

Sebastian WERLE¹ i Mariusz DUDZIAK²

ZANIECZYSZCZENIE UBOCZNYCH PRODUKTÓW CIEKŁYCH ZE ZGAZOWANIA OSADÓW ŚCIEKOWYCH

POLLUTION OF LIQUID WASTE-PRODUCTS FROM SEWAGE SLUDGE GASIFICATION

Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki analiz chemicznych zanieczyszczenia ciekłych produktów odpadowych (smoły) powstających podczas zgazowania dwóch rodzajów wysuszonych osadów ściekowych. Analiza obejmowała ocenę zawartości zarówno substancji organicznych (wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, pestycydy, polichlorowane bifenyle i inne), jak i nieorganicznych (metale ciężkie). Otrzymane wyniki odniesiono do analiz składu badanych substancji w paliwie przed poddaniem go procesowi zgazowania. Przeanalizowano wpływ obróbki termicznej na transport badanych związków na drodze: wysuszony osad ściekowy - proces zgazowania - ciekły produkt odpadowy. Wykazano, że uboczne produkty ciekłe są zanieczyszczone toksycznymi i niebezpiecznymi substancjami organicznymi i nieorganicznymi. Jednak spośród substancji organicznych w smołach zidentyfikowano inne rodzaje związków niż występujące w pierwotnym osadzie ściekowym. Uzyskane wyniki badań wskazują na potrzebę opracowania odrębnego procesu oczyszczania lub unieszkodliwiania ubocznych produktów ciekłych powstających podczas zgazowania wysuszonych osadów ściekowych.

Słowa kluczowe: wysuszone osady ściekowe, zgazowanie, ciekłe produkty uboczne

Wprowadzenie

Jednym ze sposobów energetycznego zagospodarowania wysuszonych osadów ściekowych jest ich zgazowanie [1, 2]. Proces ten oprócz wytworzenia wartościowego paliwa gazowego wiąże się jednak z powstawaniem stałych i ciekłych ubocznych produktów odpadowych [3]. Na skutek przechodzenia substancji mineralnej do fazy stałej w trakcie zgazowania generowane są produkty stałe, w tym głównie popiół, a w szczególnych przypadkach również spiek. Powstawanie spieku zależy od składu niepalnej substancji nieorganicznej w osadzie powodującej znaczące obniżenie temperatur charakterystycznych popiołu [4]. Z kolei w wyniku kondensacji zanieczyszczeń znajdujących się w gazie wytwarzane są produkty ciekłe, tj. smoły.

Parametry gazu procesowego ze zgazowania wysuszonych osadów ściekowych zostały omówione we wcześniej pracy z tego zakresu [5]. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki porównawczych analiz chemicznych jakości wysuszonych osadów ściekowych i smół powstających podczas ich zgazowania.

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 w układzie mechaniczno-biologicznym, a osad nr 2 z oczyszczalni

¹ Instytut Techniki Ciepłej, Politechnika Śląska, ul. S. Konarskiego 18, 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. S. 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' 14, Jarnołtówek, 15-17.10.2014

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 [5]. Spośród ubocznych produktów stałych w przypadku zgazowania osadu nr 1 powstawały zarówno popiół, jak i spiek, a w przypadku osadu nr 2 powstawał tylko popiół. Z kolei smoły powstawały w obu przypadkach.



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

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

Chemiczna analiza jakości wysuszonych osadów ściekowych 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. Z wymienionych pierwiastków w smołach oznaczano wyłącznie metale ciężkie. Zawartość pierwiastków podstawowych określono, stosując pomiar automatyczny analizatorem IR. Z kolei zawartość pierwiastków mineralnych, jak również metali ciężkich w badanych próbkach została określona z wykorzystaniem spektrometrii plazmowej lub absorpcyjnej. W przypadku smół wykonano oznaczenia zarówno ogólnych wskaźników zanieczyszczeń, tj. przewodność wł. (metoda konduktometryczna), ogólny węgiel organiczny (metoda pośrednia), jak i zanieczyszczeń specyficznych, tj. stężenie azotu amonowego (metoda kolorymetryczna).

