



Sewage sludge management methods. Challenges and opportunities

Bartłomiej CIEŚLIK¹, Piotr KONIECZKA²

^{1,2} Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Analitycznej, Tel: +48 58 347 21 10

e-mail: ¹ cieslik1988@wp.pl, ² piotr.konieczka@pg.gda.pl

Abstract

All sludge management methods can be divided into two basic groups: high-temperature processing, and biological and chemical stabilization. The most popular management methods include: drying, disinfection, agricultural use, burning or pyrolysis with the recovery of solid and liquid process residues, phosphorus recovery, biogas recovery, use in the construction industry, and the least pro-ecological landfilling. At present, burning and landfilling are the most popular methods. Sewage sludge management method is determined by compliance with the law connected with management methods. EU directives contain information concerning highest allowable concentrations of contaminants and main statement concerning sewage sludge management methods and their monitoring.

Keywords: Sewage sludge, sewage sludge management

Streszczenie

Metody zagospodarowania osadów ściekowych. Zagrożenia i szanse

Wszystkie metody zagospodarowania osadów ściekowych można zaliczyć do dwóch podstawowych grup: przetwarzanie wysokotemperaturowe oraz biologiczną i chemiczną stabilizację. Do najbardziej popularnych metod zagospodarowania należą: suszenie, dezynfekcja wykorzystanie w rolnictwie, spopielenie lub piroliza z odzyskiem stałych i płynnych pozostałości procesowych, odzysk fosforu, odzysk biogazu, wykorzystanie w budownictwie oraz, najmniej proekologiczne, składowanie. Obecnie do najbardziej popularnych metod zagospodarowania należą spopielenie i składowanie. Metoda zagospodarowania osadów ściekowych jest uwarunkowana przestrzeganiem aktów prawnych dotyczących zagospodarowania osadów ściekowych. W dyrektywach UE zestawione są informacje o najwyższych dopuszczalnych stężeniach substancji zanieczyszczających, które mogą być wprowadzane do środowiska oraz najważniejsze deklaracje dotyczące zagospodarowania osadów ściekowych oraz ich monitoringu.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, zagospodarowanie osadów ściekowych

1. Wstęp

Zagospodarowanie osadów ściekowych w całej Europie, traktowanych jako surowiec odpadowy, wciąż stanowi problem. W samej Polsce istnieje około 3200 oczyszczalni ścieków, w których wciąż prowadzone są liczne modernizacje mające na celu usprawnienie procesów związanych z zagospodarowaniem osadów ściekowych oraz usuwaniem biogenów. Obecny stan skanalizowania Polski wynosi około 66 % i wciąż rośnie, co jest swego rodzaju bodźcem do powstawania nowych jednostek. W ramach Krajowego Programu Oczyszczania Ścieków Komunalnych, prowadzonego w latach 2003 do 2012 zmodernizowano 909 oczyszczalni oraz wybudowane 324 nowe. Nowe oczyszczalnie wciąż będą powstawać, a stare podlegać modernizacjom, w ramach Programu Operacyjnego Infrastruktura i Środowiska, przewidzianego na lata 2014 do 2020. Europejskie statystyki wskazują, że dziennie każdy mieszkaniec przyczynia się do produkcji 90 g suchej masy osadu nadmiernego. [1]. Osad ten, wedle nowopowstających przepisów, od 2016 r. nie będzie mógł podlegać składowaniu.

Akty prawne dotyczące zagospodarowania osadów ściekowych adoptowane są z dyrektyw Unijnych, które w dużej mierze dotyczą właśnie problematyki oczyszczania ścieków i zagospodarowania odpadów. Wszystkie kraje członkowskie Unii Europejskiej, w tym Polska, zobowiązane są wdrażać ukazujące się dyrektywy. Z tego względu powstaje wiele aktów prawnych, które określają jakie powinny być najwyższe dopuszczalne stężenia zanieczyszczeń w zagospodarowywanych materiałach, ekstraktach z przygotowywanych materiałów, czy nawet w poszczególnych elementach środowiska podczas wprowadzania do niego różnych odpadów [1]. Dlatego też dobór odpowiedniej metody zagospodarowania osadów ściekowych jest bardzo złożonym zagadnieniem. W niniejszej publikacji podjęto próbę pogrupowania i scharakteryzowania poszczególnych metod zagospodarowania osadów ściekowych oraz wpływu poszczególnych procesów jednostkowych związanych z danymi metodami zagospodarowania na środowisko naturalne.

Każda z możliwych do zastosowania metod zagospodarowania osadów ściekowych charakteryzuje się różnym poziomem emisji różnego rodzaju zanieczyszczeń obecnych w produkowanym osadzie. Parametry te zależą od:

uprzemysłowienia aglomeracji, z której zbierane są ścieki,

wielkości aglomeracji, z której zbierane są ścieki,

wykorzystywanej w oczyszczalni ścieków technologii oczyszczania,

rodzaju procesów jednostkowych związanych z samym zagospodarowaniem osadów.

Wybór optymalnej metody zagospodarowania osadów ściekowych nie jest prosty i zależy od czynników takich jak obniżenie ładunku węgla organicznego, redukcji objętości przetwarzanych osadów, ograniczenia rozwoju patogenów, klimatu, topografii, dostępność środków finansowych, czy też możliwości ograniczenia kosztów procesu. Mimo braku bezpośredniego wpływu na finansowe aspekty procesu, parametry takie jak rodzaju i poziomów zawartości substancji potencjalnie toksycznych obecnych w zagospodarowywanym osadzie oraz tych, które mogą być emitowane do środowiska jest równie istotny. Optymalna technologia powinna być kompromisem pomiędzy ewentualną redukcją stężenia i/lub unieszkodliwianiem pewnych grup substancji niebezpiecznych [2, 3, 4, 5]. Należy także wziąć pod uwagę możliwość powstawania nowych, potencjalnie niebezpiecznych związków lub wzrost stężenia tych już zawartych w osadach zagospodarowywanych, w skutek przeprowadzania procesów technologicznych prowadzących do unieszkodliwiania pewnych grup substancji niebezpiecznych dla środowiska. W tabeli 1 przedstawiono podstawowe informacje na temat metod zagospodarowania wraz z poprzedzającymi je procesami jednostkowymi oraz ich wady i zalety. Zamieszczono również główne grupy zanieczyszczeń obecnych w przetwarzanych daną metodą osadach ściekowych.

