

**Gabriel Borowski\***

## **OCENA PRZYDATNOŚCI ZESZKLIWIENIA OSADÓW ŚCIEKOWYCH DO ICH ZAGOSPODAROWANIA**

### **SUITABILITY ASSESSMENT OF VITRIFICATION FOR SEWAGE SLUDGE UTILIZATION**

**Słowa kluczowe:** osady ściekowe, metale ciężkie, zeszkliwienie, scalanie, brykiety.

**Key words:** sewage sludge, heavy metals, vitrification, agglomeration, briquettes.

#### **Streszczenie**

*W publikacji przedstawiono wyniki wstępnych badań właściwości wyrobów powstałych przez zeszkliwienie odpadów zawierających osady ściekowe. Sposób zagospodarowania polegał na ujednorodnieniu osadu z dodatkiem szkła, scaleniu porcji mieszanki w jednorodną próbkę, następnie nagrzaniu w piecu komorowym oraz szybkim schłodzeniu wyrobu. Wyniki badań podstawowych właściwości fizycznych i mechanicznych oraz wykonane testy wymywalności substancji niebezpiecznych potwierdziły skuteczność stosowanej metody. Stwierdzono, że uzyskane produkty mogą być przeznaczone do wykorzystania jako zamiennik kruszywa w budownictwie.*

#### **Summary**

*The publication presents the results of preliminary studies the properties of products made by vitrification waste containing of sewage sludge. The method of management consist in sludge homogenization with the addition of glass, the merging of the mixture, then heating in a laboratory chamber oven and a fast cooling of product. The results of basic physical and mechanical properties as well performed tests of leaching of dangerous substances have confirmed the effectiveness of the method. It was found that the resulting products can be designed to be used as a substitute aggregate for building industry.*

---

\* **Dr inż. Gabriel Borowski – Katedra Podstaw Techniki, Wydział Podstaw Techniki, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 38, 20-618 Lublin; tel.: 81 538 44 89; e-mail: g.borowski@pollub.pl**

## 1. WPROWADZENIE

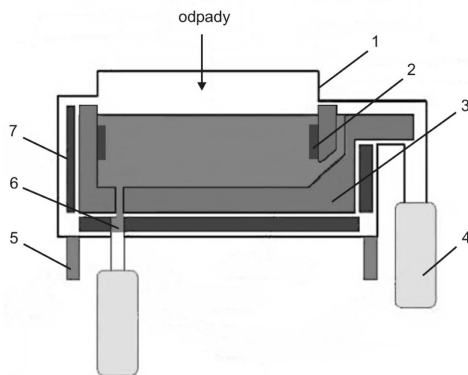
Zeszkliwienie (witryfikacja) polega na wytworzeniu nieprzepuszczalnej i trwałej, szklistej struktury w wyniku podgrzania substancji do stanu półpłynnego, a następnie szybkiego jej schłodzenia. Składniki substancji, jak na przykład związki metali ciężkich, są szczelnie zamykane wewnątrz tej struktury, co uniemożliwia ich migrację do otoczenia. Substancje niebezpieczne są unieszkodliwiane zarówno przez wiązanie cząsteczek w strukturze krystalicznej szkliwa, jak i przez hermetyzację.

Trwale wiązane są pierwiastki takie jak fosfor, bor i krzem. Są one upłynniane podczas nagrzewania do fazy ciekłej i po schłodzeniu stanowią integralną część sieci krystalicznej szkliwa. Hermetyzacji natomiast podlegają takie składniki odpadów jak kobalt, ołów, sód, magnez, lit i cez. Składniki te stanowią intruzyjne dodatki, uwięzione w strukturze sieci krystalicznej. Hermetyzacja w wyniku przenikania nietopliwych związków do sieci krystalicznej może zachodzić zarówno w trakcie nagrzewania rozdrobnionych odpadów z dodatkiem sproszkowanego szkła, jak i podczas ich schładzania [Bingham, Hand 2006].