We wcześniejszej pracy z tego zakresu [5] dla osadów ściekowych poddawanych zgazowania 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 normach 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
Zawartość metali ciężkich [mg/kg s.m.]	Fosfor (P)	9,07	6,19
	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
	Cynk (Zn)	920,90	991,20
Kaloryczność (suchej masy)*	Ciepło spalania [MJ/kg]	14,05	11,71
	Wartość opałowa [MJ/kg]	12,96	10,75

*podano na podstawie wyników pracy [5]

Próbki osadów ściekowych oraz smół poddano analizie jakościowo-ilościowej techniką GC-MS w celu oceny stopnia ich zanieczyszczenia małowcząsteczkowymi substancjami organicznymi. Badania ukierunkowano na cztery podstawowe grupy zanieczyszczeń powszechnie identyfikowane w osadach ściekowych [6, 7], tj. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), pestycydy, polichlorowane bifenyle (PCBs), fenole i ich pochodne. W analizie użyto następujących roztworów wzorcowych pochodzących z firmy Sigma-Aldrich:

- roztwór WWA, który zawierał szesnaście związków [acenaften, acenaftylen, antracen, benzo(a)antracen, benzo(a)piren, benzo(a)fluoranten, benzo(b)fluoranten, benzo(g,h,i)perylene, benzo(k)fluoranten, chryzen, dibenzo(a,h)antracen, fenantren, fluoren, indeno(1,2,3-cd)piren, naftalen, piren] w stężeniu 100 ng/mm³ w toluenie,

- roztwór szesnastu pestycydów (aldryna, α -BHC, β -BHC, σ -BHC, dieldryna, α -endosulfan, β -endosulfan, siarczan endosulfanu, endryna, aldehyd endryny, γ -BHC, heptachlor, epoksyd heptachloru, 4,4'-DDE, 4,4'-DDE, 4,4'-DDT) w stężeniu 200 ng/mm³ w n-heksanie,
- roztwór PCBs, który zawierał sześć różnych pochodnych [nr 28 (2,4,4'-PCB), nr 52 (2,2',5,5'-PCB), nr 101 (2,2',4,5,5'-PCB), nr 138 (2,2',3,4,4',5-PCB), nr 153 (2,2',4,4',5,5'-PCB), nr 180 (2,2',3,4,4',5,5'-PCB)] w stężeniu 10 ng/mm³ poszczególnych wzorców przygotowany w izooktanie,
- roztwór dziesięciu fenoli i ich pochodnych (pentachlorofenol, fenol, 2-chlorofenol, 2-metylo-4,6-dinitrofenol, 2-nitrofenol, 2,4-dichlorofenol, 2,4-dimetylofenol, 2,4-dinitrofenol, 2,4,6-trichlorofenol, 4-chloro-3-metylofenol, 4-nitrofenol) w stężeniu od 100 do 250 ng/mm³ w metanolu.

Jako etap przygotowawczy przed chromatograficznym oznaczaniem w przypadku próbek wysuszonych osadów ściekowych zastosowano ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika organicznego wspomaganą ultradźwiękami. W tym celu naważkę osadu (od 100 mg) zalewano chlorkiem metylenu (1 cm³) i umieszczano w łaźni ultradźwiękowej (30 min). Uzyskany ekstrakt zagęszczano i poddawano analizie GC-MS. Z kolei próbki smół rozcieńczano do stężenia 10% w n-heksanie, a następnie analizowano chromatograficznie.