W wielu przypadkach dodatkowym narzędziem wykorzystywanym podczas projektowania ekologicznej i ekonomicznie uzasadnionej metody zagospodarowania osadów ściekowych może być analiza cyklu życia (LCA). Przy uwzględnieniu możliwie jak największej liczby parametrów, konsekwencją rzetelnie przeprowadzonej analizy LCA, poza zaprojektowaniem ekonomicznej i ekologicznie uzasadnionej metody zagospodarowania odpadów, może być uzyskanie informacji niezbędnych do tworzenia dyrektyw i aktów prawnych dotyczących zagospodarowania odpadów wszelkiego rodzaju, w tym osadów ściekowych. Z drugiej strony jeśli analiza LCA zostanie przeprowadzona pobieżnie i wrywkowo, uzyskane dane mogą być źródłem dezinformacji i w konsekwencji wpływać na niewłaściwe zaprojektowanie metod zagospodarowania [6, 7].

Tabela 1.1. Metody zagospodarowania osadów ściekowych wraz z poprzedzającymi je procesami jednostkowymi oraz najistotniejszymi wadami i zaletami [1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10, 11]

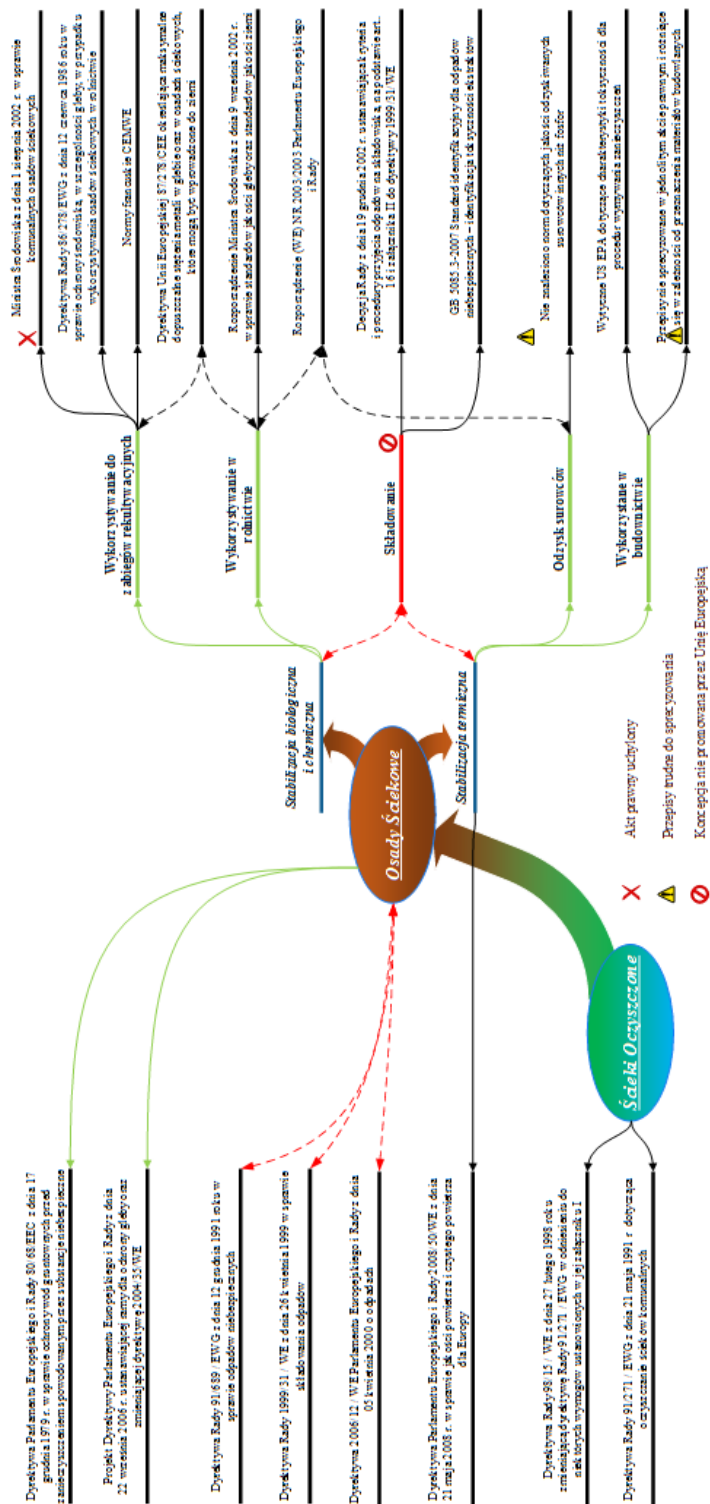
Metoda zagospodarowania osadów ściekowych	Procesy jednostkowe przeróbki osadów ściekowych	Wady metody	Zalety metody	Główne grupy potencjalnie szkodliwych zanieczyszczeń
Wykorzystanie w rolnictwie	-Stabilizacja z wykorzystaniem dżdżownic -Kompostowanie i stabilizacja na poletkach osadowych -Spopielanie	-Wiele norm do spełnienia -Relatywnie długi czas stabilizacji w przypadku wykorzystanie procesów niskotemperaturowych	-Możliwość zagospodarowania całości osadów -W przypadku stabilizacji z wykorzystaniem dżdżownic niskie nakłady energetyczne	-Wysoki ładunek węgla organicznego -Węglowodory aromatyczne -Węglowodory halogenopochodne -Metale ciężkie

