

Sebastian WERLE¹ i Mariusz DUDZIAK²

CHEMICZNA ANALIZA JAKOŚCI WYSUSZONYCH OSADÓW ŚCIEKOWYCH ORAZ STAŁYCH PRODUKTÓW ZGAZOWANIA

CHEMICAL ANALYSIS OF QUALITY OF THE DRIED SEWAGE SLUDGE AND SOLID GASIFICATION WASTE-PRODUCTS

Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki analiz chemicznych jakości stałych produktów odpadowych uzyskanych podczas zgazowania dwóch rodzajów wysuszonych osadów ściekowych. Analiza obejmowała ocenę zawartości m.in. metali alkalicznych, fosforu, siarki, magnezu, wapnia, a także metali ciężkich. Otrzymane wyniki odniesiono do analiz składu substancji nieorganicznej występującej w paliwie przed poddaniem go procesowi zgazowania. Przeanalizowano wpływ obróbki termicznej na transport badanych związków na drodze: wysuszony osad ściekowy - proces zgazowania - stały produkt odpadowy. Na podstawie wyników badań wykazano, że proces zgazowania promuje migrację niektórych związków, jak na przykład fosforu czy też cynku, z osadu ściekowego do fazy stałej powstającej po obróbce termicznej tego osadu.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, zgazowanie, stałe produkty uboczne

Zgazowanie jest uważane za perspektywiczną i obiecującą metodę unieszkodliwiania osadów ściekowych. Proces ten oprócz wytworzenia wartościowego paliwa gazowego wiąże się jednak z powstawaniem stałych i ciekłych ubocznych produktów odpadowych [1-4]. Na skutek przechodzenia substancji mineralnej do fazy stałej w trakcie zgazowania powstają produkty stałe, w tym głównie popiół, a w szczególnych przypadkach również spiek [2]. Powstawanie spieku zależy od składu niepalnej substancji nieorganicznej w osadzie powodującej znaczące obniżenie temperatur charakterystycznych popiołu. Z kolei w wyniku kondensacji zanieczyszczeń znajdujących się w gazie powstają produkty ciekłe, tj. smoły.

Parametry gazu procesowego powstającego podczas zgazowania osadów ściekowych zostały omówione we wcześniejszej pracy z tego zakresu [2]. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki porównawczych analiz chemicznych jakości wysuszonych osadów ściekowych i stałych produktów odpadowych powstających podczas ich zgazowania (popiół i spiek). Ocena transportu substancji nieorganicznej, m.in. metali alkalicznych, fosforu, siarki, magnezu, wapnia, a także metali ciężkich na drodze: wysuszony osad ściekowy - proces zgazowania - stały produkt odpadowy, jest istotna zarówno z punktu oceny stopnia zagrożenia ekologicznego, jak i potencjalnych możliwości ich dalszego wykorzystania (waloryzacja i odzysk).

Materiały i metodyka badań

Do badań wybrano dwa różne osady ściekowe, które pochodziły z oczyszczalni ścieków zlokalizowanych w Polsce. Osad nr 1 pochodził z oczyszczalni ścieków pracującej

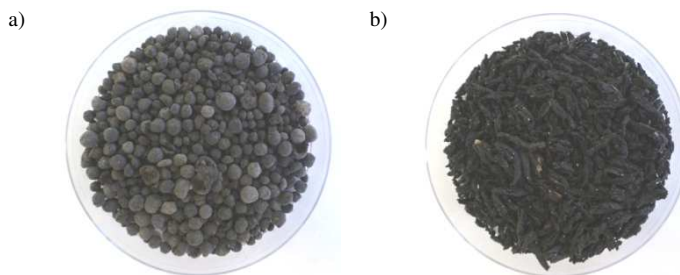
¹ Instytut Techniki Ciepłej, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 22, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 29 83, fax 32 237 28 72, email: sebastian.werle@polsl.pl

² Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 16 98, fax 32 237 10 47, email: mariusz.dudziak@polsl.pl

*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'13, Jarnółtówek, 23-26.10.2013

w układzie mechaniczno-biologicznym, a osad nr 2 z oczyszczalni mechaniczno-biologiczno-chemicznej z symultanicznym strącaniem fosforu. Powstające w oczyszczalniach osady poddawane są procesowi fermentacji, a następnie po odwodnieniu są suszone w suszarce cylindrycznej na półkach podgrzanych do 260°C (osad nr 1) i przy użyciu gorącego powietrza o temperaturze 150°C w suszarce taśmowej (osad nr 2). W końcowym efekcie powstały osad nr 1 ma formę granulatu, a osad nr 2 nieregularnie ciętych „makaroników” (rys. 1).