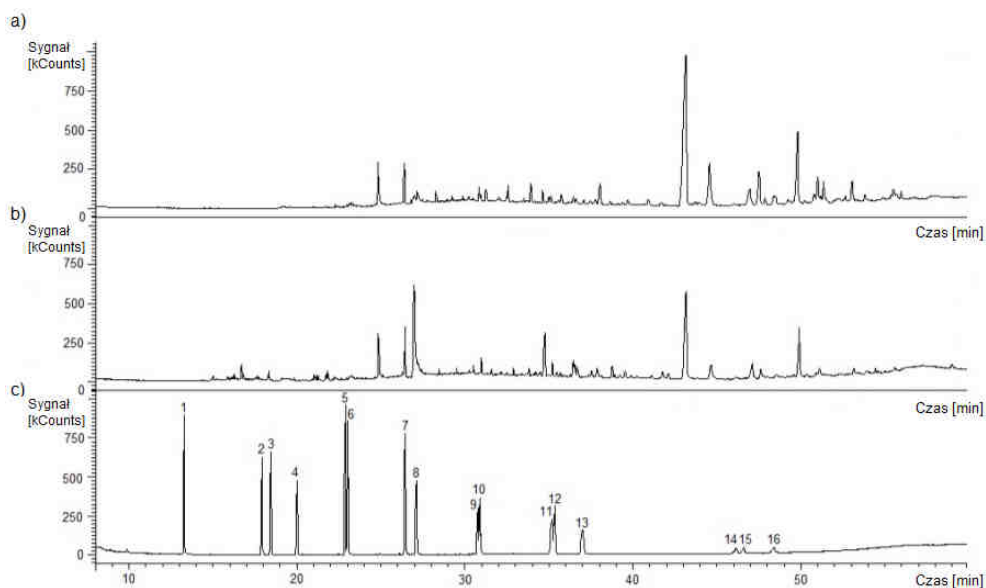
Analizy chromatograficzne wykonano na chromatografii gazowej sprzężonej z detektorem mas (Varian, model Saturn 2100T), wyposażonym w kolumnę SLBTM-5ms o wymiarach 30 m x 0,25 mm i grubości fazy stacjonarnej 0,25 μ m firmy Supelco. Wykorzystano iniektor z podziałem strumienia próbki, w którym utrzymywano stałą temperaturę 240°C. Jako gaz nośny stosowano hel (5 N), którego natężenie przepływu wynosiło 1,1 cm³/min. Program temperaturowy pieca chromatograficznego był następujący: 50°C (4 min) - 8°/min - 260°C - 4°/min - 300°C (5 min). Temperatura pułapki jonowej i źródła jonów wynosiła 200°C. W oznaczeniu rejestrowano jony w zakresie m/z od 40 do 400.

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 [5]. Przeprowadzone analizy chromatograficzne ekstraktów z wysuszonych osadów ściekowych potwierdziły ich zanieczyszczenie małowcząsteczkowymi substancjami organicznymi, w tym przede wszystkim wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi (rys. 2). W tabeli 2 przedstawiono stężenia substancji organicznych oznaczonych w badanych osadach ściekowych.

Jak już wspomniano wcześniej, z badanych grup zanieczyszczeń organicznych w analizowanych osadach ściekowych zidentyfikowano głównie wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. W osadzie ściekowym nr 1 zidentyfikowano dziewięć (fenantren, antracen, benzo(a)fluoranten, piren, chryzen, benzo(b)fluoranten, dibenzo(a,h)antracen, benzo(g,h,i)perylen, indeno(1,2,3-cd)piren), a w osadzie nr 2 osiem (acenaften, benzo(a)fluoranten, piren, benzo(a)antracen, chryzen, benzo(b)fluoranten,

benzo(a)piren, indeno(1,2,3-cd)piren) związków z tej grupy zanieczyszczeń (naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, benzo(a)fluoranten, piren, bezno(a)antracen, chryzen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, dibezno(a,h)antracen, benzo(g,h,i)perylene, indeno(1,2,3-cd)piren). Jednak, sumaryczne stężenie WWA (tab. 2) było prawie czterokrotnie wyższe w osadzie nr 1 niż w osadzie nr 2. Również w pracach [6, 7] określono, że wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne stanowią podstawową grupę mikrozanieczyszczeń występujących w osadach ściekowych.



Rys. 2. Chromatogramy uzyskane w trakcie analizy ekstraktów z wysuszonych osadów ściekowych: a) nr 1, b) nr 2 oraz c) roztworu wzorcowego 16 WWA [(1) naftalen; (2) acenaftylen; (3) acenaften; (4) fluoren; (5) fenantren; (6) antracen; (7) benzo(a)fluoranten; (8) piren; (9) bezno(a)antracen; (10) chryzen; (11) benzo(b)fluoranten; (12) benzo(k)fluoranten; (13) benzo(a)piren; (14) dibezno(a,h)antracen; (15) benzo(g,h,i)perylene; (16) indeno(1,2,3-cd)piren]

Fig. 2. Chromatograms plotted after the analysis of dried sewage sludge extracts: a) sewage sludge 1, sewage b) sludge 2 and c) 16 PAHs standard solution [(1) naphthalene; (2) acenaphthylene; (3) acenaphthene; (4) fluorene; (5) phenanthrene; (6) anthracene; (7) benzo(a)fluoranthene; (8) pyrene; (9) benzo(a)anthracene; (10) chrysene; (11) benzo(b)fluoranthene; (12) benzo(k)fluoranthene; (13) benzo(a)pyrene; (14) dibenzo(a,h)anthracene; (15) benzo(g,h,i)perylene; (16) indeno(1,2,3-cd)pyrene]