	-Odzysk fosforu		oraz ograniczenie stężenie metali ciężkich.	
Uprawa roślin nie przeznaczonych do spożycia lub produkcji pasz	-Stabilizacja z wykorzystaniem dżdżownic -Kompostowanie i stabilizacja na poletkach osadowych	-Ograniczone zastosowanie -Relatywnie długi czas stabilizacji	-Wymaga dotyczące jakości materiałów niższe niż w przypadku innych zastosowań związanych z uprawą roślin	-Wysoki ładunek węgla organicznego -Węglowodory aromatyczne -Węglowodory halogenopochodne -Metale ciężkie
Rekultywacja i dostosowanie gruntów do określonych potrzeb	-Stabilizacja z wykorzystaniem dżdżownic -Kompostowanie i stabilizacja na poletkach osadowych	-Metoda nie zalecana przez Unię Europejską -Relatywnie długi czas stabilizacji	-Szerokie zastosowanie -Możliwość zagospodarowania całości osadów	-Wysoki ładunek węgla organicznego -Węglowodory aromatyczne -Węglowodory halogenopochodne -Metale ciężkie -Duża zawartość fosforu
Wykorzystanie w budownictwie	-Witryfikacja -Spopielanie -Cementowanie -Suszenie i wytwarzanie peletów	-Problemy z uzyskaniem wysokiej wytrzymałości -Bardzo wysokie zapotrzebowanie na energię w przypadku witryfikacji -Wiele norm do spełnienia -Możliwość uwalniania się metali ciężkich lub zanieczyszczeń organicznych (w zależności od przeprowadzanego procesu)	-Częściowy zwrot kosztów -Szerokie zastosowanie -Możliwość zagospodarowania całości osadów	-Metale ciężkie -Duża zawartość fosforu -Związki chloru
Wykorzystanie w przemyśle	-Suszenie i wytwarzanie peletów -Odzysk fosforu -Odzysk metali ziem rzadkich	-Wysokie koszty inwestycyjne -Wysokie koszty przeprowadzania procesów jednostkowych -Skomplikowanie procesów	-Częściowy zwrot kosztów -Odzysk cennych materiałów	-Metale ciężkie -Duża zawartość fosforu*
Odzysk energii	-Suszenie i wytwarzanie peletów -Stabilizacja beztlenowa z odzyskiem biogazu -Spalanie konwencjonalne i wspólnie spalanie	-Wysokie koszty inwestycyjne -Procesy opłacalne przy dużych ilościach wytwarzanego osadu nadmiarowego -Fermentacja beztlenowa podatna na inhibitory procesu	-Częściowy zwrot kosztów -Wytwarzanie energii ze źródeł odnawialnych (biogaz, bio-pelety) -Mniej odorów	-Ditlenek węgla
Adsorbenty i bioolej wytwarzane na bazie osadów ściekowych	-Pirolityczne przetwarzanie termiczne	-Wysokie zapotrzebowanie na energię -Wąski rynek zbytu -Wiele rodzajów odpadów do zagospodarowania	-Częściowy zwrot kosztów -Zagospodarowanie większości stałych pozostałości	-Węglowodory aromatyczne -Węglowodory halogenopochodne
Odzysk i przerabianie tłuszczu	-Oczyszczanie osadów	-Zagospodarowanie niekompletne (jedynie części surowców) -Konieczność instalacji układu do odzysku tłuszczów	-Częściowy zwrot kosztów -Niskie nakłady inwestycyjne	-Węglowodory aromatyczne - -Chlorowcopochodne związki organiczne -Metale ciężkie
Składowanie na terenach oczyszczalni i składowisk odpadów	-Dezynfekcja i chemiczna stabilizacja -Spopielanie -Witryfikacja -Zestalenie materiałów	-Metoda nie zalecana przez Unię Europejską -Zagospodarowanie niekompletne -Brak odzysku poniesionych kosztów zagospodarowania	-Prostota metod -Mniej restrykcyjne normy porównaniu do innych metod	-Wysoki ładunek węgla organicznego -Węglowodory aromatyczne -Węglowodory halogenopochodne -Metale ciężkie -Duża zawartość fosforu

2. Akty prawne dotyczące zagospodarowania przetwarzanych osadów ściekowych

Ze względu na złożoność problemu jakim jest zagospodarowanie odpadów oraz oczyszczanie ścieków, liczba aktów prawnych i dyrektyw Unii Europejskiej, które dotyczą zagospodarowania przetwarzanych osadów ściekowych jest bardzo duża. Najważniejszą z nich jest Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE z dnia 19 listopada 2008 r. Powstające w krajach członkowskich Unii Europejskiej akty prawne najczęściej adoptują wytyczne powstających dyrektyw, określające najwyższe dopuszczalne stężenia zanieczyszczeń w zagospodarowywanych osadach. Wartości te, w zależności od przyjętej metody zagospodarowania mogą znacznie się różnić. Ochrona środowiska jest przedmiotem coraz większego zainteresowania, dlatego też, nowe akty prawne dotyczące tej tematyki powstają do dnia dzisiejszego. Dyrektywy wydawane przez Unię Europejską, dotyczące metod zagospodarowania oraz określające najwyższe dopuszczalne stężenia zanieczyszczeń wprowadzanych do środowiska, są wdrażane w każdym z krajów członkowskich, również tych, które przyłączają się do Unii [1], dzięki czemu normalizowane są standardy emisji zanieczyszczeń w ramach Unii [2]. Konsekwencją tego jest uchylanie niektórych krajowych przepisów co może prowadzić do powstawania luk prawnych w zakresie uregulowań dotyczących specyficznych dla danego obszaru zanieczyszczeń. Należy pamiętać, że każdy wprowadzany do środowiska materiał nie może stanowić zagrożenia dla fauny i flory. Nawet jeśli normy dotyczące emisji zanieczyszczeń dla danych materiałów nie są sprecyzowane, konieczna jest kontrola zanieczyszczeń wprowadzanych do środowiska. Charakterystykę głównych aktów prawnych związaną z określonymi metodami zagospodarowania przedstawiono na rysunku 2.

Kolejną grupę aktów prawnych stanowią te dotyczące obowiązku monitorowania stanu środowiska, do którego wprowadzane są zanieczyszczenia. Zawarte tam informacje wpływają na wymagania dotyczące jakości proekologicznie zagospodarowywanych odpadów, które są wprowadzane do środowiska. Przepisy te, również przedstawione są na rysunku 1, zwierają także ogólne wytyczne dotyczące zagospodarowywania osadów ściekowych które często precyzowane są przez przepisy prawne powstające w danym kraju.



Rysunek 2.1. Przepisy prawne zawierające najwyższe dopuszczalne stężenia związane z wybranymi metodami zagospodarowania osadów ściekowych (po prawej) oraz zawierające ogólne wytyczne dotyczące zagospodarowywania ich (po lewej) [1, 2, 12, 13, 14]

3. Stabilizacja biologiczna i chemiczna

W przypadku wykorzystania metod biologicznych (stabilizacja z wykorzystaniem dżdżownic i kompostowanie na poletkach osadowych) i/lub chemicznych (dezynfekcja, zestalanie i cementowanie [15]) należy wziąć pod uwagę możliwość występowania wielu substancji organicznych w osadzie stabilizowanym, nawet w przypadku zahamowania wzrostu mikroorganizmów w cementowanych osadach ściekowych [16]. Pośród substancji organicznych szczególnie niebezpieczne są te, które charakteryzują się wysoką trwałością w środowisku (tak zwane trwałe związki organiczne). Mogą one akumulować się w organizmach zwierzęcych i roślinnych przez długi czas, powodując degradację całego ekosystemów.