Witryfikacja jest więc skuteczną metodą utylizacji odpadów niebezpiecznych. Zeszkliwieniu poddaje się zazwyczaj odpady trudne do utylizacji innymi metodami, o złożonym składzie chemicznym i niekorzystnych właściwościach fizycznych, takie jak odpady medyczne, azbest, żużle itp. [Colombo i in. 2003; Kordylewski i in. 2003; Sobiecka i in. 2010]. Proces ten jest często stosowany do unieszkodliwiania odpadów radioaktywnych [Connelly i in. 2011; Ojovan, Lee 2011], a także do sanitacji zanieczyszczonych gleb. Ze względu na dużą zawartość krzemu i glinu, gleba jest dobrym materiałem do witryfikacji *in-situ* [Bingham, Hand 2006]. Czynione są także próby witryfikacji osadów ściekowych [Bernardo, Dal Maschio 2011; Lin i in. 2009; Uzunow 2009]. Metodę tę często stosuje się do zagospodarowania popiołów z elektrociepłowni lub ze spalarni, zagospodarowania szlamów garbarskich i poflotacyjnych oraz odpadów zawierających związki siarki, ołowiu i innych pierwiastków [Bingham, Hand 2006; Connelly i in. 2011; Karamanov i in. 2007]. Stosując witryfikację niektórych substancji odpadowych uzyskano produkty o właściwościach umożliwiających ich ponowne wykorzystanie, głównie w przemyśle ceramicznym i budownictwie [Uzunow 2009]. Podczas nagrzewania, oprócz związków chemicznych, unieszkodliwiane są również związki organiczne, które znajdują się w odpadach.

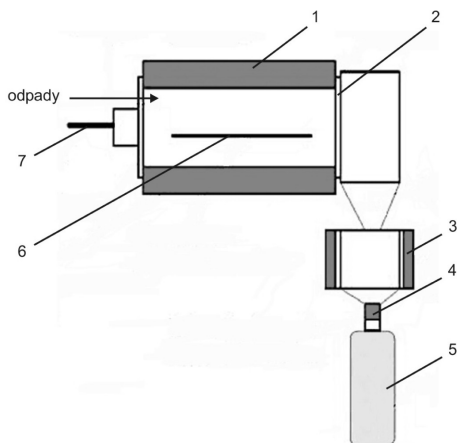
Witryfikacja wymaga dostarczenia znacznej energii cieplnej i zastosowania specjalnych instalacji grzewczych. Do zeszkliwienia odpadów są stosowane instalacje jednostopniowe i dwustopniowe. W procesie jednostopniowym, w specjalnych tyglach grzewczych, nagrzewa się substancję do temperatury 1300–1450°C, w której zachodzi częściowe upłynnienie odpadów, a następnie kontynuuje się wygrzewanie, aż zakończą się procesy migracji składników (rys. 1). W instalacji tej konieczne jest dodanie do odpadów rozdrobnionego szkła, pełniącego funkcję topnika i ułatwiającego doprowadzenie mieszanki do postaci półpłynnej, często w formie pasty. W procesie dwustopniowym poszczególne etapy nagrzewania oraz

wygrzewania substancji odbywają się w oddzielnych urządzeniach (rys. 2). Do nagrzewania stosuje się komorowe piece ceramiczne lub piece tyglowe, w których materiał jest roztopiany przez indukcyjny przepływ prądu o dużym natężeniu. W procesie tym wityfikuje się odpady niebezpieczne, trudne do przetopienia, nie stosując żadnych dodatków.