Wśród zidentyfikowanych zanieczyszczeń organicznych w badanych osadach ściekowych stwierdzono także wybrane pestycydy i polichlorowane bifenyle (tab. 2). Należy zauważyć, że w osadzie nr 1 zidentyfikowano trzy związki (heptachlor, aldryna, endryna) z grupy pestycydów powszechnie identyfikowanych w środowisku przyrodniczym w Polsce (heptachlor, heksachlorocykloheksan, epoksyd heptachloru, aldryna, endryna) [8]. Podobnie jak w przypadku grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, również sumaryczne stężenia pestycydów

i polichlorowanych bifenyli były wyższe w osadzie nr 1 niż w osadzie nr 2. W badanych próbkach osadów ściekowych nie zidentyfikowano małowcząsteczkowych fenoli i ich pochodnych. Uzyskany profil stężeń zanieczyszczeń organicznych dla badanych osadów ściekowych jest typowy jak dla osadów powstających w trakcie oczyszczania ścieków bytowo-gospodarczych z pewnym udziałem ścieków przemysłowych [7]. Oczywiście, biorąc pod uwagę wyznaczone stężenia dla poszczególnych grup zanieczyszczeń, udział ścieków przemysłowych był zapewne większy w przypadku osadu nr 1 niż w osadzie nr 2. Wskazują na to również stężenia metali ciężkich, co zostanie omówione w dalszej części pracy.

Tabela 2

Stężenia substancji organicznych w osadach ściekowych

Table 2

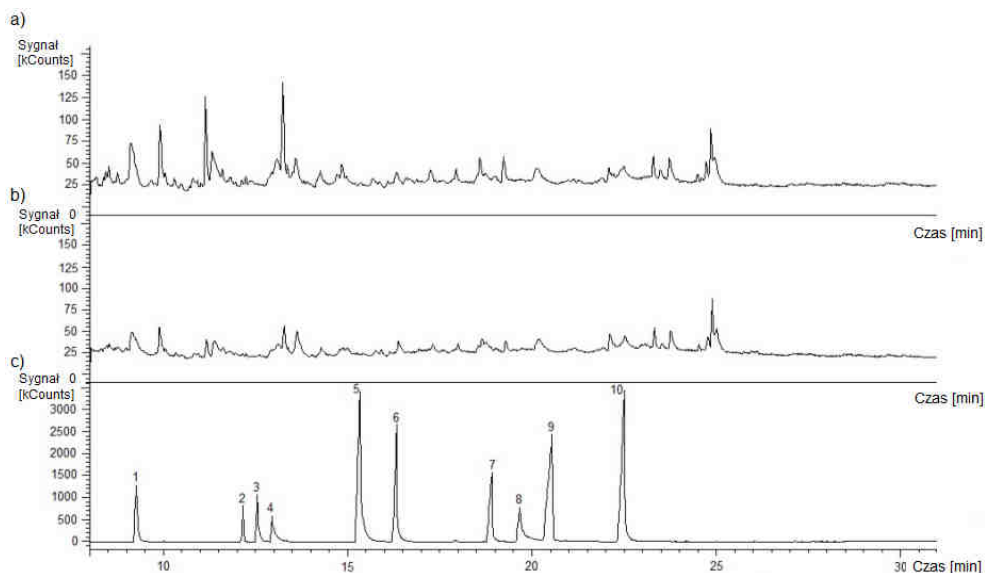
Concentration of organic compounds in sewage sludge