Równie istotnym problemem jest emisja metanu przez osady stabilizowane na poletkach osadowych. Metan ma 25 razy większy współczynnik globalnego ocieplenia niż, uznawany za głównego winowajcę, ditlenek węgla (CO_2). Zaprojektowanie metody umożliwiającej ograniczenie emisji metanu oraz ditlenku węgla jest możliwe i szczególnie pożądane zgodnie z dyrektywami Unii Europejskiej [17]. Mimo tego, iż procesy jednostkowe takie jak zagęszczanie, stabilizacja beztlenowa, odwadnianie i inne, niezbędne do przygotowania osadów ściekowych do zagospodarowania jako nawóz, wymagają dostarczenia energii, co w konsekwencji skutkuje produkcją CO_2 , emisja gazów cieplarnianych może być ograniczana. Wartości emisji CO_2 w przeliczeniu na tonę przetwarzanych osadów ściekowych dla różnych metod zagospodarowania przedstawione są w tabeli 2.

Tabela 3.1. Wartości emisji CO_2 dla różnych metod zagospodarowania osadów ściekowych w przeliczeniu na tonę zagospodarowywanego osadu [7].

Metoda zagospodarowania lub przetwarzania	Ilość emitowanych $\text{kg CO}_2/\text{t}$ suchej masy osadu (s.m.)
Składowanie na składowiskach odpadów	300-1500 $\text{kg CO}_2/\text{t s.m.}$ średnio 705 $\text{g CO}_2/\text{t s.m.}$
Spalanie	230-800 $\text{kg CO}_2/\text{t s.m.}$ średnio 501 $\text{kg CO}_2/\text{t s.m.}$
Suszenie	225-340 $\text{kg CO}_2/\text{t s.m.}$ średnio 258 $\text{kg CO}_2/\text{t s.m.}$

Stosowanie nawozów naturalnych ogranicza wytwarzanie nawozów sztucznych, których produkcja wymaga większych ilości energii, a co za tym idzie, zwiększonej emisji CO_2 . (operacje opisane w rozdziale 3.4.2 Odzysk fosforu). Projektowanie procesów jednostkowych w sposób wydajny jeszcze skuteczniej ogranicza emisję CO_2 . Według LCA metoda zagospodarowania zakładająca zagęszczanie, stabilizację beztlenową, odwadnianie i zagospodarowanie osadów jako nawozów jest najbardziej optymalna pod względem redukcji emisji gazów cieplarnianych. [18]. Odpowiednio zaprojektowany proces jednostkowy może również wpływać na ograniczenie emisji CO_2 do środowiska naturalnego. Oszczędność energii ma w tym przypadku bezpośredni wpływ na rozpatrywany parametr. Jako przykład w tabeli 3 zestawione zostały informacje na temat różnych metod zagęszczania osadów ściekowych wraz ze średnim zapotrzebowaniem energetycznym dla nich. Wartości podane w nawiasach odpowiadają najwyższemu i najniższemu możliwemu zapotrzebowaniu na energię.

Tabela 3.2. Metody zagęszczania osadów ściekowych oraz średnie zapotrzebowanie energetyczne [18].

Rodzaj stosowanego procesu zagęszczania	Ilość zużywanej energii na zagęszczenie tony suchej masy osadu
Konsumpcja energii zagęszczarek grawitacyjnych	75 kWh/t DM (44–132)
Konsumpcja energii zagęszczarek wirówkowych	250 kWh/t DM (200–300)
Konsumpcja energii zagęszczarek taśmowych	75 kWh/t DM (30–120)
Konsumpcja energii zagęszczarek bębnowych	75 kWh/t DM (50–100)
Konsumpcja energii zagęszczarek rolkowych	75 kWh/t DM (50–100)

W związku z tym, że średnia zawartość wody w osadach ściekowych wynosi 95 % odwadnianie ich jest istotne nie tylko ze względu na redukcję objętości ale również, ze względów energetycznych i procesowych. Często metody zagęszczania charakteryzujące się najniższym zużyciem energii prowadzą do niewystarczającego odwodnienia osadów. Wybór odpowiedniej metody odwadniania powinien być kompromisem pomiędzy



możliwie niskim zużyciem energii, a uzyskaniem satysfakcjonującego stopnia odwodnienia osadów uzależnionego od zastosowanej dalej technologii. Mechaniczne metody odwadniania nie są jedyną dostępną technologią. Do odwadniania wykorzystuje się związki nieorganiczne jak chlorek żelaza (III), tlenek wapnia, lub organiczne polielektrolity jak poliakrylamid. Tlenek wapnia jest powszechnie stosowanym medium wspomagającym odwadnianie osadów ściekowych. Dodaje się go do osadów nieodwodnionych w stosunku wagowym 1:2 [19]. Istotne jest jednak aby poprzez przeprowadzenie testów eksploatacyjnych zoptymalizować zużycie mediów procesowych. Okazuje się, że CaO może optymalnie wpływać na suszenie osadów już w stosunku 1/100 CaO/osad. Dodanie CaO w stosunku 1/10 przyspiesza suszenie tylko o 25 % [20]. Nie są znane dane, jaki wpływ na emisję odorów ma stosowanie tych dodatków. Badania jednak wykazały, że dodatki nieorganiczne ze wspomnianej grupy mogą powodować zwiększenie emisji odorów, dodatki organiczne natomiast ograniczają ich emisję [21].

3.1 Przyrodnicze wykorzystanie osadów ściekowych

Aby zapewnić bezpieczeństwo podczas wprowadzania osadów ściekowych do ziemi w celu poprawy parametrów glebowych (również w celu rekultywacji gleby) konieczne jest odpowiednie ich przygotowanie. Wśród niezbędnych operacji jednostkowych służących temu celowi wymienić można: odwadnianie osadów, stabilizację na poletkach osadowych i kompostowanie. Kompostowanie (higienizacja, biodegradacja części zanieczyszczeń organicznych, dalsze suszenie) trwa około 5 tygodni. W trakcie tego procesu osad powinien być okresowo mieszany (przewracanie osadu) oraz napowietrzany (stałe lub okresowo). Zabiegi te mają na celu zapobiec zagniwaniu osadu, co może skutkować powstawaniem siarkowodoru lub emisją odorów [22]. Kompostowanie może skutkować obniżeniem uwodnienia osadów poprzez tak zwane biosuszenie. Możliwe jest obniżenie stopnia uwodnienia osadów ściekowych z 66,0 % do 48,7 % z pomocą biosuszenia wspomaganego wymuszonym przepływem powietrza w ciągu 20 dni. Podczas tego procesu, poziom odparowania wilgoci może sięgać nawet do około 30 kg H₂O na tonę osadu na dzień, przy liniowej prędkości przepływu powietrza 0,063±0,027 m/s [23]. Dzięki temu możliwe jest zmniejszenie zużycia energii na dalszych etapach odwadniania. Proces jednak trwa długo i często nie można być stosowany w dużych oczyszczalniach gdzie wytwarzane są setki metrów sześciennych osadów nadmiernych na godzinę.

