

**JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH
ZEMĚDĚLSKÁ FAKULTA**

DISERTAČNÍ PRÁCE

**Regenerace čířící soli z železitých vodárenských kalů a využití
energetické hodnoty jejich organické složky.**

JOSEF BROUČEK

2010

**Školitel: prof. Ing. Ladislav KOLÁŘ, DrSc.
Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích
Zemědělská fakulta**

Rád bych poděkoval vedoucímu disertační práce **prof. Ing. Ladislavu KOLÁŘOVI, DrSc.**, za pomoc a rady, které mi poskytoval v průběhu doktorandského studia.

Dále bych rád poděkoval **prof. Ing. Stanislavu KUŽELOVI, CSc.**, za pomoc a cenné rady, které mi poskytl při řešení této práce.

Prohlašuji, že jsem disertační práci vypracoval samostatně na základě vlastních zjištění a za pomoci uvedené literatury.

.....

V Českých Budějovicích dne 5.5. 2010

Anotace

Cíl disertační práce je ověřit metodu regenerace čířidla z odpadního kalu a využití stabilní organické složky kalu k energetickým účelům. Kal z úpravy pitné vody je tvořený příměsí chemického koagulantu. Tato chemická látka přidávaná do vody vytvoří objemné vločky s vysokou sorpční aktivitou. Na jejím povrchu se zachycují organické a minerální látky. Kal se vytváří při následující sedimentaci.

Připravíme směs suchých pilin a odvodněného kalu tak, aby celkový obsah uhlíku byl minimálně 40%. Z této směsi lisujeme peletky. Peletizované palivo spalujeme ve spalovacím zařízení středního výkonu. Popel shromažďujeme v separačním kontejneru. Do separačního kontejneru přidáváme 20% kyselinu chlorovodíkovou a mícháme až do konstantní hodnoty pH a poté filtrací získáváme kapalnou fázi chloridu železitého. Po analytickém stanovení koncentrace používáme pro čištění pitné vody nebo čištění odpadní vody, případně průmyslových vod.

Abstrakt

The objective of the thesis is to verify the method of regeneration of clarifier from waste sludge and the use of the stable organic component of the sludge at energetic purposes.

The sludge from the treatment of drinking water is created by the addition of the chemical coagulant (iron sulphate). This chemical material added in water creates large flocks with high absorbing activity. On its surface suspend organic organic and mineral mass.

The sludge is created by consecutive sedimentation.

We prepare the mixture of dry wood flour and dehydrated sludge (in so far) to make the total content of carbon at least 40%. From this mixture we compress pellets. The pelletized fuel we incinerate in mid-sized combustion system. The ash we accumulate in separation container. Into this separation container we add 20% hydrochloric acid and mix up to the constant value of pH and then by the filtration we get the liquid phase of chloride of iron. After analytical assessment of the concentration we use it at treatment of drinking water alternatively waste water treatment, optionally for industry water.

Obsah

1. Úvod do problému	7 - 8
1.1 hodnocení organické složky kalu AWWA Report (1969).....	9
1.2 hodnocení organické složky kalu Nielsen (1973).....	9
1.3 analýzy kalu (ÚV Podhradí) Melich (1975).....	9
1.4 analýzy kalu (ÚV Vidov) obsah organických látek.....	10
1.5 složení sušiny kalů Pitter (1981).....	10
2. Podobná oblast techniky regenerace čířidla.....	11
2.1 regenerace čířící soli extrakcí z různě upraveného kalu.....	11 - 13
2.2 využití kalu jako paliva.....	13
2.3 dělení kovů.....	14 - 15
3. Využití vodárenského kalu.....	16
3.1 využití vodárenského kalu k zúrodnění půd.....	16
3.2 regenerace čířící soli z kalu.....	16
3.3 energetické využití organické hmoty kalů.....	16
4. Princip vlastního návrhu využití železitého koagulačního kalu z úpravy pitné vody.....	17
4.1 schéma křížového pravidla.....	18
4.2 proces peletizace	19
4.3 vliv poměru mísení kal: piliny při koncentraci HCl = 10,52 % a teploty spalování (600 °C) na extrakci Fe - graf.....	20
4.4 vliv teploty spalování pelet na extrakci Fe z popela pelet – graf	21
4.5 vliv koncentrace HCl na extrakci Fe z popela pelet (teplota spalování 400 °C) Fe v % Fe tot. - graf.....	22
5. Akumulace těžkých kovů	23

6. Seznam příloh	24
6.1 literární řešerše	25
6.1.1 využití kalu v zemědělství aplikací do zemědělské půdy	25 - 28
6.1.2 kompostování čistírenských kalů a vermikompostace	29 - 32
6.1.3 sušení, stabilizace a extrakce těžkých kovů z kalu	32 - 33
6.1.4 spalování kalu a výroba energie	34 - 40
6.1.5 skládkování kalu	40 - 41
6.1.6 využití čistírenských kalů jako suroviny pro stavební prvky	41
6.1.7 bilance používaných technik likvidace a využití čistírenských kalů	42
6.2 užitný vzor č. 17653 (2007).....	43 - 50
6.3 patent č. 300446 (2009).....	51 - 63
6.4 evropský patent č.1985590	64 - 75
6.5 článek Vodní hospodářství 11/2010	76 - 89
7. Seznam použité literatura.....	90 - 98

1. Úvod do problému

Kaly z úpraven pitné vody vznikají čiřením říční vody chemickými koagulanty, jejichž účelem je vytvořit ve vodě objemné vločky s vysokou adsorbční aktivitou, které na svém povrchu zachytí nerozpuštěné organické i minerální částice unášené vodou, které při následující sedimentaci strhnou s sebou. Tak vzniká kal, který se také nazývá kal „koagulační“ či „odpadní vodárenský kal“. Obsahuje hlavně hydroxid železitý nebo hlinitý, který právě tvoří ty objemné vločky s čistícím efektem. Vločky hydroxidů se vytvoří ze solí železitých dávkaných do vody s vápnem nebo nejčastěji ze síranu hlinitého, který k vytvoření vloček hydroxidu hlinitého někdy nepotřebuje ani přídavek vápna, protože k vyvolání tvorby $\text{Al}(\text{OH})_3$ často stačí už alkalita upravované povrchové vody.

Aby mohly mít vytvořené vločky očekávaný čistící efekt, musí být dostatečně velké, také se potom sedimentací a následující filtrací od čištěné vody lépe oddělují. Růst vloček je zajištěn tzv. „flokulací“, tj. pomalým mícháním čištěné vody s vytvořenými jemnými vločkami výše uvedených hydroxidů.

Dříve bylo v oblibě čiření především síranem hlinitým. Dnes z ekonomických důvodů převládá čiření solemi železitými, které lze snadno připravit také z levných železnatých sloučenin (např. zelené skalice) oxidací, třeba chlorem či jinak.

Z výše uvedeného textu je už zřejmé složení vodárenských kalů. Obsahují především čířidlo, tedy hydroxid železitý či hlinitý. Z vyčištěné říční vody se do kalu dostávají hrubé a koloidní disperze nerozpustných jílových (minerálních) a organických látek. Kal ovšem obsahuje i rozpuštěné barevné vysokomolekulární látky, např. huminové látky, a také živou i neživou biomasu řas, prvků, bakterií i vyšších organismů.

Původní kaly z usazovacích nádrží obsahují 1 – 5 % sušiny a jejich organické látky mají různý stupeň lability, podle toho, jaké v dané době byly biochemické poměry v řece a zda došlo k většímu či menšímu odbourání vodou unášených organických látek už v toku v procesu jeho samočištění. Proto BSK_5 kalů z usazovacích nádrží prudce kolísá v značném intervalu 30 – 1 000 mg/l O_2 . Hodnota CHSK těchto kalů kolísá v intervalu 500 – 15 000 mg/l O_2 a je proto proti BSK_5 značně vysoká (Oda 1968).

Z toho je zřejmé, že většina organických látek, zadržovaných vodárenskými kaly, je tvořena spíše látkami s velkou relativní molekulovou hmotností a jejich biologická rozložitelnost je obtížná a pomalá (Pitter 1981).

Věřejnost už si bohužel zvykla na to, že většinu obtížných kalů by mohlo zhodnotit zemědělství. A tak jsme svědky řady doporučení v odborných publikacích, návodech i

v patentech, které uvažují s tím, že organické látky těchto kalů by mohly být využity k hnojení půd a je proto doporučeno kompostování kalů a po jejich oxidačním zpracování zapravení do zemědělských půd.

Tyto návrhy jsou nejen holým nesmyslem, ale také pro zemědělské půdy velmi nebezpečným opatřením, které by mohlo dosti podstatně snížit potenciální půdní úrodnost těchto půd.

Půdy z hlediska zvýšení své potenciální půdní úrodnosti potřebují labilní organické látky, které mohou sloužit jako zdroj energie pro půdní mikroedafon. Proto musí být schopné poměrně rychle mineralizovat na CO_2 . Dále potřebují půdy transformované vysokomolekulární látky, které vznikly v procesu humifikace, ale měly by to být huminové kyseliny, nikoli fulvokyseliny. Tyto látky sice nemineralizují, nejsou proto schopny dát energii půdnímu mikroedafonu, ale jsou schopny iontové výměny a proto chrání živiny v půdě před vyplavením.

Organické látky vodárenských kalů nepatří do první ani do druhé skupiny, ani v kompostu svoji kvalitu nezlepší, protože jsou z hlediska reakční rychlosti už pomalé, komposty nemohou dosáhnout potřebné teploty a výsledkem jsou sice organické látky rozložené, ale prakticky bezcenné, kterým lze snad přiznat jen určitý, půdu zlehčující efekt, to je však málo.

Kromě toho hlinité a zvláště železité kaly zvláště na půdách, které vznikly na kyselých substrátech (a to je většina půd v ČR) uvolňují trojmocné kationty, které radikálně zvyšují obsah frakce železitých fosfátů v půdě, což představuje formu fosforu pro rostliny prakticky nepřístupnou. Uvážíme-li, že v čs. zemědělství trvalo vytvoření dostatečné zásoby mobilního fosforu v půdách několik desetiletí a velké náklady na nákup P-hnojiv zvláště v sedmdesátých a osmdesátých letech minulého století a že z této zásoby prakticky dodnes české zemědělství čerpá na své průměrné výnosy, je imobilizace této rezervy aplikací vodárenských kalů do půd po kompostování prakticky trestným činem.

Frakce železitých fosfátů znehodnocujících mobilní fosfor v půdě vzniká v kyselých půdách normálně i z železa půdní zásoby, což jsme už mnohokrát dokázali, vodárenské kaly se železem však tuto degradaci půd nesmírně rychle zvyšují (Kolář, Kužel 2007 – v tisku). Lze tedy říci jednoznačně, že vodárenský koagulační kal do půd zcela zásadně nepatří v jakékoli úpravě a že vyjadřování jeho organické kvality stanovením C_{ox} je mystifikace, protože důležitější než C_{ox} je stupeň biodegradability organické složky kalu. Ta se dá vyjádřit buď poměrem $\text{BSK}_5 : \text{CHSK}$ či stanovením rychlostní konstanty její biochemické oxidace (Kolář, Kužel et al. 2006). V praxi jsme se však s takovým hodnocením organické složky kalu dosud nesetkali a většinou se uvádí jen prakticky nic neříkající C_{ox} .

Zahraniční autoři se většinou vyjadřují přesněji a orientují se na hodnocení organické složky vodárenských kalů hodnotami BSK₅ a CHSK. Tak např. AWWA Report (1969) uvádějí tyto hodnoty:

1.1 Hodnocení organické složky kalu

ztráta žiháním	%	20 – 30
BSK ₅	mg/l O ₂	30 – 150
CHSK	mg/l O ₂	500 – 15 000

Poznámka: Ztrátu žiháním lze považovat za hrubý odhad obsahu organických látek v kalu.

Nielsen se spolupracovníky (1973) uvádí hodnoty velmi podobné:

1.2 Hodnocení organické složky kalu

ztráta žiháním	%	33
BSK ₅	mg/l O ₂	100
CHSK	mg/l O ₂	2 300

Výsledky analýz kalů v ČR (úpravna vody v Podhradí) uvedl Melich (1975) v g/l kalu:

1.3 Analýzy kalu (ÚV Podhradí)

	zima	léto
sušina	37,5	21,23
Al	6,2	3,32
Fe	1,0	0,71
CHSK	4,7 O ₂	3,44 O ₂

To jsou ovšem analýzy surových, neodvodněných kalů z usazovacích nádrží.

Kaly se zbavují přebytečné vody na drenovaných kalových polích buď samotné (jejich zbytkový obsah vody je stále ještě nevyhovující), nebo se odvodňují dalšími dehydratačními a koagulačními prostředky a technologiemi.

Způsobů odvodnění kalů je mnoho a není předmětem tohoto spisu je popisovat. Zajímavý ale je výsledek analýzy vodárenského kalu z úpravny vody Vidov u Českých Budějovic, odebraného z kalových polí a téhož kalu, odvodněného na novém zařízení s koagulací vápnem z hlediska celkového obsahu organických látek a stupně jejich lability, vyjádřeného rychlostní konstantou jejich biochemické oxidace:

1.4 Analýzy kalu (ÚV Vidov) obsah organických látek

		Vidov – kal z kalového pole	Vidov – kal z úpravny kalu
sušina	%	20,2	81,7
C _{ox}	%	11,4	5,8
C _{ox} přepočet na celulózu	%	25,9	13,2
C _{ox} přepočet na lignin	%	17,5	8,9
K	[24 hod.]	0,003	0,001

Protože organické látky stržené při čiření do kalu mají průměrně asi 25 % ligninu a 75 % celulózy, ale interval obou látek je v analytických hodnotách velmi široký, leží skutečné hodnoty obsahu celulózy a ligninu někde v intervalu hodnot, udávaných v této tabulce. Lze ale říci, že úprava kalu snížila obsah využitelných hořlavých složek kalu zhruba na polovinu.

1.5 Složení sušiny kalů

Složení sušiny železitých koagulačních kalů uvádí Pitter (1981) v %:

SiO ₂	19,7	P ₂ O ₅	0,15
Al ₂ O ₃	4,5	CaO	2,27
Fe ₂ O ₃	43,5	MgO	0,88
MnO	0,1	S	0,32
TiO ₂	0,53		

2. Podobná oblast techniky regenerace čířidla

Literatura o možnostech využití a zpracování kalů ve vědeckých časopisech a v patentové literatuře je nesmírně bohatá. Bohužel se orientuje zcela převážně na kaly z odpadních vod městských a na kaly z průmyslových odpadních vod – kaly z vodárenské úpravy vzbuzují zájem málo, protože až do nedávné doby cena hlinitého a zvláště železitého čířidla byla relativně velmi nízká, objem kalu vzhledem ke kalům z vod odpadních byl vždy poměrně malý a protože na pitnou vodu jsou zpracovávány jen relativně čisté vody říční, neobsahoval většinou odpadní kal z vodáren ani příměsi, které by zvláště zajímaly hygieniky a toxikology, ani takové příměsi, které by stálo za to z kalu izolovat. Navíc se má až do současnosti za to, že vysušený kal je dobrá přísada do kompostu a dá se proto použít k hnojení. Že je to nesmysl, jsme už vysvětlili na základě vlastních výzkumných výsledků.

2.1 Regenerace čířící soli extrakcí z různě upraveného kalu

Nezbývá nám tedy nic jiného, než nahlédnout do pramenů, které se zabývají nikoli pouze vodárenskými kaly, ale obecně kaly, v nichž je stejně jako ve vodárenských kalech použito solí železa či hliníku jako koagulantu při čistícím procesu odpadní vody.

Regeneraci čířící soli z kalu, který vznikl srážením koagulantem na bázi železa či hliníku, většina patentů řeší kyselou extrakcí kalu, různě upraveného. Tak např. **korejský patent KR 200 504 5401 (2005)** navrhuje kal vysušit, zpopelnit a za vysoké teploty sintrovat a materiál pak loužit 15 – 24 g l – 4 M kyseliny sírové na 1 g takto upraveného materiálu. Japonský patent JP 061 34 212 (1994) přidává ke kalu Na-hypochlorid, tím oxiduje případně zredukovanou část železa. Železo ve formě Fe^{3+} extrahuje HCl, oddělí $FeCl_3$ od nerozpustných částí kalu a používá jej jako čerstvý koagulant. Metoda je dokonce upravena jako dvoustupňová filtrace zařazená jako předúprava pro desalinaci mořské vody. Brazilský patent BR 990 09 09 (2000) volí také zdánlivě jednoduchý postup – železo v kalu nejprve rozpouští, pak chemicky oxiduje na Fe^{3+} ve formě $Fe(OH)_3$, ten znovu rozpouští v HCl na $FeCl_3$, který od nerozpustných částic kalu oddělí a znovu používá jako čerstvý koagulant.

Japonský patent JP 2004 105 923 (2004) rovněž kov v kalu rozpouští, oxiduje, Fe^{3+} odděluje od kalu spolu s dalšími nečistotami a na rozdíl od předchozích návrhů se nesnaží znovu regenerovat koagulant, ale sráží nerozpustný $Fe(OH)_3$, který peletizuje s uhlím či koksem a pelety zpracovává ve vysoké peci jako železnou surovinu na kov.

Většina těchto patentů si s čistotou produktu příliš starostí nedělá a proto jistým pokrokem je **švédský patent WO 2005 03 77 14 (2005)**, který kal ze zpracování vod,

obsahující $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nebo $\text{Al}(\text{OH})_3$, upravuje přidáním kyseliny, tím hydroxidy rozpouští a podrobuje je membránové filtraci. Ionty Fe^{3+} , resp. Al^{3+} do jisté míry očištěné od příměsí pak sráží alkalizací KOH , NaOH , Na_2CO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO a MgCO_3 . Krystalizaci FeCl_3 a AlCl_3 po membránové filtraci provádí v prostředí K_2SO_4 , Na_2SO_4 nebo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Tyto čistící operace dávají čistší produkt jako čerstvý koagulant.

Jiný patent, např. **JP 2003 094 062 (2003) z Japonska** čistí Fe a Al z kalu ve formě hydroxidů rozpouštěním v kyselině a elektrolyzou.

Některé patenty k regeneraci Fe^{3+} jako koagulantu navrhují dosti složité a drahé postupy, které jsou však spojeny s vysokou čistící účinností. Příkladem může být **americký patent US 649 50 47 (2002)**, který kal nejprve upraví snížením pH kyselinou, pak proběhne sedimentace a filtrace, extrahované Fe^{3+} či Al^{3+} je podrobena iontovýměnné filtraci na semipermeabilní membráně do kyselého roztoku. Ionty Fe^{3+} a Al^{3+} přechází mnohem ochotněji, než divalentní a monovalentní ionty. Přenos organické hmoty přes membránu je prakticky vyloučen. Čistící efekt tohoto postupu je vysoký a regenerovaný koagulant je velmi čistý. Pro vodárenské kaly je však tento způsob zbytečně dokonalý. Má význam pro regeneraci Fe a Al z kalů průmyslových odpadních vod, kde množství doprovodných kovů je značné.

Velmi zajímavý je také **americký patent US 2005 112 740 (2005)**, který vychází z poznatku, že kovy jsou sorbovatelné organickou hmotou a rovnováhu určuje vztah mezi biochemickou spotřebou kyslíku BSK, chemickou spotřebou kyslíku CHSK a obsahem celkového uhlíku. Změní-li se alespoň jedna z těchto hodnot, změní se rovnováha a kov lze vyloučit. Postup využívá oxidaci organické hmoty v bioreaktoru v kombinaci s chemickým srážením při $\text{pH} = 9,25 \pm 0,5$. Kovy se z extraktu po vysrážení oddělí filtrací či odstředěním ve formě OH^- , které mohou být kyselinou znovu převedeny na koagulant.

Japonský patent JP 2005 125 316 (2005) v přísně kontrolované změně pH nejdříve extrahované železo aerobně oxiduje a pak stykem s anaerobním kalem kovy oddělí ve formě sulfidů.

Složité je zase **čínský patent CN 164 80 77 (2005)**, kde se pH kalu k extrakci Fe a Al dociluje mikrobiologicky kultivací Acidophilic thiobacillus v biologickém tanku za spoluúčasti redukcujících složek samotného kalu. V dalším, acidifikačním tanku je intenzivním mícháním už v aerobním prostředí dosaženo úplného rozpuštění kovů. Pak v separovaném extraktu alkalickým srážením dojde k oddělení kovů ve formě OH^- , z nichž dalším rozpouštěním v kyselině lze regenerovat koagulant.

Tomuto postupu je velmi podobný postup **japonského patentu JP 2005 296 866 (2005)**, v němž kyselá kapalina z extrakce kalu kyselinou s obsahem Fe^{2+} a Fe^{3+} jde do 1. stupně reakčního tanku pro chemickou a biologickou oxidaci, pak úpravou $\text{pH} = 3 - 5$ dojde k vytvoření velejemných zárodků vloček $\text{Fe}(\text{OH})_3$, které v druhém reakčním tanku po přidání

alkálií na $\text{pH} = 5 - 13$ vedou k spontánní koagulaci $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Pak postup navrhuje recyklaci zpět do prvního tanku k oddělení pevné a kapalné fáze.

Většina patentů se snaží převést případné zbytky Fe^{2+} na Fe^{3+} . Zcela opačný postup navrhuje **korejský patent KR 128 123 (1998)**, který kyselou odpadní vodu nebo kyselý extrakt kalu nahřeje na $t > 50^\circ\text{C}$, tuto teplotu drží přes 12 hodin, pak přidává železný prach k redukci přítomných Fe^{3+} na Fe^{2+} . Pak se filtruje přes aktivní uhlí dávkou 3 – 10 g/l a filtrát se zpracuje oxidací, srážením louhem a novým rozpouštěním v HCl na původní koagulant.

Zajímavý je také postup, který navrhuje patent **EP 429 044 (1991)**, který Fe^{3+} nejprve redukuje na Fe^{2+} a pak při $\text{pH} 1 - 8$ při $20 - 100^\circ\text{C}$ sráží kyselinou šťavelovou. K regeneraci čířidla pak použije standardní postupy.

Jiný **patent, EP 558 784 (1993)**, zase navrhuje odvodnění kalu, pak zahřátí na $70 - 75^\circ\text{C}$, extrakci minerální kyselinou spolu s kyselinou octovou, vinnou a citronovou. Pak dochází k separaci, kovy jsou jako organické komplexy se vodné fázi. Zpracuje se standardními postupy. Kal z této výroby se granuluje s biomasou, slámou, *Miscantus chinensis*, s listím a vzniká tak biopalivo bez těžkých kovů.

To byla první část návrhů na zpracování kalů s obsahem Fe a Al, kde cílem byla hlavně regenerace čířidla pro chemické srážení, tedy FeCl_3 , resp. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

2.2 Využití kalu jako paliva

Druhá část návrhů se prostě snaží využít tyto kaly jako palivo a osud Fe či Al zde nikoho nezajímá. Je to např. **korejský patent KR 151 991 (1998)**, kde palivem pro pece je směs oleje, železitého kalu či odpadu z válcoven, aktivovaného kalu a uhlí. Vlhkost paliva by měla být pod 12 %, jsou udány procentické intervaly složek.

Podobný je **americký patent US 553 18 05 (1996)**, kde jsou kaly opět míseny se zdroji uhlíku, směs je peletizována, extrudována a spalována v peci při teplotě $> 1420^\circ\text{C}$ se získáním Fe. Jako zdroj C se doporučuje odpadní kal, uhlí, lignit, odpadní tuha a kal z aktivace. V procesu vzniká struska, bohatá na vápník, z které lze izolovat 50 – 95 % v kalu zachyceného zinku.

Americký patent US 2006 09 6163 (2006) však upozorňuje, že i odvodněné kaly se dají dobře zpopelnit jen při použití vnějšího paliva. Navrhuje kal ohřát na teplotu, při které začíná tepelná destrukce biomasy. Výsledkem je nehydrofilní produkt, který je efektivním biopalivem.

2.3 Dělení kovů

Třetí skupina pramenů si všímá nikoli jen Fe a Al, ale všech kovů v kalech a snaží se je při procesu dělit.

Příkladem je třeba **český patent CS 254 463 (1988)**, který navrhuje kovové hydroxidy a uhličitany v kalech převést na vodorozpustné soli jako komplexy a jednotlivé kovy pak dělit elektrolyticky. Tak od sebe dělí Fe, Cu, Zn, Cr a Ni.

Podobně **rumunský patent RO 722 11 (1981)** získává z extraktu elektrolyticky zinek z 5 % roztoku NaOH při pH = 11, chrom při 80° v oxidačně-alkalickém prostředí při sycení plynným chlorem, nikl a měď z vodného roztoku probublávaného za studena plynným NH₃. Fe ve formě Fe(OH)₃ po těchto 3 stadiích úpravy zůstává v kalu.

Už velmi komplikovaný je postup **japonského patentu JP 2000 117 270 (2000)**, který předepisuje odpadní vody srážet NaOH, pak čířit polymerním koagulantem. Získaný kal se zpracovává chelatizačními činidly, pak je zařazena membránová mikrofiltrace, hydroxidy se rozpouští H₂SO₄ při pH = 0,5 – 3. Roztok, obsahující kovy, je pak podroben dělení elektrosmózou, tím se oddělí Fe²⁺, které se v bioreaktoru mikrobiálně oxiduje využitím mikroorganismu Thiobacillus ferrooxidans na Fe³. Tato velmi komplikovaná cesta je obtížně pochopitelná, protože chemická oxidace čisté Fe²⁺ soli není žádným technickým problémem.

Podobný náročný postup navrhuje také **americký patent US 1661 (1997)**, který z vod či z kalů extrahované kovy převádí do komplexní či chelátové formy a při pH > 7 je zpracovává iontovýměnnou chromatografií ionexu v Na-formě, pak zachycené kationty vymývá ze sloupce kyselými roztoky a sloupec ionexu vrací do Na-cyklu promytím NaOH.

Vymyté kovy dále dělí elektrolyticky. Stupeň dělení je vysoký, pramen uvádí, že lze takto oddělit např. až 97 % přítomného kadmia.

Jiné patenty jsou metodicky méně komplikovanou cestou, ale více spoléhají na specifickou reakční podmínku při rozpouštění kovových sloučenin. Efekt dělení je potom pochopitelně mnohem menší. Tak např. **čínský patent CN 166 9959 (2005)** navrhuje pro odpadní vody a kaly nejprve provzdušnění 1 – 2 hod. při 90 – 100°C, pak rozpouštění kovových sloučenin 40 – 60 % H₂SO₄, udržování pH = 1,5 – 2 za stálého míchání 2 – 3 hodiny. Očekává se, že tak např. Cu přejde do kapalné fáze, zatímco Fe zůstane v pevné fázi kalu. Po filtraci se vede roztok ke krystalizaci (oddělí se CuSO₄ · 10 H₂O), ke zbytku se přidá HCl a vzniklý FeCl₃ lze znovu použít jako koagulant pro chemické čiření vody.

Technické řešení **patentu EP 30067 (1981)** je obdobou využití organických extraktantů v analytické chemii těžkých kovů, zde se používá k dělení kovů bis(2-ethylhexyl)fosfát, butylfosfát a mono(2-ethylhexyl)fosfát.

Snad poněkud bizarní biotechnologii k oddělení železa a dalších kovů z kalů nejrůznějšího charakteru a dokonce i z půd navrhuje **francouzský patent EP 755 730 (1997)**. Kaly jsou v míchačce uvedeny za anaerobních podmínek do styku s glucidolytickým Clostridiem a Bacillem. V procesu se kyslík odstraňuje proudem N_2 či CO_2 . Podle patentu lze tak rozpustit i Fe_2O_3 a převést jej do roztoku. Kaly tak mají být zbaveny železa a všech ostatních těžkých kovů, které se pak dělí klasickými postupy.

Podobně kuriózní návrh přináší **japonský patent JP 2006 20 6952 (2006)**, který v odpadní vodě či v extraktu kalů rozptyluje disperzi magnetitu průměru zrn 10 – 150 nm se spec. povrchem 10 – 100 m^2/g , který je zpracován magnetizací 50 – 90 A m^2/kg v magnetickém poli 398 kA/m v prostředí slabě kyselém až alkalickém. Dochází k adsorpci na částicích magnetitu, z nichž sloučeniny kovů lze získat kyselou extrakcí. Pak lze provést dělení kovů obvyklými postupy.

Shrneme-li dostupné literární prameny a postupy, je zřejmé, že většina navrhovaných cest je vhodná spíše pro odpadní vody průmyslové. Pro kaly získané z chemické úpravy čistých říčních vod na vodu pitnou jsou příliš drahé, zbytečně komplikované a nevhodné. Zbývající prameny, navrhuující jednoduché kyselé extrakce k regeneraci čířidla, jsou výhodné jen zdánlivě. Při obvyklém množství kalů spotřebují značná množství kyselin, zařízení má značné objemy a proto je drahé. Nelze se proto divit, že všichni, kteří jsou se zpracováním vodárenských kalů z čiření říční vody spojeni, by nejraději viděli kaly v kompostu pro zemědělské využití, což by bylo zřejmě nejlevnější a nejsnazší. Bohužel, nové výsledky výzkumu v pedochemii ukázaly, že to není možné.

Další literární prameny se týkají už jen obecně čistírenských kalů, které se od železitých koagulačních kalů liší především množstvím organické složky. Protože však i pro kaly koagulační o které jsem se zajímal lze najít v komplexu literárních pramenů o čistírenských kálech řadu inspirací uvádím tuto rešerši v příloze.

3. Využití vodárenského kalu

Využití vodárenských kalů je možné prakticky jen z 3 hledisek:

- 1) Využití organické hmoty kalu k zúrodnění půd
- 2) Regenerace čířící soli z kalů
- 3) Energetické využití organické hmoty kalů

3.1 Využití organické hmoty kalu k zúrodnění půd

Už v úvodní kapitole 1 (Úvod do problému) jsme upozornili na to, že první bod tohoto přehledu, využití organické hmoty kalů k zúrodnění půd, je naprosto nerealizovatelný, bezcenný a dokonce pro půdní úrodnost nebezpečný, i když většina různých návrhů na využití vodárenských kalů jde právě tímto směrem.

3.2 Regenerace čířící soli z kalů

Regenerační čířící soli z kalů je druhá možnost, v literatuře poměrně často frekventovaná. Vychází se většinou z rozkladu kalu kyselinami, méně často jinými extrahovadly. Realizace takových způsobů pro Fe a Al je velmi problematická, protože výrobní cena čířících solí vzhledem k navrhovaným extrakčním technikám je relativně nízká, k výrobě čířících solí lze použít kovový odpad, extrakce by se asi vyplatila jen tehdy, kdyby byl získáván také jiný cennější kov ve formě soli (PV 1996-551).