Badane osady poddawano procesowi zgazowania w reaktorze ze złożem stałym przy użyciu powietrza jako czynnika zgazowującego o temperaturze 298 K oraz stosując ilość czynnika odpowiadającą stosunkowi nadmiaru powietrza (λ) 0,18. Wpływ parametrów zgazowania na parametry gazu procesowego, w szczególności na jego skład oraz wartość opałową, omówiono szczegółowo w pracy [2]. Spośród ubocznych produktów stałych w przypadku zgazowania osadu nr 1 powstawał zarówno popiół, jak i spiek, a w przypadku osadu nr 2 powstawał tylko popiół.



Rys. 1. Badane osady: nr 1 (a), nr 2 (b)

Fig. 1. Sewage sludge analyzed: no 1 (a), no 2 (b)

Chemiczna analiza jakości wysuszonych osadów ściekowych oraz produktów stałych powstających w procesie ich zgazowania obejmowała ocenę zawartości pierwiastków podstawowych (węgiel, wodór, azot, chlor, fluor, siarka i tlen), metali alkalicznych, fosforu, magnezu i wapnia (pierwiastki mineralne), a także wybranych metali ciężkich. Zawartość pierwiastków podstawowych określono, stosując pomiar automatyczny analizatorem IR. Z kolei zawartość pierwiastków mineralnych, jak też metali ciężkich w badanych próbkach została określona z wykorzystaniem spektrometrii plazmowej lub absorpcyjnej.

We wcześniejszej pracy z tego zakresu [2] dla osadów ściekowych poddawanych zgazowaniu wyznaczono również zawartość wilgoci, części lotnych i popiołu oraz ciepło spalania i ich wartość opałową. Zawartość wilgoci, części lotnych i popiołu uzyskano, stosując metodę wagową opisaną odpowiednio w normie PN-EN 14774-3:2010, PN-EN 15402:2011 i PN-EN 15403:2011. Natomiast ciepło spalania określono metodą kalorymetryczną, a wartość opałowa została obliczona z wykorzystaniem udziałów masowych głównych pierwiastków w próbce. Wyznaczone właściwości osadów ściekowych przedstawiono w tabeli 1.