**Rys. 1.** Schemat jednostopniowej instalacji do wityfikacji odpadów [IAEA 2006]: 1 – obudowa zbiornika, 2 – elektrody, 3 – wykładzina żaroodporna, 4 – zbiornik, 5 – przechyłnia, 6 – kanał spustowy, 7 – przegrody chłodzące

**Fig. 1.** Schematic of one-stage system for waste vitrification [IAEA 2006]: 1 – container shell, 2 – electrodes, 3 – refractory, 4 – storage canister, 5 – pivot, 6 – bottom drain, 7 – cooling plates



**Rys. 2.** Schemat dwustopniowej instalacji do wityfikacji odpadów [IAEA 2006]: 1 – płaszcz grzewczy, 2 – kołnierz izolacyjny, 3 – nagrzewnica indukcyjna, 4 – zawór spustowy, 5 – zbiornik, 6 – belka, 7 – układ napędowy

**Fig. 2.** Schematic of two-stage system for waste vitrification [IAEA 2006]: 1 – resistance furnace, 2 – seal collar, 3 – induction-heated melter, 4 – drain valve, 5 – storage canister, 6 – loose bar, 7 – drive gear

Niezależnie od sposobu zeszkliwienia, ostateczna postać odpadów przyjmuje formę zeszklnych bloków w kształcie naczynia, w którym nastąpiło schłodzenie. Podejmowane są próby modyfikacji procesu przez aglomerację drobnoziarnistych frakcji w zwarte bryły o określonym kształcie i wymiarach [Colombo i in. 2003; Uzunow 2009]. Zbrylony materiał nagrzewa się w piecach obrotowych lub rusztowych. Po stopieniu powierzchni brył i przemianach fazowych chłodzi się je w wodzie, doprowadzając do wytworzenia szklistej i szczelnej powłoki. Zachowany jest więc pierwotny kształt bryły, w przeciwieństwie do wytapiania w formie bloków.

Witryfikację zbrylonych aglomeratów można skutecznie przeprowadzić w temperaturach poniżej 1200°C, uzyskując mniejszy wydatek energetyczny w porównaniu z procesem konwencjonalnym. Uzyskanie zwartych brył w procesie aglomeracji wymaga odpowiedniego przygotowania mieszanki oraz doboru urządzeń i parametrów ich pracy. W podejmowanych dotychczas próbach prowadzono granulowanie, a następnie witryfikację z wykorzystaniem pieca obrotowego [Uzunow 2009]. W niniejszej publikacji przedstawiono inne rozwiązanie – brykietowanie odpadów, a następnie zeszkliwanie ich powierzchni w ceramicznym piecu komorowym. Z wstępnych badań zeszkliwania osadu ściekowego wynika, że możliwe jest uzyskanie wyrobów o dużej odporności na uszkodzenia mechaniczne, małej reaktywności chemicznej oraz znikomym przemieszczaniu się szkodliwych związków do środowiska.

## 2. MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Materiałem badawczym był osad ściekowy, pochodzący z miejskiej oczyszczalni ścieków „Hajdów” w Lublinie. Osad ten zawiera znaczne ilości związków metali ciężkich (tab. 1) i organizmów chorobotwórczych, co uniemożliwia ich rolnicze wykorzystanie.

**Tabela 1.** Zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych z oczyszczalni „Hajdów”

**Table 1.** Heavy metals contents in sewage sludge from “Hajdów” plant

Pierwiastek	Zawartość, mg/kg s.m.	
	średnia	maksymalna
Ołów	320	3000
Kadm	10	200
Cynk	3250	7000
Miedź	350	1200
Nikiel	250	800
Chrom	420	5500

Próbki do badań pobierano z placu czasowego składowania, a następnie suszono do maksymalnie 10-procentowej zawartości wody, rozdrabniano, dodawano sproszkowa-

ne szkło oraz ujednorodniano masę w elektrycznej mieszarce łopatkowej. Ujednorodniona mieszanina zawierała ok. 40% wagowych osadu ściekowego oraz ok. 60% wagowych rozdrobnionego szkła o średnicy cząstek do 0,2 mm.

Mieszanie kierowano do aglomeracji w stemplowej prasie hydraulicznej, uzyskując brykiety o kształcie walca i objętości ok. 14 cm<sup>3</sup>. Brykiety umieszczano w piecu komorowym o mocy 1400 W, nagrzewając je do temperatury 1100°C w czasie 60 minut, a następnie schładzano w wannie z wodą i badano:

- wytrzymałość mechaniczną,
- mrozoodporność i nasiąkliwość,
- wymywalność składników niebezpiecznych.

