převládají  $\text{SnCl}(\text{g})$  a  $\text{SnO}(\text{g})$ . Redukční podmínky jsou velmi příznivé též pro tvorbu Zn(g). Úplná konverze na Zn(g) je možná při teplotách nad  $800^\circ\text{C}$  ( $\lambda < 1$ ). Na rozdíl od Zn, se za redukčních podmínek těkavost Cu snižuje, tj. rozšiřuje se oblast existence stabilní kovové mědi (Cu(s)).

Zatímco těkavost Zn, Cd a Cu se značně zvětšuje s rostoucím obsahem Cl, u jiných kovů je vliv Cl na jejich těkavost slabší (Pb, Hg, Mn, Ni) nebo prakticky žádný (As, Cr, Sb).

Jak plyne z rovnováhy reakce (I):



těkavost Zn se snižuje s rostoucím parciálním tlakem vodní páry v systému.

Za oxidačních podmínek a při teplotách do  $800^\circ\text{C}$  přítomnost S v principu zpožďuje (brzdí) vypařování (např. Cd, Zn, Pb). Při teplotách nad  $800^\circ\text{C}$  by neměl být tento efekt významný. Za redukčních podmínek S podporuje vypařování Sn tvorbou těkavého  $\text{SnS}(\text{g})$ .

V přístupu k výsledkům termodynamických výpočtů je nutno si uvědomit významnou nejistotu

v předpokládaném stavu separovaných kondenzovaných fází (kovové oxidy, chloridy, sulfáty, sulfidy). Nelze vyloučit, že se vyskytují i komplexní fáze jako  $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{CdO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  či silikáty, alumináty a aluminosilikáty Zn, Pb, Cu a Cd, které snižují těkavost kovů.

### 5.5. Závěry z rovnovážných výpočtů

Hg se úplně vypaří za všech podmínek při teplotách nad  $100\text{ }^\circ\text{C}$  jako  $\text{HgCl}_2(\text{g})$  nebo  $\text{Hg}(\text{g})$ . Cd a Pb také těkají snadno jako chloridy i za oxidačních podmínek. Zn se vypařuje částečně jako  $\text{ZnCl}_2(\text{g})$ . K úplnému vypaření je nutný přebytek Cl nebo silnější redukční prostředí. Zn může být pevně vázán ve stabilních spinelech (např.  $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) nebo v silikátech a aluminosilikátech.

Vypařování As a Sb není podmíněno přítomností Cl. As se vypařuje úplně při teplotách nad  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , Sb nad  $850\text{ }^\circ\text{C}$ . Úplné vypaření Cu ve formě  $\text{CuCl}(\text{g})$  a  $\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{g})$  je v oxidačních podmínkách možné, pokud se netvoří stabilní komplexní oxidy ( $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) nebo silikáty. Za redukčních podmínek se tvoří stabilní  $\text{Cu}(\text{s})$  a Sn se může vypařovat jako  $\text{SnS}(\text{g})$ .

### 5.6. Distribuce kovů ve spalovacích zařízeních

Vedle výše diskutovaného vypařování se do proudu palin mohou těžké kovy dostat i mechanickými pochody, jako jsou desintegrace, otěr a kolize částic (zejména ve fluidní vrstvě). Experimentálních dat o chování těžkých kovů ve spalovacích jednotkách je velmi málo a poznatky z nich plynoucí nejsou vždy jednoznačné.

Ukazuje se, že spalováním kalu při  $870\text{ }^\circ\text{C}$  (cit.<sup>20</sup>) se relativně těkavé Cd a Pb koncentrují v částicích v pořadí hrubý popel < popílek odloučený v cyklonu < popílek odloučený mokrou vypírkou (viz tab. VI). Tak např. obsah Cd v jemném popílku z mokré vypírky (velikost přibl.  $1\text{ }\mu\text{m}$ ) je téměř o dva řády vyšší než v hrubém popelu. Tento jev je pravděpodobně vyvolán větším povrchem menších částic, na němž těkavé sloučeniny kondenzují. Naproti tomu koncentrace téměř netěkavých Cu a Ni zůstávají u různých frakcí prakticky konstantní. Většina Cu, Ni a Pb vstupujících v kalu do ohniště jej opouští v proudu hrubého popela, většina Cd odchází v popílku odloučeném vodní vypír-

kou. Podobné chování jako Cd a Pb, tj. tendence přednostně se fixovat na jemnější částice (odloučené v cyklonu, velikost cca  $12\text{ }\mu\text{m}$  a tkaninových filtrech, velikost cca  $3,5\text{ }\mu\text{m}$ ), vykazuje též Zn (cit.<sup>21</sup>). Jak je vidět na obr. 2, patří Zn podobně jako Cd a Pb ke středně těkavým kovům.