3.3 Energetické využití organické hmoty kalů

Zdá se, že nejpřitažlivější je cesta třetí, energetické využití organické hmoty kalů. Protože však říční voda k přípravě pitné vody nemůže být příliš organicky znečištěna, obsahuje koagulační kal celkem dostatek koloidních částic minerálních, které se do řeky dostávají splachem a půdní erozí v povodí, ale organických látek je relativně málo. Proto je otázka, zda využití energetické hodnoty organických látek kalu bude při složitých spalovacích technologiích a úpravách kalu ke spalování vůbec rentabilní. Přesto některé patenty jsou slibné (PV 2004-795) nebo zveřejněná přihláška vynálezu, který je založen na vytvoření proudu čistírenského kalu, který se v odparce změní na směs plynů, par a pevných částic, která se přehřeje a spálí. Kondenzační teplo vodní páry, obsažené ve spalinách, se využije k předehřevu a k provozu odparky (PV 2005-30).

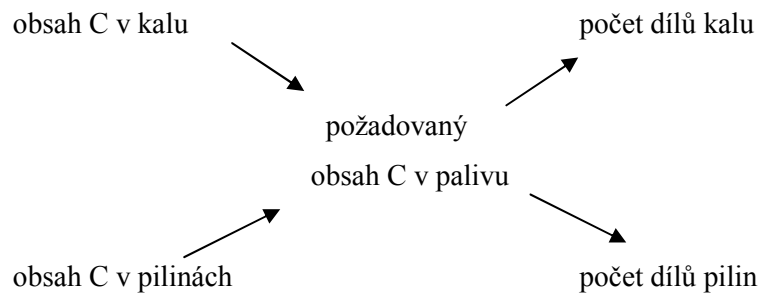
Aby využití vodárenského kalu bylo rentabilní, je zřejmé, že by mělo spojovat obě použitelné možnosti, tedy regeneraci čířící soli a energetické využití organické hmoty kalů. A to je předmětem našeho návrhu.

4. Princip vlastního návrhu využití železitého koagulačního kalu z úpravy pitné vody

- a) Bez ohledu, zda čistírenský kal je z odvodnění na kalovém poli či z jakékoliv technologie odvodnění kalu bez použití nebo s použitím jakéhokoliv dehydratačního či koagulačního prostředku se provede chemická analýza kalu a stanoví se:
- 1) Obsah celkového uhlíku
 - 2) Obsah celkového železa
- b) Suché dřevěné piliny se na vodorovné ploše rozprostřou do vrstvy asi 20 cm silné a pak se zkropí 20 % roztokem odpadního KNO_3 v dávce 50 l roztoku na 100 kg pilin, promísí se přehozením vrstvy a na vzduchu se usuší.
- c) Předpokládáme, že dřevěné piliny jako materiál celulózo-ligninový mají 50,0 % uhlíku (což je hodnota obvyklá pro dřevo smrku), protože čistý lignin má 65 % C a čistá celulóza 44 % C. Abychom dosáhli spalného tepla alespoň 16 MJ/kg (je to analogické řepkové slámě jako bioenergetického paliva), musí mít směs pilin a vodárenského kalu alespoň 40 % C.

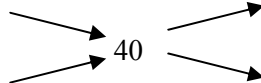
4.1 Křížové pravidlo

Podle obsahu uhlíku dle analýzy použitého čistírenského kalu se přimíchá sušený kal k pilinám v takovém poměru, aby výsledná směs měla 40 % C.



Tedy:

C v kalu **6**
C v pilinách **50**



Hmotnostně:

10 dílů kalu
34 dílů pilin

d) Ze směsi pilin a kalu se za pomoci peletizační přísady dle užitého vzoru č. 17228/2006 (Kužel, Kolář 2006) lisují topné pelety. Přísada oxidovadla (KNO_3) zlepšuje prohořívání pelet, jejichž obsah uhlíku a také jejichž spalné teplo je na hranici možnosti.

e) Popel ze spalování pelet se shromažďuje ve velké plastové nádobě s kohoutem u dna, který je na vnitřní straně opatřen jednoduchým textilním filtrem.

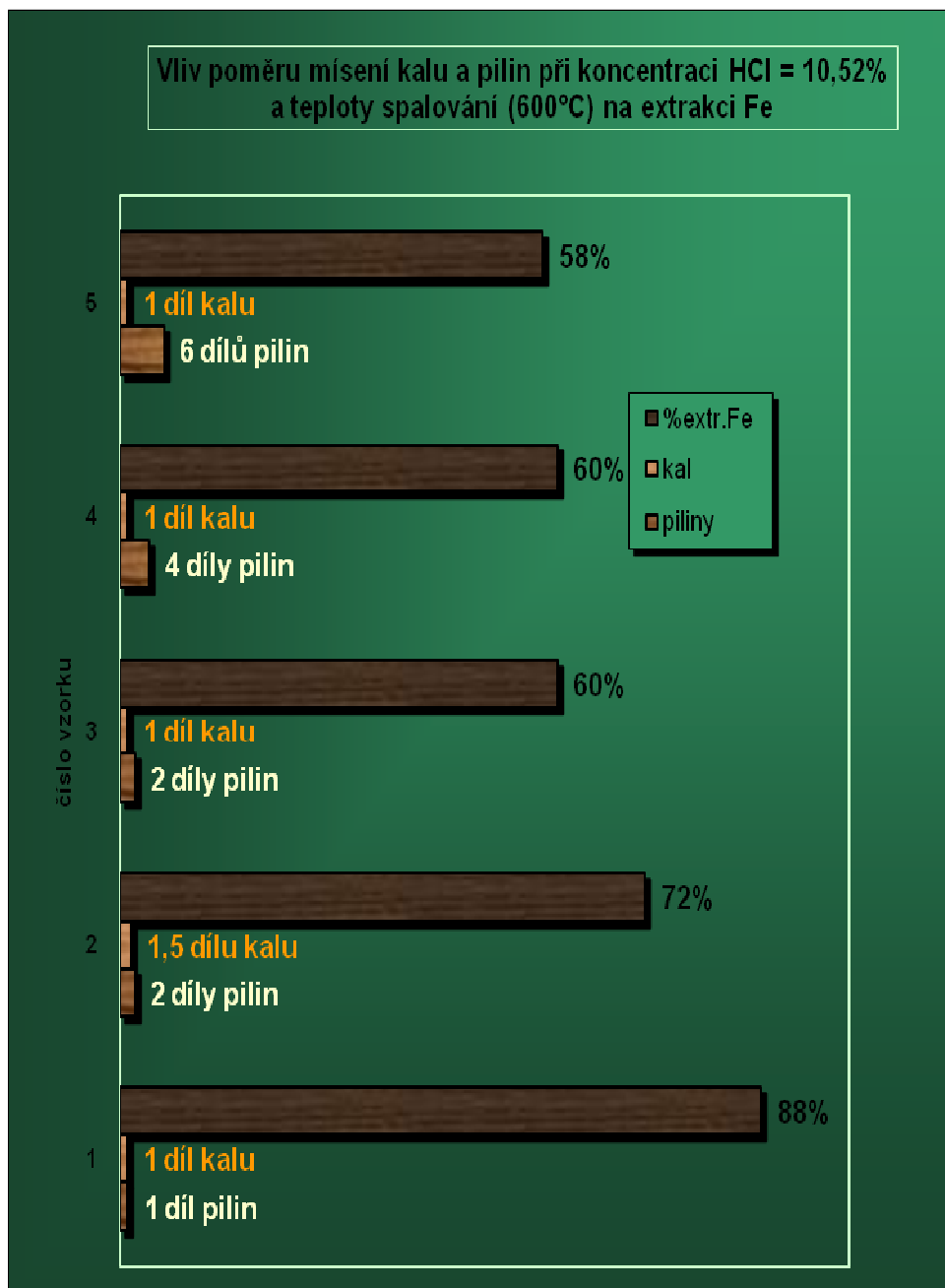
Do nádoby se nalije 20 % HCl v takovém množství, které je třeba k rozkladu v popeli přítomného FeCO_3 . Obsahem nádoby se míchá a orientačně se měří pH. Jakmile pH přidané dávky kyseliny se v popeli přítomném FeCO_3 už nezvyšuje a roztok zůstane kyselý, je proces rozkladu a loužení Fe ukončen. Plastovým kohoutem se vypustí FeCl_3 , který lze ve vodárně znovu použít k čiření surové říční vody po analytickém stanovení jeho koncentrace.

4.2 Proces peletizace

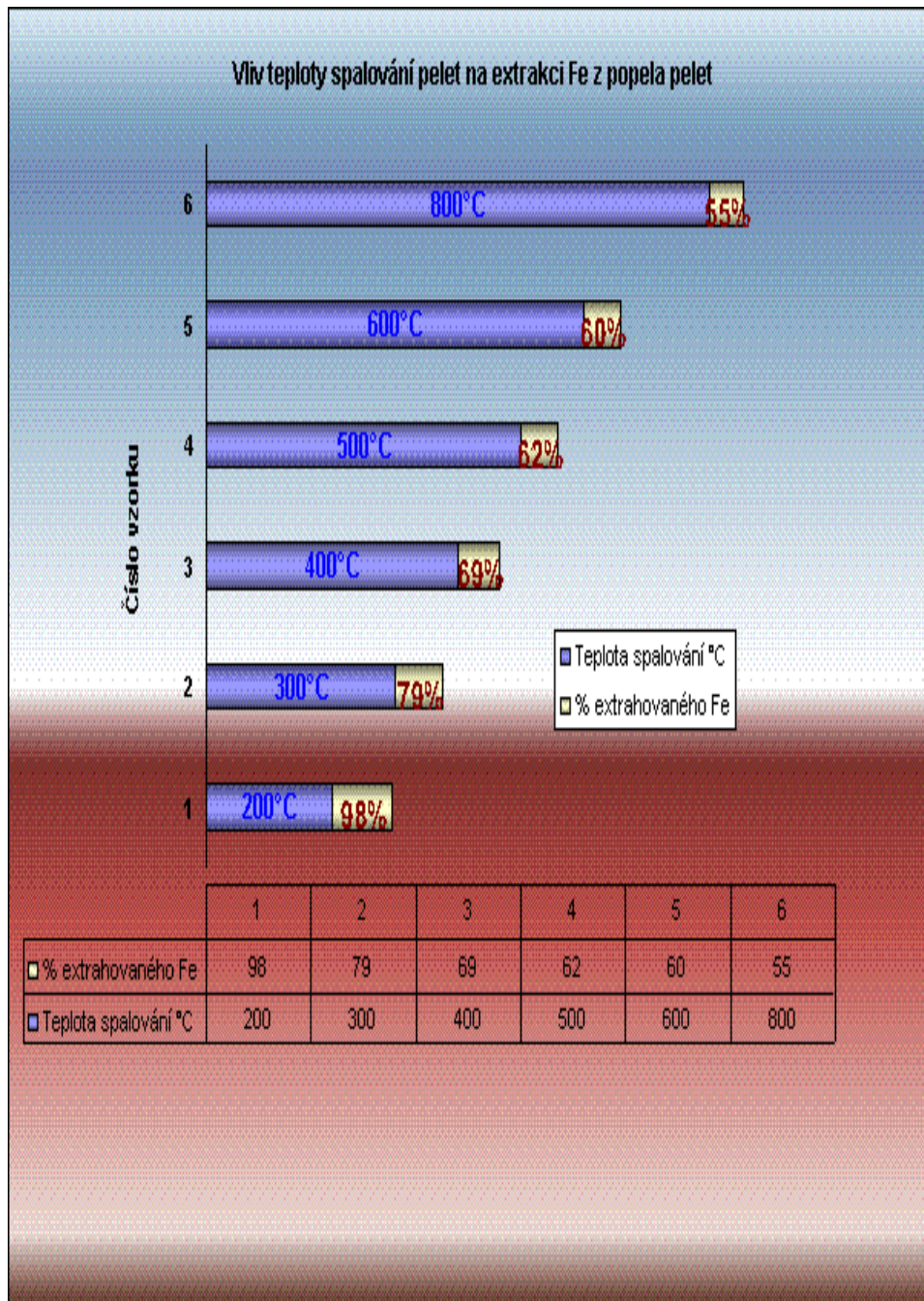
Kal lze s pilinami obohacenými o KNO_3 peletizovat, ale pelety mají relativně špatné fyzikální a fyzikálně-mechanické vlastnosti.

Výborně se na mechanické odolnosti pelet projeví peletizace s použitím pojidla-peletizační přísady z nativní žitné mouky – viz. užitný vzor UV – 17653 (9.7.2007) „Směs pro lisování peletizovaného nebo briketovaného paliva na bázi dřevěných pilin „ (Kolář, Kužel, Brouček, Klimeš, Peterka) a patentní přihláška (Kolář, Kužel, Pokorný, Píša, 2006) : Peletizované biopalivové kompozice pro jeho výrobu, způsob jeho výroby a použití nativní žitné mouky jako pojivce (PV č. 752/2006).

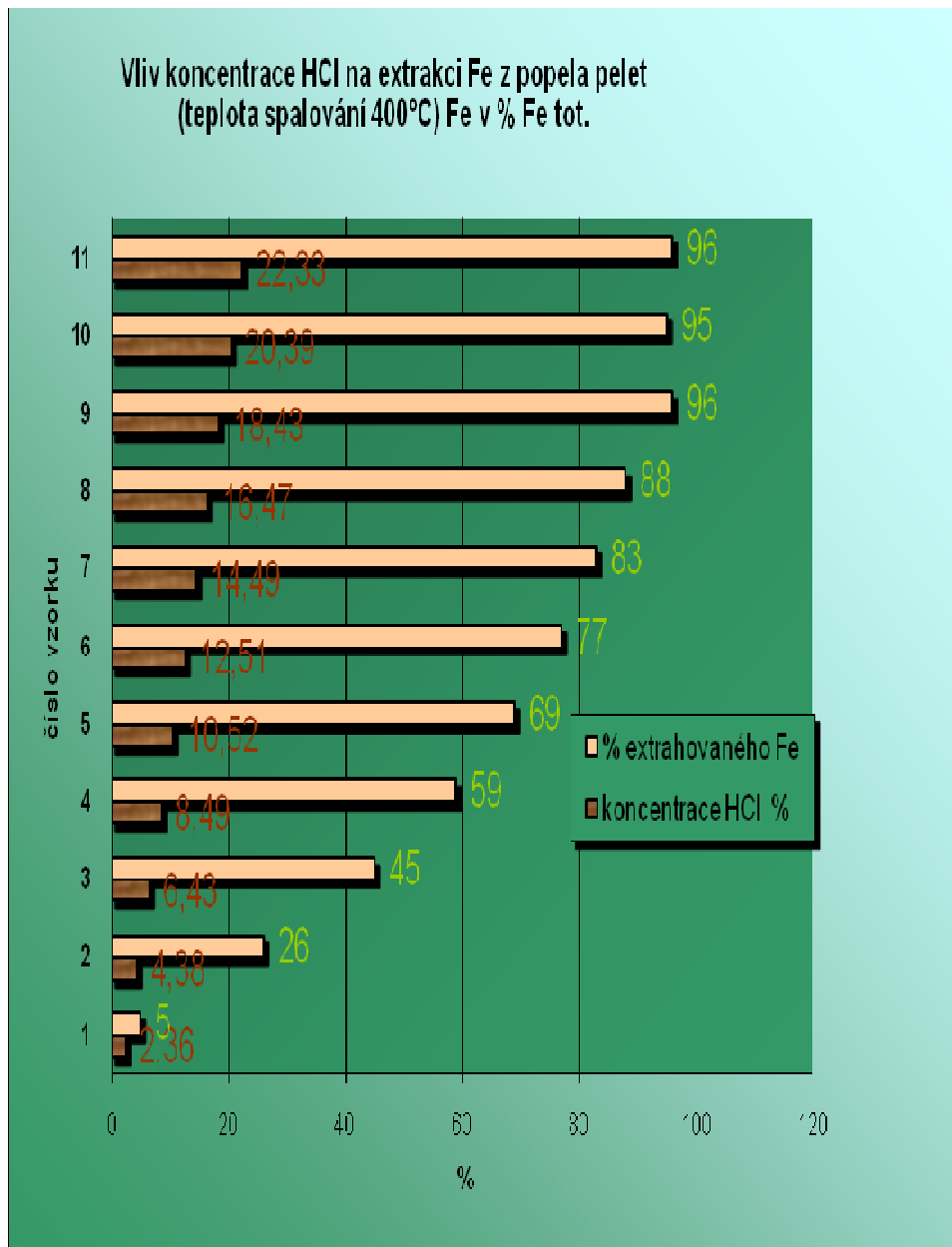
4.3 Vliv poměru mísení kal: piliny při koncentraci HCl = 10,52 % a teploty spalování (600 °C) na extrakci Fe - graf



4.4 Vliv teploty spalování pelet na extrakci Fe z popela pelet - graf



4.5 Vliv koncentrace HCl na extrakci Fe z popela pelet (teplota spalování 400 °C) Fe v % Fe tot. - graf



5. Akumulace těžkých kovů

U některých členů řešitelské skupiny se vyskytly obavy, aby regenerovaný koagulant, vytvářející v upravované vodě $\text{Fe}(\text{OH})_3$, neakumuloval případně v říční vodě obsažené těžké kovy, hlavně kadmium. Pravděpodobnost akumulace TK při úpravě říční vody na vodu pitnou je mizivá, protože už hygienické požadavky na upravovanou vodu jsou velmi přísné. Navíc mimořádně nízká koncentrace TK v této vodě je pro sorpční rovnováhy na vzniklých částicích $\text{Fe}(\text{OH})_3$ velmi nepříznivá.

Tato obava je však oprávněná, kdyby navržený způsob regenerace čířícího FeCl_3 byl použit nikoli pro čistou říční vodu, ale pro odpadní vody průmyslové, znečištěné větším množstvím dalších těžkých kovů. Získaný FeCl_3 je možno přechistit elektrolyticky:

Regenerovaný FeCl_3 se zředí tak, aby obsahoval asi 3 g kovu v 1 000 ml, přidá se 50 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 200 ml amoniaku ($h = 0,91$). Elektrolyzuje se na Classenově misce s terčovitou anodou napětím 2 V proudem 3 – 0,3 A. Vyloučí se prakticky kvantitativně zinek, měď, nikl, kobalt a rtuť. Pak se elektrolyzuje na síťce při 40°- 50°C za pohybu elektrolytu napětím 2,4 – 2,7 V (1,5 – 0,7 A) po dobu 30 minut. Vyloučí se kvantitativně kadmium.

Fe patří podobně jako Ni a Co do III. elektroanalytické skupiny a vylučuje se proto na Pt-elektrodě kvantitativně až v alkalickém prostředí. Na rozdíl od Ni a Co, které v prostředí NH_4OH tvoří komplexní rozpustné amoniakáty, Fe se amoniakem sráží jako nerozpustný hydrát. Proto se k elektrolyze použije roztok šťavelanu amonného, který se železem tvoří rozpustný málo stálý aniontový komplex. Během elektrolyzy se šťavelan anodicky oxiduje na $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ a tím vzniká slabě alkalické prostředí, z něhož se Fe může katodicky kvantitativně vyloučit.

Od ostatních nečistot se Fe oddělí takto: Roztok po odstranění Hg, Cu, Ni, Co a Cd se okyslí H_2SO_4 až k pH = 6,5. Přidá se 6 – 8 g šťavelanu amonného a elektrolyzuje se při 15 – 20°C na síťce napětím 4 V (1 – 1,5 A). Vyloučený šedý povlak čistého Fe na Pt-katodě se promyje bez přerušení proudu destilovanou vodou. Z elektrody se získá zpět FeCl_3 rozpuštěním v zředěné HCl.

6. Seznam příloh:

6.1 literární rešerše

6.1.1 využití kalu v zemědělství aplikací do zemědělské půdy

6.1.2 kompostování čistírenských kalů a vermikompostace

6.1.3 sušení, stabilizace a extrakce těžkých kovů z kalu

6.1.4 spalování kalu a výroba energie

6.1.5 skládkování kalu

6.1.6 využití čistírenských kalů jako suroviny pro stavební prvky

6.1.7 bilance používaných technik likvidace a využití čistírenských kalů .

6.2 užitný vzor č. 17653 (2007)

6.3 patent č. 300446 (2009)

6.4 evropský patent č.1985590 (2010)

6.5 článek Vodní hospodářství 11/2010

6.1 Literární rešerše

Literární rešerše na téma čistírenské kaly byla zpracovaná z databází Střediska veřejných informačních služeb Českého ekologického ústavu a z Centrální evidence projektů Úřadu vlády. Rešerši tvoří dokumentační záznamy z let 1970 až 2000. Primární informační prameny jsou (kromě projektů z CEP) uloženy v knihovně ČEÚ, kde je možné vypůjčit si publikace nebo objednat kopie článků.

Literatura v tomto oboru zkoumání je velmi bohatá. Popisuje ale většinou kaly s vyšším obsahem organických látek a rizikových prvků, například těžkých kovů. Cílem výzkumných projektů a vědeckých prací je proto v mnoha případech využití organické složky kalu jako hnojiva do zemědělské půdy nebo spalování kombinované s výrobou energie. Jiné projekty řeší stabilizaci nebo extrakci rizikových prvků.

Koagulační kal řešený disertační prací řadíme do kalů nehnídných (s menším obsahem organických látek) a nízkým obsahem rizikových prvků.

6.1.1 Využití kalu v zemědělství aplikací do zemědělské půdy.

Cílem projektu (**DOHÁNYOS 1999 – 2001**) je návrh a ověření metod pro zpracování čistírenských kalů, které dávají materiál vyhovující z hlediska stabilizace a hygienizace pro využití v zemědělství, dále vypracování a ověření kritérií stabilizovanosti a hygienizace kalů, návrh metodiky jejich sledování.

Na rozdíl od tohoto projektu chce projekt (**TLUSTOŠ 1997 – 2000**) nezávisle zhodnotit současný stav a výhled v produkci a kvalitě čistírenských kalů a určit jejich podíl k zemědělskému využití, založit stacionární experimenty ke zjištění dlouhodobých vlivů na akumulaci rizikových prvků v půdách a současně sledovat i kontaminaci rostlin, včetně jednoduché bilance. S využitím vlastních výsledků i světové literatury stanovit „referenční hodnoty“ obsahu rizikových prvků v půdách určených k aplikaci kalů.

V České republice je očekáván výrazný nárůst produkce čistírenských kalů. Obdobně jako ve vyspělých evropských státech bude snaha o jejich využití na zemědělské půdě. Čistírenské kaly jsou velice specifické látky. Na jedné straně obsahují značné množství organických látek a živin, na druhé straně jsou nositeli patogenních látek, organických polutantů a rizikových prvků.

Projekt (**BALÍK 1997- 1999**) chce na základě vlastních experimentálních zkušeností pracoviště získaných při sledování chování Cd, Zn, Pb, Hg, a As v půdách, jejich příjmu a kumulaci rostlinami a na základě vlastních výsledků s akumulací Cd, Zn, Hg po aplikaci čistírenských kalů rostlinami určit. Čistírny odpadních vod, jejichž kaly jsou nositeli zvýšeného obsahu Cd, Zn v přijatelné formě rostlinám. Provést základní speciace Cd a Zn v půdách, zatížených těžkými kovy z čistírenských kalů a určit extrakční činidlo pro analýzy půd.

Naopak projekt (**WANNER 1996 – 1998**) Integrované nakládání s odpadními vodami se zabývá komplexně zpracováním odpadních vod od místa jejich vzniku přes odvádění stokovou sítí a vlastní čištění až po jejich vypouštění do recipientu. Řešení se zaměřuje na jeho separační vlastnosti a na biologické odstraňování nutrientů z odpadních vod. Zároveň jsou získávána data pro účely optimalizace, navrhování a řízení čistírenských procesů.

Úvahy o možnostech používání čistírenských kalů k hnojení zemědělsky využívané půdy přináší (**FINNER 1993**) což podle autorů představuje nutné, smysluplné a neekonomičtější řešení. V současné době se prosazuje snaha o návrat ekologicky důležitých komponent z čistírenských kalů zpět do přírodního cyklu nejčastěji prostřednictvím zemědělství. V roce 1991 byla přijata směrnice Evropské unie o zdokonaleném zpracování odpadních vod. V důsledku přijetí této směrnice se zvýšila produkce čistírenských kalů a jejich likvidace se stala problémem.

V článku (**SAABYE 1994**) je uvedena řada tabulek a konkrétních údajů, týkajících se příslušných navrhovaných a přijatých zákonů, směrnic a nařízení, limitů koncentrací těžkých kovů v čistírenských kalcích, způsobech zpracování kalů v různých státech unie. Do budoucna se předpokládá usilování zejména o snížení koncentrace těžkých kovů, patogenů a zhoubných organických látek v čistírenských kalcích.

Další článek (**LATEN 1995**) popisuje prevenci znečištění vod zemědělskou činností, která vede často k požadavku „nulového znečišťování“ půdního fondu. Takový požadavek je však nereálný a blokuje přirozené alternativy vyplývající ze zákona o oběhovém hospodářství. V plné míře se to týká používání čistírenských kalů jako hnojiva. Zásadou by zde měla být rovnováha mezi mírou vnášení a odstraňování cizích látek. Vzestup není přijatelný, ale ani přehnaný purismus nevede k rozumnému konsensu. Významný je zde politický přístup, který musí sehrát roli vyváženého arbitra.

Vedle spalování s následným skládkováním zbytkových látek je také možné jeho kontrolované zhodnocení v zemědělství jak popisuje článek, (**GALLER 1995**) s příhodným názvem „Čistírenský kal na pole“. Spalování je technicky vyřešené, ale finančně únosné jen pro velké území. Tendence je tyto odpady také spalovat v cementárnách nebo spalovnách

odpadů. Otázka zemědělského využití je především otázkou kvality kalů a otázkou záruk a akceptování ve společnosti. Podle současné právní úpravy, ručí zemědělec za všechny následné škody. Toto riziko může být řešeno jen záručním fondem. Úspora hnojiva pro zemědělství je vesměs spíše malá (15 % minerálního hnojiva.) Zhodnocení kalů je možné jen za předpokladu provádění zkoušek a analytického průmyslu působení v určitém typu půd.

Přehledem předpisů pro používání čistírenských kalů v zemědělství se zabývá **(Revize předpisů 1995)**. Tyto předpisy pro použití čistírenských kalů v zemědělství (obsažené v DOE Code of Practise) byly revidovány. Byly vypracovány dvě zprávy, jedna bere v úvahu úrodnost půdy a druhá bezpečnost potravin. Byly sníženy doporučené limity zinku. Zatím byl limit stanoven na 200 mg/kg v půdách, které nejsou vápenaté. Po dalších výzkumech limitů kovů vztažených k půdnímu pH a limitování těžkých kovů, které přicházejí do půdy s jinými materiály. V budoucnu se počítá se snižováním vstupu kovů do půdy.

Jiný článek **(Vzrůstající opozice 1996)** popisuje vzrůstající odpor proti použití čistírenských kalů jako hnojiva v USA. Některé skupiny občanů žádají, aby potravinářské výrobky z plodin pěstovaných na půdách hnojených těmito kaly byly označovány. Existují dvě třídy kalů: třída A – tyto kaly jsou považovány za bezpečné a mohou být aplikovány do půd a pastvin bez omezení a třída B – tyto kaly obsahují několikanásobně větší množství patogenů než kaly třídy A a je u nich stanovena ochranná lhůta před sklizní plodin nebo vpuštěním dobytka na pastviny. Toto nařízení se ale v žádném státě USA neprosadilo.

Článek **(EURICH-MENDEN 1997)** popisuje jak byly zkoumány organické zbytkové látky ze zemědělské výroby (zbytky ze žní, hnůj), odpady ze sídel (čistírenské kaly, kompost), z lesnictví (kůra) a z těžby rašeliny. U všech těchto látek bylo zjišťováno průměrné množství živin těžkých kovů (údaje jsou za rok 1995). Největší obsah živin ze všech organických zbytkových látek mají zbytky ze žní, z živočišné výroby a z čistírenských kalů. Obsah živin a těžkých kovů pro všechny zbytkové odpady využitelné na zemědělských plochách je omezen odpovídajícími právními nařízeními. Studie dochází k závěru, že sestavením nadregionální koncepce by se dosáhlo lepšího využití organických látek.

Jednotlivé kroky zpracování kalu jako je zahušťování, stabilizace, kondicionování, odvodňování a termické zpracování se člení do velkého množství postupů, které jsou přizpůsobeny dalšímu zpracování nebo zneškodnění. 30 až 35 % celkového množství kalu se zužitkuje v zemědělství. Vápno a dolomitové produkty ke kondicionování, dekontaminaci a mobilizaci v zemědělství nepoužitelných fosfátů mohou být klíčem k docílení velmi vysoké kvóty zhodnocení kalu **(PESCHEN 1997)**. Kondicionování kalu z čističek vápnem za účelem výroby druhotných surovin.

Článek (**HARRISON 1999**) uvádí, že systém používání čistírenských kalů do půdy nemá v USA tak ochranný charakter vůči lidskému zdraví, jako je tomu v mnoha evropských zemích nebo v Kanadě. Nedoporučuje se zákaz použití čistírenských kalů do půdy, ale spíše mnohem omezenější použití. Ke zhodnocení rizik je nutný další výzkum zeminy a povrchových vod a stanovení norem pro některé kontaminanty.

V článku (**Kaly 1999**) je popsáno využití kalů z čistírny odpadních vod v Sydney ke hnojení borovicových lesů. To je výsledkem spolupráce Univerzity v Melbourne, vodohospodářské organizace v Sydney a lesního úřadu v Novém Jižním Walesu. Čistírenské kaly z úpravy odpadních vod se stabilizují a dezinfikují anaerobním rozkladem. Kaly z další úpravy vod se pasterizují a stabilizují vápnem. I tento materiál lze použít jako hnojivo ve směsi s přírodní sádrou nebo vápnem. Hnojivo je dodáváno pod komerčním názvem Hygro a má doporučení od agentury pro životní prostředí EPA v Novém Jižním Walesu.

Biologické kaly z čistíček městských odpadních vod, pokud neobsahují tzv. cizorodé látky, mezi které patří zejména těžké kovy, jsou významnou složkou hnojení zemědělské půdy. (**KRČMA 1998**) popisuje, že se problémy s obsahem těžkých kovů vyskytují nejen v přirozených a průmyslových hnojivech, ale mnohdy i v závlahových vodách. Přítomnost těžkých kovů lze snížit hydrátem křemičitanu vápenatého. V ČR se používá vápnění půdy s přísadou alkalického křemičitanu a v některých případech je možné využití alkalizace kalů vápenným mlékem.