Grupa/związek	Czas retencji [min]	Stężenie [$\mu\text{g}/\text{kg s.m.}$]	
		Osad ściekowy	
		1	2
WWA			
acenaften	18,45	n.o.	80,84
fenantren	22,89	511,12	n.o.
antracen	23,03	200,03	n.o.
benzo(a)fluoranten	26,46	44,78	126,48
piren	27,08	187,22	123,86
bezno(a)antracen	27,13	n.o.	35,15
chryzen	30,76	108,14	23,79
benzo(b)fluoranten	30,90	700,51	53,62
benzo(a)piren	37,05	n.o.	46,11
dibezno(a,h)antracen	46,13	101,54	n.o.
benzo(g,h,i)perylene	46,61	209,44	n.o.
indeno(1,2,3-cd)piren	48,39	370,62	131,48
Suma		2433,40	621,33
Pestycydy			
heptachlor	24,16	4,14	n.o.
aldryna	25,04	3,13	1,28
endryna	28,09	11,58	n.o.
Suma		18,85	1,28
PCBs			
2,2',5,5'-PCB	24,79	9,75	7,90
2,2',4,5,5'-PCB	28,82	33,33	n.o.
2,2',4,4',5,5'-PCB	29,47	23,78	4,57
Suma		66,86	12,47

n.o. - nie oznaczono

W smołach oznaczono ogólny węgiel organiczny (OWO), który jest bezpośrednią miarą ilości substancji organicznych różnego pochodzenia w analizowanej próbce. Wartość tego wskaźnika była bardzo wysoka zarówno w smołach powstających podczas zgazowania osadu nr 1, jak i osadu nr 2 i wynosiła odpowiednio 20950 oraz 22390 mg OWO/dm³. Przeprowadzona analiza chromatograficzna próbek smół wykazała ich zanieczyszczenie głównie przez fenole i ich pochodne (rys. 3, tab. 3).

Powstawanie tego rodzaju zanieczyszczeń w procesie zgazowania węgla, biomasy i odpadów jest powszechnie obserwowanym zjawiskiem, chociaż zazwyczaj towarzyszą im również inne związki aromatyczne i poliaromatyczne [9]. Zaobserwowano również, że sumaryczne stężenie fenoli i ich pochodnych było prawie ośmiokrotnie wyższe w smołach powstających podczas zgazowania osadu nr 1 niż w smołach z osadu nr 2. Ponieważ osad nr 1 charakteryzował się pierwotnie wyższym zanieczyszczeniem substancjami organicznymi (tab. 1), to można wskazać na pewną zależność pomiędzy właściwościami osadu ściekowego poddanego zgazowaniu. Fenole i ich pochodne identyfikowane są również w ciekłych produktach odpadowych powstających podczas zgazowania biomasy i odpadów przy użyciu pary wodnej [10-12]. Należy również zaznaczyć, że składniki te mogą być prekursorem tworzenia wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych [13, 14]. W badanych próbkach smół nie zidentyfikowano małowcząsteczkowych substancji organicznych, które pierwotnie występowały w wysuszonych osadach ściekowych.



Rys. 3. Chromatogramy uzyskane podczas analizy smół powstających w trakcie zgazowania osadów: a) nr 1, b) nr 2 oraz c) roztworu wzorcowego fenoli i ich pochodnych [(1) 2-chlorofenol; (2) 2-nitrofenol; (3) 2,4-dimetylofenol; (4) 2,4-dichlorofenol; (5) 4-chloro-3-metylofenol; (6) 2,4,6-trichlorofenol; (7) 2,4-dinitrofenol; (8) 4-nitrofenol; (9) 2-metylo-4,6-dinitrofenol; (10) pentachlorofenol]

Fig. 3. Chromatograms plotted after the analysis of the tar produced during sewage sludge gasification: a) sewage sludge 1, b) sewage sludge 2 and c) the standard solution phenols and their derivatives [(1) 2-chlorophenol; (2) 2-nitrophenol; (3) 2,4-dimethylphenol; (4) 2,4-dichlorophenol; (5) 4-chloro-3-methylphenol; (6) 2,4,6-trichlorophenyl; (7) 2,4-dinitrophenol; (8) 4-nitrophenol; (9) 2-methyl-4,6-dinitrophenol; (10) pentachlorophenol]

Tabela 3
Stężenia fenoli i ich pochodnych w smołach powstających w trakcie zgazowania badanych osadów ściekowych

Table 3
Concentrations of phenols and their derivatives in the tar produced during the gasification of the sewage sludge