Míru obohacení frakce popela lze vyjádřit jako „relativní obohacení“ RE:

$$\text{RE} = (X_a/X_f) a_f \quad (2)$$

kde  $a_f$  je hm. podíl popela v palivu,  $X_a$  a  $X_f$  jsou hm. podíly daného prvku v popelu a v palivu. Protože relativní obohacení je jednotkové ( $\text{RE} = 1$ ) pro netěkavé prvky (např. Al, Ca, Fe, Mg, Mn a Si), může rovnice (2) sloužit i k odhadu přesnosti analýz paliva a popela.

Alternativní mírou obohacení popelové frakce daným prvkem je „obohacovací faktor“ EF:

$$\text{EF} = \left( \frac{X}{X_n} \right)_a / \left( \frac{X}{X_n} \right)_f \quad (3)$$

definovaný pomocí obsahů těchto prvků ve vstupním ( $X_f$ ) a výstupním proudu ( $X_a$ ), normalizovaných vzhledem k obsahům prvku ( $X_n$ )<sub>f</sub> a ( $X_n$ )<sub>a</sub>, jenž může být považován za netěkavý (např. Al nebo Si). Praktické zkušenosti ukazují, že v důsledku chyb při odběru vzorků i vlastní analýze přesnost stanovení EF nebo RE nebývá lepší než  $\pm 30\%$ .

Také v kalu slabě zastoupené složky, jako jsou dosti těkavý Se a středně těkavý As a Sb, vykazují zřetelnou tendenci se akumulovat na jemných částicích popela<sup>22</sup>. Zatímco v reprezentativním vzorku popela činily obsahy As, Sb a Se  $19, 2,5$  a  $1,5\text{ mg kg}^{-1}$ , v jemném popílku o střední velikosti kolem  $1\text{ }\mu\text{m}$  se koncentrace zvýšily na  $45, 25$  a  $50\text{ mg kg}^{-1}$ . Sledované prvky se v popelu vyskytují v oxidických formách, přičemž převažují  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  a  $\text{SeO}_2$ . Arsen a selen vykazují zřetelnou afinitu k vápníku v popelu.

Bilancování jednotlivých těžkých kovů u spalovacího zařízení není snadné a je nutně zatíženo začnými chybami. V případě fluidního spalování kalu při  $800\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$  výsledky naznačují, že sledované kovy (Cr, Cu, Fe, Pb a Zn) opouštějí zařízení stabilně vázané v popelu. Jejich vyluhovatelnost z popela je podstatně menší než vyluhovatelnost z původního anaerobně stabilizovaného kalu<sup>23</sup>.

Tabulka VI

Koncentrace těžkých kovů v různých velikostních frakcích popela z kalu (hodnoty v mg na 1 kg sušiny)

Frakce <sup>a</sup>	Cd	Pb	Cu	Ni
Hrubý popel	23	627	3465	300
Popel z cyklonu (cca $10\text{ }\mu\text{m}$ )	397	898	3707	273
Popel z mokré vypírky (cca $1\text{ }\mu\text{m}$ )	2081	1311	3684	262

<sup>a</sup> Převzato z cit.<sup>20</sup>

## 6. Závěr

V čistírenském kalu je v rozličné míře zastoupena řada kovů o různé toxicitě a těkavosti. Z hlediska případné aplikace stabilizovaného kalu na zemědělskou půdu nebo jeho zneškodnění spalováním je v první řadě významná přítomnost především zinku, dále též zastoupení mědi, olova, chromu a niklu.

Téměř kterýkoliv aspekt spalovacího procesu může ovlivnit chování těžkých kovů. Jejich vypařování je odvislé od jejich formy výskytu v kalu, složení kalu a velikosti jeho částic. Zvláště významná je teplota hořící částice a složení plynné fáze v jejím bezprostředním okolí. Kondenzace par kovových sloučenin závisí na průběhu jejich ochlazování, na dostupnosti plynných reaktantů a na přítomnosti i vlastnostech částic popela.

Nejtěkavější je Hg (> 100 °C) jako HgCl<sub>2</sub>(g) nebo Hg(g), snadno se vypařují též Cd a Pb jako chloridy. Zn těká částečně jako ZnCl<sub>2</sub>(g), vypařuje se úplně jen za redukčních podmínek, pokud není vázán ve spinelech nebo silikátech. Cu se vypařuje jako CuCl(g), v praktických podmínkách je její těkavost velmi omezená. As a Sb přecházejí za vysokých teplot do plynné fáze úplně v oxidických formách. Těkavé kovy vykazují tendenci akumulovat se v jemnějších frakcích popela.