6.1.2 Kompostování čistírenských kalů a vermikompostace

V Carinthii bylo otevřeno kompostovací zařízení na zpracování tuhých bioproduktů z místní čistírny odpadních vod, které popisuje (**Technologie kompostování 1999**) Nové zařízení v Grafensteínu má roční kapacitu 15 000 t a plochu 16 500 m². V závodě se uplatňuje kompostování v otevřeném prostoru na haldách. Kaly jsou nejprve předzpracovány anaerobně a usušeny na obsah sušiny 23 %. Tuhý bioprodukt se smíchá s rozsekaným zahradním odpadem v poměru 1:0,65. Haldy materiálu jsou 2 m vysoké a 5,5 m široké. Jsou automaticky obráceny a vlhčeny v závislosti na teplotě. Po 8-10 týdnech je hotový kompost přikryt a připraven k expedici.

Další práce (**PASCUAL 1997**) analyzuje na fytotoxicitu a vhodnost ke hnojení tuhé komunální odpady, čistírenské kaly a komposty. Čistírenské kaly měly vysoké hodnoty dusíku a fosforu, obsah draslíku byl nízký, ale všechny prvky byly rostlinám dostupné. Zralý kompost měl nejnižší obsah organického uhlíku a nejnižší hodnotu humusových látek jako důsledek mineralizace organické hmoty během kompostovacího procesu. U analyzovaného odpadu poměr organické hmoty k celkovému množství organického uhlíku byl většinou konstantní. V žádném případě množství těžkých kovů nepřekročilo povolené limity ES. Větší množství fytotoxických látek se vyskytovalo v čerstvých odpadech.

Firma ERM (international consultancy) nabízí ve Velké Británii novou biologickou metodu pro úpravu kalů a organických odpadů. ERM dodává tuto metodu pod licencí US Filter (mnohonárodní společnost pro úpravu vod a odpadních vod). Tuto technologii popisuje (**Pokrokové fluidizované kompostování 1998**). Postup má tři fáze. Odpadový materiál nejprve přichází do samovytápěného termofilního reaktoru, který dodává do postupu kyslík proudovou aerací. Potom jsou separovány pevné látky a kapaliny jdou do systému pro biologickou úpravu. Pevné látky se chemicky upravují a přichází opět do termofilního reaktoru. Metoda má výhodu lepší kontroly zápachu, nižších nákladů a je schopna vyhovět přísným nařízením, která budou pravděpodobně přijata v blízké budoucnosti.

Další moderní TEG metoda využívá vyšších teplot k redukci patogenů a výsledný produkt má parametry běžného hnojiva. (**Pokusy s moderní metodou kompostování 1999**). Tento článek uvádí jak britská firma TEG Environmental úspěšně dokončila v červenci 1999 rozsáhlé pokusy s kompostováním, jak rozložených, tak i primárních koláčů z čistírenských kalů. Jde o nákladově přijatelnou alternativu zneškodňování všech typů čistírenských kalů a jiného organického odpadu. Provozní náklady činí 13,50 GBP/t suchého produktu.

Zajímavé řešení kompostovacího zařízení na biologický odpad a čistírenské kaly v Schöngleina uvádí (**STREITENBERGER 1998**). Základem tohoto zařízení o kapacitě

60 000 Mg ročně je automatické mechanické intenzivní zpracování v uzavřené hale. Toto zpracování umožňuje trvalou minimalizaci a neutralizaci emisí zápachu při následném kompostování. Celkové náklady na zpracování činí 100 DEM/Mg vstupního materiálu.

Zápach nejen během kompostování, ale i zápach finálního produktu je schopen snižovat popel ze dřeva, který se začal úspěšně používat při kompostování čistírenských kalů. To popisuje **(Použití popela ze dřeva 1997)**. Umožňuje to vysoký obsah uhlíku, který odstraňuje organické sloučeniny síry, které většinou způsobují zápach. Popel také dodává živiny, je porézni a tím usnadňuje pohyb kyslíku během kompostování. Při použití popela je nutná větší kontrola prachu a důkladnější údržba zařízení – pro jeho korozivní a obrušovací vlastnosti. Musí být také zvolen vhodný typ popela. Není vhodný popel s vyšším pH a nižším obsahem uhlíku. Někdy je popel používán v souvislosti s jinými dřevěnými vedlejšími produkty.

Další článek **(CHROMÝ 1996)** seznamuje s novou technologií pro zpracování bioodpadů (kejdy a kalů z čistíren odpadních vod) na rychlý kompost ve fermentačním žlabu s automatickým překopáváním materiálu pomocí spodní vybírací frézy. Materiál prochází pásovou sušárnou. Metoda, výrobní linka včetně kapacity, investiční a provozní náklady, stejně jako kvalita výsledného produktu jsou zde do detailů popsány. Konečný produkt je stabilní homogenní organominerální hnojivo, které vyhovuje všem znakům jakosti průmyslových kompostů podle ČSN. Výhody technologie – ochrana životního prostředí (kompletní zpracování odpadů bez dopadů na životní prostředí, a to při vlastním zpracování i při aplikaci na pole), nízké investiční a provozní náklady, minimální požadavky na zastavěnou plochu s jednoduchou variabilní stavební částí.

Podobný postup uvádí i **(VOLKMER 1996)** a ukazuje, že s vyššími požadavky na úpravu vody stoupá množství čistírenských kalů. Jako alternativa ke skládkování a spalování kalů bylo postaveno za pět měsíců ve Vreden (okres Borken) zařízení na kompostování čistírenských kalů. Kompostování probíhá v kontejnerech, jejichž kapacita je 10 tisíc m³ za rok a může být rozšířena. Cílem je využít získaný produkt jako kompost. Kal se mísí s listím a zeleným řezivem, proces je řízen potřebným přísunem vzduchu a trvá 9-15 týdnů a vzniká plně hygienizovaný kompost. Provozovatel upozorňuje především na to, že pro produkt je dodržena limitní hodnota těžkých kovů.

Podobný je postup při kompostování kalu a dřeva, který popisuje **(LÜDTKE 1996)**. Při těchto technikách nastává také otázka uplatnění kompostu na trh. Od r. 1996 provozuje firma GER Umweltschutz Grevesmühlen (Meklenbursko-Předpomořansko) kompostovací zařízení pro čistírenské kaly a rozdrčené dřevo s roční kapacitou vstupního materiálu 10 tis. t. Materiál má být použit pro rekultivaci skládek v okolí.

Uplatnění sekvenčních reaktorů při úpravě odpadních vod je časté. Tak například článek (**Welšská čistírna 1999**) popisuje nové zařízení na zpracování odpadních vod v Port Talbot ve Walesu. Jde o sekvenční dávkový reaktor, který na rozdíl od běžných zařízení na výrobu aktivovaného kalu zahrnuje v jedné cisterně všechny procesy včetně aerace, usazování a dekantace a navíc je levnější. V pořizovacích nákladech činí úspora 25 % a v provozních nákladech 10 % oproti běžnému aktivačnímu procesu.

Po zákazu ukládání čistírenských kalů do moře (směrnice ES) musí společnosti hledat alternativní řešení, zejména když množství čistírenských kalů neustále stoupá. Článek (**Bezpečnost aplikace 1998**) uvádí, jak Velká Británie produkovala asi 1 mil. t v roce 1998, z toho asi 55 % se aplikovalo na zemědělskou půdu. Je tedy nutno se zabývat bezpečností tohoto použití. Kaly se nesmí aplikovat do půdy, kde již roste ovoce a zelenina, nesmějí se sklízet pícniny a pouštět zvířata na pastvu nejméně tři týdny po aplikaci kalů. Kromě toho je předepsáno desetiměsíční období před sklizní plodin, které se konzumují v syrovém stavu. Kaly se upravují před jejich aplikací mezofilním anaerobním vyhníváním, kdy se umístí do uzavřených kontejnerů po dobu 4 – 5 týdnů při teplotě 20 – 40 °C, zatímco bakterie rozkládají reaktivní chemické látky. Tento postup snižuje množství patogenů, produkuje stabilizované kaly, teplo a metan.

V posledních letech se ve Velké Británii uplatňuje opět centralizované kompostování. (**GALE 1997**). Dokud bylo levné skládkování odpadu, mnohé kompostárny byly uzavřeny. V současné době existuje ve Velké Británii asi 15 sběrových schémat pro organický odpad od krajů chodníků. Odpad z domácností tvoří 95 % kompostovaného odpadu. Čistírenské kaly a obchodní odpad se zatím kompostují zřídka. V roce 1990 stanovila vláda cíl recyklovat do roku 2000 asi 25 % organického odpadu. Zvýšení množství kompostovaného odpadu je také ovlivněno nařízením ES o zákazu kompostování čistírenských kalů.

Další článek (**GALLENKEMPER, FLAMME 1996**) popisuje analýzy dvou různých kompostů z čistírenských kalů, průzkum jejich vlastností z hlediska možného použití k rekultivaci devastovaných ploch. V kompostovém materiálu byl analyzován obsah těžkých kovů a živin, pomocí lysimetrických pokusů byla zkoumána vyluhovatelnost těžkých kovů a živin ze zkušebního materiálu. Z výsledku byla posuzována možnost znečištění podzemních vod z kompostů použitých k rekultivaci. Výsledky získané těmito postupy byly posouzeny v návaznosti na schválené LABO/LAGA, tj. požadavky pro použití biokompostů a čistírenských kalů při rekultivaci dlouhodobě devastovaných ploch v nových spolkových zemích. Z prokázaných pokusů vyluhovatelnosti těžkých kovů a živin z těchto kompostů se dá odvodit, že pravidla LABO/LAGA vedou k přísnému omezení používaného množství kompostů.

Asi 50 % čistírenských kalů vyprodukovaných ve Velké Británii je v současné době využíváno v zemědělství a přibližně čtvrtina se používá bez jakéhokoliv zpracování. Článek **(Žížaly 1998)** přehledně popisuje metodu zpracování kompostu pomocí žížal, kdy dochází k rozkladu a stabilizaci organické hmoty. Existuje mnoho druhů žížal, ale pro kompostování se jeví jako nejvhodnější druh *oligocheata eisenia foetida*. Výhody tohoto zpracování kalů jsou: fragmentace kalů, zlepšení provzdušňování, zvýšená koncentrace fosforu, hořčíku a draslíku, snížení velikosti částic a zvýšení kapacity pro zadržování vlhkosti, omezení zápachu, bioakumulace těžkých kovů a rychlejší rozklad kalů. Během zpracování je pro žížaly optimální teplota 15 – 25 °C s koncentrací vlhkosti mezi 70 – 90 %. Kompost musí mít pH mezi 5,5 – 8,5.

Podobnou techniku likvidace čistírenského kalu popisuje **(CÍHA 1993)**. Problematika likvidace čistírenských kalů a organického odpadu je v popředí zájmu. Jednou z ekologicky vhodných metod je likvidace kalů žížalami – vermikompostace. Záznam pokusu v malé ČOV Březina u Tišnova, průběh a výsledné zhodnocení pokusu.

6.1.3. Sušení kalu , stabilizace a extrakce těžkých kovů.

(NUMRICH, BROWN 1997) popisuje tepelné sušení čistírenských kalů má vysokou spotřebu energie (800-1000 kWh na 1 t odpařené vody). Dřívější opatření na úsporu energie nepřinášely velké výsledky. Znatelné snížení spotřeby energie přinesla až mechanická komprese par. Kompresní tlak má maximální hodnotu 5 barů a teplota se pohybuje pouze do 150 °C. Sušičky mají specifické povrchy pro výměnu tepla. Byla zkonstruována testovací jednotka, která má prokázat, že spotřebovaná energie nepřesáhne 400 kWh na 1 t odpařené vody. Použití této metody je omezeno ekonomickou životaschopností a technickou proveditelností. Je nutné vyvinout systém, který by zabránil infiltraci vzduchu, což může způsobit, že stlačené páry se stanou inertními a může to negativně ovlivnit koeficienty výměny tepla v sušičce.

Podle druhu zhodnocování patří k nejdůležitějším operacím úpravy kalů zahušťování, stabilizace, kondicionování a odvodňování. Výběr prostředků a postupu ke kondicionování závisí na postupu zneškodňování kalu. Přidávání různých prostředků ke kondicionování před zahušťováním a odvodňováním je třeba omezit na minimum uvádí **(DENKERT 1996)**. Stoupající nároky na čištění komunálních a průmyslových odpadních vod se zákonem předepsanou eliminací dusíku a fosforu s sebou nesou také zvýšené množství kalů a zhoršení jejich vlastností z hlediska odvodňování.

Článek (**SYNEK 1995**) představuje metodu Rhenipal, suchou směs elektrárenského popílku a hydraulicky vazebných látek, která reaguje s vodou přítomnou v čistírenském kalu. Hydraulický proces kal stabilizuje, uzavírá póry a trvale znehybňuje škodlivé látky. Výsledná směs nezpůsobuje okolnímu prostředí pachové problémy, lze s ní bezpečně nakládat i ji snadno přepravovat.

Cílem procesu sušení, který popisuje (**KRÜGER 1993**) je granulát s nejméně 90 % suché substance. Toho se dosahuje dvěma kroky: vmícháním sušiny a přímým sušením. Vzrůstající množství kalů s obsahem škodlivých látek vyžaduje nové způsoby zneškodňování. Omezené využití kalu v zemědělství (Nařízení o kalech z roku 1992) může být kompenzováno sušením kalů v elektrárně. V Sársku bylo takové zařízení na zpracování kalu jedné elektrárny vybudováno a 3.6. 1993 bylo uvedeno do provozu. Dodávané kaly mají obsah 18,4 % suché substance.

Další technologii sušení čistírenských kalů, kterou navrhla firma Lyonnaise des Eaux Dumez pro Brněnské vodárny a kanalizace popisuje (**KRČMA 1996**). Ta však vyžaduje dokonalé čištění kouřových zplodin a energie vynaložená na sušení je větší než energie získaná spalováním sušených kalů.

Článek (**Vliv tepla a kyselin 1999**) popisuje vliv tepla a kyselin na rozdělení těžkých kovů v čistírenských kalech. Při laboratorním výzkumu byl zjišťován vliv teploty a kyseliny na rozdělení těžkých kovů v anaerobně rozkládaných čistírenských kalech v úpravně odpadních vod v řecké Psittálii. Kaly byly vystaveny působením tepla a kyseliny před a po sušení (105 °C). Pro stanovení rozdělení kovů byla použita postupná extrakce.

6.1.4. Spalování kalu a výroba energie.

Některé z používaných technologií se zaměřují na spalování pouze jako likvidaci odpadů a některé se snaží i o získání energie vznikající při spalování jako například článek **(BUTT, MORSE, GUY, LESTER 1999)** názorně popisuje nakládání s komunálním odpadem ve Velké Británii z pohledu souběžné recyklace s biodegradabilním odpadem. Je zhodnocen vliv biodegradabilního odpadu na recyklaci a obnovu energie. Uvedeny alternativy nakládání s komunálním odpadem včetně souběžného rozkladu organické složky a čistírenských kalů.

Článek **(Nové možnosti 1998)** uvádí nové možnosti pro likvidaci a tepelné využití čistírenských kalů. V Německu jsou nabízena decentralizovaná zařízení kombinovaná s blokovou teplárnou. Vysušený granulát se spaluje ve speciálním zařízení. Získaný plyn se po ochlazení využívá v plynovém dieselovém motoru.

Článek integrované nakládání s odpadními vodami **(WANNER 1993)** přináší informace o provozu spalovny odpadu. Ta je napojena i na hliníkárnu, která využívá její energii. Spaluje domovní odpad, podobný odpad i z průmyslu, živností a čistírenské kaly zbavené vody.

Budoucnost v úpravě čistírenských kalů vidí **(Biopelty 1998)** v produkci široké řady výrobků ze sušených čistírenských kalů. Jsou známé jako biopelty, které se mohou využít jako palivo, ke zlepšování kvality půdy nebo jako náhražka uhlíku při výrobě stavebních materiálů. V současné době se 60 % z 660 000 m³ čistírenských kalů vyrobených v severovýchodní Anglii skládá v moři. Po roce 1998 to už nebude možné. V zařízení se využívá následujícího postupu: prosáté čistírenské kaly přicházejí do filtrů, kde jsou odvodňovány a vzniká hmota obsahující přibližně 29 % sušiny. Pro koagulaci a odvodňování se přidává polyelektrolyt. Potom dochází k termálnímu sušení v sušičce, kde hmota přichází do kontaktu se suchým vzduchem při teplotě do 400 °C. Buben se při sušení otáčí, aby se zajistilo kompletní sušení (obsah sušiny je 90 – 95 %). Kouřových plynů se využívá na výrobu tepla pro sušení.

Předpokladem tepelného zhodnocení je dostatečně vysoká výhřevnost, která závisí na podílu organické substance v sušině. Tepelným zpracováním dochází k odpaření zbytkové vlhkosti, organické substance se tepelně přemění a škodlivé látky, jako např. těžké kovy, se dostávají podle teploty do kouřových plynů nebo do strusky **(REIMANN 1996)**. Využití kalů v zemědělství k rekultivaci půdy je možno realizovat jen u dílčích množství z předpokládaných 80 – 85 mil. Mg. Pro tyto tepelné procesy je vhodné nejen spalování ve fluidní vrstvě nebo etážové peci, ale i alternativní techniky jako zplyňování, tavení apod. Rozhodující je obsah vody, který u konvenčních postupů může být vyšší než u alternativních technik. Praktickým

řešením je společné spalování kalů s jinými látkami – palivy, odpady. Pripouští je již nařízení o ochraně před imisemi z roku 1990 – společné spalování tuhých a kapalných odpadů do 25 % tepelného výkonu zařízení. Podobné řešení nabízí směrnice ES „Directive Incineration on Waste“.

V budoucnu se očekává posílení významu společného spalování zbytkových odpadů a kalů. Největší potenciál pro mineralizaci kalů představují elektrárny. **(TRÄNKLWER, ROMMEL 1996)** uvádí, že v příštích letech bude nutno postupně měnit způsob zneškodňování kalů v SRN. Do roku 2005 bude zastaveno jeho skládkování a bude omezeno i jeho využití v zemědělství (použití při rekultivaci půdy), proto budou potřeba další kapacity pro mineralizaci kalů. K mineralizaci se využívá postupů, jako pyrolýza, zplyňování, spalování nebo mokrá oxidace.

Podle zákona na ochranu před imisemi je možné nahradit až 25 % uhlí tepelným ekvivalentem odpadů. Podmínkou je samozřejmě posouzení a případný schvalovací proces pro určité odpadní látky. Běžně se využívají např. čistírenské kaly, zbytky z výroby papíru, plastů, staré dřevo, bioplyn a další jak uvádí **(BIERBAUM, GREIF 1996)**. Kombinace podnikové energetiky, využívající ke spalování hnědé uhlí a různé zbytky či odpady z výroby, může být pro průmyslové podniky přínosnou kombinací. K vhodnosti se posoudí způsob dopravy, skladování a dávkování, dále pak vznik popela, emisí a jejich složení. Z ekonomického hlediska dochází k úspoře nákladů za hnědé uhlí a za zneškodnění odpadů.

Článek **(MATTER, VOLLMEIER 1996)** se zabývá různými metodami zneškodňování kalů. Jedná se o mechanické odvodňování, sušení jako předstupeň zpracování, sušení a nebo spalování odvodněných kalů ve speciálních pecích (ve Švýcarsku jsou nejrozšířenější pece s fluidním spalováním). Další možností je kombinované spalování vlhkého nebo suchého kalu ve spalovnách zbytkového odpadu. Porovnání obou metod. Poslední možností je zneškodňování čistírenských kalů v cementárnách. Volba varianty závisí na daných podmínkách, na množství vznikajících kalů, jejich kvalitě, na infrastruktuře a dalších možnostech zhodnocení. Při plánování nových spaloven zbytkových odpadů je třeba přihlížet k možným synergickým efektům.

Čistírenské kaly jsou často spalovány, ale vzniklé teplo není obvykle využíváno, pouze někdy se jeho část použije k přehřívání a část k sušení kalů. Článek **(Dobrou možností 1996)** popisuje jak je několik spaloven ve Velké Británii schopno na místě vyrábět energii z kalů. Postup zahrnuje tepelné sušení kalů při teplotách 100 – 120 °C, obsah pevné části vzrůstá na 90 – 95 %, tyto sušené kaly mají kalorickou hodnotu podobnou hnědému uhlí a mohou být spalovány s výrobou tepla. Kotle produkují jako odpad hlavně pevnou škváru vhodnou ke skládkování a malé množství toxického popílku. Dále se při tomto postupu snižuje

organický obsah kondenzátu, který je menší než při mechanickém sušení.

Další článek (**NEUMANN 1993**) popisuje postup anaerobního odbourávání organických substrátů na metan a kysličník uhličitý, který vyvinula firma Schwarting GmbH s Institutem Fraunhofer (FhIGB). Tento dvoustupňový postup je použitelný pro zpracování tekutého hnoje z živočišné výroby, průmyslových tekutých odpadů z potravinářského průmyslu a chemické výroby (např. kaly ze zpracování brambor), čistírenských kalů z komunálních a průmyslových zařízení, organických odpadů z obcí a velkých kuchyní, tedy bioodpadu.

Biologické kaly z čističek odpadních vod lze využít jako palivo k získávání tepelné energie (**Využití biologických kalů 1996**). Při spalování biologických kalů v sytkém stavu s příměsí celulózového odpadu, případně slisovaných v briketách vzniká menší množství oxidu siřičitého než při spalování běžného komunálního odpadu, příp. některého druhu uhlí.

Obdobou je další z nadějných technologií zpracování kalů a to (Termická likvidace 1996). Brno hledá možnosti s pomocí švýcarských zkušeností. Ve výběrovém řízení byla vybrána technologie energetické recyklace v cementárně. Odvodněné a granulované kaly nahradí palivo. Prakticky všechny škodliviny jsou zachyceny v procesu výroby, nevzniká žádný popel a nemusí se likvidovat obsah filtrů. Navržená metoda se v současné době ověřuje.

Článek (**GERHARDT, SPLIETHOFF, HEIN 1996**) podrobně popisuje provedený výzkum, metodiku, vlastnosti kalů, látkové proudy ve spalovně, přípravu paliva, emise spalin a konečné produkty. V Institutu procesní techniky a parních kotlů (IVD) při univerzitě Stuttgart byla vyšetřována možnost spalování čistírenských kalů v ohništích elektráren. V rámci dvouletého výzkumu projektu EU "APAS Clean Coal Technology Programme" byla prokázána obecná schůdnost tohoto způsobu. To je velmi významné pro SRN, kde v příštích letech bude vznikat 80-85 mil. t čistírenských kalů ročně, přitom však technický návod pro sídelní odpad silně redukuje možnost ukládání nezpracovaného odpadu na skládky.

Zvláštní pozornost věnuje průmyslovým i komunálním čistírenským kalům (**SCHNEIDER, SEIFERT, BUTTKER 1995**) kde se podařilo realizovat kombinované zplynění kalů s uhlím. Na základě získaných výsledků se plánuje výstavba provozní pilotní jednotky s kapacitou 80 tis. t/rok. Ve středisku pro zhodnocování druhotných surovin SVZ Schwarze Pumpe (SRN) vzniklo centrum pro zplyňovací technologie k látkovému a energetickému zhodnocení pevných, kapalných a pastovitých odpadů s obsahem uhlíku. Používají se jak způsoby s pevným ložem, tak i technologie ve vznosu. Článek popisuje technologie včetně postupového diagramu.

Stručný popis procesu, jehož zřejmě jedinou vadou je energetická nesoběstačnost uvádí (**Proud z čistírenských kalů 1995**). Kaly vznikající v čistírnách odpadních vod se v řadě případů spalují v SRN jako přídatné palivo v tepelných elektrárnách, např. v Saarbrückenu

spalují ročně 10 tis. t kalů spolu se 400 tis. t uhlí. Společnost Recon München nyní staví v Aschaffenburgu zařízení, ve kterém se má od roku 1998 ročně zplyňovat 160 tis. t kalů. Použitý způsob úpravy kalů a čištění spalin zaručuje ekologickou neškodnost procesu, z něhož jako odpad vychází pouhá 2 % původního množství ve formě granulátu.

V článku **(NIELSEN, SIMONSEN 1994)** jsou uvedeny výsledky studie návrhu spalovny vypracované v Dánsku v roce 1993. Je popsán výběr vhodných čistíren odpadních vod a charakterizace kalů z hlediska jejich vlastností jako paliva. V tabulkách jsou uvedeny konkrétní údaje týkající se chemických a kalorických analýz kalů.

Vysoký obsah hořlavých složek nabízí jako alternativu zneškodnění spalováním **(FREY 1994)**. Jáma dolu Johannes byla od roku 1921 používána k vypouštění odpadních vod z výroby filmů, produkce celulózy a kalů s obsahem popela z elektrárny ve Wolfenu. Nyní je zaplněna 2,1 mil. m³ kalů s vysokým obsahem ligninů, které za anaerobních podmínek zahnívají a ohrožují podzemní vody řadou kontaminantů. V článku jsou uvedeny podrobné výsledky šetření odvodnitelnosti a vysušitelnosti kalů jako základní podmínky pro spalení.

(Nový způsob likvidace 1994) selekce výroby energetických zařízení KWU společnosti Siemens AG Erlangen vyvinula během 10 let nový, ekologicky šetrný způsob likvidace a využití domovního odpadu a čistírenských kalů cestou nízkotepeelné karbonizace a vysokotepeelného spalování. Tato nová metoda je chráněna 32 patenty.

Další článek **(Zařízení na spalování 1994)** uvádí možnost likvidace cca 50 tis. t kalů ročně spálením ve vnosu ve 3 linkách a s 1 linkou na spalování kalového plynu. Získaná energie ve formě páry a elektřiny přinese městu Hamburk ročně finanční efekt ve výši 3,5 mil. DM. Na toto zařízení se počítá s instalací pětistupňového čištění spalin s trvalou kontrolou emisí.

V roce 1989 bylo postaveno zařízení na úpravu čistírenských kalů a zpracování tuhého komunálního odpadu ve Vaasa uvádí **(COOPER 1996)**. Je umístěno v blízkosti skládky, která je ještě v provozu. V roce 1993 byla rozšířena o další vyhnívací nádrž, která slouží pouze ke zpracování organického odpadu, takže v zařízení lze teď zneškodnit i zemědělský odpad a např. odpad ze zpracování ryb. Proces probíhá při termofilní teplotě kolem 55 °C, dříve se používala teplota mezofilní kolem 37 °C. Přicházející odpad obsahuje asi 15 % sušiny. Z nádrže vychází asi 50 % základního kompostovacího materiálu, 15 % bioplynu a 30 % vody. Plyn obsahuje 65 % metanu a 34 % oxidu uhličitého.

Aerobní kompostování bioodpadů se v SRN v posledních letech značně rozšířilo jak popisuje **(KRULL, DIEKMANN, LINDERT 1995)**. Technika kompostování je velmi dobře rozpracovaná pro odpady s výraznou strukturou a vysokým podílem ligninu. Pro bioodpady s vysokým podílem vody nad 70 % je možné využít anaerobní kvašení vyvinuté původně pro zpracování specifických zemědělských odpadů, např. kejdy nebo čistírenských kalů. V západní Evropě existuje cca 30 rozdílných procesů, článek podrobně popisuje některé z nich z hlediska provozních nákladů, produkce bioplynu, spotřeby energie a dalších charakteristik.

Nové směry využívání spaloven ukazuje **(MEČÍŘOVÁ 1983)**. Odstraňování odpadů. Energetické využití odpadů. Spalování tuhých domovních odpadů. Vliv spaloven na životní prostředí. Efektivnost výstavby spaloven odpadů. Vybrané příklady ze zahraničí. Spalování čistírenských kalů.

Časový vývoj vzniku kalů v SRN uvádí **(GERHARDT, SPLIETHOFF, HEIN 1997)**. Ve starých spolkových zemích je tato situace způsobena narůstajícími požadavky na kvalitu vody a zavedením eliminace fosforu jako nového stupně čištění vody v čistíčkách. V nových spolkových zemích je nárůst množství kalů výsledkem obnovy a rozšiřování systému kanalizace. Pro budoucnost se počítá zejména s termickým zpracováním těchto kalů a to na základě situace v zemědělském využití komunálních čistírenských kalů a aktuálním stavu zákonodárství (Technický návod pro sídelní odpad, Nařízení o kalech, Nařízení o hnojivech). Sledují se kapacity pro tepelné zpracování kalů a určuje se, potřebný počet a velikost těchto zařízení.

Zařízení na úpravu městských odpadních vod ve městě Hamar v Norsku představuje **(Úprava městských odpadních vod 1997)**. Ročně sníží množství 13 000 t kalů o 93 % a vyrobí 15 000 kW energie denně ve formě páry o tlaku 10 barů. Provoz zařízení byl zahájen v listopadu 1995. Využívá anaerobního vyhnívání k produkci bioplynu. Termální hydrolýza pomáhá rozpustit a rozložit pevnou hmotu a oddělit kapalnou a pevnou složku. Při použití hydrolýzy vzrostla produkce bioplynu o 50 %. Polovina chemických látek používaných k vysrážení se nahrazuje centrifugou. Původní objem se sníží o 7 %. Kaly se odvodní v centrifuze a procházejí hydrolýzou, kde jsou homogenizovány, přehřívány a macerovány. Potom se dostávají do reakční nádrže, kde probíhá termální hydrolýza za vysokého tlaku a teploty po dobu 30 minut. Potom se kaly ochlazují a přicházejí do anaerobní vyhnívací nádrže, kde se 60 % pevné složky přemění na bioplyn s 65 % obsahem metanu. Bioplyn se používá pro výrobu páry pro hydrolýzu.

Také ve Švýcarsku se projevují výrazné snahy o čistotu vod a životního prostředí obecně. **(SIMON 1995)** popisuje ústřední ČOV pro město Luzern a okolí a rovněž ČOV Buholz s kapacitou 280 tis. t/rok. Nové řešení se týká zejména způsobu zpracování a konečného zneškodnění čistírenských kalů spalováním. Článek uvádí funkce a technologického řešení obou spaloven, které dodal německý koncern Thyssen Still Otto. Samozřejmostí je čištění spalin, vč. denitrifikace metodou SNCR. Konceptně podobnou spalovnu kalů s kapacitou 300 tis. t/rok bude Thyssen budovat i v Holandsku.

Na základě technických předpokladů je možné v cementárnách nahradit část fosilních paliv různými odpadními látkami. Ve Švýcarsku tvoří např. emise z cementárenského průmyslu 10% oxidu uhličitého z celé oblasti průmyslu. Využitím energeticky bohatých odpadů je možné toto množství snížit **(STEIGER 1995)**. V roce 1993 se např. spálilo 86 000 t starých olejů, což pokrylo 1/5 spotřeby energie. Způsob vedení technologického procesu vypalování, při němž se dosahuje až 2000 °C zaručuje rozklad organických škodlivin (dioxiny, furany, PCB) a zachycení těžkých kovů ve složkách slínku. Spalovat je možno i staré dřevo, čistírenské kaly aj. Vlastní procesy se řídí pravidla Spolkového úřadu pro životní prostředí (BUWAL).