Właściwości osadów ściekowych

Tabela 1

Sewage sludge properties

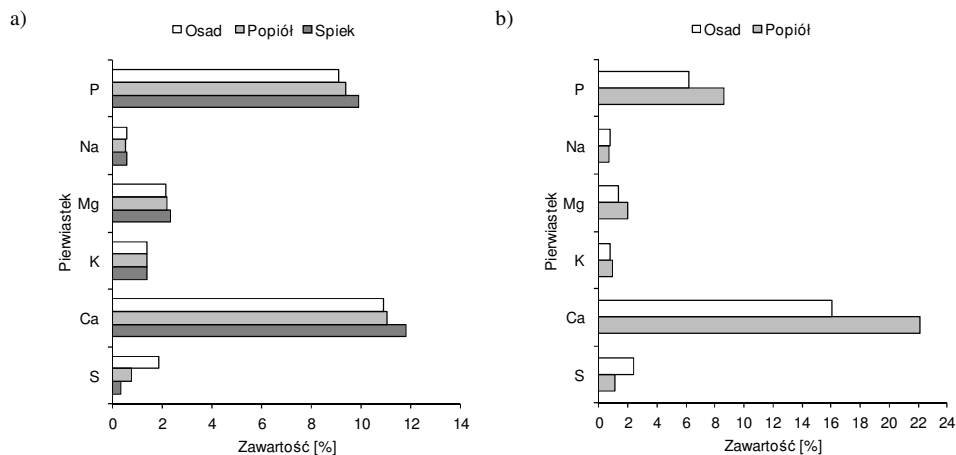
Table 1

Analiza i badana cecha		Osad ściekowy	
		Nr 1	Nr 2
Analiza techniczna [% wag.] (stan roboczy)*	Wilgoć	5,30	5,30
	Części lotne	51,00	49,00
	Popiół	36,50	44,20
Analiza elementarna [% wag.] (stan suchy)	Węgiel (C)	31,79	27,72
	Chlor (Cl)	0,22	0,03
	Fluor (F)	0,013	0,003
	Wodór (H)	4,36	3,81
	Azot (N)	4,88	3,59
	O (jako różnica)	20,57	18,84
	Siarka (S)	1,67	1,81
Zawartość pierwiastków mineralnych [% wag.] (stan suchy)	Wapń (Ca)	10,87	16,02
	Potas (K)	1,34	0,77
	Magnez (Mg)	2,10	1,37
	Sód (Na)	0,56	0,73
	Fosfor (P)	9,07	6,19
Zawartość metali ciężkich [mg/kg s.m.]	Arsen (As)	4,19	3,94
	Kadm (Cd)	6,47	3,24
	Chrom (Cr)	180,53	584,53
	Miedź (Cu)	495,30	183,16
	Rtęć (Hg)	0,99	0,96
	Nikiel (Ni)	103,67	18,9
	Ołów (Pb)	119,30	59,97
	Selen (Se)	9,84	1,70
Kaloryczność (suchej masy)*	Ciepło spalania, MJ/kg	14,05	11,71
	Wartość opałowa, MJ/kg	12,96	10,75

* podano na podstawie wyników pracy [2]

Wyniki i dyskusja

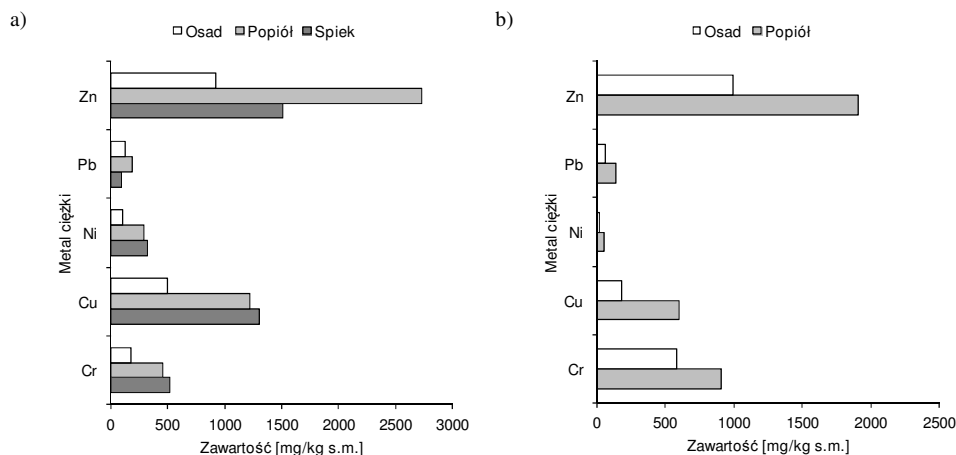
Porównując badane osady ściekowe, można stwierdzić, że większą kalorycznością charakteryzuje się osad nr 1 niż osad nr 2 (tab. 1). Potwierdziły to również badania składu gazu oraz jego wartości opałowej przedstawione w pracy [2]. W przypadku procesu zgazowania tego osadu, co jak już wspomniano wcześniej, powstają dwa rodzaje stałych produktów ubocznych, tj. popiół i spiek. Na podstawie uzyskanych wyników analiz chemicznych określono, że udział masowy fosforu i wapnia w powstających produktach stałych był większy niż oznaczony w osadzie przed obróbką termiczną, przy czym największa ich kumulacja występowała w próbkach spieku (rys. 2a). Podobną tendencję obserwowano w przypadku osadu nr 2 i powstającego podczas jego zgazowania popiołu (rys. 2b).

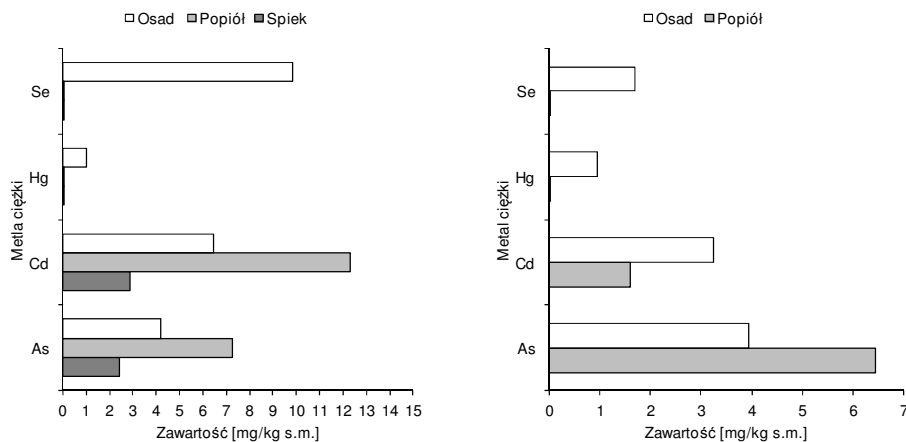


Rys. 2. Udział masowy wybranych pierwiastków w osadach (nr 1 - a, nr 2 - b) i w produktach stałych powstających podczas ich zgazowania