Wytrzymałość mechaniczną określano przez pomiar siły nacisku, powodującej deformację wyrobu oraz pomiar odporności na zrzut grawitacyjny. Wartość siły obciążenia powodującego deformację wyrobu określano eksperymentalnie w ten sposób, że umieszczano wyrób poziomo między płaskimi powierzchniami głowicy hydraulicznej maszyny wytrzymałościowej i ściskano, aż do momentu zniszczenia jego struktury. Odporność wyrobu na zrzut grawitacyjny oceniano przez procentowy ubytek masy po trzykrotnym zrzuconiu partii próbek z wysokości 2,0 m na stalową płytę o grubości 20 mm.

Mrozoodporność badano metodą pośrednią, określoną przez normę PN-88/B-06250. Badanie polegało na poddaniu cyklicznemu zamrażaniu w powietrzu i odmrażaniu w wodzie. Jeden cykl trwał 6 godzin, a próbkę poddawano trzem takim cyklom. Następnie badano wytrzymałość wyrobów na ściskanie. Stopień mrozoodporności określano na podstawie zależności między wytrzymałością a ubytkiem masy.

Badanie nasiąkliwości, czyli zdolności wchłaniania wody przez materiał w warunkach ciśnienia atmosferycznego, polegało na stopniowym zanurzaniu próbek w wodzie. Nasiąkliwość określano jako stosunek masy wchłoniętej wody do masy próbki materiału suchego.

Wymywalność substancji niebezpiecznych, takich jak chrom, kadm, miedź, ołów, nikiel i cynk, badano stosując metodę plazmowej spektrometrii emisyjnej.

### 3. WYNIKI I DYSKUSJA

W badaniach określono podstawowe właściwości fizyczne i mechaniczne zeszlonych wyrobów, zawierających osad ściekowy (tab. 2).

Wytrzymałość na obciążenie i odporność na zrzut grawitacyjny wyrobów jest duża. Parametry te spełniają wymagania stawiane materiałom przeznaczonym na podbudowy utwardzonych nawierzchni drogowych, w których wytrzymałość na obciążenie kruszywa budowlanego wynosi co najmniej 2,5 MPa [Borowski, Miłczak 2010]. Dobre właściwości mechaniczne wyrobów są połączone z odpornością na zmienne warunki atmosferyczne. Wyniki pomiarów mrozoodporności i nasiąkliwości wykazały, że ich wartości są mniejsze od dopuszczalnych.

**Tabela 2.** Właściwości wyrobów po zeszkliwieniu**Table 2.** Properties of vitrified products

Parametr	Jednostka	Wartości mierzone	Wartości graniczne
Wytrzymałość na obciążenie	MPa	3,9	> 2,5
Odporność na zrzut grawitacyjny	%	94,1	> 90,0
Gęstość nasypowa	kg/m <sup>3</sup>	440,0	400,0 – 550,0
Mrozoodporność	%	1,2	< 2,0
Nasiąkliwość	%	4,1	< 37,0

Inni badacze, stosując wityfikację granulowanych osadów ściekowych, również uzyskali produkty stanowiące zamiennik kruszyw wykorzystywanych w budownictwie [Uzunow 2009]. Uzyskane kruszywo spełniało wszystkie wymagania środowiskowe i miało właściwości podobne do keramzytu.

W przypadku lokowania zeszklnych produktów w podbudowie drogowej istotne jest, aby nie występowało wymywanie szkodliwych związków do środowiska [Borowski 2011]. Wykonano pomiary wymywalności metali ciężkich w wyciągach wodnych i uzyskano wartości znacznie mniejsze od dopuszczalnych (tab. 3).