Článek **(DÜRKOP 1994)** se zabývá platnými právními předpisy v SRN a v zemích ES, týkajícími se zařízení k částečnému nebo úplnému odstraňování pevných, kapalných nebo plyných látek a to zejména spaloven odpadů, spaloven zvláštních odpadů a čistírenských kalů, včetně nových technologií (napr. Thermoselect). V článku jsou uvedeny a diskutovány limitní emisní hodnoty pro plynné a pevné škodliviny podle směrnice ES. Vysvětlení některých nových ustanovení, např. zákon o usnadnění investiční výstavby a současný stav techniky pro snížení emisí.

Při plánování a provozování zařízení na spalování domovních odpadů, obdobných živnostenských odpadů a čistírenských kalů v SRN je nutno respektovat příslušné právní předpisy, zejména Spolkový zákon o ochraně před imisemi včetně 4. Prováděcího nařízení, které předepisuje a upravuje schvalovací proceduru **(NIEHAGE 1994)**. V článku jsou dále uvedeny konkrétní požadavky na snížení množství emisí, jejich měření a dohled nad provozem zařízení upravuje 17. Nařízení k ochraně před imisemi. Význam a diskuse klíčového termínu „stav techniky“, který v právních předpisech garantuje využití pokrokových technologií při zřizování spaloven.

Postup vysokoteplotního zplyňování pomocí Winklerova reaktoru (HTW) používá společnost Rheinbraun AG v Kolíně k energetickému zhodnocování zbytkových odpadů a čistírenských kalů, jak uvádí **(DEUTSCH 1999)**. Zařízení vyvinula společnost Rheinbraun ve spolupráci s firmou Krupp Uhde GmbH. Postup se vyznačuje modulární stavbou. Moduly 1, 2

a 3 tvoří předzpracováním, zplyňováním HTW. Pokud je možnost předávat předčištěný plyn s nízkou energetickou hodnotou externímu spotřebiteli, může odpadnout 4. modul, tedy látkové nebo energetické využití plynu podle specifických požadavků (plynový motor, plynová turbína, paroplynová turbína, náhrada fosilního paliva, redukční plyn). Modulární stavba umožňuje napojení na existující regionální infrastrukturu, čímž se šetří náklady. Na jaře 1997 byly provedeny první pokusy se zplyňováním odpadních látek, jako je lehká frakce z drtičů automobilů nebo domovní odpad. Pokusy prokázaly vhodnost použití postupu pro tyto účely.

6.1.5. Skládkování kalu

Mnoho studií a vědeckých prací se zabývá skládkováním čistírenských kalů a změnou jejich vlastností při dlouhodobém skládkování jako například (**Anaerobní odbourávání 1999**). Účelem studie bylo zjistit rozsah anaerobního odbourávání nonylfenol mono- a diethoxylátů (NPEO) v kalové vyhnívací nádrži, ve skládkovaném komunálním odpadu a ve skládkovaných kalech.

Dosud běžně převažuje skládkování kalů, a to přes všechny potíže s tím spojené, včetně vysokých nákladů uvádí (**GEGHARDT 1995**). Odborné zasedání 8. Karlsruhe Flockunstage v prosinci 1994 se pod vedením prof. Hahna věnovalo problematice účelného využití čistírenských kalů z hlediska využití hodnotných látek, popř. jejich spalování. Příspěvky jednotlivých účastníků se věnovaly kvalitě čistírenských kalů, obsahu škodlivin, a to i dioxinů a furanů, možnostem zpracování kalů (kondicionování, hydrolýza, odstranění těžkých kovů ...) a dále kvalitě vznikajících produktů, částečně i užitým technologiím.

Další článek (**WISHART 1996**) popisuje změny v legislativě životního prostředí, které mají vliv na metody zneškodňování čistírenských kalů v zemích ES. Hlavní změnou je nařízení pro úpravu městských odpadních vod (UWWTD). To nejenom zakazuje jejich skládkování v moři od konce roku 1998, ale požaduje také zlepšení úpravy kalů. Zatím nejběžnějším způsobem zneškodňování je skládkování (40 % celkově v zemích ES) a použití v zemědělství (30 % celkově v ES). Irsko a Spojené království ukládají zatím třetinu kalů do moře. Na kaly se také vztahuje hierarchie priorit odpadového hospodářství: předcházení vzniku, omezení vzniku, recyklace, spalování (s obnovou energie) a skládkování. Těžko však lze zatím zabránit tomu, že při úpravě odpadních vod vzniká velké množství kalů. Při zneškodňování kalů se musí udržet rovnováha mezi náklady na zneškodnění a dopravu, bezpečností a vlivem na životní prostředí.

Poněkud jiný postup při využití čistírenského kalu uvádí **(EIFE, KESSLER, PESCHKE 1997)**. ARGE, společnost v Halle-Lochau (SRN) pro zhodnocení čistírenských kalů a odkalování řek, vyvinula a otestovala v geotechnice spolupráci se společností BIUG GmbH produkt podobný zemině z komunálního čistírenského kalu a odpadů z elektráren spalujících hnědé uhlí, kterých je ve středním Německu dostatek. Tento materiál byl vyroben a využit na skládce Halle-Lochau během schváleného pravidelného provozu. První výzkumy na výrobu materiálu a jeho využití spadají do roku 1993.

Mnohde na světě je třeba překonat nechuť riskovat a snažit se o lepší a pokrokovější skládkování odpadu. Článek **(RUSHBROOK 1999)** uvádí praktická doporučení ke zmodernizování skládek, a to jak technických, tak i ekonomických. Zmiňuje nutnost kontroly obsahu dusíku u čistírenských kalů.

6.1.6 Využití čistírenských kalů jako suroviny pro stavební prvky.

Jedním z možných způsobů využití čistírenských kalů je možnost přeměny kalu na surovinu, kterou je možné použít k výrobě stavebních prvků. **(Kal z čistíren 1994)** uvádí příklad využití v Japonsku, kde se čistírenský kal spaluje a popel o teplotě asi 1000 °C se spéká do tvaru dlaždic. Ty se pak používají jako dlažební kostky na zpevnění cest v parcích a zahradách. Náklady jsou sice poměrně vysoké, ale materiál je velmi trvanlivý a navíc se ušetří místo na skládkách.

Jiným ze způsobů využití čistírenských kalů může být výroba lehkých keramických stavebních hmot. **(THIEDE, ERDMANN 1995)** uvádí, jak tuto možnost studoval Institut keramiky v Míšni, přičemž kaly se přitom používají jako prostředek k vytváření pórů ve hmotě. Pokusy ukázaly reálnost tohoto řešení. Je však třeba provést opatření k omezení zápachu při výrobě a čištění od plynů.

Další v praxi použité řešení využití čistírenského kalu popisuje **(PAPIN, WEST 1999)**. Skládky v Greenville v Jižní Karolině je denně potahována vrstvou biolátky, tvořené smícháním popílku z cementáren a odvodněných kalů z čistíren odpadních vod. S naplavenou hlinou vytváří povrchovou vrstvu, která omezuje zápach a snižuje obsah kovů v průsácích. V poměru 1:1 se zeminou pak slouží tato biolátka rovněž jako materiál pro opravy silničních povrchů.

Výzkum na Univerzitě ve Staffordshire ukazuje, že popel ze spalování čistírenských kalů může být vhodnou surovinou k výrobě cihel a částečně nahradit hlavní surovinu – jíl **(ANDERSON, SKERATT 1999)**. Především obsah železa, draslíku a fosforu se zdá být výhodou při vypalování cihel. Ve spolupráci s irskými a řeckými partnery pokračuje výzkum dalších kalů, který by vyřešil jejich budoucí recyklaci.

6.1.7 Bilance dnes používaných technik likvidace a využití čistírenských kalů .

Tato skupina prací bilancuje používané techniky likvidace a využití čistírenských kalů. Některé se pokouší vytvořit prognózu problematiky kalů jako například **(WILDERER, FAULSTICH, KOLB, 1996)** popisuje, že ve starých spolkových zemích je asi 90 % obyvatel napojeno na čistírny odpadních vod, z nichž 70 % umožňuje biologické čištění odpadních vod. V nových spolkových zemích bylo v minulých letech čištěno 32 % odpadních vod mechanicky, 38 % biologicky a 14 % navíc s eliminací fosforu. Zbývajících 12 % zůstává bez další úpravy. Očekává se, že do roku 2000 vzroste množství kalu v SRN na 80 mil. m³ ročně. Na jeho zneškodňování budou v souvislosti se zákonem o oběhovém hospodářství a technickým návodem pro sídelní odpad kladeny vyšší nároky. Stanovení ztráty pálením na méně než 5 % znamená konec s dosavadním způsobem ukládání. Zvýší se význam využití kalů v zemědělství k hnojení a zlepšování kvality půdy.

Stejně tak bilancuje produkci čistírenských kalů v ČR **(RŮŽEK, KUSÁ, HRAZDIRA 1998)**. Produkce kalů z čistíren odpadních vod v České republice je v příštích letech odhadována na 200 až 300 kt sušiny za rok. Kaly jsou v současné době v největší míře skládkovány (50 – 55 %), následuje jejich recyklace s převážným využitím v zemědělství (35 – 40 %), spalování (5 – 10 %) a jiné využití (1–5 %). Předpokládá se, že během následujících pěti let se podíl skládkovaných kalů sníží a naopak vzroste podíl množství recyklovaných, spalovaných a jinak využívaných kalů.

Komunální poplatky za zneškodňování odpadních vod a odpadů mohou být významným nástrojem obce k ovlivňování chování veřejnosti a k naplnění vytčených cílů v oblasti životního prostředí **(SIEKMANN 1994)**. Vrchní správní soud v Severním Porýní – Vestfálsku se zabýval kritérii, podle kterých je možné poplatky vyměřit, zejména pak otázkou, jak je právně možné vyměřovat tzv. „výchovné“ poplatky, tj. takové, které nevycházejí z kalkulovaných nákladů, ale jsou stanoveny tak, aby stimulovaly k omezení vzniku odpadů.

6.2 Užitný vzor č. 17653 (2007)



Karel Čada
Karel Čada
předseda
Úřadu průmyslového vlastnictví

Číslo zápisu: 17653

Datum zápisu: 9.7.2007

Číslo přihlášky: 2007-18768

Datum přihlášení: 27.04.2007

Právo přednosti podle mezinárodní smlouvy
(bylo-li uplatněno a uznáno) od:MPT: C 10 L 5/44 (2006.01)
C 10 L 5/46 (2006.01)

Název: Směs pro lisování peletizovaného nebo briketovaného paliva na bázi dřevěných pilin

Majitel: Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích,
Zemědělská fakulta, České Budějovice, CZPůvodce: Kolář Ladislav Prof. Ing. DrSc., České Budějovice, CZ
Kužel Stanislav Prof. Ing. CSc., České Budějovice, CZ
Brouček Josef Ing., České Budějovice, CZ
Klímeš František Doc. Ing. CSc., České Budějovice, CZ
Peterka Jiří Ing. Ph.D., České Budějovice, CZ

V Praze dne 9.7.2007



UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

17653

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA

(21) Číslo přihlášky: **2007 – 18768**(22) Přihlášeno: **27.04.2007**(47) Zapsáno: **09.07.2007**(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int.Cl.:

C10L 5/44 (2006.01)**C10L 5/46** (2006.01)

ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(73) Majitel:

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Zemědělská fakulta, Česká Budějovice, CZ

(72) Průvodce:

Kolář Ladislav Prof. Ing. DrSc., České Budějovice, CZ

Kužel Stanislav Prof. Ing. CSc., České Budějovice, CZ

Brouček Josef Ing., České Budějovice, CZ

Klimeš František Doc. Ing. CSc., České Budějovice, CZ

Peterka Jiří Ing. Ph.D., České Budějovice, CZ

(74) Zástupce:

KUDRLIČKA a SEDLÁK, Ing. Jiří Sedlák, Husova 5, České Budějovice, 37001

(54) Název užitého vzoru:

Směs pro lisování poetizovaného nebo briketovaného paliva na bázi dřevěných pilin

Směs pro lisování peletizovaného nebo briketovaného paliva na bázi dřevěných pilin

Oblast techniky

Technické řešení se týká směsi pro lisování peletizovaného nebo briketovaného paliva na bázi dřevěných pilin.

Toto technické řešení vzniklo za finanční podpory grantu MSM 6007665806, koordinátor prof. Ing. J. Frelich, CSc.

Dosavadní stav techniky

Pro výrobu palivových pelet a briket se používají jednak celulózoligninové materiály jako zejména dřevěné piliny, dřevěné štěpky, kůra, a v poslední době se objevují projekty na peletizaci bio- masy jako např. šťovíku, ozdobnice čínské, pšeničné slámy, řepkové slámy, prosa, sveřepy, chrastice rákosovité, psinečku velkého čiroku apod. Podle užitého vzoru CZ 17 228 U je známé biopalivo obsahující pevný podíl desintegrované a hydrolyzované biomasy víceletých píceňin, např. jetele lučního.

Palivové pelety z lignocelulózových materiálů mají spalné teplo blízké hnědému uhlí, obsahují jen nepatrné množství síry, alkalických kovů, kovů žíravých zemin, a prakticky neobsahují organický chlor. Jsou proto vyhovující z hlediska emisí při přímém spalování, z hlediska koroze spalovacího zařízení, z hlediska teploty měknutí a tání popele i z hlediska možného vzniku nebezpečných dioxinů a dibenzofuranů.

Na rozdíl od dřevěných pelet jsou pelety z lignocelulózových materiálů poněkud méně kvalitní z hlediska fyzikálně-mechanických vlastností. Mají nižší hustotu, nižší sílu potřebnou i jejich rozpadu, a větší otěr. Tyto horší vlastnosti se ale dají eliminovat pomocí přídavných látek dodávaných do lisovací směsi.

Je známé použití přídavku práškového hnědého uhlí v lisovací směsi, avšak nevýhoda tohoto řešení spočívá v tom, že pak už nejde o čisté biopalivo, ale o směs s fosilním palivem, která navíc obsahuje nežádoucí síru.

Osvědčil se také přídavek melasy pro palivo na bázi slámy, jak je popsáno v českém užitém vzoru CZ 16 278 U. Melasa je ale významná surovina pro kvasné biotechnologie a další oblasti použití, takže její přidávání do palivových pelet je málo perspektivní.

Jako pojivo pro výrobu briket a pelet se naopak osvědčily termicky modifikované škroby, přidávané spolu s látkou, která má termoplastické vlastnosti (uvádějí se např. sulfitové výluhy), podle CZ 17 228 U lze využít vodnou disperzi nativní žitné mouky.

Jsou známa řešení, ve kterých se používají komunální nebo průmyslové čisticí kaly, smíšené s hnědým uhlím a koksem, k lisování tvarově stálých paliv (CZ PV 1994-2218).

Existuje celá řada popsaných způsobů zpracování a využití kalů z odpadních vod městských a kalů z průmyslových odpadních vod, a jen velice málo námětů lze nalézt v oblasti využití železitých vodárenských kalů z úpraven pitné vody.

Kaly z úpraven pitné vody vznikají čiřením říční vody chemickými koagulanty, jejichž účelem je vytvořit ve vodě objemné vločky s vysokou absorpční aktivitou, které na svém povrchu zachytí nerozpuštěné organické i minerální částice unášené vodou, které při následující sedimentaci strhnou s sebou. Tak vzniká kal, který se také nazývá kal „koagulační“ či „odpadní vodárenský kal“. Obsahuje hlavně hydroxid železitý nebo hlinitý, který právě tvoří ty objemné vločky s čisticím efektem. Vločky hydroxidů se vytvoří ze solí železitých dávkaných do vody s vápnem nebo nejčastěji ze síranu hlinitého, který k vytvoření vloček hydroxidu hlinitého někdy nepotřebuje ani přídavek vápna, protože k vyvolání tvorby $Al(OH)_3$ často stačí už alkalita surové říční vody.

Dříve bylo v oblibě čiření především síranem hlinitým. Dnes z ekonomických důvodů převládá čiření solemi železitými, které lze snadno připravit také z levných železnatých sloučenin (např. zelené skalice) oxidací, třeba chlorem či jinak.

Z výše uvedeného textu je už zřejmé složení vodárenských kalů. Obsahují především čiridlo, tedy hydroxid železitý či hlinitý. Z vyčištěné říční vody se do kalu dostávají hrubé a koloidní disperze nerozpustných jílových (minerálních) a organických látek. Kal ovšem obsahuje i rozpuštěné barevné vysokomolekulární látky, např. huminové látky, a také živou i neživou biomasu řas, prvoků, bakterií i vyšších organismů.

Původní kaly z usazovacích nádrží obsahují 1 až 5 % sušiny a jejich organické látky mají různý stupeň lability, podle toho, jaké v dané době byly biochemické poměry v řece a zda došlo k většímu či menšímu odbourání vodou unášených organických látek už v toku v procesu jeho samočištění. Proto biologická spotřeba kyslíku (BSK_5) kalů z usazovacích nádrží prudce kolísá v značném intervalu 30 až 1 000 mg/1 O_2 . Hodnota chemické spotřeby kyslíku (CHSK) těchto kalů kolísá v intervalu 500 až 15 000 mg/1 O_2 a je proto proti BSK_5 značně vysoká (Oda 1968).

Z toho je zřejmé, že většina organických látek, zadržovaných vodárenskými kaly, je tvořena spíše látkami s velkou relativní molekulovou hmotností a jejich biologická rozložitelnost je obtížná a pomalá, což způsobuje problémy při jejich dalším využití.

Existuje celá řada návrhů v tom smyslu, že organické látky těchto kalů by mohly být využity k hnojení půd a je proto doporučeno kompostování kalů a po jejich oxidačním zpracování zapravení do zemědělských půd.

Tyto návrhy jsou pro zemědělské půdy v podstatě velmi nebezpečným opatřením, které by mohlo dosti podstatně snížit potenciální půdní úrodnost těchto půd.

Půdy z hlediska zvýšení své potenciální půdní úrodnosti potřebují labilní organické látky, které mohou sloužit jako zdroj energie pro půdní mikroedafon. Proto musí být schopné poměrně rychle mineralizovat na CO_2 . Dále potřebují půdy transformované vysokomolekulární látky, které vznikly v procesu humifikace, ale měly by to být huminové kyseliny, nikoli fulvokyseliny. Tyto látky sice nemineralizují, nejsou proto schopny dát energii půdnímu mikroedafonu, ale jsou schopny iontové výměny a proto chrání živiny v půdě před vyplavením.

Organické látky vodárenských kalů nepatří do první ani do druhé skupiny, ani v kompostu svoji kvalitu nezlepší, protože jsou z hlediska reakční rychlosti už pomalé, komposty nemohou dosáhnout potřebné teploty a výsledkem jsou sice organické látky rozložené, ale prakticky bezcenné, kterým lze snad přiznat jen určitý, půdu zlehčující efekt, to je však málo.

Kromě toho hlinité a zvláště železité kaly zvláště na půdách, které vznikly na kyselých substrátech (a to je většina půd v ČR) uvolňují trojmocné kationty, které radikálně zvyšují obsah frakce železité fosfáty v půdě, což představuje formu fosforu pro rostliny prakticky nepřístupnou. Uvážíme-li, že v českém zemědělství trvalo vytvoření dostatečné zásoby mobilního fosforu v půdách několik desetiletí a velké náklady na nákup P-hnojiv zvláště v sedmdesátých a osmdesátých letech minulého století a že z této zásoby prakticky dodnes české zemědělství čerpá na své průměrné výnosy, je imobilizace této rezervy aplikací vodárenských kalů do půd po kompostování kontraproduktivní.

Kaly se zbavují přebytečné vody na drenovaných kalových polích buď samotné (Jejich zbytkový obsah vody je stále ještě nevyhovující), nebo se odvodňují dalšími dehydratačními a koagulačními prostředky a technologiemi.

Za nejvíce reálné lze považovat energetické využití organické hmoty kalů. Protože však říční voda k přípravě pitné vody nemůže být příliš organicky znečištěna, obsahuje koagulační kal celkem dostatek koloidních částic minerálních, které se do řeky dostávají splachem a půdní erozí v povodí, ale organických látek je relativně málo. Proto je otázka, zda využití energetické hodnoty organických látek kalu bude při složitých spalovacích technologiích a úpravách kalu ke spalování vůbec rentabilní. Přesto některé patenty jsou slibné (CZ PV 2004-795) nebo zveřejněná přihláška

vynálezu, který je založen na vytvoření proudu čistírenského kalu, který se v odparce změní na směs plynů, par a pevných částic, která se předehřeje a spálí. Kondenzační teplo vodní páry, obsažené ve spalinách, se využije k předohřevu a k provozu odparky (CZ PV 2005-30)

Úkolem technického řešení je proto nalezení takové směsi pro lisování peletizovaného nebo briketovaného paliva, která by byla optimální pro využití železitých nebo hlinitých vodárenských kalů, a její výhodou by byl jednoduchý způsob přípravy bez velkých nákladů na technologii.

Podstata technického řešení

Vytčené požadavky splňuje směs pro lisování peletizovaného nebo briketovaného paliva na bázi dřevěných pilin/ podle tohoto technického řešení./Podstata technického řešení spočívá v tom, že směs obsahuje suché dřevěné piliny napuštěné oxidovadlem, a odvodněný sušený vodárenský kal z úpraven pitné vody, v poměru odpovídajícím celkovému obsahu uhlíku ve směsi alespoň 40 % hmotn.

Výhoda směsi spočívá v tom, že je z hlediska své výroby velmi jednoduchá, a k výrobě není potřeba žádné složité technologické zařízení. Dřevěné piliny i vodárenské kaly jsou snadno dostupným a levným materiálem. Funkce oxidovadla spočívá ve zlepšení prohořívání paliva, které bude mít spalné teplo na hranici využitelného minima.

Ve výhodném provedení technického řešení je oxidovadlo ve směsi tvořené 20% roztokem KNO_3 v množství od 50 do 150 i na 100 kg pilin. Výhoda KNO_3 spočívá především v tom, že jde také o levnou a snadno dostupnou surovinu.

V dalším výhodném provedení směs kromě pevné složky tvořené dřevěnými pilinami s oxidovadlem a vodárenským kalem v množství od 60 do 98 % hmotn. obsahuje dále pojivo v množství od 0,5 do 1,5 % hmotn., tvořené modifikovanou kukuřičnou moukou dispergovanou v roztoku obsahujícím hydroxid sodný, chlornan sodný, vápenné mléko a bakteriální α -amylázu, a termoplastické činidlo v množství od 0,05 do 0,15 % hmotn., tvořené vodnou disperzí nativní žitné mouky, přičemž doplněk do 100 % hmotn. tvoří voda. Tyto přísady zlepšují lisování pelet nebo briket, a dále zlepšují jejich fyzikální vlastnosti jako např. pevnost, odolnost proti otěru apod.

Výhody směsi podle technického řešení lze spatřovat především v tom, že jednoduchým způsobem a bez velkých nákladů umožňuje jak energetické využití organické hmoty obsažené v železitých vodárenských kálech, tak i regeneraci čířící soli FeCl_3 , kterou lze získat jednoduchým způsobem z popele vzniklého spálením paliva slisovaného ze směsi podle tohoto technického řešení.

Příklady provedení technického řešení

Rozumí se, že dále popsané a zobrazené konkrétní příklady uskutečnění technického řešení jsou představovány pro ilustraci, nikoli jako omezení příkladů provedení technického řešení na uvedené případy. Odborníci znalí stavu techniky najdou nebo budou schopni zjistit za použití rutinního experimentování větší či menší počet ekvivalentů ke specifickým uskutečněním technického řešení, která jsou zde speciálně popsána. I tyto ekvivalenty budou zahrnuty v rozsahu následujících nároků na ochranu.

Železitý odpadní (koagulační) vodárenský kal z úpravy pitné vody se nejprve odvodní, a následně se usuší. Není přitom rozhodující, zda k odvodnění kalu dochází na kalovém poli, nebo zda byla použita některá technologie pro odvodnění kalu bez použití nebo s použitím jakéhokoliv dehydratačního či koagulačního prostředku.

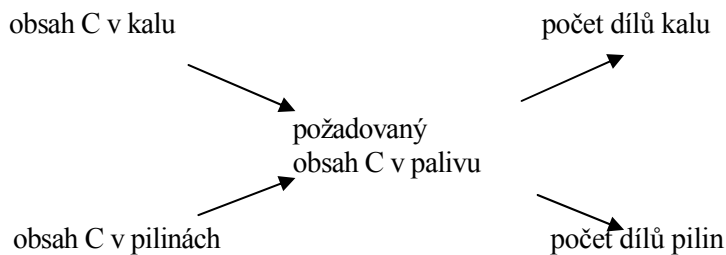
Provede se chemická analýza kalu, a stanoví se obsah celkového uhlíku a obsah celkového železa.

Suché dřevěné piliny se na vodorovné ploše rozprostřou do vrstvy asi 20 cm silné a pak se zkropí 20% roztokem odpadního KNO_3 v dávce 50 l roztoku na 100 kg pilin, promísí se přehozením vrstvy, a na vzduchu se usuší.

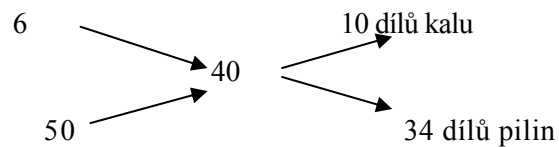
Dřevěné piliny jako materiál celulózo-ligninový mají 50 % hmotn. uhlíku (což je hodnota obvyklá pro dřevo smrku), protože čistý lignin má 65 % hmotn. C a čistá celulóza 44 % hmotn. C. Aby bylo dosaženo spalného tepla alespoň 16 MJ/kg (analogický obsah má např. řepková sláma), musí mít směs pilin a vodárenského kalu obsah uhlíku alespoň 40 % hmotn. uhlíku.

Podle obsahu uhlíku dle analýzy použitého vodárenského kalu se přimíchá sušený kal k pilinám v takovém poměru, aby výsledná směs měla 40 % hmotn. uhlíku.

Použije se k tomu křížového pravidla:



Tedy hmotnostně:



Ze směsi pilin a kalu se lisují topné pelety. Pro zlepšení vlastností pelet je možné použít i další přísady jako např. pojivo tvořené modifikovanou kukuřičnou moukou, a termoplastické činidlo tvořené vodnou disperzí nativní žitné mouky. Přísada oxidovadla (KNO_3) zlepšuje prohořívání pelet, jejichž obsah uhlíku a také spalné teplo je na hranici možností a praktické využitelnosti, pro běžné kotle s nižším výkonem, kde se tyto pelety spalují. Po spálení je možné z popele recyklovat FeCl_3 , který se znovu použije jako čířící sůl k číření surové říční vody a k její úpravě na vodu pitnou.

Průmyslová využitelnost

Směs podle technického řešení je využitelná především pro zpracování odpadních železitých vodárenských, potenciálně i průmyslových kalů, k výrobě peletizovaného nebo briketovaného paliva určeného pro spalovací zařízení nižších výkonů, a následně i k regeneraci železité čířící soli pro opětovné použití v úpravě pitné vody.

NÁROKY NA OCHRANU

1. Směs pro lisování peletizovaného nebo briketovaného paliva na bázi dřevěných pilin, **vyznačující se tím, že** obsahuje suché dřevěné piliny napuštěné oxidovadlem, a odvodněný sušený vodárenský kal z úpraven pitné vody, v poměru odpovídajícím celkovému obsahu uhlíku ve směsi alespoň 40 % hmotn.
2. Směs podle nároku 1, **vyznačující se tím,** že oxidovadlo je tvořeno 20% roztokem KNO_3 v množství od 50 do 150 l na 100 kg pilin.
3. Směs podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím,** že obsahuje pevnou složku tvořenou dřevěnými pilinami s oxidovadlem a vodárenským kalem v množství od 60 do 98% hmotn., dále pojivo v množství od 0,5 do 1,5% hmotn., tvořené modifikovanou kukuřičnou moukou dispergovanou v roztoku obsahujícím hydroxid sodný, chlornan sodný, vápenné mléko a bakteriální α -amylázu, a termoplastické činidlo v množství od 0,05 do 0,15 % hmotn., tvořené vodnou disperzí nativní žitné mouky, přičemž doplněk do 100 % hmotn. tvoří voda.

Konec dokumentu

6.3 Patent č. 300446 (2009)



ČESKÁ REPUBLIKA
ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

PATENTOVÁ LISTINA



J. Kratochvíl

Josef Kratochvíl
předseda
Úřadu průmyslového vlastnictví

Úřad průmyslového vlastnictví v Praze, udělil podle § 34
odst. 3 zákona č. 527/1990 Sk, v platném znění, patent

300446

na vynález, uvedený v příloženém popisu.

V Praze dne 19.5.2009



PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2007-312**
 (22) Přihlášeno: **27.04.2007**
 (40) Zveřejněno: **11.02.2009**
(Věstník č. 6/2009)
 (47) Uděleno: **10.04.2009**
 (24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **20.05. 2009**
(Věstník č. 20/2009)

(11) Číslo dokumentu:

300 446

(13) Druh dokumentu: **B6**
 (51) Int. Cl:

C10L 5/44 (2006.01)
C10L 5/46 (2006.01)
C02F 11/12 (2006.01)
C02F11/6 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
 EP 1502667 A; CZ, 1994-2218 A; WO 92/07049 A.

(73) Majitel patentu:
 Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích,
 Zemědělská fakulta, České Budějovice, CZ

(72) Původce:
 Kolář Ladislav Prof. Ing. DrSc., České Budějovice, CZ
 Kužel Stanislav Prof. Ing. CSc., České Budějovice, CZ
 Brouček Josef Ing., České Budějovice, CZ
 Klimeš František Doc. Ing. CSc., České Budějovice, CZ
 Peterka Jiří Ing., Ph.D., České Budějovice, CZ

(74) Zástupce:
 KUDRLIČKA a SEDLÁK, Ing. Jiří Sedlák,
 Husova 5, České Budějovice, 37001

(54) Název vynálezu:
**Způsob zpracování železitých vodárenských
 kalů a směs připravená tímto způsobem**

(57) Anotace:
 Způsob zpracování železitých kalů, zejména z úpraven pitné vody, spočívá ve smíchání odvodněného a sušeného kalu s dřevěnými pilinami obohacenými oxidovadlem, např. KNO₃ v poměru zaručujícím celkový obsah uhlíku ve směsi alespoň 40 %. Vzniklá směs se použije pro lisování peletizovaného nebo briketovaného paliva, za použití možných dalších peletizačních přísad. Po spálení paliva v topném zařízení při teplotě nižší než 500 °C se popel míchá s HCl a filtrací kapalného podílu se získává recyklovaný FeCl₃, který lze znovu použít jako čířící sůl v úpravách pitné vody.