Fig. 2. Mass fraction of the selected components in sewage sludge (no 1 - a, no 2 - b) and in solid waste gasification products

Również w przypadku metali ciężkich wykazano, że ich stężenie było większe w próbkach popiołu i spieku niż oznaczone w osadzie (rys. 3a i b). Zjawisko to dotyczyło siedmiu z dziewięciu badanych metali ciężkich (Zn, Pb, Ni, Cu, Cr, Cd i As) bez względu na rodzaj osadu ściekowego. Różnice odnotowano jednak w stopniu kumulacji w produktach stałych poszczególne metali ciężkich. Dla przykładu, stężenie cynku (Zn) w przypadku próbki popiołu powstającego w trakcie zgazowania osadu ściekowego nr 2 zwiększyło się dwukrotnie, a w przypadku osadu nr 1 aż trzykrotnie.





Rys. 3. Zawartość wybranych metali ciężkich w osadach (nr 1 - a, nr 2 - b) i w produktach stałych powstających podczas ich zgazowania

Fig. 3. Amount of the selected heavy metals in sewage sludge (no 1 - a, no 2 - b) and in solid waste gasification products

Podsumowanie i wnioski

Na podstawie wyników badań wykazano, że proces zgazowania promuje migrację niektórych związków nieorganicznych, jak na przykład fosforu czy też cynku z osadu ściekowego do fazy stałej powstałej po obróbce termicznej tego osadu. Zjawisko to zależało zarówno od rodzaju ubocznego produktu stałego (popiół i spiek), jak i wykorzystanego osadu ściekowego. Biorąc powyższe pod uwagę, jako kierunek przyszłych prac można wskazać badania dotyczące procesu odzysku fosforu z produktów stałych powstających podczas zgazowania osadów ściekowych np. poprzez ługowanie fosforu z popiołu czy też spieku kwasami mineralnymi. Z kolei wykazana w pracy duża kumulacja metali ciężki, w tym głównie chromu, w badanych ubocznych produktach stałych, wskazuje na ekologiczne zagrożenia ze strony tego rodzaju odpadów, które potencjalnie mogą być toksyczne.

Podziękowania

Praca naukowa wykonana w ramach projektu własnego UMO-2011/03/D/ST8/04035 „Eksperymentalna i numeryczna analiza własności palnych gazów ze zgazowania osadów ściekowych”, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Literatura

- [1] Hernandez AB, Ferrasse JH, Chaurand P, Saveyn H, Borschneck D, Roche N. *J Hazard Mater.* 2011;191:219-227. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.04.070.
- [2] Werle S, Dudziak M. *Proc of 40th Intern Conf of Slovak Society of Chemical Eng. (SSCHE 2013)*, Tatranské Matliare (Słowacja), 27-31 maja 2013 r.
- [3] Font Palma C. *Appl Ener.* 2013;111:129-141. DOI: 10.1016/j.apenergy.2013.04.082.
- [4] Devi L, Ptasiński KJ, Janssen FJJG. *Biom Bioen.* 2002;24:125-140. DOI: 10.1016/S0961-9534(02)00102-2.

CHEMICAL ANALYSIS OF QUALITY OF THE DRIED SEWAGE SLUDGE AND SOLID GASIFICATION WASTE-PRODUCTS

¹Institute of Thermal Technology, Silesian University of Technology, Gliwice

²Institute of Water and Wastewater Engineering, Silesian University of Technology, Gliwice

Abstract: The paper presents results of the chemical analysis of quality of solid waste-products from dried sludge gasification process. Analysis consist e.g. content of alkali metals, phosphorus, sulfur, magnesium, calcium, and heavy metal contents. Results were compared to inorganic compounds analysis of dried sewage sludge samples before gasification. Influence of thermal treatment on the transport of analyzed components in the scheme: dried sewage sludge - gasification process - solid waste product were analyzed. Results shows, that gasification process promoting migration of the selected components from sludge (*eg* phosphorus, zinc) to solid phase after thermal treatment of such sludge.

Keywords: sewage sludge, gasification, solid waste-products