Niektóre zanieczyszczenia, jak metale ciężkie, nie zostają usunięte z osadów ściekowych. W celu redukcji zawartości metali ciężkich można zastosować proces wermikompostowania, polegający na wprowadzeniu dżdżownic do skrzyń z osadem ściekowym w celu uzyskania jego stabilizacji (osady muszą być wcześniej odwodnione do 42 % suchej masy). Dzięki zastosowaniu tego procesu, poza obniżeniem stężenia metali ciężkich, możliwe jest ograniczenie ilości odpadu organicznego jakim są osady ściekowe [24]. Po 60 dniach stabilizacji z wykorzystaniem dżdżownic zmniejszeniu ulega stężenie następujących metali ciężkich: Cu 16.3-30.6 %, Zn 27.9-33.8 %, Pb 24.4-38.4 %, Cd 11.4-14.7 %, As 7.5-33.9 % [25]. Niestety proces ten nie pozwala na obniżenie zawartości wszystkich rodzajów potencjalnie niebezpiecznych substancji organicznych, ze względu na możliwości metaboliczne dżdżownic.

Ze względu na ograniczenia prawne, stopień zastosowania metod zagospodarowania związanych z wprowadzaniem osadów ściekowych do gleby, w krajach EU od wielu lat utrzymują się na niezmiennym poziomie (42 % w 2010 roku). Szacuje się, że trend ten nie będzie ulegał gwałtownym zmianom (44 % w 2020 roku) [1].

Odzysk energii z osadów ściekowych jest bardzo pożądanym i może być przeprowadzony z wykorzystaniem procesów biologicznych. Istnieje możliwość zastosowania osadów ściekowych jako nawozów pod uprawę biomasy energetycznej, gdyż odpowiednie ich przygotowanie, może pozytywnie wpływać na wydajność upraw (w przypadku uprawy *Cynara cardunculus* z dodatkiem stabilizowanych osadów ściekowych od 40 % do 68 % większy przyrost biomasy nadziemnej) [26].

3.2 Fermentacja beztlenowa z odzyskiem biogazu

Kolejną metodą zakładającą odzysk energii jest fermentacja metanowa z odzyskiem biogazu. Proces ten cieszy się coraz większą popularnością głównie ze względu na fakt, iż energia wytworzona w ten sposób również uznawana jest za energię ze źródła odnawialnego. Dyrektywa 2009/28/EC zakłada, że do 2020 roku 20 % produkowanej w Unii Europejskiej energii powinno pochodzić ze źródeł odnawialnych. Teoretycznie z osadów ściekowych można odzyskać do 10 razy więcej energii niż potrzeba na ich unieszkodliwienie [6]. W przypadku odzysku energii z osadów ściekowych, koszty ich zagospodarowania mogą być obniżone nawet czterokrotnie [7].



Wiele metod odzysku energii zakłada spalanie lub pirolizę osadów które zostaną opisane w dalszych rozdziałach (rozdział 3.1 spalanie konwencjonalne, rozdział 3.2 piroliza).

W celu stymulowania procesu fermentacji metanowej można stosować różne dodatki, jak np. glicerol. Ilość dodawanego glicerolu do fermentowanych osadów ściekowych musi być jednak określona w sposób optymalny. Zalecana wartości poprawiająca parametry procesu fermentacji metanowej to 0,63 % (v/v), jednak przy wzroście do 1,8 % (v/v) następuje spowolnienie proces, a dodatek około 3 % (v/v) prowadzi do zdestabilizowania go. Dodawany glicerol nie musi być substancją o wysokiej czystości. Wykorzystując surowy glicerol (50 % czystości) możliwe jest odzyskanie biogazu podobnej jakości (o 0,5 % (v/v) odzyskiwanego metanu mniej przy średniej zawartości metanu w biogazie około 60 %) przy jednoczesnym wykorzystaniu surowca odpadowego jakim jest dodawane medium [27]. Warto wspomnieć, że organiczna frakcja odpadów komunalnych może być fermentowana wspólnie z osadami ściekowymi. Fermentacja organicznych odpadów komunalnych zmieszanych z osadami ściekowymi w stosunku 50 % przebiega znacznie sprawniej (od 60 do 61 % więcej metanu w otrzymanym gazie) [28]. Takie podejście prowadzi do holistycznego zagospodarowania bioodpadów w aglomeracji wykorzystującej podaną metodę oraz ograniczenie emisji metanu i ditlenku węgla z terenów składowisk odpadów komunalnych.

W oparciu o wyniki analizy LCA można stwierdzić, że najbardziej optymalną z dostępnych technologii z zakresu fermentacji metanowej jest fermentacja w warunkach mezofilowych (temperatura 32 – 42 °C). W przeciwieństwie do fermentacji w warunkach psychrofilowych (temperatura 10 – 20 °C) umożliwia ona wydajniejszą produkcję biogazu, skuteczniejszą dezynfekcją i stabilizacją biologiczną patogenów (pasożyty, bakterie i wirusy) oraz większe ograniczenie objętości osadów poddawanych dalszej obróbce i zagospodarowaniu [6, 29]. Przy zastosowaniu fermentacji beztlenowej możliwe jest odzyskanie energii na poziomie rzędu 30 – 50 % po około 20 dniach fermentacji [30]. W oparciu analizy LCA można stwierdzić, że metody zagospodarowania nieuwzględniające fermentacji beztlenowej z odzyskiem biogazu są o wiele bardziej nieprzyjemne dla środowiska niż metody uwzględniające prowadzenie tego procesu. Główną tego przyczyną jest zjawisko niekontrolowanej emisji metanu, będącego jak już zostało wspomniane, niebezpiecznym gazem cieplarnianym [7]. Należy pamiętać, że w przypadku prowadzenia procesu odzysku biogazu z małych oczyszczalni proces może być nieopłacalny. Możliwe jest wtedy zbieranie osadów ściekowych z niewielkich obszarów (na przykład dla szeregu małych oczyszczalni) w celu ograniczenia kosztów transportu. W takim przypadku odzysk biogazu może okazać się ekonomicznie i ekologicznie uzasadniony. Transport osadów powinien być ograniczany ze względu na to, że według wyników analizy LCA, generuje on największe koszty oraz negatywnie wpływa na środowisko. Najbardziej opłacalną metodą jest przetwarzanie osadów na terenie oczyszczalni [31, 32].