Způsob zpracování železitých vodárenských kalů a směs připravená tímto způsobem

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu zpracování železitých vodárenských kalů z úpraven pitné vody, za účelem regenerace čířící soli pro její opětovné použití, a využití energetické hodnoty organických složek kalů,

Dosavadní stav techniky

Kaly z úpraven pitné vody vznikají čířením říční vody chemickými koagulanty, jejichž účelem je vytvořit ve vodě objemné vločky s vysokou adsorpční aktivitou, které na svém povrchu zachytanou rozpuštěné organické i minerální částice unášené vodou, které při následující sedimentaci strhnou s sebou. Tak vzniká kal, který se také nazývá kal „koagulační“ či „odpadní vodárenský kal“. Obsahuje hlavně hydroxid železitý nebo hlinitý, který právě tvoří ty objemné vločky s čistícím efektem. Vločky hydroxidů se vytvoří ze solí železitých dávkovaných do vody s vápnem nebo nejčastěji ze síranu hlinitého, který k vytvoření vloček hydroxidu hlinitého někdy nepotřebuje ani přídavek vápna, protože k vyvolání tvorby $Al(OH)_3$ často stačí už alkalita surové říční vody.

Aby mohly mít vytvořené vločky očekávaný čistící efekt, musí být dostatečně velké, také se potom sedimentací a následující filtrací od čířené vody lépe oddělují. Růst vloček je zajištěn tzv. „flokulací“, tj. pomalým mícháním čířené vody s vytvořenými jemnými vločkami výše uvedených hydroxidů.

Dříve bylo v oblibě číření především síranem hlinitým. Dnes z ekonomických důvodů převládá číření solemi železitými, které lze snadno připravit také z levných železnatých sloučenin (např. zelené skalice) oxidací, třeba chlorem či jínak.

Z výše uvedeného textu je už zřejmé složení vodárenských kalů, obsahují především čířidlo, tedy hydroxid železitý či hlinitý. Z vyčištěné říční vody se do kalu dostávají hrubé a koloidní disperzi nerozpustných jílových (minerálních) a organických látek. Kal ovšem obsahuje i rozpuštěné barevné vysokomolekulární látky, např. huminové látky, a také živou i neživou biomasu řas, prvoků, bakterií i vyšších organismů.

Původní kaly z usazovacích nádrží obsahují 1 až 5 % sušiny a jejich organické látky mají různý stupeň lability, podle toho, jaké v dané době byly biochemické poměry v řece a zda došlo k většímu či menšímu odbourání vodou unášených organických látek už v toku v procesu jeho samočištění. Proto biologická spotřeba kyslíku (BSK_5) kalů z usazovacích nádrží prudce kolísá v značném intervalu 30 až 1000 mg/l O_2 . Hodnota chemické spotřeby kyslíku (CHSK) těchto kalů kolísá v intervalu 500 až 15 000 mg/l O_2 a je proto proti BSK_5 značně vysoká (Oda 1968).

Z toho je zřejmé, že většina organických látek, zadržených vodárenskými kaly, je tvořena spíše látkami s velkou relativní molekulovou hmotností a jejich biologická rozložitelnost je obtížná a pomalá, což způsobuje problémy při jejich dalším využití.

Existuje celá řada návrhů v tom smyslu, že organické látky těchto kalů by mohly být využity k hnojení půd a je proto doporučeno kompostování kalů a po jejich oxidačním zpracování zapravení do zemědělských půd.

Tyto návrhy jsou pro zemědělské půdy v podstatě velmi nebezpečným opatřením, které by mohlo dosti podstatně snížit potenciální půdní úrodnost těchto půd.

Půdy z hlediska zvýšení své potenciální půdní úrodnosti potřebují labilní organické látky, které mohou sloužit jako zdroj energie pro půdní mikroedafon. Proto musí být schopné poměrně rychle mineralizovat na CO_2 . Dále potřebují půdy transformované vysokomolekulární látky, které vznikly v procesu humifikace, ale měly by to být huminové kyseliny, nikoli fulvokyseliny. Tyto látky sice nemineralizují, nejsou proto schopny dát energii půdnímu mikroedafonu, ale jsou schopny iontové výměny a proto chrání živiny v půdě před vyplavením.

Organické látky vodárenských kalů nepatří do první ani do druhé skupiny, ani v kompostu svoji kvalitu nezlepší, protože jsou z hlediska reakční rychlosti už pomalé, komposty nemohou dosáhnout potřebné teploty a výsledkem jsou sice organické látky rozložené, ale prakticky bezcenné, kterým lze snad přiznat jen určitý, půdu zlehčující efekt, to je však málo.

Kromě toho hlinité a zvláště železité kaly zvláště na půdách, které vznikly na kyselých substrátech (a to je většina půd v ČR) uvolňují trojmocné kationty, které radikálně zvyšují obsah frakce železitých fosfátů v půdě, což představuje formu fosforu pro rostliny prakticky nepřístupnou. Uvážíme-li, že v českém zemědělství trvalo vytvoření dostatečné zásoby mobilního fosforu v půdách několik desetiletí a velké náklady na nákup P-hnojiv zvláště v sedmdesátých a osmdesátých letech minulého století a že z této zásoby prakticky dodnes české zemědělství čerpá na své průměrné výnosy, je imobilizace této rezervy aplikací vodárenských kalů do půd po kompostování kontraproduktivní.

Kaly se zbavují přebytečné vody na drenovaných kalových polích buď samotné (jejich zbytkový obsah vody je stále ještě nevyhovující), nebo se odvodňují dalšími dehydratačními a koagulačními prostředky a technologiemi.

Způsobů odvodnění kalů je mnoho a není předmětem tohoto spisu je všechny popisovat.

Při odvodnění s koagulací vápnem dochází k tomu, že úprava kalu snižuje obsah využitelných hořlavých složek kalu (celulózy a ligninu) zhruba na polovinu.

Existuje celá řada popsaných způsobů zpracování a využití kalů, ale bohužel se orientuje zcela převážně na kaly z odpadních vod městských a na kaly z průmyslových odpadních vod - kaly z vodárenské úpravy vzbuzují zájem málo, protože až do nedávné doby cena hlinitého a zvláště železitého čiridla byla relativně velmi nízká, objem kalu vzhledem ke kalům z vod odpadních byl vždy poměrně malý a protože na pitnou vodu jsou zpracovávány jen relativně čisté vody říční, neobsahoval většinou odpadní kal z vodáren ani příměsi, které by zvlášť zajímaly hygieniky a toxikology, ani takové příměsi, které by stálo za to z kalu izolovat. Navíc se má až do současnosti za to, že vysušený kal je dobrá přísada do kompostu a dá se proto použít k hnojení, jak bylo výše popsáno.

Nejbližší podobnou oblast techniky tvoří obecně kaly, v nichž je stejně jako ve vodárenských kalech použito solí železa či hliníku jako koagulantu při čisticím procesu odpadní vody.

Regeneraci čirící soli z kalu, který vznikl srážením koagulantem na bázi železa či hliníku, většina patentů řeší kyselou extrakcí kalu, různě upraveného. Tak např. korejský patent KR 2005/045401 (2005) navrhuje kal vysušit, zpopelnit a za vysoké teploty sintrovat a materiál pak loužit 15 až 24 g l až 4 M kyseliny sírové na 1 g takto upraveného materiálu. Japonský patent JP 061 34 212 (1994) přidává ke kalu Na-hypochlorid, tím oxiduje případně zredukovanou část železa. Železo ve formě Fe^{3+} extrahuje HCl, oddělí FeCl_3 od nerozpustných částí kalu a používá jej jako čerstvý koagulant. Metoda je dokonce upravena jako dvoustupňová filtrace zařazená jako předúprava pro desalinaci mořské vody. Brazílský patent BR 990 09 09 (2000) volí také zdánlivě jednoduchý postup - železo v kalu nejprve rozpouští, pak chemicky oxiduje na Fe^{3+} ve formě $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ten znovu rozpouští v HCl na FeCl_3 , který od nerozpustných částic kalu oddělí a znovu používá jako čerstvý koagulant.

CZ 300446 B6

Japonský patent JP 2004 105923 (2004) rovněž kov v kalu rozpouští, oxiduje, Fe^{3+} odděluje od kalu spolu s dalšími nečistotami a na rozdíl od předchozích návrhů se nesnaží znovu regenerovat koagulant, ale sráží nerozpustný $\text{Fe}(\text{OH})_3$, který peletizuje s uhlím či koksem a pelety zpracovává ve vysoké peci jako železnou surovinu na kov.

Většina těchto patentů si s čistotou produktu příliš starosti nedělá a proto jistým pokrokem je švédský patent WO 2005 037714 (2005), který kal ze zpracování vod, obsahující $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nebo $\text{Al}(\text{OH})_3$, upravuje přidáním kyseliny, tím hydroxidy rozpouští a podrobuje je membránové filtraci, ionty Fe^{3+} , resp. Al^{3+} do jisté míry očištěné od příměsí pak sráží alkalizací KOH , NaOH , Na_2CO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_3$, MgO a MgCO_3 . Krystalizaci FeCl_3 a AlCl_3 po membránové filtraci provádí v prostředí K_2SO_4 , Na_2SO_4 nebo $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$. Tyto čisticí operace dávají čistší produkt jako čerstvý koagulant.

Jiný patent, např. JP 2003 094 062 (2003) z Japonska čistí Fe a Al z kalu ve formě hydroxidů rozpouštěním v kyselině a elektrolyzou.

Některé patenty k regeneraci Fe^{3+} jako koagulantu navrhují dosti složité a drahé postupy, které jsou však spojeny s vysokou čisticí účinností. Příkladem může být americký patent US 6 495 047 (2002), který kal nejprve upraví snížením pH kyselinou, pak proběhne sedimentace a filtrace, extrahované Fe^{3+} či Al^{3+} je podrobena iontovýmenné filtraci na semipermeabilní membráně do kyselého roztoku, ionty Fe^{3+} a Al^{3+} přechází mnohem ochotněji, než divalentní a monovalentní ionty. Přenos organické hmoty přes membránu je prakticky vyloučen. Čisticí efekt tohoto postupu je vysoký a regenerovaný koagulant je velmi čistý. Pro vodárenské kaly je však tento způsob zbytečně dokonalý. Má význam pro regeneraci Fe a Al z kalů průmyslových odpadních vod, kde množství doprovodných kovů je značné.

Velmi zajímavý je také americký patent US 2005 112740 (2005), který vychází z poznatku, že kovy jsou sorbovatelné organickou hmotou a rovnováhu určuje vztah mezi biochemickou spotřebou kyslíku BSK, chemickou spotřebou kyslíku CHSK a obsahem celkového uhlíku. Změní-li se alespoň jedna z těchto hodnot, změní se rovnováha a kov lze vyloučit. Postup využívá oxidaci organické hmoty v bioreaktoru v kombinaci s chemickým srážením při $\text{pH} = 9,25 \pm 0,5$. Kovy se z extraktu po vysrážení oddělí filtrací či odstředěním ve formě OH^- , které mohou být kyselinou znovu převedeny na koagulant.

Japonský patent JP 2005 125316 (2005) v přísně kontrolované změně pH nejdříve extrahované železo aerobně oxiduje a pak stykem s anaerobním kalem kovy oddělí ve formě sulfidů.

Složité je zase čínský patent CN 1648077 (2005), kde se pH kalu k extrakci Fe a Al docílí mikrobiologicky kultivací *Acidophilic thiobacillus* v biologickém tanku za spoluúčasti redukujících složek samotného kalu. V dalším, acidifikačním tanku je intenzivním mícháním už v aerobním prostředí dosaženo úplného rozpuštění kovů. Pak v separovaném extraktu alkalickým srážením dojde k oddělení kovů ve formě OH^- , z nichž dalším rozpouštěním v kyselině lze regenerovat koagulant.

Tomuto postupu je velmi podobný postup japonského patentu JP 2005 296866 (2005), v němž kyselá kapalina z extrakce kalu kyselinou s obsahem Fe^{2+} a Fe^{3+} jde do 1. stupně reakčního tanku pro chemickou a biologickou oxidaci, pak úpravou pH na 3 až 5 dojde k vytvoření velejmených zárodků vloček $\text{Fe}(\text{OH})_3$, které v druhém reakčním tanku po přidání alkálií na pH na 5 až 13 vedou k spontánní koagulaci $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Pak postup navrhuje recyklaci zpět do prvního tanku k oddělení pevné a kapalné fáze.

Většina patentů se snaží převést případné zbytky Fe^{2+} na Fe^{3+} . Zcela opačný postup navrhuje korejský patent KR 128123 (1998), který kyselou odpadní vodu nebo kyselý extrakt kalu nahřeje na $t > 50$ °C, tuto teplotu drží přes 12 hodin, pak přidává železný prach k redukci přítomných

Fe^{3+} na Fe^{2+} . Pak se filtruje přes aktivní uhlí dávkou 3 až 10 g/l a filtrát se zpracuje oxidací, srážení louhem a novým rozpouštěním v HCl na původní koagulant.

Zajímavý je také postup, který navrhuje patent EP 429044 (1991), který Fe^{3+} nejprve redukuje na Fe^{2+} a pak při pH 1 až 8 při 20 až 100 °C sráží kyselinou šťavelovou, K regeneraci čířidla pak použije standardní postupy.

Jiný patent EP 558784 (1993), zase navrhuje odvodnění kalu, pak zahřátí na 70 až 75 °C, extrakci minerální kyselinou spolu s kyselinou octovou, vinnou a citronovou. Pak dochází k separaci, kovy jsou jako organické komplexy se vodné fázi. Zpracuje se standardními postupy, Kal z této výroby se granuluje s biomasou, slámou, *Miscantus chinensis*, s listím a vzniká tak biopalivo bez těžkých kovů.

To byla první část návrhů na zpracování kalů s obsahem Fe a Al, kde cílem byla hlavně regenerace čířidla pro chemické srážení, tedy FeCl_3 resp. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Druhá část návrhů se prostě snaží využít tyto kaly jako palivo a osud Fe či Al nijak neřeší. Je to např. korejský patent KR 151991 (1998), kde palivem pro pece je směs oleje, železitého kalu či odpadu z válcoven, aktivovaného kalu a uhlí. Vlhkost paliva by měla být pod 12 %, jsou udány procentické intervaly složek.

Podobný je americký patent US 5 531 805 (1996), kde jsou kaly opět míseny se zdroji uhlíku, směs je peletizována, extrudována a spalována v peci při teplotě > 1420 °C se získáním Fe. Jako zdroj C se doporučuje odpadní kal, uhlí, lignit, odpadní tuha a kal z aktivace. V procesu vzniká struska, bohatá na vápník, z které lze izolovat 50 až 95 % v kalu zachyceného zinku.

Americký patent US 2006 096163 však upozorňuje, že i odvodněné kaly se dají dobře zpopelnit jen při použití vnějšího paliva. Navrhuje kal ohřát na teplotu, při které začíná tepelná destrukce biomasy. Výsledkem je nehydrofilní produkt, který je efektivním biopalivem.

Třetí skupina pramenů si všímá nikoli jen Fe a Al, ale všech kovů v kalech a snaží se je při procesu dělit.

Příkladem je třeba český patent CS 254463 (1988), který navrhuje kovové hydroxidy a uhličitany v kalech převést na vodorozpustné soli jako komplexy a jednotlivé kovy pak dělit elektrolyticky. Tak od sebe dělí Fe, Cu, Zn, Cr a Ni.

Podobně rumunský patent RO72211 získává z extraktu elektrolyticky zinek z 5 % roztoku NaOH při pH 11, chrom při 80 °C v oxidačně-alkalickém prostředí při sycení plynným chlorem, nikl a měď z vodného roztoku probublávaného za studena plynným NH_3 , Fe ve formě $\text{Fe}(\text{OH})_3$ po těchto 3 stadiích úpravy zůstává v kalu.

Už velmi komplikovaný je postup japonského patentu JP 2000 1 17270 (2000), který předepisuje odpadní vody srážet NaOH, pak čířit polymerním koagulantem. Získaný kal se zpracovává chelatizačními činidly, pak je zařazena membránová mikrofiltrace, hydroxidy se rozpouští H_2SO_4 při pH 0,5 až 3. Roztok, obsahující kovy, je pak podroben dělení elektroosmózou, tím se oddělí Fe^{2+} , které se v bioreaktoru mikrobiálně oxiduje využitím mikroorganismu *Thiobacillus ferrooxidans* na Fe^3 , Tato velmi komplikovaná cesta je obtížně pochopitelná, protože chemická oxidace čisté Fe^{2+} soli není žádným technickým problémem.

Podobný náročný postup navrhuje také americký patent US 1661 (1997), který z vod či z kalů extrahované kovy převádí do komplexní či chelátové formy a při pH > 7 je zpracovává iontovým výměnnou chromatografií ionexu v Na-formě, pak zachycené kationty vymývá ze sloupce kyse-

lými roztoky a sloupec ionexu vrací do Na-cyklu promytím NaOH. Vymyté kovy dále dělí elektrolyticky. Stupeň dělení je vysoký, pramen uvádí, že lze takto oddělit např. až 97 % přítomného kadmia.

Jiné patenty jsou metodicky méně komplikovanou cestou, ale více spoléhají na specifickou

reakčních podmínek při rozpouštění kovových sloučenin. Efekt dělení je potom pochopitelně mnohem menší. Tak např. čínský patent CN 1669959 (2005) navrhuje pro odpadní vody a kaly nejprve provzdušnění 1 až 2 h při 90 až 100 °C pak rozpouštění kovových sloučenin 40 až 60 % H₂SO₄ udržování pH 1,5 až 2 za stálého míchání 2 až 3 hodiny. Očekává se, že tak např. Cu přejde do kapalné fáze, zatímco Fe zůstane v pevné fázi kalu. Po filtraci se vede roztok ke krys-

talizaci (oddělí se CuSO₄ · 10 H₂O), ke zbytku se přidá HCl a vzniklý FeCl₃ lze znovu použít jako koagulant pro chemické čištění vody.

Technické řešení patentu EP 30067 (1981) je obdobou využití organických extraktantů v analytické chemii těžkých kovů, zde se používá k dělení kovů bis(2-ethylhexyl) fosfát, butylfosfát a mono(2-ethylhexyl)fosfát.

Snad poněkud bizarní biotechnologii k oddělení železa a dalších kovů z kalů nejružnějšího charakteru a dokonce i z půd navrhuje francouzský patent EP 755730 (1997). Kaly jsou v míchačce uvedeny za anaerobních podmínek do styku s glucidolytickým Clostridiem a Bacillem. V procesu se kyslík odstraňuje proudem N₂ či CO₂. Podle patentu lze tak rozpustit i Fe₂O₃ a převést jej do roztoku. Kaly tak mají být zbaveny železa a všech ostatních těžkých kovů, které se pak dělí klasickými postupy.

Podobně kuriózní návrh přináší japonský patent JP 2006 206952 (2006), který v odpadní vodě či v extraktu kalů rozptyluje disperzi magnetitu průměru zrn 10 až 150 nm se spec. povrchem 10 až 100 m²/g, který je zpracován magnetizací 50 až 90 A m²/kg v magnetickém poli 398 kA/m v prostředí slabě kyselém až alkalickém. Dochází k adsorpci na částicích magnetitu, z nichž sloučeniny kovů lze získat kyselou extrakcí. Pak lze provést dělení kovů obvyklými postupy.

Shrneme-li dosud známé postupy úpravy kalů pro další využití, je zřejmé, že většina navrhovaných známých řešení je vhodná spíše pro odpadní vody průmyslové. Pro kaly získané z chemické úpravy čistých říčních vod na vodu pitnou jsou příliš drahé, zbytečně komplikované a nevhodné. Ostatní řešení, navrhuující jednoduché kyselé extrakce k regeneraci čiřidla, jsou výhodné jen zdánlivě. Při obvyklém množství kalů spotřebují značná množství kyselin, zařízení má značné objemy a proto je drahé,

Z hlediska možného dalšího využití vodárenských kalů rezultují v podstatě z dosavadního stavu techniky tyto hlavní směry:

- 1) Využití organické hmoty kalu k zúrodnění půd
- 2) Regenerace čiřící soli z kalů
- 3) Energetické využití organické hmoty kalů

Jak je výše uvedeno, návrh využití organické hmoty kalů k zúrodnění půd je naprosto nerealizovatelný, bezcenný a dokonce pro půdní úrodnost nebezpečný, i když většina různých návrhů na využití vodárenských kalů jde právě tímto směrem.

Regenerace čirící soli z kalů je druhá možnost, v literatuře poměrně často frekventovaná. Vychází se většinou z rozkladu kalu kyselinami, méně často jinými extrahovadly. Realizace takových způsobů pro Fe a Al je velmi problematická, protože výrobní cena čirících solí vzhledem k navrhovaným extrakčním technikám je relativně nízká, k výrobě čirících solí lze použít kovový odpad, extrakce by se asi vyplatila jen tehdy, kdyby byl získáván také jiný cennější kov ve formě soli (CZPV 199-551).

Za nejvíce reálné lze považovat energetické využití organické hmoty kalů. Protože však říční voda k přípravě pitné vody nemůže být příliš organicky znečištěna, obsahuje koagulační kal celkem dostatek koloidních částic minerálních, které se do řeky dostávají splachem a půdní erozí v povodí, ale organických látek je relativně málo. Proto je otázka, zda využití energetické hodnoty organických látek kalu bude při složitých spalovacích technologiích úpravách kalu ke spalování vůbec rentabilní. Přesto některé patenty jsou slibné (CZ PV 2004-795) nebo zveřejněná přihláška vynálezu, který je založen na vytvoření proudu čistírenského kalu, který se v odparce změní na směs plynů, par a pevných částic, která se přehřeje a spálí. Kondenzační teplo vodní páry, obsažené ve spalinách, se využije k předehřevu a k provozu odparky (CZ PV 2005-30).

Aby využití vodárenského kalu bylo rentabilní, je zřejmé, že by mělo spojovat obě použitelné možnosti, tedy regeneraci čirící soli a energetické využití organické hmoty kalů. To je úkolem předloženého vynálezu, který se zaměřuje především na železité vodárenské kaly, s ohledem na převažující podíl používání železitých čirících solí v úpravách.

Podstata vynálezu

Tento úkol je vyřešen způsobem zpracování železitých vodárenských kalů podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že suché dřevěné piliny se napustí roztokem oxidovadla ledkového typu, usuší se, a následně se připraví směs pro lisování peletizovaného nebo briketovaného paliva tak, že se k pilinám přimíchá odvodněný sušený vodárenský kal v poměru odpovídajícím celkovému obsahu uhlíku ve směsi alespoň 40 %. Výhoda tohoto způsobu spočívá v tom, že je z hlediska realizace velmi jednoduchý, a nepotřebuje v podstatě žádné složité technologické zařízení. Dřevěné piliny i vodárenské kaly jsou snadno dostupným a levným materiálem. Funkce oxidovadla spočívá ve zlepšení prohořívání paliva, které bude mít spalné teplo na hranici využitelného minima.

Ve výhodném provedení oxidovadlo tvoří KNO_3 , jehož 20% roztokem se zkrápí piliny v množství od 50 do 150 l roztoku na 100kg pilin. Výhoda KNO_3 spočívá v tom, že jde o levnou a snadno dostupnou surovinu.

V dalším výhodném provedení způsobu podle vynálezu se jednoduchým způsobem regeneruje železitá čirící sůl obsažená v kalu pro další použití.

Ze směsi se lisuje peletizované nebo briketované palivo, které se spaluje v topném zařízení při teplotě nižší než $500\text{ }^\circ\text{C}$, popel z jeho spalování se shromažďuje v nádobě, do které se přidává 20% roztok HCl za stálého míchání až do konstantní hodnoty pH, a nakonec se filtrováním separuje kapalný podíl tvořený FeCl_3 , který se po analytickém stanovení koncentrace znovu použije k čiření surové říční vody v úpravách pitné vody. Proces je technologicky opět velmi jednoduchý a téměř bezodpadový. Kyselina solná je účinná a přitom bezpečná z hlediska obsluhy.

Předmětem vynálezu je také směs pro lisování peletizovaného nebo briketovaného paliva na bázi dřevěných pilin, připravená způsobem popsaným v nároku 1.

Ve výhodném provedení směs obsahuje suché dřevěné piliny napuštěné oxidovadlem tvořeným 20% roztokem KNO_3 , a odvodněný sušený vodárenský kal z úpravené pitné vody v poměru upravujícím celkový obsah uhlíku ve směsi alespoň na 40 %.

V dalším výhodném provedení směs kromě pevné složky tvořené dřevěnými pilinami s oxidovadlem a vodárenským kalem v množství od 60 do 98 % hmotn. obsahuje dále pojivo v množství od 0,5 do 1,5 % hmotn., tvořené modifikovanou kukuřičnou moukou dispergovanou v roztoku obsahujícím hydroxid sodný, chlornan sodný, vápenné mléko a bakteriální α -amylázu, a termoplastické agens v množství od 0,05 do 0,15 % hmotn., tvořené vodnou disperzí nativní žitné mouky. Tyto přísady zlepšují lisování pelet nebo briket, a dále zlepšují jejich fyzikální vlastnosti jako např. pevnost, odolnost proti otěru apod.

Předmětem vynálezu je nakonec i použití odvodněného sušeného železitého vodárenského kalu z úpravené pitné vody jako přísady do směsi pro lisování peletizovaného nebo briketovaného paliva na bázi dřevěných pilin.

Výhody řešení podle vynálezu lze spatřovat především v tom, že jednoduchým způsobem a bez velkých nákladů umožňuje jak energetické využití organické hmoty obsažené v železitých vodárenských kalech, tak i regeneraci čirící soli k opětovnému použití.

Příklady provedení vynálezu

Rozumí se, že dále popsané a zobrazené konkrétní příklady uskutečnění vynálezu jsou představovány pro ilustraci, nikoli jako omezení příkladů provedení vynálezu na uvedené případy. Odborníci znalí stavu techniky najdou nebo budou schopni zjistit za použití rutinního experimentování větší či menší počet ekvivalentů ke specifickým uskutečněním vynálezu, která jsou zde speciálně popsána. I tyto ekvivalenty budou zahrnuty v rozsahu následujících patentových nároků.

Železitý odpadní (koagulační) vodárenský kal z úpravny pitné vody se nejprve odvodní, a následně se usuší. Není přitom rozhodující, zda k odvodnění kalu dochází na kalovém poli, nebo zda byla použita některá technologie pro odvodnění kalu bez použití nebo s použitím jakéhokoliv dehydratačního či koagulačního prostředku.

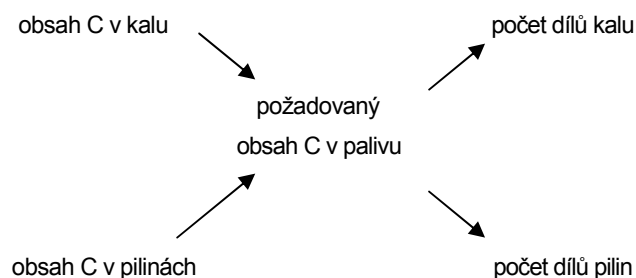
Provede se chemická analýza kalu, a stanoví se obsah celkového uhlíku a obsah celkového železa.

Suché dřevěné piliny se na vodorovné ploše rozprostřou do vrstvy asi 20 cm silné a pak se zkropí 20% roztokem odpadního KNO_3 v dávce 50 l roztoku na 100 kg pilin, promísí se přehozením vrstvy a na vzduchu se usuší.

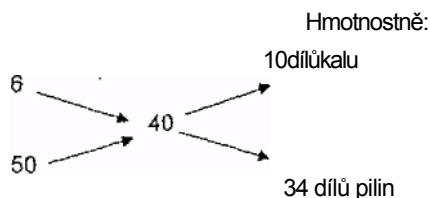
Dřevěné piliny jako materiál celulózo-ligninový mají 50 % uhlíku (což je hodnota obvyklá pro dřevo smrku), protože čistý lignin má 65 % C a čistá celulóza 44 % C. Aby bylo dosaženo spalného tepla alespoň 16 MJ/kg (analogický obsah má např. řepková sláma), musí mít směs pilin a vodárenského kalu obsah uhlíku alespoň 40 % C.

Podle obsahu uhlíku dle analýzy použitého vodárenského kalu se přimíchá sušený kal k pilinám v takovém poměru, aby výsledná směs měla 40 % C.

Použije se k tomu křížového pravidla:



Tedy:



Ze směsi pilin a kalu se lisují topné pelety. Pro zlepšení vlastností pelet je možné použít i další přísady jako např. pojivo tvořené modifikovanou kukuřičnou moukou, a termoplastické agens tvořené vodnou disperzí nativní žitné mouky. Přísada oxidovadla (KNO_3) zlepšuje prohořívání pelet, jejichž obsah uhlíku a také spalné teplo je na hranici možností a praktické využitelnosti pro běžné kotle s nižším výkonem, kde se tyto pelety spalují, a kde spalování probíhá při teplotě nižší než $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Popel ze spalování pelet se shromažďuje ve velké plastové nádobě s kohoutem u dna, který je na vnitřní straně opatřen jednoduchým textilním filtrem.

Do nádoby se nalije 20 % HCl v takovém množství, které je třeba k rozkladu v popeli přítomného FeCO_3 . Obsahem nádoby se míchá a orientačně se měří pH. Jakmile pH přidané dávky kyseliny se v popeli i přítomném FeCO_3 už nezvyšuje a roztok zůstane kyselý, je proces rozkladu a loužení Fe ukončen. Plastovým kohoutem se vypustí FeCl_3 , který lze v úpravně vody znovu použít k čiření surové říční vody a úpravě na vodu pitnou, po analytickém stanovení jeho koncentrace.

Existuje zde obava, aby regenerovaný koagulant, vytvářející v upravované vodě $\text{Fe}(\text{OH})_3$, neakumuloval případně v říční vodě obsažené těžké kovy, hlavně kadmium. Pravděpodobnost akumulace těžkých kovů při úpravě říční vody na vodu pitnou je ale mizivá, protože už vstupní hygienické požadavky na upravovanou vodu jsou velmi přísné. Navíc mimořádně nízká

koncentrace těžkých kovů v této vodě je pro sorpční rovnováhy na vzniklých částicích $\text{Fe}(\text{OH})_3$ velmi nepříznivá.