Výpočty celkové termodynamické rovnováhy spalovacího systému jsou možné jen s řadou zjednodušujících předpokladů, jež platnost výsledků nutně omezují. Nicméně tyto výpočty poskytují velmi užitečné informace o trendech v chování jednotlivých kovů v daném systému.

S výjimkou Hg zůstávají všechny těžké kovy fixovány v popelu nebo popílku. Jejich vyluhovatelnost z popela je mnohem nižší než ze stabilizovaného kalu.

*Tato práce vznikla za podpory Grantové agentury AV ČR (grant č. 4072201).*

## LITERATURA

- Lue-Hing C., Matthews P., Namer R., Okuno N., Spinosa L.: *Water Sci. Technol.* 34, 517 (1996).
- Werther J., Ogada T.: *Prog. Energy Combust. Sci.* 25, 55 (1999).
- Hartman M., Svoboda K., Veselý V., Trnka O., Chour J.: *Chem. Listy* 97, 976 (2003).
- Hartman M., Svoboda K., Pohořelý M., Trnka O.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 3432 (2005).
- Pohořelý M., Svoboda K., Trnka O., Baxter D., Hartman M.: *Chem. Pap.* 59, 458 (2005).
- Pohořelý M., Svoboda K., Hartman M.: *Powder Technol.* 142, 1 (2004).
- Hartman M., Pohořelý M., Trnka O.: *Chem. Pap.* 60, 74 (2006).
- Hartman M., Pohořelý M., Trnka O.: *Chem. Listy* 100, 813 (2006).
- Hartman M., Trnka O., Pohořelý M.: *Chem. Listy*, v tisku (2007).
- Werther J., Saenger M.: *J. Chem. Eng. Jpn.* 33, 1 (2000).
- Sponar J., Havlica J.: *Chem. Listy* 95, 424 (2001).
- Förstner U., Wattman G. T. W.: *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. 2. vyd. Springer, Berlín 1985.
- Bennet R. L., Knapp K. T.: *Environ. Sci. Technol.* 16, 831 (1982).
- Cenni R., Gerhardt T., Spliethoff H., Hein K. R. G.: *Proceedings, 1997 Int. Conf. Incineration and Thermal Treatment Technol. Univ. of California, Oakland 1997*.
- Džumbová L.: *Disertační práce*. VŠCHT Praha, Praha 2004.
- Hartman M., Beran Z., Svoboda K., Veselý V.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 60, 1 (1995).
- Birkerod R. C.: *Fortschritt-Berichte VDI*, Reihe 6, Nr. 460. VDI Verlag, Düsseldorf 2001.
- Clarke L. B.: *Fuel* 72, 731 (1993).
- Verhulst D., Buekens A.: *Environ. Sci. Technol.* 30, 50 (1996).
- Balogh S.: *Water, Air, Soil Pollut.* 91, 249 (1996).
- Cohen L. B., McFu J., Feldman J., Tripodes J. G.: *Proceedings, 1997 Int. Conf. Incineration and Thermal Treatment Technol. Univ. of California, Oakland 1997*.
- Seames W. S., Fernandez A., Wendt J. Q. L.: *Environ. Sci. Technol.* 36, 2772 (2002).
- Lee J.-K., Lee K.-H., Chun H. S.: *J. Chem. Eng. Jpn.* 26, 179 (1993).

**M. Hartman and O. Trnka** (*Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Heavy Metals in Sewage Sludge and Their Behaviour in Incineration**

Fundamental aspects of the behaviour of a number of heavy metals such as As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Sb, Sn, and Zn in sewage sludge combustion in a fluidized-bed unit are investigated. Main sources of uncertainty in computation of thermodynamic equilibria are the homogeneity of the combustion system, the state of the condensed phases, and the kinetics limitations. Nevertheless, the calculations are able to reveal general trends. Practically all Hg and most Cd and Pb volatilize, as observed in practice. The amounts of the volatilized Zn and Cu depend on the reduction conditions and on the amount of present Cl. As and Sb also volatilize under the prevailing oxidation conditions. The presence of sulfur stabilizes many of the metals at low temperatures but has little influence above 800 °C. The residual particulate matter (ash) from incineration becomes progressively enriched in more volatile metals (Cd and Pb) with decreasing particle size and in the order bottom ash < cyclone ash < water scrubber particles < stack particles. The less volatile metals (Cu and Ni) are not similarly enriched. The heavy metals in the sludge are often completely retained in the output ash. The leachability of heavy metals from the ash is much lower than that from the digested sludge.