W przeciwieństwie do procesu fermentacji metanowej, zagospodarowywanie osadów ściekowych w rolnictwie, w oparciu o wyniki analiz LCA, jest opłacalne wyłącznie na małą skalę, gdyż nie zakłada bezpośredniego odzysku energii. Najbardziej ekologicznymi i ekonomicznie uzasadnionymi metodami wykorzystywanymi na dużą skalę, są: fermentacja beztlenowa z odzyskiem biogazu oraz spopielenie, stosowane w oczyszczalniach w Warszawie, Krakowie, Gdańsku czy Łodzi. [7].

Alternatywą dla fermentacji beztlenowej jest produkowanie gazu syntezowego. Po odzyskaniu go z osadów ściekowych w procesie gazyfikacji otrzymujemy się mieszaninę: ditlenku węgla (CO₂), tlenku węgla (CO), metanu (CH₄) oraz wodoru (H₂). Mieszanina ta może być spalana w turbinach z odzyskiem energii. Teoretycznie nie powinna ona zawierać toksycznych węglowodorów aromatycznych, które obecne są na przykład w gazie odzyskiwanym z osadu nadmiarowego podczas fermentacji beztlenowej. Dodatkowo podczas spalania tej mieszaniny nie następuje emisja takich zanieczyszczeń jak: związki siarki, dioxyny, furany, czy tlenki azotu. Jako katalizator procesu gazyfikacji stosowany może być CaO. Pogarsza on jednak parametry osadu w razie ewentualnego zagospodarowywania w rolnictwie [19, 1].

Należy pamiętać, że suszone i fermentowane osady ściekowe z dużych oczyszczalni ścieków najczęściej zawierają szeroką gamę różnego rodzaju związków. W ich skład wchodzi: 5-10 % wody, 30-50 % materii nieorganicznej, 10-21 % białek, 2-17 % lipidów lub tłuszczów oraz 15-30 % węglowodanów [33]. Mogą zatem zawierać zarówno potencjalnie niebezpieczne substancje organiczne jak i nieorganiczne. W przypadku szerokiego spektrum zanieczyszczeń, oznaczenie i sklasyfikowanie wszystkich substancji niebezpiecznych może być bardzo trudne lub nawet niemożliwe do wykonania. Do oznaczeń substancji organicznych najczęściej wykorzystuje się techniki chromatograficzne. Często wiąże się to z czasochłonnym i pracochłonnym etapem przygotowania próbek co zwiększa koszty monitoringu zagospodarowywanych materiałów. Związki organiczne



nie są jedyną potencjalnie niebezpieczną grupą zanieczyszczeń obecnych w osadach stabilizowanych chemicznie i biologicznie. Metale ciężkie również mogą być obecne w tych układach, lecz zwykle występują na niższych poziomach stężeń niż w osadach przetwarzanych termicznie. Niektóre z wyżej opisanych procesów jednostkowych, jak stabilizacja z wykorzystaniem dżdżownic, mogą powodować zmniejszenie ilości metali ciężkich w osadzie. Żadna z dotychczas opisanych metod nie pozwala jednak na zredukowanie szerokiego spektrum i dużej ilości potencjalnie niebezpiecznych związków organicznych.

3.3 Dezynfekcja

Unieszkodliwienie patogenów w osadzie ściekowym może być przeprowadzane na dwa sposoby: na drodze biologicznej lub chemicznej. Dezynfekcja biologiczna może odbywać się przez krótki czas (do 1 godziny) w wyższej temperaturze (70 °C) lub stosując niższą temperaturę (55 °C) przy odpowiednio dłuższym czasie (kilka godzin do kilku dni). W celu ograniczenia kosztów energetycznych można prowadzić proces stabilizacji lub kompostowania przez 3 dni. Osady ściekowe wówczas samoczynnie osiągają temperaturę około 60 °C bez dodatkowych nakładów energetycznych, proces ten trwa jednak znacznie dłużej.

Podobny efekt można uzyskać stosując stabilizację chemiczną np. z użyciem CaO. Wdrażając jednak tę metodę wprowadza się do środowiska dodatkowe zanieczyszczenie: jony wapnia, które, w przypadku wykorzystania osadów w rolnictwie mogą negatywnie wpływać na właściwości gleby, przede wszystkim pH (pH > 12 - azot ulatnia się co skutkuje obniżeniem potencjału osadów ściekowych jako nawozu). Z drugiej strony dodatek CaO do osadów może powodować ich utwardzenie, co może pozwolić na wykorzystanie tak przygotowywanych osadów jako materiału budowlanego. W praktyce znacznie częściej do tego celu stosowane są popioły po termicznej stabilizacji osadów (rozdział 3.2 Wykorzystanie w budownictwie). Należy mieć jednak na uwadze fakt, że niektóre bakterie, jak np. *Streptococci spp.* charakteryzują się odpornością na warunki procesu stabilizacji chemicznej z użyciem CaO.

Innym medium dezynfekcyjnym może być jon NH_4^+ . Dzięki jego zastosowaniu, zawartość azotu w osadach ściekowych nie ulega zmniejszeniu co pozytywnie wpływa na ich właściwości jak nawozu (mniejszy stosunek C : N). Ten rodzaj dezynfekcji skuteczny jest również w niższych temperaturach (14 - 20 °C). Jednak jej czas skraca się wraz z podwyższaniem temperatury. Należy pamiętać, że wysokie pH wpływa na równowagę $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, przesuując ją w kierunku tworzenia amoniaku, który jest inhibitorem procesu fermentacji metanowej [29]. Także i z tego powodu bardzo istotne jest odpowiednie zaprojektowanie całego procesu zagospodarowania osadów ściekowych. Proces stabilizacji chemicznej, może trwać równie długo jak kompostowanie (około 3 dni), nie wymaga on jednak zawsze dodatkowych nakładów energetycznych, jedynie poniesienia kosztów związanych z zakupem odpowiednich środków dezynfekujących.