Pokud by přesto voda obsahovala vyšší koncentraci těžkých kovů, je možno získaný FeCl_3 v takovém případě přecistit elektrolyticky:

Regenerovaný FeCl_3 se zředí tak, aby obsahoval asi 3 g kovu v 1000 ml, přidá se 50 g a 200 ml amoniaku ($h = 0,91$), Elektrolyzuje se na Classenově misce s terčovitou anodou napětím 2 V proudem 3 až 0,3 A. Vyloučí se prakticky kvantitativně zinek, měď, nikl, kobalt a rtuť. Pak se elektrolyzuje na síťce při 40 až 50 °C za pohybu elektrolytu napětím 2,4 až 2,7 V (1,5 až 0,7 A) po dobu 30 minut. Vyloučí se kvantitativně kadmium.

Fe patří podobně jako Ni a Co do III. elektroanalytické skupiny a vylučuje se proto na Pt-elektrodě kvantitativně až v alkalickém prostředí. Na rozdíl od Ni a Co, které v prostředí NH_4OH tvoří komplexní rozpustné amoniakáty, Fe se amoniakem sráží jako nerozpustný hydrát. Proto se k elektrolýze použije roztok šřavelanu amonného, který se železem tvoří rozpustný málo stálý aniontový komplex. Během elektrolýzy se šřavelan anodicky oxiduje na $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ a tím vzniká slabě alkalické prostředí, z něhož se Fe může katodicky kvantitativně vyloučit.

Od ostatních nečistot se Fe oddělí takto: Roztok po odstranění Hg, Cu Ni, Co a Cd se okyslí H_2SO_4 až k pH 6,5. Přidá se 6 až 8 g šřavelanu amonného a elektrolyzuje se při 15 až 20 °C na síťce napětím 4 V (1 až 1,5 A). Vyloučený šedý povlak čistého Fe na Pt-katodě se promyje bez přerušování proudu destilovanou vodou. Z elektrody se získá zpět FeCl_3 rozpuštěním v zředěné HCl.

Průmyslová využitelnost

Řešení podle vynálezu je využitelné především pro zpracování odpadních železitých vodárenských kalů, k výrobě peletizovaného nebo briketovaného paliva určeného pro spalovací zařízení nižších výkonů, a k regeneraci železité čířící soli pro opětovné použití v úpravně pitné vody.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob zpracování železitých vodárenských kalů z úpraven pitné vody, **vyznačují c í se tím**, že suché dřevěné piliny se napustí roztokem oxidovadla ledkového typu, usuší se, a následně se připraví směs pro lisování peletizovaného nebo briketovaného paliva tak, že se k pilinám přimíchá odvodněný sušený vodárenský kal v poměru upravujícím celkový obsah uhlíku ve směsi alespoň na 40 %.
2. Způsob zpracování železitých vodárenských kalů podle nároku 1, **vyznačující se t í m**, že oxidovadlo tvoří KNO_3 a jeho 20% roztokem se zkrápí piliny v množství od 50 do 150 l roztoku na 100 kg pilin.
3. Způsob zpracování železitých vodárenských kalů podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se t í m**, že ze směsi se lisuje peletizované nebo briketované palivo, které se spaluje v topném zařízení při teplotě nižší než $500\text{ }^\circ\text{C}$, popel z jeho spalování se shromažďuje v nádobě, do které se přidává 20% roztok HCl za stálého míchání až do konstantní hodnoty pH, a nakonec se filtrováním separuje kapalný podíl tvořený FeCl_3 , který se po analytickém stanovení koncentrace znovu použije k čiření surové říční vody v úpravárnách pitné vody.
4. Směs pro lisování peletizovaného nebo briketovaného paliva na bázi dřevěných pilin, připravená způsobem podle nároku 1.
5. Směs podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že obsahuje suché dřevěné piliny, napuštěné oxidovadlem tvořeným 20% roztokem KNO_3 , a odvodněný sušený vodárenský kal z úpraven pitné vody v poměru odpovídajícím celkovému obsahu uhlíku ve směsi alespoň 40 %.
6. Směs podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že obsahuje pevnou složku tvořenou dřevěnými pilinami s oxidovadlem a vodárenským kalem v množství od 60 do 98 % hmotn., dále pojivo v množství od 0,5 do 1,5 % hmotn., tvořené modifikovanou kukuřičnou moukou dispergovanou v roztoku obsahujícím hydroxid sodný, chloman sodný, vápenné mléko a bakteriální α -amylázu, a termoplastické agens v množství od 0,05 do 0,15 % hmotn., tvořené vodnou disperzí nativní žitné mouky.
7. Použití odvodněného sušeného železitého vodárenského kalu z úpraven pitné vody jako přísady do směsi pro lisování peletizovaného nebo briketovaného paliva na bázi dřevěných pilin.

Konec dokumentu

6.4 Evropský patent



URKUNDE

Es wird hiermit bescheinigt, dass für die in der Patentschrift beschriebene Erfindung ein europäisches Patent für die in der Patentschrift bezeichneten Vertragsstaaten erteilt worden ist.

CERTIFICATE

It is hereby certified that a European patent has been granted in respect of the invention described in the patent specification for the Contracting States designated in the specification.

CERTIFICAT

Il est certifié qu'un brevet européen a été délivré pour l'invention décrite dans le fascicule de brevet, pour les Etats contractants désignés dans le fascicule de brevet.

Europäisches Patent Nr.

European patent No.

Brevet européen n°

1985590

Patent holder

Proprietor of the patent

Titulaire du brevet

Jihočeská Universita v Českých Budejovicích
Zemědělská fakulta
Studentská 13
37005 České Budejovice/CZ

Alison Brimelow

Präsidentin des Europäischen Patentamts
President of the European Patent Office
Présidente de l'Office européen des brevets

München, den
Munich,
Fait à Munich, le

13.01.10

(19)



(11)

EP 1985 590 A1

(12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION

(43) Date of publication :
29.10.2008 Bulletin 2008/44

(51) Int. Cl.:
C02F/ 11/06^(2006.01) C02F 11/14^(2006.01)
C10L 5/46^(2006.01) C22B 3/10^(2006.01)

(21) Application number 08008013.8

(22) Date of filing: 25.04.2008

(84) Designated Contracting States:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS FT LI LT LU LV MC MT NL
NO PL PT RO SE SJ SK TR
Designated Extension
States: AL BA MK RS

- Kuzel, Stanislav, Prof. Ing. CSc,
37005 Ceske Budejovice (CZ)
- Broucek, Josef, Ing.
37007 Ceske Budejovice (CZ)
- Klimes, František, Doc. Ing. CSc.
37005 Ceske Budejovice (CZ)
- Peterka, Jiří, Ing,
37001 Ceske Budejovice (CZ)

(30) Priority: 27.04.2007 CZ 20070312

(71) Applicant: Jihoceska Unversita v
Ceskych Budějovicich
37005 Ceske Budejovice (CZ)

(74) Representative: Sedlak, Jiri
Kudrlicka & Sedlak, Husova 5
P.O. Box 1
370 01 Ceske Budejovice (CZ)

(72) Inventors:
• Kolar, Ladislav, Prof. Ing., DrSc.
37005 Ceske Budejovice (CZ)

(54) The method of treatment of iron-containing waterworks sludge and a mixture prepared by this method

(57) The method of treatment of iron-containing sludge, mainly from water-treatment plants, consists in the mixing of dewatered and dry sludge with sawdust enriched with an oxidiser, e.g. KNO₃, at a ratio that will guarantee the total carbon content in the mixture of 40% at least. The formed mixture will be used for the production of pelleted or briquetted fuel while other possible

pelleting additives are used. After the burning of the fuel in heating installations of lower capacities ash is mixed with HCl and by filtration of the liquid fraction recycled FeCig is obtained that will be reused as a clarifying salt in water-treatment plants.

EP 1 985 590 A1

DescriptionBackground and summary of the invention

5 [0001] The invention specifies the method of treatment of iron-containing waterworks sludge from drinking water-treatment plants aimed at the regeneration of a clarifying salt for its repeated use, and the utilisation of the energy value of sludge organic components.

Prior Art

10 [0002] Sludge from drinking water-treatment plants is produced by clarification of river water with chemical coagulants; the purpose of their use is to form in water voluminous floccules with high absorption activity that will intercept on their surface undissolved organic and mineral particles carried along in water that will be entrained at subsequent sedimentation. Sludge, also called "coagulation sludge" or "waste waterworks sludge", is produced in this way. It contains mainly
15 ferric or aluminium hydroxide, which will form these voluminous floccules with purifying effects. Floccules of hydroxides are formed from iron salts added to water with lime or most frequently from aluminium sulphate, which many times does not need the addition of lime to form floccules of aluminium hydroxide because the alkalinity of raw river water is often sufficient to cause the formation of $Al(OH)_3$.

[0003] The formed floccules will have the expected purifying effect if they are large enough; and such floccules
20 will be separated more easily from purified water by sedimentation and subsequent filtration. So called "flocculation", i.e. slow stirring of purified water with formed fine floccules of the above-mentioned hydroxides, is used to support the growth of floccules.

[0004] Previously, clarification with aluminium sulphate was preferred. Currently, clarification with iron salts is mostly
25 used for economic reasons because they can be easily prepared from cheap iron-containing compounds (e.g. green vitriol) by oxidation with e.g. chlorine or in another way.

[0005] The composition of waterworks sludge is obvious from the above text. First of all, it contains a clarifying agent, i.e. ferric or aluminium hydroxide. Coarse and colloid dispersions of insoluble clay (mineral) and organic substances get from purified river water to sludge. Sludge also contains dissolved coloured high-molecular substances, e.g. humic
30 substances, and living and non-living biomass of algae, protozoans, bacteria and higher organisms.

[0006] Original sludge from clarification basins contains 1 - 5% of dry matter and the degree of lability of its organic
substances differs according to biochemical conditions in the river and whether there was a smaller or a larger degradation of water-borne organic substances in the stream in the process of its self-purification. This is the reason why the biological oxygen demand (BOD_5) of sludge from clarification basins highly fluctuates in a large interval of 30 -1 000 mg/l O_2 . The value of the chemical oxygen demand (COD) of this sludge fluctuates in an interval of 500 -15 000 mg/l O_2 and therefore it is quite high compared to BOD_5 (Oda 1968).

[0007] Obviously, the majority of the organic substances retained by waterworks sludge are high-molecular-weight
35 substances while their biological decomposition is difficult and slow, which causes problems in their further use.

[0008] Many proposals have been made that organic substances of this sludge could be used for soil fertilisation; therefore it is recommended to compost the sludge and to incorporate it into agricultural soils after its oxidation
40 treatment.

[0009] Such proposals are in fact a very dangerous measure for agricultural soils that could decrease the potential
soil capability of these soils quite substantially,

[0010] In relation to an increase in their potential soil capability soils need labile organic matters that may be a source of
energy for the soil microedaphon. Therefore they must be able to mineralise to CO_2 relatively quickly. Soils also need the transformed high-molecular-weight substances that were formed in the process of humification but it should be humic
45 acids, not fulvic acids. These substances do not mineralise, so they cannot provide energy for the soil microedaphon, but they are able to ensure the ion exchange, protecting soil nutrients from leaching.

[0011] The organic substances of waterworks sludge do not belong either to the first or to the second group and they will
not improve their quality in compost because they are slow from the aspect of the reaction rate, composts cannot reach the required temperature and it leads to the formation of decomposed organic substances but practically valueless
50 ones that may have a certain soil conditioning effect but it is a poor result.

[0012] In addition, on soils that were formed on acid substrates (it is the majority of soils in the CR) aluminium- and particularly iron-containing sludge releases trivalent cations that dramatically increase the content of the fraction of ferric phosphates in soils, which is a form of phosphorus factually unavailable to plants. Taking into account that in Czech agriculture the creation of a sufficient reserve of mobile phosphorus in soils lasted for several tens of decades, high
55 costs of the purchase of P fertilisers mainly in the seventies and eighties of the last century and the fact that the crops in Czech agriculture have taken up nutrients from this reserve for their average yields until now, the immobilisation of this reserve by the application of waterworks sludge into soils after composting is counterproductive.

[0013] On drained sludge beds surplus water is removed from sludge either without any agents (its residual water

EP 1 985 590 A1

content is still unsatisfactory) or by the addition of other dewatering and coagulating agents and technologies.

[0014] There exist many methods of sludge dewatering whereas their description is not an object of this document.

[0015] When dewatering with lime coagulation is used, this sludge treatment reduces the content of utilisable combustible components of sludge (cellulose and lignin) to about a half.

5 [0016] A number of methods of sludge treatment and utilisation have been described but they are applicable mainly to sludge from municipal waste water and sludge from industrial waste water - only a small attention has been paid to waterworks sludge because the price of aluminium and ferric clarifiers was relatively very low until recently, the sludge volume in relation to sewage sludge has always been quite small, and as only relatively clean river waters are treated to produce drinking water, the waterworks sludge did not mostly contain either admixtures that would be
10 interesting for hygienists and toxicologists or such admixtures that would be worth isolating from the sludge. In addition, it is believed that dewatered sludge is a good admixture to compost and can be used for fertilisation as described above.

[0017] The most similar area of technology is represented by sludge in which similarly like in waterworks sludge iron or aluminium salts are used as coagulants in the process of waste water purification.

[0018] In the majority of patents the regeneration of a clarifying salt from sludge that originated by coagulation with
15 an iron- or aluminium-based coagulant is done by the acid extraction of sludge treated in a different way. E.g. Korean Patent KR 200 504 5401 (2005) proposes to dry sludge, to ash it, to sinter at a high temperature and then to leach this material with 15-24 g of 1-4 M sulphuric acid per 1 g of the material treated like this. According to Japanese Patent JP 061 34 212 (1994) Na-hypochlorite is added to sludge, which causes the oxidation of a potentially reduced portion of iron. Iron in Fe^{3+} form is extracted by HCl, $FeCl_3$ is separated from insoluble parts of sludge and is used as a fresh
20 coagulant. The method is modified as two-stage filtration included as a pre-treatment for sea water desalination. Brazilian Patent BR 990 09 09 (2000) also uses an apparently simple method - iron in sludge is dissolved at first, then it chemically oxidises to Fe^{3+} . In $Fe(OH)_3$, this compound is dissolved again in HCl to $FeCl_3$, which is separated from insoluble particles of sludge and used as a fresh coagulant.

[0019] According to Japanese Patent JP 2004 105 923 (2004) the metal in sludge is dissolved, oxidised, Fe^{3+} and
25 other impurities are separated from sludge, and unlike the preceding patents the coagulant is not regenerated, but Insoluble $Fe(OH)_3$ is coagulated, which is pelleted with coal or coke, and pellets are processed in a blast furnace as an iron-containing raw material to the metal.

[0020] The majority of these patents does not solve the problem of product purity in greater detail and therefore
30 Swedish Patent WO 2005 03 7714 (2005) is a certain improvement, when sludge from the treatment of waters containing $Fe(OH)_3$ or $Al(OH)_3$ is treated by the addition of an acid, which leads to dissolution of hydroxides that are subject to membrane filtration. The ions Fe^{3+} or Al^{3+} , partly purified from admixtures, are coagulated by alkalisation with KOH, NaOH, Na_2CO_3 , $Mg(OH)_2$, MgO and $MgCO_3$. The crystallisation of $FeCl_3$ and $AlCl_3$ after membrane filtration is done in the medium of K_2SO_4 , Na_2SO_4 or $(NH_4)_2SO_4$. These purification operations provide a purer product as a fresh coagulant.

[0021] In another patent from Japan, e.g. JP 2003 094 062 (2003), Fe and Al from sludge in the form of hydroxides
35 are removed by dissolution in an acid and by electrolysis.

[0022] Some patents propose rather complicated and expensive procedures for the regeneration of Fe^{3+} as a coagulant that however provide a high purification efficiency. The U.S. patent US 649 60 47 (2002) is such an example: pH of sludge is decreased by an acid at first, sedimentation and filtration follow and extracted Fe^{3+} or Al^{3+} undergoes
40 ionexchange filtration on a semi-permeable membrane into an acid solution. The ions Fe^{3+} and Al^{3+} are passing more readily than divalent and monovalent ions. The transfer of organic matter through the membrane is factually excluded. The purifying effect of this procedure is high and the regenerated coagulant is very pure. But this method is too perfect for waterworks sludge. It is advisable for Fe and Al regeneration from the sludge of industrial waste water where the amount of accompanying metals is high.

[0023] U.S. Patent US 2005 112 740 (2005) is also very interesting: if it is based on the fact that metals are absorbable
45 by organic matter and that the equilibrium is determined by the relation between biochemical oxygen demand BOD, chemical oxygen demand COD and total carbon content. If at least one of these variables changes, the equilibrium will change and the metal can be separated. The method is based on the oxidation of organic matter in a bioreactor in combination with chemical coagulation at $pH = 9.25 \pm 0.5$. After coagulation metals are separated from the extract by filtration or centrifugation in the form of OH- that may be converted into a coagulant again by the action of an acid,

50 [0024] According to Japanese Patent JP 2005 125 316 (2005) in a strictly contrasted change in pH extracted iron is oxidised in aerobic conditions and then metals as sulphides are separated by contact with anaerobic sludge.

[0025] Chinese Patent CN 164 80 77 (2005) is complicated: the pH of sludge for Fe and Al extraction is induced
microbiologically by the culture of acidophilic *Thiobacillus* in a biological tank under the co-action of reducing components of sludge. Complete dissolution of metals takes place in another acidification tank through intensive stirring in aerobic
55 conditions. In the separated extract metals are separated by alkaline coagulation in the form of OH- from which the coagulant is regenerated by further dissolution in an acid.

[0026] The procedure of Japanese Patent JP 2005 296 866 (2005) is very similar to the latter method: the acid liquid from sludge extraction by an acid containing Fe^{2+} and Fe^{3+} passes to the first stage of a reaction tank for chemical and

EP 1 985 590 A1

biological oxidation, then a change in pH = 3 - 5 will induce the formation of minute nuclei of floccules of Fe(OH)₃ that in the second reaction tank after the addition of alkalis to pH = 5 - 13 will lead to spontaneous coagulation of Fe(OH)₃. Recycling to the first tank should follow to separate the solid and liquid phase.

5 [0027] In most patents potential residues of Fe²⁺ are converted to Fe³⁺. A reverse procedure is proposed in Korean Patent KR 128 123 (1998), in which acid waste water or acid sludge extract are warmed to t > 50° C, this temperature is maintained for more than 12 hours, and iron dust is added to reduce present Fe³⁺ to Fe²⁺. Filtration through activated charcoal at a dose of 3 - 10 g/l follows and the filtrate undergoes oxidation, coagulation with a lye and new dissolution in HCl to the original coagulant.

10 [0028] The method proposed by Patent EP 429 044 (1991) is also interesting: Fe³⁺ is reduced to Fe²⁺ and coagulation with oxalic acid at pH 1 - 8 and 20 - 100° C follows. Standard procedures are used for clarifier regeneration.

[0029] Another patent, EP 558 784 (1993), proposes to dewater the sludge, warm it up to 70 - 75° C, extract with mineral acid in combination with acetic, tartaric and citric acid. Separation follows, when metals are separated as organic complexes in the aqueous phase. Standard methods are used for their treatment. Sludge undergoing this procedure is granulated with biomass, straw, *Miscantus chinensis*, and leaves while a biofuel without heavy metals is produced.

15 [0030] We have described one group of proposals how to treat sludge containing Fe and Al where the objective was mainly the regeneration of a clarifying agent for chemical coagulation, i.e. FeCl₃ or Al₂(SO₄)₃.

[0031] In the other group of proposals sludge is used as a fuel whereas the fate of Fe or Al is not solved. It is e.g. Korean Patent KR 161 991 (1993), where the fuel for furnaces is a mixture of oil, iron-containing sludge or waste from rolling mills, activated sludge and coal. The moisture content of fuel should be below 12%, and percentage intervals of the components are given.

[0032] U.S. Patent US 563 18 05 (1996) is similar, in which sludge is mixed with sources of carbon, the mixture is pelleted, extruded and burnt in a furnace at a temperature > 1 420° C when Fe is produced. Waste sludge, coal, lignite, waste graphite and sludge from activation are recommended as C sources. In this process the slag rich in calcium is produced, from which 50 - 95% of sludge-captured zinc can be isolated.

25 [0033] It is however stated in U.S. Patent US 2006 09 6163 that dewatered sludge can be ashed efficiently only if an external fuel is used. It is proposed to warm the sludge up to a temperature at which thermal destruction of biomass starts. The result is a nonhydrophilic product that is an efficient biofuel.

[0034] The third group of sources is aimed not only at Fe and Al but also at all metals in sludge and at their isolation in the process.

30 [0035] Czech Patent CS 254 463 (1988) is such an example when it is proposed to convert hydroxides and carbonates of metals in sludge to water-soluble salts as complexes, and to isolate the particular metals electrolytically. Fe, Cu, Zn, Cr and Ni are isolated in this way.

[0036] Similarly, according to Romanian Patent RO 722 11 zinc is isolated from the extract electrolytically from a 5% solution of NaOH at pH = 11, chromium at 80° in an oxidation-alkaline medium under saturation with gaseous chlorine, 35 nickel and copper from an aqueous solution bubbled through with gaseous NH₃ in cold conditions. Following these three stages of treatment Fe remains in sludge as Fe(OH)₃.

[0037] The procedure of Japanese Patent JP 2000 117 270 (2000) is very complicated: it is prescribed to coagulate waste water with NaOH and to clarify it with polymeric coagulant. Then the sludge is treated with chelating agents, membrane microfiltration follows, and hydroxides are dissolved with H₂SO₄ at pH = 0.5 - 3. The solution containing 40 metals is partitioned by electroosmosis: Fe²⁺ is partitioned, which is microbially oxidised to Fe³⁺ in a bioreactor using the microorganism *Thiobacillus ferrooxidans*. This very complicated procedure is difficult to understand because the chemical oxidation of pure Fe²⁺ salt is not a technical problem.

[0038] A similar demanding procedure is proposed by U.S. Patent US 1661 (1997): metals extracted from waters or sludge are converted into a complex or chelate form, they are subject to the ion-exchange chromatography of an ion 45 exchanger in Na-form at pH > 7, captured cations are washed out from the column with acid solutions and the ion-exchanger column is returned to the Na-cycle by NaOH washing. The washed out metals are partitioned electrolytically. The degree of partitioning is so high that e.g. up to 97% of present cadmium is isolated, as stated by the source.

[0039] Other patents use less complicated methodologies, relying rather on the specificity of reaction conditions in the dissolution of metal compounds. Of course, the effect of partitioning is much smaller. For waste water and sludge 50 e.g. Chinese Patent CN 166 9959 (2005) proposes aeration for 1 - 2 hours at 90 - 100° C, followed by dissolution of metal compounds with 40 - 60% H₂SO₄, and maintenance of pH = 1,5 - 2 under continuous stirring for 2 - 3 hours. It is expected that e.g. Cu will pass to the liquid phase while Fe remains in the solid phase of sludge. After filtration the solution undergoes crystallisation (partitioning of CuSO₄ • 10 H₂O), HCl is added to the residue and formed FeCl₃ can be reused as a coagulant for the chemical clarification of water,

55 [0040] The technical solution of Patent EP 30067 (1981) is an analogy of the use of organic extractants in analytical chemistry of heavy metals: bis(2-ethylhexyl)phosphate, butylphosphate and mono(2-ethylhexyl)phosphate are used for the separation of metals.

[0041] Perhaps somewhat bizarre biotechnology for the separation of iron and other metals from sludge of various

EP 1 985 5SO A1

types and also from soils is proposed by French Patent EP 755 730 (1997). Sludge gets into contact with the glucidolytic *Clostridium* and *Bacillus* in anaerobic conditions in a stirrer. In this process oxygen is removed by the stream of N_2 or CO_2 . According to the patent Fe_2O_3 can be dissolved and transferred to a solution. Allegedly, iron and all other heavy metals are removed from sludge and separation of heavy metals by conventional methods follows.

5 [0042] A similarly strange method is proposed by Japanese Patent JP 2006 20 6952 (2006): in waste water or in sludge extract magnetite of grains 10 -150 nm in diameter with the specific surface 10-100 m^2/g is dispersed, which is exposed to magnetisation of 50 - 90 A m^2/kg in a magnetic field of 398 kA/m in a weakly acid to alkaline medium. Adsorption takes place on magnetite particles from which metal compounds can be obtained by acid extraction. The partitioning of metals is done by usual methods.

10 [0043] If we summarise the procedures of sludge treatment for further use that have been known until now, the majority of the proposed known solutions is obviously convenient for industrial waste water. They are too costly, complicated and inconvenient for sludge produced by the chemical treatment of clean river waters for drinking water. The other solutions, proposing simple acid extractions for the regeneration of a clarifying agent, only seem to be convenient. High amounts of acids are consumed for usual quantities of sludge, the equipment is of a large size and therefore it is costly.

15 [0044] Considering the further potential use of waterworks sludge, these main approaches have resulted from the slate of the art:

1) Utilisation of sludge organic matter for soil fertilisation

2) Regeneration of clarifying salt from sludge

20 3) Energetic utilisation of sludge organic matter

[0045] As stated above, the proposal of utilisation of sludge organic matter for soil fertilisation is absolutely unrealisable, valueless and hazardous from the aspect of soil capability even though the majority of the proposals for the utilisation of waterworks sludge follows this trend.

25 [0046] Regeneration of a clarifying salt from sludge is the second approach, frequently described in literature. It is mostly based on the decomposition of sludge with acids or, less frequently, with other extractants. The realisation of such methods for Fe and Al is very problematic because the production price of clarifying salts is relatively low in relation to proposed extraction procedures, metal scrap can be used for the production of clarifying salts, and the extraction would be efficient only if another more valuable metal in the form of salt were produced (PV 1986-551).

30 [0047] The energetic utilisation of sludge organic matter can be considered as the most realistic. As the organic pollution of river water to be treated for drinking water cannot be very high, coagulation sludge contains a sufficient amount of mineral colloid particles that are carried into the river by washing and soil erosion in the watershed, but the amount of organic matters is relatively low. So there arises a question whether the utilisation of the energy value of sludge organic matters will be economic at all, considering complicated combustion technologies and sludge treatment
35 for burning. Nevertheless, some patents (PV 2004-795) or the announced application of the invention are promising: this invention is based on the formation of a stream of waterworks sludge that will change in an evaporator to a mixture of gases, vapours and solid particles that will be pre-heated and burnt. Condensation heat of water vapour, contained in waste gases, will be used for pre-heating and for the operation of an evaporator (PV 2005-30).

[0048] To ensure the economic utilisation of waterworks sludge, both applicable approaches should obviously be
40 combined: regeneration of a clarifying salt and energetic utilisation of sludge organic matter. This is an objective of the presented invention that is aimed mainly on iron-containing waterworks sludge with regard to the prevailing use of iron-containing clarifying salts in water-treatment plants.

Principle of the invention

45 [0049] This problem is solved on the basis of the treatment of iron-containing waterworks sludge according to the invention. Its principle is as follows: dry sawdust is soaked with a solution of an oxidiser of saltpetre type, dried, and a mixture for the production of pelleted or briquetted fuel is prepared by the addition of dewatered dried waterworks sludge to sawdust at a ratio corresponding to the total carbon content in the mixture of at least 40%. The advantage of this
50 procedure is its simple realisation while no complicated technological equipment is necessary. Sawdust and waterworks sludge are easily available and cheap materials. The function of an oxidiser is to improve the burning of the fuel, the calorific value of which will be on the limit of minimum use efficiency,

[0050] In advantageous realisation KNO_3 is used as an oxidiser: its 20% solution is applied by the sprinkling of sawdust at an amount of 50 to 150 l of solution per 100 kg of sawdust. It is advantageous to use KNO_3 because it is a cheap
55 and easily available raw material.

[0051] In another advantageous realisation of the procedure according to the invention a ferric clarifying salt contained in sludge is regenerated for further use by a simple method.

[0052] From the mixture pelleted or briquetted fuel is produced that is burnt in a heating installation of lower capacity;

EP 1 985 590 A1

ash from burning is collected in a vessel into which a 20% solution of HCl is added under continuous stirring until the constant pH value is reached; finally, the liquid fraction consisting of FeCl_3 is separated by filtration and after analytical determination of the concentration it will be reused for the clarification of raw river water in water-treatment plants. The process is technologically very simple and almost wasteless. Hydrochloric acid is efficient and safe from the aspect of manipulation by the staff.

[0053] The object of the invention is also a sawdust-based mixture for the production of pelleted or briquetted fuel, prepared by the method described in Claim 1.

[0054] In advantageous realisation the mixture contains dry sawdust soaked with 20% KNO_3 solution as an oxidiser and dewatered dried waterworks sludge from water-treatment plants at a ratio adjusting the total content of carbon in the mixture to 40% at least.

[0055] In another advantageous realisation, besides the solid component, i.e. sawdust with an oxidiser and waterworks sludge at an amount of 60 to 98% by weight, the mixture contains a binder - modified maize flour dispersed in a solution containing sodium hydroxide, sodium hypochlorite, lime milk and bacterial α -amylase, and a thermoplastic agent at an amount of 0.05 to 0.15% by weight - an aqueous dispersion of native rye flour. These additives improve the process of pelleting or briquetting, and they also improve physical properties of these products such as strength, abrasion resistance, etc.

[0056] Finally, the object of the invention is the use of dewatered dried iron-containing waterworks sludge from water-treatment plants as an additive to the sawdust-based mixture for the production of pelleted or briquetted fuel.

[0057] Advantages of the solution according to the invention are that it allows the energetic utilisation of organic matter in iron-containing waterworks sludge and the regeneration of a clarifying salt for repeated use in simple and cheap way.

Detailed description of the preferred embodiments

[0058] Naturally, particular examples of the invention realisation specified and described below are presented for illustration, not as a limitation of realisations of the invention to the given examples. Based on routine experimentation experts that are familiar with the state of the art will find or will be able to identify a larger or smaller number of equivalents to specific realisations of the invention that are specially described here. Also these equivalents will be included in the range of subsequent patent claims.

[0059] Iron-containing waste (coagulation) waterworks sludge from water-treatment plants is dewatered at first and then it is dried. It is not important whether the sludge is dewatered in a sludge bed or a sludge-dewatering technology with the application of dehydrating or coagulating agent or without it is used.

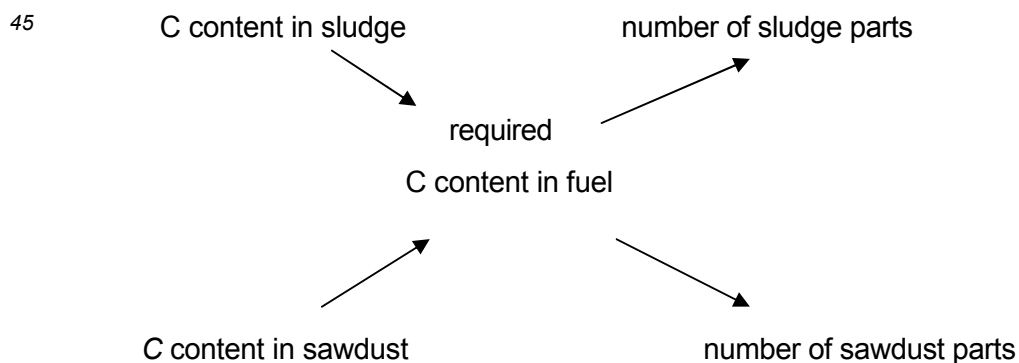
[0060] Chemical analysis of sludge is done, and the content of total carbon and content of total iron are determined.