**Tabela 3.** Wymywalność metali ciężkich w wyciągach wodnych**Table 3.** Leaching of heavy metal from water extracts

Pierwiastek	Wartości mierzone [mg/dm <sup>3</sup> ]	Wartości dopuszczalne dla kruszywa budowlanego [mg/dm <sup>3</sup> ]
Kadm	0,002	<0,02
Chrom	0,005	<0,5
Ołów	0,021	<0,5
Miedź	0,051	<0,5
Cynk	0,061	<2,0
Nikiel	0,072	<0,5

Podobne rezultaty uzyskano w badaniach wityfikacji popiołów lotnych ze spalania pyłu węgla brunatnego i kamiennego, w której do przetapiania niemodyfikowanych popiołów lotnych wykorzystano metodę grzania oporowego w ceramicznym tyglu [Kordylewski i in. 2003]. Istotną wadą tego procesu jest konieczność poniesienia znacznych nakładów energetycznych w przeliczeniu na jednostkową masę wyrobu. Wityfikacja odpadów w postaci kawałkowej umożliwia zmniejszenie energochłonności. Na zmniejszenie zużycia energii wpływa stosowanie niższej o ok. 200°C temperatury nagrzewania w porównaniu z wityfikacją odpadów w postaci sypkiej.

#### 4. WNIOSKI

1. Nie stwierdzono zagrożenia migracji zawartych w brykietach substancji niebezpiecznych oraz wypłukiwania metali ciężkich pod wpływem zewnętrznych czynników środowiska.
2. Brykiety zawierające osad ściekowy poddane zeszkliwieniu są produktami bezpiecznymi dla środowiska.
3. Zeszkłone wyroby nadają się do powszechnego stosowania, jako zamiennik kruszywa budowlanego, na podbudowy utwardzonych nawierzchni drogowych, obwałowań i nasypów.

#### PIŚMIENNICTWO

- BERNARDO E., DAL MASCHIO R. 2011. Glass-ceramics from vitrified sewage sludge pyrolysis residues and recycled glasses. *Waste Management* 31(11): 2245–2252.
- BINGHAM P.A., HAND R.J. 2006. Vitrification of toxic wastes: A brief review. *Advances in Applied Ceramics* 105(1): 21–31.
- BOROWSKI G. 2011. Przetwarzanie popiołu ze spalania osadów ściekowych na materiał budowlany. *Inżynieria Ekologiczna* 25: 251–258.
- BOROWSKI G., MIŁCZAK M. 2010. Badania przydatności brykietów z popiołów paleniskowych jako podbudowy drogowe. *Postępy Nauki i Techniki* 4: 136–143.
- COLOMBO P., BRUSATIN G., BERNARDO E., SCARINCI G. 2003. Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 7: 225–239.
- CONNELLY A.J., HAND R.J., BINGHAM P.A., HYATT N.C. 2011. Mechanical properties of nuclear waste glasses. *Journal of Nuclear Materials* 408(2): 188–193.
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY 2006. Application of thermal technologies for processing of radioactive wastes. Vienna: 59–61.
- KARAMANOV A., ALOISI M., PELINO M. 2007. Vitrification of copper flotation waste. *Journal of Hazardous Material* 140: 333–339.
- KORDYLEWSKI W., ZACHARCZUK W., KASPRZYK K. 2003. Modyfikacja popiołu i żużla metodą wityfikacji. *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów* 37: 84–88.
- LIN K.L., HUANG W.J., CHEN K.C., CHOW J.D., CHEN H.J. 2009. Behaviour of heavy metals immobilized by co-melting treatment of sewage sludge ash and municipal solid waste incinerator fly ash. *Waste Management & Research* 27: 660–667.
- OJOVAN M.I., LEE W.E. 2011. Glassy wasteforms for nuclear waste immobilization. *Metalurgy and Materials Science* 42A: 837–851.
- SOBIECKA E., CEDZYNSKA K., SMOLINSKA B. 2010. Vitrification as an alternative method of medical waste stabilization. *Fresenius Environmental Bulletin* 19: 3045–3048.
- UZUNOW E. 2009. Osady ściekowe w produkcji materiałów budowlanych. *Wodociągi – Kanalizacja* 68: 7–12.