4. Stabilizacja termiczna

Przewagą metod zagospodarowania, w których skład wchodzi etap stabilizacji termicznej (prowadzony w temperaturach powyżej 700 °C) w stosunku do niskotemperaturowych metod biologicznych i chemicznych jest praktycznie całkowite zmineralizowanie związków obecnych w osadach [8, 5]. Pod wpływem wysokiej temperatury obecne w osadzie substancje organiczne zostają utlenione do prostych związków nieorganicznych jak tlenek węgla czy woda, mogą jednak powstawać także substancje toksyczne takie jak tlenki azotu siarki czy tlenek węgla. Przy projektowaniu układu do termicznej stabilizacji osadów ściekowych należy wziąć pod uwagę konieczność usuwania tych substancji z powstających gazów. Dopalenie oraz oczyszczanie spalin jest w tym przypadku operacją kluczową ze względów ekologicznych.

Współspalanie osadów ściekowych z innymi mediami energetycznymi jak ropa naftowa czy węgiel, przy zachowaniu wystarczającej kaloryczności, prowadzi do zmniejszonej emisji tlenku węgla, metanu oraz tlenków azotu do atmosfery. Występowanie siarki pierwiastkowej w spalanych osadach ściekowych może prowadzić do przekształcenia powodującego korozję KCl do mniej agresywnych siarczanów alkalicznych [34]. Proces współspalania może znaleźć zastosowanie w wielu procesach przemysłowych jak produkcja cementu czy szeroko pojęta energetyka. Nie należy jednak bagatelizować problemu zwiększonej emisji potencjalnie szkodliwych gazów (tlenki siarki, amoniak czy chlorowodór i siarkowodór) w stosunku do konwencjonalnych surowców energetycznych. Wysoka zawartość chlorków oraz zbyt niska temperatura spalania (poniżej 700 °C), lub dodatkowa zawartość odpadów plastikowych lub elektronicznych (katalityczny wpływ metali – Fe, Cu) może prowadzić do powstawania bardzo toksycznych polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn, polichlorowanych

dibenzofuranów oraz polichlorowanych bifenyli. [8, 35, 36, 37]. Zanieczyszczenia trudno lotne, głównie związki nieorganiczne, w tym przede wszystkim metale ciężkie, w trakcie obróbki termicznej nie ulegają całkowitej mineralizacji, tym samym frakcja nieorganiczna nie zostaje unieszkodliwiona. Jednocześnie obróbka wysokotemperaturowa powoduje zwiększenie ich stężenia w związku ze znaczną redukcją objętości i masy przetwarzanych termicznie osadów [38]. Niezależnie od wybranej metody zagospodarowania koniecznym jest spełnienie obowiązujących praw i norm dotyczących surowców produkowanych z materiałów odpadowych jakimi są osady ściekowe.

4.1 Spopielanie konwencjonalne

Sucha masa w wysoce odwodnionych osadach przeznaczonych do spalania stanowi zwykle od 18 do 35 %. Pomimo, że kaloryczność osadów ściekowych jest na poziomie kaloryczności węgla brunatnego, to ich temperatura spalania (700 – 900 °C) jest o wiele niższa od temperatury spalania węgla (1500 – 1700 °C). W głównej mierze jest to spowodowane zawartością wody w osadach. Po prostym podsuszaniu osady ściekowe mogą zawierać około 70 % wagowych wody. Część energii uzyskanej na drodze spalania osadów jest zatem wykorzystywana na jej odparowanie [8]. Z tego powodu wartość energetyczna suszonych osadów (12 – 20 MJ/kg) zwykle jest niższa od wartości energetycznej węgla kamiennego (14,6 – 26,7 MJ/kg), porównywalna zaś do wartości energetycznej węgla brunatnego (11,7 – 15,8 MJ/kg). Redukcja stopnia uwodnienia osadów podsuszonych z 77 % do 6,5 % wagowych wymaga prawie 8 MJ/kg. Możliwe jest ograniczenie zużycia energii nawet o połowę, gdy produkt wyjściowy zamiast 77 % zawiera 65 % wagowych H₂O [39]. Przeprowadzenie procesu fermentacji beztlenowej z odzyskiem biogazu również skutkuje obniżeniem kaloryczności osadów ściekowych przez co spopielanie osadów ściekowych może wiązać się z pewnymi problemami. Proces termicznej utylizacji osadów ściekowych, zgodnie z obecnie panującymi przepisami, powinien odbywać się w temperaturze co najmniej 850 °C (1100 °C jeśli osady zawierają znaczne ilości chloru i jego związków). W przypadku niskiego stopnia odwodnienia osadów proces utylizacji termicznej może nie odbywać się auto-termicznie, przez co konieczne okazuje się dodawanie innych mediów palnych do procesu (metan lub olej opałowy) [1].

Produktami ubocznymi termicznego przetwarzania osadów ściekowych są gazy wylotowe oraz, zebrane na filtrach, popioły i żuźle. Same gazy wylotowe powinny być oczyszczane, głównie ze względu na potencjalnie wysoką zawartość tlenków azotu lub siarki. W przypadku wysokiego pH powinny być neutralizowane, np. z wykorzystaniem złoża zawierające w swoim składzie wapń, umieszczonego za pierwszym zestawem filtrów. Można w ten sposób usunąć SO₂ ze strumienia gazów wylotowych [40]. W przypadku wykorzystania tej technologii, sposób zagospodarowania powstającego odpadu może być podobny do zagospodarowania popiołów po spalaniu np. zastalanie i wykorzystanie w budownictwie.

Rocznie na świecie wytwarzanych jest około 1,7 milion ton popiołów po spalaniu osadów ściekowych. W Korei Południowej w 2006 r. 16 % osadów ściekowych poddawane było spopielaniu. Do 2012 roku trend ten wzrósł do 25,2 % [40]. W Japonii 55 % produkowanych osadów ściekowych poddaje się procesowi spopielania. W innych krajach jak w USA jest to 25 %, w Dani 24 %, we Francji 20 % w Belgii 15 %, a w Niemczech 14 %. Około 30 % suchej pozostałości osadów to masa popiołów pozostałych po spopieleniu ich. W samym Hong Kongu od 2013 roku roczna produkcja popiołów po spalaniu osadów ściekowych utrzymuje się na poziomie 240 tysięcy ton rocznie. W przypadku jednej z oczyszczalni ścieków we Francji przyjmującej ścieki od 1 miliona mieszkańców w ciągu roku produkowane jest 230 ton popiołów [1]. Biorąc pod uwagę, że na świecie w 2013 wyprodukowane zostało 476 milionów ton różnego rodzaju popiołów, problem ich zagospodarowania jest ciągle aktualny [1, 8, 4].