[0061] Dry sawdust is spread on a horizontal plane to make a layer of about 20 cm and sprinkled with 20% solution of waste KNO_3 at a dose of 50 l of the solution per 100 kg of sawdust; it is mixed by stirring the layer and dried in the air.

[0062] Sawdust as a cellulose-lignin material contains 50% of carbon (it is the value usual for spruce wood) because pure lignin contains 65% C and pure cellulose 44% C. In order to reach the calorific value of 16 MJ/kg at least (e.g. rape straw has an analogical content) the mixture of sawdust and waterworks sludge should have the carbon content amounting to 40% C at least.

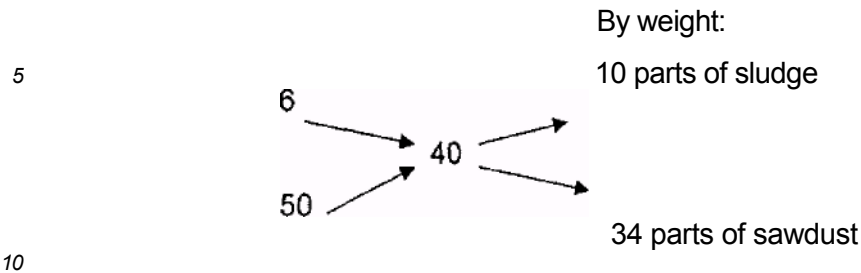
[0063] Based on the carbon content according to the analysis of the used waterworks sludge dried sludge is added to sawdust at such a ratio that the resultant mixture will contain 40% C.

The cross rule is applied:



EP 1 985 590 A1

Hence:



[0064] Fuel pellets are produced from a mixture of sawdust and sludge. To improve the properties of pellets it is possible to use other additives such as modified maize flour as a binder or aqueous dispersion of native rye flour as a thermoplastic agent. The addition of an oxidiser (KNO_3) improves the burning of pellets because their carbon content and their calorific value are at the limit of capacities and operational use efficiency for boilers of lower capacity where these pellets are burnt.

[0065] Ash from the burning of pellets is collected into a large plastic vessel equipped with a cock on the bottom that has a simple cloth filter on the inner side.

[0066] Such an amount of 20% HCl is poured into the vessel that is necessary for the decomposition of FeCO_3 present in ash. The vessel contents are stirred and pH is measured tentatively. After the pH value of the added dose of the acid does not increase in FeCO_3 present in ash any longer and the solution remains acid, the process of decomposition and Fe extraction is terminated. The plastic cock is opened to discharge FeCl_3 , which can be reused in a water-treatment plant for the clarification of raw river water and its treatment for drinking water after analytical determination of the concentration.

[0067] There is a fear that the regenerated coagulant, forming $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in treated water, may potentially accumulate heavy metals contained in river water, mainly cadmium. But the probability of accumulation of heavy metals during the treatment of river water for drinking water is negligible because the initial hygienic requirements for treated water are very rigorous. In addition, the extremely low concentration of heavy metals in this water is very unfavourable for sorption equilibria on formed particles of $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

[0068] Such a fear is however substantiated if the proposed method of sludge treatment and regeneration of clarifying FeCl_3 were not used for clean river water but for industrial waste water contaminated by a higher number of other heavy metals. This area implies a further potential use of the invention. Obtained FeCl_3 can be repurified electrolytically in this case:

[0069] Regenerated FeCl_3 is diluted to contain about 3 g of the metal per 1 000 ml, and 50 g of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and 200 ml of ammonia ($n = 0.91$) are added. It is electrolysed in a Classen dish with target anode, voltage 2 V, current 3 - 0.3 A. Zinc, copper, nickel, cobalt and mercury are separated practically quantitatively. Electrolysis on gauze electrodes follows at 40° - 50° C under the movement of the electrolyte caused by voltage 2.4 - 2.7 V (1.5 - 0.7 A) for 30 minutes. Cadmium is separated quantitatively.

[0070] Similarly like Ni and Co, Fe belongs to electroanalytical group III, and therefore it is separated on a Pt electrode quantitatively after the alkaline medium is reached. Unlike Ni and Co, which form complex soluble ammoniates in NH_4OH medium, Fe with ammonia is coagulated as an insoluble hydrate. This is the reason why a solution of ammonium oxalate, which will form with iron a soluble little stable anion complex, is used for electrolysis. During electrolysis the oxalate is anodically oxidised to $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ while a weakly alkaline medium is produced from which Fe may be cathodically separated quantitatively.

[0071] Fe is separated from the other impurities in this way: after Hg, Cu, Ni, Co and Cd have been removed, the solution is acidified with H_2SO_4 to pH = 6.5. An amount of 6 - 8 g of ammonium oxalate is added and electrolysis on gauze electrodes is carried out at 15 - 20° C by the voltage of 4 V (1 - 1.5 A). The grey deposit of pure Fe on Pt cathode is rinsed with distilled water without interrupting the current. FeCl_3 is regenerated from the electrode by dissolution in diluted HCl.

Industrial applicability

[0072] The solution according to the invention is applicable to the treatment of waste iron-containing waterworks sludge, or potentially industrial sludge, for the production of pelleted or briquetted fuel designed for heating installations of lower capacities and for the regeneration of an iron-containing clarifying salt for repeated use in a water-treatment plant.

EP 1 985 59 A1

Claims

- 5 1. The method of treatment of iron-containing waterworks sludge from drinking water-treatment plants **characterized by** that dry sawdust is soaked with a solution of an oxidiser of saltpetre type, dried, and subsequently a mixture for the production of pelleted or briquetted fuel is prepared by the addition of dewatered dried waterworks sludge to sawdust at a ratio adjusting the total carbon content in the mixture to 40% at least.
- 10 2. The method of treatment of iron-containing waterworks sludge according to claim 1, **characterized by** that KNO_3 is an oxidiser while its 20% solution is used to sprinkle sawdust at an amount of 50 to 150 l of solution per 100 kg of sawdust.
- 15 3. The method of treatment of iron-containing waterworks sludge according to claim 1 and 2, **characterized by** that pelleted or briquetted fuel is produced from the mixture that is burnt in a heating installation of lower capacity, ash from its combustion is collected into a vessel where a 20% solution of HCl is added under continuous stirring until the constant pH value is reached, and finally the liquid fraction composed of FeCl_3 is separated by filtration; after analytical determination of the concentration it will be reused for the clarification of raw river water in water-treatment plants.
- 20 4. A sawdust-based mixture for the production of pelleted or briquetted fuel, prepared by the method according to claim 1.
- 25 5. The mixture according to claim 4, **characterized by** that it contains dry sawdust soaked with 20% solution of KNO_3 as an oxidiser and dewatered dried waterworks sludge from water-treatment plants at a ratio corresponding to the total carbon content in the mixture of 40% at least.
- 30 6. The mixture according to claim 5, **characterized by** that it contains a solid component composed of sawdust with an oxidiser and waterworks sludge at an amount of 60 to 98% by weight, a binder at an amount of 0.5 to 1.5% by weight in the form of modified maize flour dispersed in the solution containing sodium hydroxide, sodium hypochlorite, lime milk and bacterial α -amylase, and a thermoplastic agent at an amount of 0,05 to 0.15% by weight in the form of an aqueous dispersion of native rye flour.
- 35 7. The use of dewatered dried iron-containing sludge from water-treatment plants as an additive to the mixture for the production of sawdust-based pelleted or briquetted fuel.

35

40

45

50

55

EP1985590A1



European Patent
Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application number
EP 68 06 8013

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (IPC)
X	WO 92/07049 A [BARRETT RAYMOND THOMAS [GB]; FOROER DAVID EDWARD [GB]) 30 April 1992 (1992-04-30) * page 5, line 26 * * pages 7-8 *	1,4,7	INV. C02F11/06 COZF11/14 C16L5/46 C22B3/10
X	JP 2006 152097 A (TSUKISHIHA KIKAI CO) 15 June 2006 (2006-06-15) * paragraph [0011] - paragraph [0016] *	4	
X	EP 0 549 861 A (COUR ADMINISTRATION A S PINDST [OK]) 7 July 1993 (1993-07-07) * column 3, lines 10-12 * * column 5, line 26 - column 6, line 16 *	4	
A	US 3 951 613 A (KIELE FRANCIS S) 20 April 1976 (1976-04-20) * column 2, lines 58-64 *	1,2,5	
A	WO 97/01513 A (TORKKELI ESKO [FI]) 16 January 1997 (1997-01-16) * page 16 - page 17 *	1-7	TECHNICAL FIELDS SEARCHED (IPC)
A	FR 2 867 773 A (CHEKROUN ALAIN [FR]) 23 September 2005 (2005-09-23) * page 4, lines 2-5 * * page 5, lines 20-24 *	1-7	C02F C10L C22B
P,A	PETTERSSON ET AL: "Leaching of ashes from co-combustion of sewage sludge and wood-Part I: Recovery of phosphorus" BIOHASS AND BIOENERGY, PERGAMON, OXFORD, GB, vol . 32, no. 3, 3 December 2007 (2007-12-03), pages 224-235, XP022479375 ISSN: 0961-9534 * page 224 - page 228 *	3	
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of publication The Hague		Date of completion of the search 27 June 2008	Examiner ChStellier, Xavier
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS		T : theoretical prior art underlying the invention	
X : particularly relevant if taken alone		E : earliest patent document, bibliographic document, or after the filing date	
Y : particularly relevant if combined with another document of the same category		D : document cited in the application	
A : technological background		L : document cited for other reasons	
O : non-written disclosure		& : member of the same patent family, corresponding document	
P : intermediate document			

EP 1 985 590 A1



European Patent
Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number
EP 08 00 8013

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (IPC)
P,A	<p>DE SENA R F ET AL: "Biofuel application of biomass obtained from a meat industry wastewater plant through the flotation process - a case study" RESOURCES, CONSERVATION & RECYCLING ELSEVIER NETHERLANDS, vol. 52, no. 3, January 2008 (2068-01), pages 557-569, XP002485413 ISSN: 0921-3449 * page 560 *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-7	
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (IPC)
The present search report has been drawn up for all claims			
Ptaw of tea ^A The Hague	Dsla ol tompetion of the Kith 27 June 2008	ExEmtr ^{Af} Chatellier, Xavier	

CATEGORY OF CITED DOCUMENTS

X : particularly relevant if taken alone
Y : particularly relevant if combined with another document of the same category
A : technological background
O : non-written disclosure
P : intermediate document

T : theory or principle underlying the invention

E : earlier patent document, but published only after the filing date

D : document cited in the application

L : document cited for other reasons

& : members of the same patent family, corresponding document

EP 1 985 590 A1

REFERENCES CITED IN THE DESCRIPTION

This list of references cited by the applicant is for the reader's convenience only. It does not form part of the European patent document. Even though great care has been taken in compiling the references, errors or omissions cannot be excluded and the EPO disclaims all liability in this regard.

Patent documents cited in the description

- KR 2005045401 [0018]
- **JP 06134212 B [0018]**
- **BR 9900909 [0018]**
- **JP 2004105923 B [0019]**
- WO 2005037714 A [0020]
- JP 2003094062 B [0021]
- US 6495047 B [0022]
- US 2005112740 A [0023]
- JP 2005125316 B [0024]
- CN 1648077 [0025]
- JP 2005296866 B [0026]
- KR 128123 [0027]
- EP 429044 A [0028]
- EP 558784 A [0029]
- **KR 151991 [0031]**
- **US 5531805 A [0032]**
- **US 2006096163 A [0033]**
- CS 254463 [0035]
- RO 72211 [0036]
- JP 2000117270 B [0037]
- US US1661 B [0038]
- CN1669959 [0039]
- EP 30057 A [0040]
- EP 755730 A [0041]
- JP 2006206952 B [0042]

6.5 Článek Vodní hospodářství 11/2010

Využití koagulačních kalů z úpraven pitné vody s obsahem železa

Ladislav Kolář, Stanislav Kužel, Josef Brouček, Jana Borová-Batt

Klíčová slova: vodárenské kaly – čiření Fe^{3+} -solemi – kompostování kalů – hnojení kalů – úbytek půdního fosforu – regenerace čířidla

Souhrn:

Využití železitých koagulačních kalů jako přísady do kompostů je nevhodné, protože hnojení těmito komposty silně zvyšuje tvorbu frakce železitých fosfátů v půdě, jejichž fosfor je rostlinám nepřístupný. Současně se zhoršují všechny ukazatele fosforečného režimu půdy – faktor intenzity I, faktor kinetiky R, sorpční index S. Efektivnímu energetickému využití kalů brání nízký obsah organických látek v kalu. Navrhujeme kombinaci energetického využití kalů s externím palivem a oxidovadlem s regenerací původního čířidla, chloridu železitého, k zlepšení ekonomiky využití těchto kalů.

Úvod:

K čiření surové vody při její úpravě na vodu pitnou se běžně používá způsob hlinitý, při kterém voda je čiřena vločkami $\text{Al}(\text{OH})_3$ nebo způsob železitý, založený na čiření vločkami $\text{Fe}(\text{OH})_3$. K použití jednoho nebo druhého způsobu může vést řada různých důvodů. Jestliže však předpokládáme, že organické i minerální látky zachycené ze surové vody budou využity kompostováním zachyceného kalu a použitím vyrobeného kompostu k hnojení zemědělských půd, je nutno si uvědomit, že hlinité kaly do půdy zapravit můžeme, železité nikoli, protože silně redukovat potenciální rezervu mobilního fosforu v půdě silným zvýšením železité frakce

extrahovatelného fosforu v půdě, který je rostlinám prakticky trvale nedostupný (1, 2, 3).

V současné době zemědělci hnojí převážně jen dusíkatými hnojivy, na fosfor a vápenatá hnojiva finanční prostředky už většinou nejsou. Půdy se znovu okyselují, mobilita půdního železa se zvyšuje zvláště ze snadno přístupných zdrojů, kterými kompostované železité vodárenské kaly bezesporu jsou. Tím dochází k úbytku rezerv mobilního fosforu v půdě, které byly vytvořeny nikoli silným, ale evropskému průměru odpovídajícím hnojením v sedmdesátých a osmdesátých létech minulého století. Fosfor ve frakcích extrahovatelného půdního fosforu CaP I, CaP II, CaP III a ALP, které jsou zdrojem mobilního půdního fosforu, řízeném faktory fosfátového režimu, faktorem intenzity, faktorem kinetiky, hodnotou konstanty vazební energie a z ní odvozeného sorpčního indexu, se pozvolna vyčerpávají a frakce FeP, která mobilní fosfor nenaplnuje, naopak stoupá. Tento nepříznivý vývoj aplikace železitých vodárenských kalů v kompostech aplikovaných do půdy neobyčejně urychluje.

Metodika:

K pokusům byly použity dvě lokality s různou nadmořskou výškou, protože nadmořská výška vzhledem k svému vlivu na půdní pH působením rozdílné průměrné teploty a úrovně srážek obsah železité a hlinité frakce extrahovatelného minerálního fosforu v půdách výrazně ovlivňuje (4). Základní charakteristiku písčitohlinitých kambizemí kyselých v lokalitě Křemže (A) a v lokalitě České Žleby v oblasti Strážný (B) v jihočeském regionu popisuje tab. 1. Na panenské, nikdy zemědělsky obhospodařované půdě byl založen exaktní pokus s hnojením kompostem s různým přídavkem železitého koagulačního kalu. Dávka kompostu byla jednotná a odpovídala obvyklému množství 50 t/ha, tj. 5 kg/m². Kompost byl rotavátorem zapravován do profilové hloubky 0 – 20 cm. Charakteristiku surovinové skladby kompostů uvádí tab. 2, složení železitého koagulačního kalu, použitého jako jedna součást kompostové receptury uvádí tab. 3. Kompost byl fermentován podle tehdy platné ČSN normy „Průmyslové komposty“, doba fermentace byla 2 roky.

Půdní vzorky byly odebírány z hloubky 0 – 25 cm před zahájením pokusu (I), 1 týden po zapravení kompostu do půdy (II) a pátý rok po zapravení (III). Byl stanoven mobilní fosfor dle Mehlich II podle zásad Agrochemického zkoušení půd (5), celkový (6), organický a minerální fosfor (7), extrahovatelný fosfor a jeho 5 frakcí – CaP I, CaP II, CaP III, AIP a FeP (8, 9) a tři ukazatelé fosforečného režimu půd – faktor intenzity I, faktor kinetiky R a sorpční index S (10, 11, 12).

Matematicko-statistické zpracování výsledků měření bylo provedeno metodami pro máloprvkové soubory, zvláště využitím Lordova testu, vycházejícího z rozpětí R souborů dat (13). Interval spolehlivosti průměru byl počítán pro hladinu významnosti $\alpha = 0,05$.

Výsledky změn jednotlivých frakcí fosforu a ukazatelé fosforečného režimu půd jsou uvedeny v tab. 4.

Rozdíly měřených veličin při aplikaci do půdy kompostu s nejmenším množstvím přidaného železitého koagulačního kalu a s jeho největším množstvím jsou uvedeny v tab. 5. Protože změny jsou na přídávku kalu prakticky lineárně závislé, nejsou už v tab. 5 údaje pokusných dat s komposty 2 a 3 uváděny.

Protože se ukázalo, že zemědělské využití železitých koagulačních kalů jako části surovinové skladby kompostů je pro půdní fosfor velmi škodlivé a protože nízký obsah organických látek v těchto kalech nezaručuje ani efektivní energetické využití tohoto odpadu, pokusili jsme se problém řešit přidávkem spalitelných organických látek na celkový obsah 40 % C spolu s odpadním oxidovadlem, kterým byl roztok KNO_3 . Po peletizaci směsi s peletizačním pojivem podle UV č. 17228 lze po nízkotepelem spálení pelet ze zbytku snadno regenerovat původní čiridlo (patent CZ-300446, evropský patent EP 1985590).

Výsledky a diskuse:

Původní názor agrochemiků, že fosfor vázaný v půdách železem a hliníkem je pro rostliny nepřístupný a proces této vazby fosforu byl proto nazván „zvrhávání kyseliny fosforečné“, byl opraven v 70. létech minulého století, zásluhou i českých autorů (1, 2). Bylo zjištěno, že fosfor vázaný hliníkem může být v kyselých půdách zdrojem fosforu pro rostliny, ale pro fosfor vázaný železem to neplatí (3).

Z tab. 1 je zřejmé, že půdy z obou lokalit jsou kyselé, zcela logicky půda z vyšší nadmořské výšky je kyselejší, obsah mobilního fosforu je velmi nízký, celkového a extrahovatelného fosforu také nízký, jen obsah organického fosforu je vysoký, v lokalitě B dokonce přes 50 % P_{tot} . Běžné hodnoty P_{extr} se pohybují kolem 0,25 – 0,33 P_{tot} . Z tab. 2 je zřejmá vysoká kvalita kompostů, které pro fermentaci měly dostatek labilních organických látek z hnoje a rybníčního bahna, dostatek minerální koloidní frakce z bahna, byly dobře zásobeny i stabilnějšími organickými látkami z rašeliny a měly přebytek pufrční složky – vápence. Tak kvalitní surovinová skladba běžných kompostů většinou není a proto lze říci, že v našich pokusech jsme udělali vše pro to, aby se uplatnil tzv. „Humatefekt“ (14) zajišťující ochranu mobilních forem půdního fosforu organickými látkami před imobilizací chemisorpcemi všeho druhu, včetně vazby do frakce půdních železitých fosfátů.

Z tab. 3 je zřejmé, že použitý železitý koagulační kal z kalového pole má obvyklé složení, charakteristické tím, že má ještě poměrně nízký obsah sušiny, celkově nízký obsah oxidovatelného uhlíku na mokré cestě C_{ox} a tedy i organických látek. Rostlinných živin má rovněž zcela zanedbatelné množství, má dokonce i málo SiO_2 a Al_2O_3 a tak převládá jen železo. Takový kal rozhodně není přínosem jako materiál hnojivý a jeho obsah organických látek je tak nízký, že i představy o jeho možném energetickém využití jsou dosti nereálné.

Z tab. 4 si všimněme nejprve faktu, že už pouhé nižší pH lokality s vyšší nadmořskou výškou v analýze vzorků ještě před zahájením pokusů s aplikací kompostů s železítými kaly působí pronikavé zvýšení frakce FeP extrahovatelného fosforu P_{extr} na více než dvojnásobek. Faktor intenzity I fosforečného režimu je ukazatelem míry pohyblivosti fosforu v půdním

prostředí a s tvorbou FeP frakce, nižším pH i nadmořskou výškou se snižuje stejně jako faktor kinetiky R, který indikuje rychlost uvolňování fosforu z pevné půdní fáze do půdního roztoku. Sorpční index je obrazem fixační kapacity půd, podmíněné sorpční aktivitou půdních částic k fosforu. Proto v přítomnosti mobilního železa a v podmínkách zvýšené tvorby FeP frakce P_{extr} hodnota sorpčního indexu S stoupá.

Z dalších výsledků v tab. 4 lze vyvodit, že brzy po zapravení kompostu i s vysokým obsahem železa (kompost č. 4) je změna frakcí půdního fosforu i ukazatelů fosforečného režimu půd celkem nepatrná – reakční rychlost půdních změn je zřejmě malá a reakční doba 1 týdne je příliš krátká. Pronikavé změny však nastaly během doby a zaznamenali jsme je naposled po 5 letech. Nevíme však, zda už dosáhly maxima.

V tab. 5 je uveden rozdíl působení kompostu s nižším obsahem železa (kompost č. 1) a kompostu s nejvyšším obsahem železa po 1 týdnu (II) a 5 letech (III) působení v půdě. Proti našemu očekávání jsou rozdíly při aplikaci kompostů 1 a 4 relativně malé. Pro praxi to znamená, že i malý podíl železitých koagulačních kalů působí na půdní fosfor mimořádně nepříznivě. Protože komposty 2 a 3 svými obsahy železa a současně svými účinky na půdní fosfor fungují v lineárních závislostech, nejsou v tab. 5 výsledky s komposty 2 a 3 uváděny.

Z výsledků je zcela zřejmé, že využití kalů jako přísady do kompostů je zcela nevhodné, dokonce přímo škodlivé. Druhou možností je využití organické složky těchto kalů spalováním. Je to řešeno mnoha patenty (15, 16, 17), ale problémem je nízký obsah spalitelné složky těchto kalů.

My jsme se snažili problém využití tohoto odpadu řešit kombinací energetického využití kalů s přidavkem oxidovadla (KNO_3) a externího paliva po peletizaci se speciální peletizační přísadou (18) při nízkoteplném spalování, které umožňuje snadnou regeneraci původního čiridla ze zbytku po spálení. Řešení byl udělen český a evropský patent (19, 20).

Závěr:

Komposty, ve kterých byl použit i v malém množství železitý koagulační kal z čiření surové vody, silně snižují kapacitu frakcí extrahovatelného půdního fosforu P_{extr} , které jsou rezervou mobilního, rostlinám přístupného fosforu. Současně dochází k prudkému nárůstu FeP frakce minerálních fosfátů, které představují irreverzibilně ztracený fosfor v přirozených půdních podmínkách. Dochází i k značnému zhoršení všech třech ukazatelů fosforečného režimu půd. Při současné vysoké ceně zvláště fosforečných hnojiv nelze blokaci mobilního fosforu v půdách připustit a proto železité koagulační kaly jako složku surovinové skladby kompostů použít nelze. Protože i obsah organických látek v těchto kálech je většinou nízký, je problematické i jejich energetické využití. Navrhli jsme způsob energetického využití těchto kalů s přídavkem externích spalitelných látek a oxidovadla, spojený s regenerací čířidla – chloridu železitého (evropský patent EP 1985590 a český patent CZ 300446 B6).

Poděkování: Práce byla umožněna finančním přispěním grantu MŠMT ČR ident. čísla MSM 6007665806 a za tento příspěvek děkujeme.

Tab. 1: Agrochemická charakteristika písčitohlinitých kambizemí v pokusné lokalitě Křemže (A) a České Žleby (B)

	Nadm. výška [m]	Obsah zrn I. kat. [%]	pH/KCl	Kationtová výměnná kapacita T [mmol/1000 g]	P [mg/1000 g]			
					mobilní	organický	celkový	extrahovatelný
A	510	27,1 ± 2,8	5,83 ± 0,18	142 ± 18	2,8 ± 6	276 ± 35	691 ± 63	235 ± 36
B	910	23,8 ± 3,5	5,26 ± 0,08	92 ± 8	25 ± 7	428 ± 54	840 ± 69	218 ± 31

Tab. 2: Surovinová skladba pokusných kompostů s různým podílem železitého koagulačního kalu v sušině. (Vlhkost kompostů při fermentaci udržována na 60 % retenční vodní kapacity.)

Kompost	Hnůj [%]	Rybniční bahno [%]	Rašelina [%]	Mletý vápenec [%]	Očkovací ornice [%]	Říční písek [%]	Železitý koagulační kal [%]
1	30	22	25	6	2	12	3
2	30	22	25	6	2	8	7
3	30	22	25	6	2	4	11
4	30	22	25	6	2	0	15

Tab. 3: Složení železitého koagulačního kalu, použitého ke kompostování.

(Kal z kalového pole.) Všechny údaje v % původního stavu.

Sušina	$20,0 \pm 4,1$	MnO	$0,10 \pm 0,04$
C _{ox}	$2,28 \pm 0,5$	P ₂ O ₅	$0,03 \pm 0,01$
Organické látky přepočet na celulózu	$5,18 \pm 1,0$	CaO	$0,48 \pm 0,05$
Organické látky přepočet na lignin	$3,50 \pm 0,6$	MgO	$0,15 \pm 0,02$
SiO ₂	$3,48 \pm 0,7$	S	$0,06 \pm 0,04$
Al ₂ O ₃	$0,94 \pm 0,2$		
Fe ₂ O ₃	$9,08 \pm 1,9$		

Tab. 4: Frakce půdního fosforu a ukazatelé fosforečného režimu pokusných půd A a B před zahájením pokusu (I), po zapravení kompostu č. 4 do půdního profilu 1 týden (II) a 5 let (III)

		A			B		
		I	II	III	I	II	III
Mobilní P [mg/1000 g]		28 ± 6	29 ± 5	9 ± 2	25 ± 7	20 ± 5	11 ± 3
Organický P [mg/1000 g]		276 ± 35	270 ± 38	297 ± 42	428 ± 54	432 ± 46	445 ± 49
Celkový P [mg/1000 g]		691 ± 63	705 ± 52	707 ± 4,4	840 ± 69	792 ± 54	812 ± 50
Extrahovatelný P _{extr} [mg/1000 g]		235 ± 36	220 ± 30	112 ± 15	218 ± 31	194 ± 25	94 ± 12
Frakce [% P _{extr}]	CaP I	26,3	20,2	10,1	14,5	10,0	5,3
	CaP II	20,7	19,5	11,3	15,4	13,6	8,0
	CaP III	24,3	28,4	13,0	13,8	14,6	10,6
	AIP	13,2	13,6	15,8	18,6	15,5	19,4
	FeP	15,5	18,3	49,8	37,7	46,3	56,7
Faktor intenzity I		0,21 ± 0,05	0,20 ± 0,05	0,11 ± 0,02	0,12 ± 0,05	0,10 ± 0,03	0,06 ± 0,01
Faktor kinetiky R		0,61 ± 0,11	0,51 ± 0,25	0,33 ± 0,07	0,25 ± 0,07	0,21 ± 0,05	0,16 ± 0,03
Sorpční index S		2,81 ± 0,70	3,00 ± 0,63	4,12 ± 0,63	4,12 ± 0,90	4,45 ± 0,75	4,98 ± 0,73

Tab. 5: Vliv rozdílné dávky železitého kalu do surovinové skladby kompostů na frakce půdního fosforu a fosfátový režim půd v lokalitě A, 1 týden (II) a 5 let (III) po zapravení kompostu do půdního profilu

		Kompost č. 1		Kompost č. 4		Rozdíl	
		II	III	II	III	II	III
Extrahovatelný fosfor P _{extr} [mg/1000 g]		232	136	220	112	- 12	- 24
Frakce [% P _{extr}]	CaP I	24,1	14,3	20,2	10,1	- 3,9	- 4,2
	CaP II	20,2	14,5	19,5	11,3	- 0,7	- 3,2
	CaP III	24,0	23,2	28,4	13,0	+ 4,4	- 10,2
	AlP	16,0	12,8	13,6	15,8	- 2,4	+ 3,0
	FeP	15,7	35,2	18,3	49,8	+ 2,6	+ 14,6
Faktor intenzity I		0,21	0,15	0,20	0,11	- 0,01	- 0,04
Faktor kinetiky R		0,58	0,44	0,51	0,33	- 0,07	- 0,11
Sorpční index S		2,95	3,3	3,00	4,12	+ 0,05	+ 0,82

Literatura:

- [1] Pirkl J., 1971: Chování kyseliny fosforečné v půdě a její využití rostlinou. Závěrečná zpráva VÚRV Praha-Ruzyně
- [2] Haman F., 1976: Přijatelnost fosforu rostlinami z různých forem půdních fosfátů. Rostlinná výroba, 22, 12, 1279-1288
- [3] Haman F., 1971: Studium dynamiky přeměn půdních fosfátů v organických zeminách některých půdních typů ve vztahu k rostlině. Kandidátská disertační práce, VŠZ Brno, Agronomická fakulta
- [4] Kolář L., 1986: Změny frakcí půdního fosforu v HPa Šumavy s nadmořskou výškou. Sborník VŠZ Praha, AF České Budějovice, 2, Fyto, 3-17
- [5] Zbíral J., 1995: Analýza půd I. Státní kontrolní a zkušební ústav zemědělský, Brno, Odbor agrochemie půdy a rostlin
- [6] Ginzburg K. E., 1965: Opredělenije obščevo soděržanija mineralnych i organičeskich fosfatov počvy. Agrochimija, 5, 122-131
- [7] Ginzburg K. E., Lebeděvová L. S., 1971: Metodika opredělenija mineralnych form fosfatov počvy. Agrochimija, 1, 125-135
- [8] Voplakal K., Hudcová O., 1981: Účinek minerálního a organického hnojení a vápnění na procesy přeměn fosforu v půdách. Rostlinná výroba, 27, 6, 575-582
- [9] Kolář L., 1987: Změny frakcí organického a minerálního fosforu v hnědých půdách kyselých po intenzivním organickém hnojení. Rostlinná výroba, 33, 8, 819-826
- [10] Voplakal K., Damaška J., 1981: Ukazatelé fosforečného režimu půd v závislosti na intenzitě hnojení. Rostlinná výroba, 27, 5, 503-509
- [11] Bache B. S., Williams E. G., 1971: A phosphate sorption index for soils. J. Soil Sci., 22, 3, 289-301

- [12] Cooke J. J., 1966: A kinetic approach to the description of soil phosphate status. *J. Soil Sci.*, 17, 1, 56-64
- [13] Eckschlager K., Horsák I., Kodejš Z., 1980: Vyhodnocování analytických výsledků a metod. SNTL Praha, 223 s.
- [14] Pirkl J., 1986: Vliv organického hnojení na rozložení fosforu do frakcí podle Changa a Jacksona, *Agrochémia*, 16, 3, 70-72
- [15] Brouček J., 2010: Regenerace čirící soli z železitých vodárenských kalů a využití energetické hodnoty jejich organické složky. Doktorská disertační práce, ZF JU Č. Budějovice
- [16] Korejský patent KR 151 991 (1998)
- [17] VS patent VS 553 18 05 (1996)
- [18] Kolář L., Kužel S., Pokorný P., Píša J., 2007: Peletizované nebo briketované biopalivo a kompozice a pojivo pro jeho výrobu. UV č. 17228, Úřad průmyslového vlastnictví Praha, 8. 2. 2007
- [19] Kolář L., Kužel S., Brouček J., Klimeš F., Peterka J., 2009: Způsob zpracování železitých vodárenských kalů a směs připravená tímto způsobem. CZ-300446, Úřad průmyslového vlastnictví Praha, 10. 4. 2009
- [20] Kolář L., Kužel S., Brouček J., Klimeš F., Peterka J., 2010: A sawdust based mixture for the production of peletted or briquetted fuel. EP 1985590, European Patent Service, 13. 1. 2010 Munich

Adresy autorů:

Prof. Ing. Ladislav Kolář, DrSc., Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Zemědělská fakulta, katedra aplikovaných rostlinných biotechnologií, Studentská 13, 370 05 České Budějovice, tel. 387772410, e-mail kolar@zf.jcu.cz

Prof. Ing. Stanislav Kužel, CSc, Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Zemědělská fakulta, katedra aplikovaných rostlinných biotechnologií, Studentská 13, 370 05 České Budějovice, tel. 387772405, e-mail kuzel@zf.jcu.cz

Ing. Josef Brouček, Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Zemědělská fakulta, katedra aplikovaných rostlinných biotechnologií, Studentská 13, 370 05 České Budějovice, tel. 721962513 e-mail broucek@vumop.cz

Ing. Jana Borová-Batt, Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Zemědělská fakulta, katedra aplikovaných rostlinných biotechnologií, Studentská 13, 370 05 České Budějovice, tel. 387772410, e-mail janabatt@volny.cz

Usage of coagulation sludge with iron content from waterworks plants

Kolář L., Kužel S., Brouček J., Borová-Batt J.