Związek	Czas retencji [min]	Stężenie [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	
		Osad ściekowy	
		1	2
2-chlorofenol	9,28	211,84	57,20
2-nitrofenol	12,55	89,52	n.o.
2,4-dichlorofenol	12,95	361,56	n.o.
4-chloro-3-metylofenol	15,35	9,27	1,98
2,4,6-trichlorofenol	16,33	62,32	46,33
pentachlorofenol	22,50	57,97	53,90
Suma		792,48	100,23

n.o. - nie oznaczono

W smołach powstających podczas zgazowania badanych osadów oznaczono wysokie wartości przewodności właściwej, co świadczy o dużym ich zanieczyszczeniu różnymi substancjami nieorganicznymi. Przewodność smół ze zgazowania osadu nr 1 wynosiła $9800 \mu\text{S}/\text{cm}$, a smół pochodzących z osadu nr 2 - $8170 \mu\text{S}/\text{cm}$. Z niebezpiecznych zanieczyszczeń nieorganicznych występujących w badanych smołach zidentyfikowano również amoniak w stężeniu odpowiednio $1090 \text{ mg NH}_4^+/\text{dm}^3$ (smoła powstająca podczas zgazowania osadu nr 1) i $950 \text{ mg NH}_4^+/\text{dm}^3$ (smoła z osadu nr 2). Z kolei w tabeli 4 porównano charakterystykę fizyczno-chemiczną smół powstających w trakcie zgazowania badanych osadów ściekowych z dopuszczalnymi wskaźnikami zanieczyszczeń dla ścieków z procesu termicznego przekształcania odpadów obowiązującymi w Polsce pod względem m.in. metali ciężkich [15].

Tabela 4
Porównanie charakterystyki fizyczno-chemicznej smół powstających w trakcie zgazowania badanych osadów ściekowych z dopuszczalnymi wskaźnikami zanieczyszczeń dla ścieków z procesu termicznego przekształcania odpadów obowiązującymi w Polsce

Table 4
Comparison of the physical and chemical characteristics of the tar produced during sewage sludge gasification with current Polish permissible standards for contaminants in the sewage resulting from the thermal treatment of waste

Wskaźnik/metal ciężki	Jednostka	Smoła ze zgazowania osadu ściekowego		Najwyższe dopuszczalne wskaźniki dla ścieków z procesu termicznego przekształcania odpadów [15]
		1	2	
pH	-	4,39	4,24	6,5-8,5
As	$[\text{mg}/\text{dm}^3]$	0,29	0,16	0,15
Cd	$[\text{mg}/\text{dm}^3]$	0,13	0,06	0,05
Cr	$[\text{mg}/\text{dm}^3]$	0,02	0,01	0,50
Cu	$[\text{mg}/\text{dm}^3]$	0,02	< 0,01	0,50
Hg	$[\text{mg}/\text{dm}^3]$	< 0,01	< 0,01	0,03
Ni	$[\text{mg}/\text{dm}^3]$	0,01	< 0,01	0,50
Pb	$[\text{mg}/\text{dm}^3]$	0,38	0,17	0,20
Zn	$[\text{mg}/\text{dm}^3]$	5,60	5,73	1,50

Określono, że w przypadku smoły ze zgazowania osadu ściekowego nr 1 przekroczone jest stężenie czterech (arsen, kadm, ołów, cynk), a dla smoły z osadu nr 2 trzech metali (arsen, kadm, cynk) spośród ośmiu metali ciężkich (arsen, kadm, chrom, miedź, rtęć, nikiel, ołów, cynk), znajdujących się w wykazie załączonym do Rozporządzenia. Również odczyn badanych smół jest poza dopuszczalnym zakresem wartości (6,5-8,5).

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że powstające podczas zgazowania osadów ściekowych smoły z uwagi na ich zanieczyszczenie przez fenole i ich pochodne oraz metale ciężkie (powodujące znaczną toksyczność tych próbek, co określono w zakresie badań wstępnych w pracy [16]) wymagają opracowania indywidualnego ciągu ich oczyszczania lub unieszkodliwiania.

Podsumowanie i wnioski

W produktach ciekłych (smoły) powstających w procesie zgazowania wysuszonych osadów ściekowych występują zarówno toksyczne i niebezpieczne substancje organiczne (fenole i ich pochodne), jak i nieorganiczne (metale ciężkie). Jednak spośród substancji organicznych w smołach zidentyfikowano inne rodzaje związków niż występujące w pierwotnym osadzie ściekowym.