Keywords: waterworks sludge, ferrous salt clarification, sludge composting, fertilising with sludge, decrease of soil phosphorus, regeneration of clarifier

Summary:

The usage of ferrous coagulation sludge as a compost additive is not suitable because fertilising with those composts increases the production of the fraction of ferrous phosphates in the soil. Such a phosphorus is not accessible to plants. At the same time, all indexes of soil phosphorus regimes are worsening- factor of intensity I, factor of kinetics R, sorptive index S. The effective energetic usage of sludge is blocked by the low content of organic substances in the sludge. For the economical improvement of the energetic usage of sludge we suggest a combination of sludge along with an external fuel and an oxidising substance with regeneration of the original clarifier ferric chloride.

7. Seznam použité literatury:

1. AWWA Report : disposal of wastes from water treatment plants. *J. Amer. Water Wks. Assoc.*. 1969, vol. 61, s. 541.
2. CORNWELL, D.A. EP 30067, A1 1981 0610, CODEN: EPXXDW. 1981.
3. DICKINSON, N.R. et al. US 2006 09 6163, A1 2006 0511, COD: US XXCO. 2006.
4. FRANK, N. RO 722 11, A2 1981 0831, CODEN: RUXXA3. 1981.
5. HAASE, R.A. US 2005 112 740, A₁ 2005 0526, COD: US XXCO. 2005.
6. HAYASHI, Y. JP 061 34 212, A 1994 0517, CODEN: JK XXAF. 1994.
7. CHOI, SANG Il et al. KR 200 504 5401, A 2005 05 17, COD: KR XXA 7. 2005.
8. KIM, K. KR 151 991, B1 1998 1001, CODE: KR XXFC. 1998.
9. KORD, J.L. US 1661, H 1997 0701, CODEN: SR XXEV. 1997.
10. KOLÁŘ, L. et al. (2006). Soil organic matter and its stability in aerobic and anaerobic conditions. *Soil Water Res.*. 2006, vol. 1, no. 2, s. 57-64.
11. KUŽEL, S.; KOLÁŘ L. *Peletizované nebo briketované biopalivo a kompozice s pojivem na jeho výrobu*. Užitečný vzor č. 17228/2006, Státní úřad pro patenty a vynálezy Praha. 2006.
12. LEE, H. KR 128 123, B1 1998 0401, CODEN: KR XXFC. 1998.
13. LIZUKA, S. et al. JP 2006 20 6952, A 2006 0810, COD: JK XXAF. 2006.
14. MELICH, I. Složení vodárenských kalů ze zahušťovacích nádrží. *Vodní hospodářství*. 1975, roč. 25, s. 273.
15. MIKI, S. JP 2004 105 923, A 2004 0408, COD JK XXAF. 2004.
16. MIKI, S. et al. JP 2000 117 270, A 2000 0425, CODEN: JK XXAF. 2000.
17. NEIYASAKI, H. JP 2005 125 316, A 2005 05 19, COD: JK XXAF. 2005.
18. NIELSEN, H.L.; VARNA, K.E.; DE BOICE, J.N. *J. Amer. Water Wks. Assoc.*. 1973, vol. 65, s. 385.
19. ODA, A. *Disposal of sludge and wastewaters from water treatment plant*. Ontario Resources Commition, 1968. Research Publication no 29.
20. ONO NOBOYNIKI. JP 2005 296 866, A 2005 10 27, COD: JK XXAF. 2005.
21. PITTEK, P. *Hydrochemie*. Praha : SNTL, 1981. 373 s.
22. PV 1996-551 *Způsob získávání alespoň jednoho kovu z okyseleného kalu odpadních vod*. 285 499, C 02 F 1/26, 11/06, KEMIRA OY.

23. PV 2004-795 *Způsob energetického využívání čistírenských kalů*. 295 342, B 09 B 3/00, C 02, F 11/12, TRIGAD s.r.o.
24. PV 2005-30 *Způsob spalování kalu a zařízení k provádění tohoto způsobu*. F 23 G 7/00, C 02, F 11/06 Ecoplant Praha s.r.o.
25. RIBEIRO DOS SANTOS et al. BR 990 09 09, A 2000 1114, CODE: BP XXDX. 2000.
26. RUMML, V. et al. CS 254 463, B1 1988 0115, CODEN: CZ XXA9. 1988.
27. SASAKI, S. JP 2003 094 062, A 2003 0402, COD: JK XXAF. 2003.
28. SENGUPTA, A.K. US 649 50 47, US 2002 179 531, B1 2002 12 17, A1 2002 12 05, COD: US XXCO. 2002.
29. THIELE, H. EP 558 784, A1 1993 0908, CODEN: EP XXDW. 1993.
30. ULMERT, H.D. WO 2005 03 77 14, A1 2005 0428, COD: PIXXD2. 2005.
31. VEGLIA, P. EP 755 730 A₁, 1997 0129, CODEN: EP XXDW. 1997.
32. WERNER, H.K. US 553 18 05, A 1996 0702, CODEN: US XXAM. 1996.
33. WEYLS, J. EP 429 044, A1 1991 0529, CODEN: EPXXDW. 1991.
34. XIE, F. et al. CN 166 9959, A 2005 0921, COD: CN XXEV. 2005.
35. ZHOU, L. et al. CN 164 80 77, A 2005 0803, COD: CN XXEV. 2005.
36. DOHÁNYOS, M. et al. EP 9346 1999 – 2001 *Hygienizace čistírenských kalů*.
37. Balík, J. GA526/97/0845 1997- 1999 *Studium vazby rizikových prvků v čistírenských kalech, možnosti imobilizace, jejich transformace v půdě a příjem rostlinami*.
38. WANNER, J. OC 682.10 1996 – 1998 *Integrované nakládání s odpadními vodami*.
39. TLUSTOŠ, P. EP7130 1997-2000 *Uplatnění čistírenských kalů v zemědělství s ohledem na akumulaci rizikových prvků v půdě kvalitu rostlinné produkce*.
40. FINNER, M.; GRASEMANN, F.; WÄCHTER, H.; WESSLING, E.
Schwermetalle in Abwässern und Schlämmen : Grenzwerte und Bulaný [Těžké kovy v odpadních vodách a kalech : limitní hodnoty a bilance]. *Entsorgungs Praxis*. 1993, Bd. 11, Heft 11, s. 828-830.
41. SAABYE, Alice; SCHWINNING, Hans-Gerd. Treatment and beneficial use of sewage sludge in the European Union [Zpracování a prospěšné využití čistírenských kalů v Evropské unii]. *ISWA Times*. 1994, no. 3, s. 1-6.
42. LATEN, Reiner. Landwirtschaft zwischen Wasserschutz und Klärschlammaufbringung [Zemědělství mezi ochranou vod a hnojením čistírenskými kaly]. *EntsorgungsPraxis*. 1995, Bd. 13, Heft 12, s. 49-51.
43. GALLER, Josef. Klärschlamm auf die Felder [Čistírenský kal na pole]. *A3 Umwelt*. 1995, Bd. 8, Heft 12, s. 78-80.

-
44. Rules on use of sewage sludge in agriculture reviewed [Revize předpisů pro používání čistírenských kalů v zemědělství]. *Waste & Environment Today*. 1995, vol. 8, no. 11, s. 11.
 45. Opposition grows to land application of sewage sludge [Vzrůstající opozice proti aplikaci čistírenských kalů do půdy]. *Waste & Environment Today*. 1996, vol. 9, no. 4, s. 14.
 46. EURICH-MENDEN, Brigitte; WEGENER, Hans-Richard; HACKENBERG, Simone. Überregionale Konzepte zur Verwertung organischer Reststoffe und Wirtschaftsdünger notwendig [Jsou nutné nadregionální koncepce ke zhodnocování organických zbytkových látek a statkového hnojiva]. *Müll und Abfall*. 1997, Bd. 29, Heft 3, s. 154-157.
 47. PESCHEN, Norbert. Klärschlammkonditionierung mit Kalk zur Herstellung von Sekundärrohstoffen [Kondicionování kalu z čističek vápnem za účelem výroby druhotných surovin]. *Umwelt*. 1997, Bd. 27, Heft 5, s. 44-47.
 48. HARRISON, E.Z.; BRIDE, M.B.; BOULDIN, D.R. Land application of sewages sludges : an appraisal of the US regulations [Aplikace čistírenských kalů na zemědělskou půdu : zhodnocení regulace USA]. *Waste & Environment Today : Bibliogr. J.*. 1999, vol. 12, no. 9, s. 6.
 49. Sydney's sewage sludge finds markets as a fertilizer [Kaly z úpravy odpadních vod v Sydney nacházejí odbyt jako hnojivo]. *Waste & Environment Today*. 1999, vol. 12, no. 4, s. 6.
 50. KRČMA, Ladislav. Biologické čistírenské kaly v zemědělství a lesí půdě. In *Odpady 98 : sborník přednášek, Praha 27.-29.5.1998*. Praha : Svaz odpadového průmyslu ČR, 1998, s. 77-78.
 51. Widrow technology for biosolids [Technologie kompostování bioproduktů z úpravy odpadních vod na haldách v otevřeném prostoru]. *Waste & Environment Today : News Rev. J.*. 1999, vol. 12, no. 8, s. 7.
 52. PASCUAL, J.A.; AYUSO, M.; GARCIA, C.; HERNÁNDEZ, T. Characterization of urban wastes according to fertility und phytotoxicity parameters [Charakteristika městských odpadů podle parametrů hnojení a fytotoxicity]. *Waste Management & Research*. 1997, vol. 15, no. 1, s. 103-112.
 53. Advanced fluidised composting of sewage sludge meets regulations [Pokrokové fluidizované kompostování čistírenských kalů vyhovuje nařízením]. *Waste & Environment Today*. 1998, vol. 11, no. 8, s. 2.
 54. Advanced treatment composting treals on sewage sludge [Pokusy s moderní metodou kompostování čistírenských kalů]. *Waste & Environment Today : News Rev. J.*. 1999, vol. 12, no. 7, s.

-
55. STREITENBERGER, Hartwig ; FRISCHEN, Norbert. Erste Betriebserfahrungen mit der Kompostanlage in Schöngleina/Thüringen [První provozní zkušenosti s kompostovacím zařízením v Schöngleina v Durynsku]. *AbfallwirtschaftsJournal*. 1998, Bd. 10, Heft 3, s. 13-16.
56. Wood ash use in sewage sludge composting [Použití popela ze dřeva při kompostování čistírenských kalů]. *Waste & Environment Today*. 1997, vol. 10, no. 3, s. 11-12.
57. CHROMÝ, J. Zpracování kejdy a kalů z čistíren odpadních vod na rychlokompost [Processing of sewage and sludges from wastewater treatment plants for quick kompost]. *VTEI*. 1996, 38, č. 5-6, s. 195-204.
58. VOLKMER, Bernard. Klärschlamm im Container kompostieren [Kompostování čistírenského kalu v kontejneru]. *Umwelt*. 1996, Bd. 26, Heft 3, s. 47.
59. LÜDTKE, Katrin. Kompost aus Klärschlamm und Holz [Kompost z čistírenského kalu a dřeva]. *Umwelt*. 1996, Bd. 26, Heft 3, s. 58.
60. Welsh sewage works plans to achieve stricter discharge limits [Welšská čistírna odpadních vod plánuje dosažení přísnějších limitů pro vypouštěnou vodu]. *Waste & Environment Today*. 1999, vol. 12, no. 3, s. 1.
61. Safety of spreading sewage sludge [Bezpečnost aplikace čistírenských kalů]. *Waste & Environment Today*. 1998, vol. 11, no. 11, s. 9-10.
62. GALE, Charlotte. Turning into the light [Obrácení se ke světlu]. *Materials Recycling Week*. 1997, vol. 169, no. 22, s. 28.
63. GALLENKEMPER, Bernard; FLAMME, Sabine. Klärschlammkomposte und deren Einsatz zur Rekultivierung devastierter Flächen [Komposty z čistírenských kalů a jejich použití k rekultivaci devastovaných ploch]. *Müll und Abfall*. 1996, Bd. 28, Heft 10, s. 665-670.
64. Worms offer alternative treatment for sewage sludge [Žížaly nabízí alternativní úpravu čistírenských kalů]. *Waste & Environment Today*. 1998, vol. 11, no. 7, s. 3.
65. CÍHA, J. Zkušenosti s likvidací čistírenských kalů a organického odpadu z městských aglomerací In *Odpady '93 : [sborník z] konference, Praha 23.-25.11.1993*. Praha : Nadace Revia, 1993, s. 148-151.
66. NUMRICH, R.; BROWN, B.W. Sludge drying with mechanical vapour re-compression [Sušení kalů za pomoci mechanické rekompresce par]. *UTA Technology & Environment*. 1997, no. 2, s. 126-130.
67. DENKERT, Ralf. Die Konditionierung von Klärschlamm [Kondicionování kalů z čistících zařízení]. *AbfallwirtschaftsJournal*. 1996, Heft 11, s. 17-23.
-

-
68. SYNEK, Karel. Solidifikace čistírenského kalu metodou RHENIPAL. *Odpady*. 1995, roč. 5, č. 10, s. 14-15.
 69. KRÜGER, Wolfgang. Klärschlamm im Kraftwerk trocken [Sušení čistírenského kalu v elektrárně]. *Umwelt*. 1993, Bd. 23, Heft 9, s. 488-489.
 70. KRČMA, L. Termická likvidace čistírenských kalů. *Technický týdeník*. 1996, roč. 44, č. 33, s. 7.
 71. Effects of thermal and acid treatment on the distribution of heavy metals in sewage sludge [Vliv tepla a kyselin na rozdělení těžkých kovů v čistírenských kalech]. *Waste & Environment Today : Bibliogr.J.*. 1999, vol. 12, no. 5, s. 1.
 72. BUTT, E.P.; MORSE, G.K.; GUY, J.A.; LESTER, J.N. Co-recycling of sludge a municipal solid waste : a cost-benefit analysis [Souběžná recyklace kalů a komunálního tuhého odpadu : analýza přínosů a nákladů]. *Waste & Environment Today : Bibliogr.J.*. 1999, vol. 12, no. 7, s. 7.
 73. Nová možnost likvidace kalu z čistíren. *Energetika*. 1998, roč. 48, č. 11, s. 387.
 74. Biopellets from thermal drying of sewage sludge on Teeside [Biopelety vyrobené z termálně sušených kalů v Teeside]. *Waste & Environment Today*. 1998, vol. 11, no. 1, s. 2.
 75. REIMANN, Dieter O. Klärschlamm mitverbrennen [Spalování kalů z čističek společně s jinými látkami]. *Umwelt*. 1996, Bd. 26, Heft 1-2, s. 60-62.
 76. TRÄNKLWER, Josef; ROMMEL, Wolfgang. Mineralisierung und Inertisierung von Klärschlämmen [Mineralizace a inertizace kalů z čističek]. *AbfallwirtschaftsJournal*. 1996, Heft 11, s. 24-28.
 77. BIERBAUM, Klaus; GREIF, Hans-Georg. Mitverbrennung von Produktionsrückständen und Klärschlämmen in Braunkohlekesselanlagen [Spalování zbytků z výroby a čistírenských kalů v kotelnách na hnědé uhlí]. *Umwelt*. 1996, Bd. 26, Heft 10, Anl. Special, s. 18-26.
 78. MATTER, Christina; VOLLMEIER, Thomas. Lösungen zur Verwertung oder Beseitigung von Klärschlamm in der Schweiz [Řešení pro zhodnocení nebo odstraňování čistírenských kalů ve Švýcarsku]. *Müll und Abfall*. 1996, Bd. 28, Heft 11, s. 751-755.
 79. Sewage power a viable option [Dobrou možností je využití energie z kalů]. *Waste & Environment Today*. 1996, vol. 9, no. 8, s. 2.
 80. NEUMANN, Ulrich. Biogas aus organischen Abfällen : Uhde-Schwarting-Verfahren [Bioplyn z organických odpadů : postup Uhde-Schwarting]. *AbfallwirtschaftsJournal*. 1993, Bd. 5, Heft 12, s. 949-955.
 81. Využití biologických kalů z odpadních vod na palivo. *Technický týdeník*. 1996, roč. 44, č. 33, s. 7.

-
82. Termická likvidace čistírenských kalů : Brno hledá možnosti s pomocí švýcarských zkušeností. *Technický týdeník*. 1996, roč. 44, č. 15, s. 7.
83. GERHARDT, Th.; SPLIETHOFF, H.; HEIN, K.R.G. Thermische Nutzung von Klärschlämmen in Kraftwerksfeuerungen [Tepelné využití čistírenských kalů v ohništích elektráren]. *EntsorgungsPraxis*. 1996, Bd. 14, Heft 3, s. 50-52, 54-56, 58.
84. SCHNEIDER, Jürgen; SEIFERT, Wolfgang; BUTTKER, Bernd. Betriebsergebnisse bei der Klärschlammvergasung [Provozní výsledky při zplyňování čistírenského kalu]. *AbfallwirtschaftsJournal*. 1995, Bd. 7, Heft 10, s. 618-620.
85. Strom aus Schlamm [Proud z čistírenských kalů]. *UmweltMagazin*. 1995, Bd. 24, Heft 7, s. 46.
86. NIELSEN, Bente; SIMONSEN, Niels. Characterization of sludge in connection with incineration [Charakterizace kalů ve spojení se spalováním]. *ISWA Times*. 1994, no. 3, s. 16-19.
87. FREY, Hermann. Untersuchungen zur Entwässerung und Trocknung als Vorbehandlung zur thermischen Entsorgung von ligninhaltigem Klärschlamm am Beispiel der Grube Johan [Průzkumy k odvodnění a sušení jako předúpravy čistírenských kalů obsahujících lignin k termickému zneškodnění na příkladu dolu Johannes]. *Müll und Abfall*. 1994, Bd. 26, Heft 4, s. 203–210.
88. Nový způsob likvidace domovního odpadu. *Technický týdeník*. 1994, roč. 42, č. 19, s. 7.
89. Klärschlammverbrennungsanlage Hamburg [Zařízení na spalování čistírenských kalů Hamburk]. *AbfallwirtschaftsJournal*. 1994, Bd. 6, Heft 3, s. 82.
90. COOPER, Heft. Waste recovery : a Finnish perspective [Obnova odpadu : perspektiva pro Finsko]. *Wastes Management*. 1996, no. 11, s. 37-39.
91. KRULL, Rainer; DIEKMANN, Reinhard; LINDERT, Mark. Behandlung von Bioabfall in Vergärungsanlagen : eine Marktübersicht [Zpracování bioodpadu v zařízeních na kvašení : přehled trhu]. *EntsorgungsPraxis*. 1995, Bd. 13, Heft 5, s. 22-25.
92. MEČÍŘOVÁ, I. *Nové směry využívání spaloven*. Praha : ÚVTEI, 1983. 59 s. Publikace SIVO 1948.
93. GERHARDT, Th.; SPLIETHOFF, H.; HEIN, K.R. Bedarf von thermischen Behandlungsverfahren für kommunale Klärschlämme [Potřeba termických postupů zpracování komunálních čistírenských kalů]. *EntsorgungsPraxis*. 1997, Bd. 15, Heft 3, s. 40-47.
-

-
94. Sewage treatment Planta t Hamer uses thermal hydrolysis [Úprava městských odpadních vod termální hydrolyzou ve městě Hamar]. *Waste & Environment Today*. 1997, vol. 10, no. 12, s. 5.
 95. SIMON, Heinz-Wilhelm. Saubere Leistung [Čistý výkon]. *Entsorga-Magazin*. 1995, Bd. 14, Heft 4, s. 26-31.
 96. STEIGER, Urs. Abfallwirtschaft : Zementwerke als Abfallverwerter [Odpadové hospodářství : cementárny jako zhodnocovatelé odpadů]. *Baustoff Recycling Deponietechnik*. 1995, Bd. 11, Heft 4, s. 64-68.
 97. DÜRKOP, Jürgen. Rechtliche Rahmenbedingungen für die thermische Abfallbehandlung in Deutschland und der EG [Rámcové právní podmínky pro tepelné zpracování odpadů v Německu a v ES]. *AbfallwirtschaftsJournal*. 1994, Bd. 6, Heft 12, s. 838-844.
 98. NIEHAGE, Arnold. Stand der Technik für neue Verbrennungsanlagen [Stav techniky pro nová spalovací zařízení]. *AbfallwirtschaftsJournal*. 1994, Bd. 6, Heft 1/2, s. 27-29.
 99. DEUTSCH, Marco; KLEIN, Johannes; LÜTGE, Christoph; MITTELSTÄDT, Alfred; WISCHNEWSKI, Rainer. Thermische Behandlung von Abfällen auf Basis der Hochtemperatur-Winkler Vergasung [Tepelné zpracování odpadů na základě Winklerova vysokoteplotního zplyňování]. *Umwelt*. 1999, Bd. 29, Heft 1/2, s. 52-55.
 100. Anaerobic degradation of nonylphenol mono- and diethoxylates in digester sludge, landfilled municipal solid waste, and landfilled sludge [Anaerobní odbourávání nonylfenol mono- a diethoxylátů při vyhřívání kalů v reaktoru, ve skládkovém komunálním odpadu a skládkovaných kalcích]. *Warmer Bulletin*. 1999, vol. 12, no. 6, s. 1.
 101. GEGHARDT, Walter. Klärschlamm : kostenintensiver ABfall oder Wertstoffquelle [Čistírenský kal : nákladný odpad nebo zdroj hodnotných látek]. *EntsorgungsPraxis*. 1995, Heft 1/2, s. 75-77.
 102. WISHART, James. Sewage sludge : reuse options and implications : EU directive drives major changes in sewage sludge treatment and disposal [Čistírenské kaly : možnosti znovuvyužití a důsledky : nařízení ES řídí hlavní změny v úpravě a zneškodňování kalů]. *Waste Management & the Environment*. 1996, vol. 6, no. 4, s. 28-31.
 103. EIFE, Karl-Heinz; KESSLER, Jürgen; PESCHKE, Catleen. Einsatz von Klärschlamm und Braunkohlenfilteraschen im Deponiebau [Využití čistírenského kalu a filtračního popela z hnědého uhlí na stavbě skládky]. *Baustoff Recycling Deponietechnik*. 1997, Bd. 13, Heft 5, s. 20-22.

104. RUSHBROOK, P. Getting from subsistence landfill to sophisticated landfill [Přechod od dosavadních skládek k moderním]. *Waste & Environment Today : Bibliogr.J.* 1999, vol. 12, no. 8, s. 9.
105. Kal z čistíren dobře poslouží. *Technický týdeník*. 1994, roč. 42, č.34, s. 7.
106. THIEDE, Ditrich; ERDMANN, Dieter. Einsatz von Klärschlamm zur Herstellung von keramischen Leichtbaustoffen [Použití čistírenských kalů k výrobě lehkých keramických stavebních hmot]. *EntsorgungsPraxis*. 1995, Bd. 13, Heft 6, s. 44-47.
107. PAPIN, Marcia; WEST, Rebecca. Landfill covers itself with biosolids [Skládka utěsněná vrstvou biolátky]. *Waste Age*. 1999, vol. 30, no. 4, s. 22-23.
108. ANDERSON, Michael; SKERATT, Glyn. The use of sewage sludge incinerator ash in brickmaking [Využití popela ze spalování čistírenských kalů k výrobě cihel]. *Wastes Management*. 1999, no. 8, s. 36.
109. WILDERER, Peter A.; FAULSTICH, Martin; KOLB, Frank R. Die Zukunft der Klärschlammverwertung und – beseitigung [Budoucnost zhodnocování a zneškodňování čistírenského kalu]. *Abfallwirtschafts Journal*. 1996, Heft 11, s. 12-16.
110. RŮŽEK, Pavel; KUSÁ, Helena; HRAZDIRA, Jaroslav. Využití kalů z čistíren odpadních vod. *Odpady*. 1998, roč. 8, č. 3, s. 10-11.
111. SIEKMANN, Helmut. Umweltorientierte kommunale Gebühnrenpolitik : Möglichkeiten und Grenzen [Systém komunálních poplatků orientovaných na životní prostředí : možnosti a hranice]. *Zeitschrift für angewandte Umweltforschung*. 1994, Bd. 7, Heft 4, s. 441-455.
112. FILKA, P.J. Sušení čistírenských kalů : jak šetřit energii, vodu a vzduch. *EKO*. 1995, roč. 6, č. 1, s. 12-14.
113. PIRKL, J., 1971: Chování kyseliny fosforečné v půdě a její využití rostlinou. Závěrečná zpráva VÚRV Praha-Ruzyně
114. HAMAN, F., 1976: Přijatelnost fosforu rostlinami z různých forem půdních fosfátů. *Rostlinná výroba*, 22, 12, 1279-1288
115. HAMAN, F., 1971: Studium dynamiky přeměn půdních fosfátů v organických zeminách některých půdních typů ve vztahu k rostlině. Kandidátská disertační práce, VŠZ Brno, Agronomická fakulta
116. KOLÁŘ, L., 1986: Změny frakcí půdního fosforu v HPa Šumavy s nadmořskou výškou. Sborník VŠZ Praha, AF České Budějovice, 2, Fyto, 3-17

117. ZBÍRAL, J., 1995: Analýza půd I. Státní kontrolní a zkušební ústav zemědělský, Brno, Odbor agrochemie půdy a rostlin
118. GINZBURG, K. E., 1965: Opredělenije obščego soděržanija miněralnych i organičeskich fosfatov počvy. *Agrochimija*, 5, 122-131
119. GINZBURG, K. E., LEBEDĚVOVÁ, L. S., 1971: Metodika opredělenija miněralnych form fosfatov počvy. *Agrochimija*, 1, 125-135
120. VOPLAKAL, K., HUDCOVÁ, O., 1981: Účinek minerálního a organického hnojení a vápnění na procesy přeměn fosforu v půdách. *Rostlinná výroba*, 27, 6, 575-582
121. KOLÁŘ, L., 1987: Změny frakcí organického a minerálního fosforu v hnědých půdách kyselých po intenzivním organickém hnojení. *Rostlinná výroba*, 33, 8, 819-826
122. VOPLAKAL, K., Damaška J., 1981: Ukazatelé fosforečného režimu půd v závislosti na intenzitě hnojení. *Rostlinná výroba*, 27, 5, 503-509
123. BACHE, B. S., WILLIAMS, E. G., 1971: A phosphate sorption index for soils. *J. Soil Sci.*, 22, 3, 289-301
124. COOKE, J. J., 1966: A kinetic approach to the description of soil phosphate status. *J. Soil Sci.*, 17, 1, 56-64
125. ECKSCHLAGER, K., HORSÁK, I., KODEJŠ, Z., 1980: Vyhodnocování analytických výsledků a metod. SNTL Praha, 223 s.
126. PIRKL, J., 1986: Vliv organického hnojení na rozložení fosforu do frakcí podle Changa a Jacksona, *Agrochémia*, 16, 3, 70-72
127. Korejský patent KR 151 991 (1998)
128. VS patent VS 553 18 05 (1996)
129. KOLÁŘ, L., KUŽEL, S., POKORNÝ, P., PÍŠA, J., 2007: Peletizované nebo briketované biopalivo a kompozice a pojivo pro jeho výrobu. UV č. 17228, Úřad průmyslového vlastnictví Praha, 8. 2. 2007
130. KOLÁŘ, L., KUŽEL, S., BROUČEK, J., KLIMEŠ, F., PETERKA, J., 2009: Způsob zpracování železitých vodárenských kalů a směs připravená tímto způsobem. CZ-300446, Úřad průmyslového vlastnictví Praha, 10. 4. 2009
131. KOLÁŘ, L., KUŽEL, S., BROUČEK, J., KLIMEŠ, F., PETERKA, J., 2010: A sawdust based mixture for the production of peletted or briquetted fuel. EP 1985590, European Patent Service, 13. 1. 2010 Munich

V Českých Budějovicích dne 5.5.2010