Wyższe stężenia zanieczyszczeń występowały w produktach ubocznych powstających w wyniku obróbki termicznej osadu ściekowego, który pierwotnie był w znacznym stopniu zanieczyszczony przez różne grupy związków organicznych (wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, pestycydy, polichlorowane bifenyle), jak i nieorganicznych (m.in. metale ciężkie). Chociaż paradoksalnie osad ten charakteryzował się większą kalorycznością.

Duża kumulacja m.in. fenoli i ich pochodnych w smołach wskazuje na ekologiczne zagrożenia ze strony tego rodzaju odpadów. Tak więc niezbędne jest opracowanie odrębnego ciągu ich oczyszczania lub unieszkodliwiania.

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] Samolada MC, Zabaniotou AA. Waste Manage. 2014;34:411-420. DOI: 10.1016/j.wasman.2013.11.003.
- [2] Judex JW, Gaiffi M, Burgbacher HC. Waste Manage. 2012;32:719-723. DOI: 10.1016/j.wasman.2011.12.023.
- [3] Nilsson S, Gómez-Barea A, Cano DF. Fuel. 2012;92:346-353. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.07.031.
- [4] Phuphuakrat T, Nipattummakul N, Namioka T, Kerdsuwan S, Yoshikawa K. Fuel. 2010;89:2278-2284. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.01.015.
- [5] Werle S, Dudziak M. Waste Manage Res. 2014;32:601-607. DOI: 10.1177/0734242X14536460.
- [6] Xu ZR, Zhu W, Li M, Zhang HW, Gong M. Appl Energ. 2013;102:476-483. DOI: 10.1016/j.apenergy.2012.07.051.
- [7] Berset JD, Holzer R, J Chrom A. 1999;852:545-558. DOI: 10.1016/S0021-9673(99)00641-X.
- [8] Tomza-Marciniak A, Witczak A. Acta Ichthyol Piscat. 2010;40:1-9. DOI: 10.3750/AIP2010.40.1.01.
- [9] Aznar M, San Anselmo M, Manyà JJ, Murillo MB. Energ Fuel. 2009;23:3236-45. DOI: 10.1021/ef801108s.
- [10] [Sinag A, Kruse A, Schwarzkopf V. Ind Eng Chem Res. 2003;42:3516-3521. DOI: 10.1021/ie030079r.

- [11] Kruse A, Krupka A, Schwarzkopf V, Gamard C, Hanningsen T. *Ind Eng Chem Res.* 2005;44:3013-3020. DOI: 10.1021/ie049129y.
- [12] Zhang LH, Xu CB, Champagne P. *Bioresour Technol.* 2010;101:2713-2721. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.11.106.
- [13] Morf P, Hasler P, Nussbaumer T. *Fuel.* 2002;81:843-853. DOI: 10.1016/S0016-2361(01)00216-2.
- [14] Zhang BP, Xiong SJ, Xiao B, Yu DK, Jia XY. *Int. J Hydrogen Energ.* 2011;36:355-363. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.05.100.
- [15] Yang C, Wang J, Lei M, Xie G, Zeng G, Luo S. *J Environ Sci.* 2010;22:675-680. DOI: 10.1016/S1001-0742(09)60162-5.
- [16] Werle S, Dudziak M. *Przem Chem.* 2013;92:1350-1353. <http://www.sigma-not.pl/publikacja-77829-evaluation-of-toxicity-of-sewage-sludge-and-gasification-waste-products.-ocena-toksycznosci-osadow-sciekowych-oraz-produktow-ubocznych-powstajacych-podczas-ich-zgazowania-przemysl-chemiczny-2013-7.html>.

POLLUTION OF LIQUID WASTE-PRODUCTS FROM SEWAGE SLUDGE GASIFICATION

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 the contamination of liquid-waste products (tar) from dried sludge gasification process. The analysis was included both: evaluation of the organic (polycyclic aromatic hydrocarbons, pesticides, polychlorinated biphenyls et al.) and inorganic substances (heavy metals). Results were compared to 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 - liquid waste products were analyzed. It was proved that, gasification process liquid waste-products are characterized by strong contamination of the toxic and hazardous organic and inorganic components. Nevertheless, there were recognized different substances in tars, no existed earlier in the sludge. Results show, that there is strong necessity of the formulation separated processes of the purification or management of the dried sewage sludge gasification process liquid-waste products.

Keywords: dried sewage sludge, gasification process, liquid waste-products