4.2 Piroliza

Produkty powstałe po procesie pirolizy składają się w 50 % pozostałości stałej, 35 % ciekłej (bioolej) oraz 15 % gazowej. Ze względu na niższą temperaturę (350 – 600 °C) niż w przypadku prowadzenia procesu spalania, oraz ograniczony dostęp tlenu, powstaje mniej zanieczyszczeń w fazie gazowej (głównie dioksyn i furanów). W związku z tym aby zostały spełnione normy dotyczące emisji zanieczyszczeń, gazy wylotowe po procesie pirolizy wymagają mniej skomplikowanych operacji oczyszczania w porównaniu do gazów wylotowych po procesie spopielania. Pozostałe po pirolizie jony metali nie są adsorbowane na powierzchni pyłów jak podczas spopielania lecz wchodzi w skład pozostałości stałej. W przypadku dalszej utylizacji produktów popirolitycznych należy wziąć pod uwagę możliwość przedostawania się zawartych w nich zanieczyszczeń do środowiska, np. spalanie pozostałości stałej spowoduje zaadsorbowanie jonów metali ciężkich na powierzchni pyłów. Jednak wartość energetyczna zwęglonych pozostałości po pirolizie jest niewielka (około 5 MJ/kg). Osady ściekowe po pirolizie

mogą zmniejszyć swoją objętość o 50 % co oznacza, że redukcja objętości jest mniejsza niż w przypadku przeprowadzenia procesu konwencjonalnego spalania. Istnieje zatem potrzeba poszukiwania alternatywnych rozwiązań dotyczących zagospodarowania stałych pozostałości po procesie pirolizy [1].

Jedną z metod zagospodarowania odpadów popirolitycznych jest wykorzystywanie ich w rolnictwie. W takim przypadku należy zdawać sobie jednak sprawę z faktu, że procesy polimeryzacji i mineralizacji zachodzące podczas pirolizy mogą wpływać na utrudnioną humifikację w razie wprowadzanie pirolizowanych osadów do ziemi jako nawozów. Wykorzystanie osadów ściekowych poddanych pirolizie jako nawozy pozwala na ograniczenie emisji CO₂ w stosunku do osadów ściekowych stosowanych jako nawóz bez obróbki wysokotemperaturowej od 11 % (dla pirolizy w 400 °C) do 32 % (dla pirolizy w 600 °C). W przypadku stosowanej danej metody zagospodarowania przez okres 10 lat, ogranicza to emisję CO₂ od 301 do 932 kg CO₂/ha. Jednocześnie mimo tego, że stężenie metali ciężkich wzrasta wraz ze wzrostem temperatury procesu (redukcja objętości wyjściowej), to z gleb, do których wprowadzane są osady ściekowe nie poddane obróbce wysokotemperaturowej, jony metali ciężkich wypłukiwane są w większym stopniu niż z gleb z dodatkiem pirolizowanych osadów ściekowych – występuje zjawisko immobilizacji jonów metali ciężkich [11, 41, 42]. Należy jednak pamiętać, że spalanie w temperaturach poniżej 600 °C może skutkować powstawaniem dużych ilości dioksyn, w gazach wylotowych. Na podstawie analizy wyników przeprowadzonych badań stwierdzono, że poziom zawartości fosforu w pozostałościach po pirolizie wynosi około 8 %. Jest zatem niższy niż w przypadku konwencjonalnego spalania, które charakteryzuje się większą redukcją masy osadów [42].

Kolejną możliwością wykorzystania stałych pozostałości po pirolizie jest stosowanie ich jako adsorbentów jonów metali ciężkich lub gazów takich jak SO₂. Istnieje możliwość zwiększenia powierzchni adsorpcyjnej adsorbentów w skutek dodatku innych substratów do procesu pirolizy osadów ściekowych, np kolb kukurydzy w stosunku wagowym 1:2, i/lub zwiększeniem temperatury procesu (około dwukrotne zwiększenie powierzchni z 287 do 591 m²/g) [11, 41, 43].

Innym produktem ubocznym, poza zwęglonymi pozostałościami stałymi, jest bioolej, którego głównymi składnikami są: naftalen 9,5 % p-ksylen 8,8 %; 1,3,5-trimetylobenzen 8,0 %; 1-metylonaftalen 7,1 %; 1-etylo-3-metylenocyklopentan 6,6 % [39]. Wartość opałowa takiego oleju jest porównywalna do wartości opałowej konwencjonalnych paliw (90 % wartości opałowej paliwa diesla), a uzyskana w ten sposób energia może być wykorzystana do podsuszania osadów [1, 39].

Powstały po pirolizie bioolej może być poddawany dalszej obróbce z wykorzystaniem katalizatorów w celu: - redukcji zawartości wody (zwiększenie wartości energetycznej) – dodatek γ -Al₂O₃ redukuje zawartość wody do około 2% [33]; - inhibicji procesów starzenia (związki zawierające atomy tlenu mogą ulegać polimeryzacji których produktem ubocznym jest woda) - γ -Al₂O₃ redukuje zawartość związków posiadających tlen w swoim składzie [29]; - usuwania agresywnych substancji powodujących korozję – CaO, La₂O₃ [42]. Jeśli odzyskiwana faza organiczna ma być wykorzystywana jako paliwo, zawartość wody powinna być poniżej 27 %.

4.3 Woda w stanie nadkrytycznym

Alternatywną metodą odzyskania energii z osadów ściekowych poprzez wykorzystanie biooleju jest zastosowanie ekstrakcji za pomocą wody w stanie nadkrytycznym. Najlepszą sprawność procesu, uzyskuje się w temperaturze 375 °C i przy czasie kontaktu ekstrahentu z osadem poniżej jednej minuty. W tych warunkach prowadzenia ekstrakcji, wydajność procesu wynosi 39,73 % wagowych [44]. Dodatkowo w trakcie tego typu ekstrakcji może nastąpić wzbogacenie gazu syntezowego w H₂ [39]. Stosowanie wody w stanie nadkrytycznym pozwala na utlenianie związków organicznych zawartych w osadach ściekowych. Proces ten prowadzony powyżej punktu krytycznego (temperatura 373,95 °C, 220,64 bar) najczęściej w temperaturze między 400 – 600 °C i pod ciśnieniem 250 bar oraz w czasie poniżej 1 minuty powoduje obniżenie zawartości związków organicznych nawet o ponad 99 %. Jedynymi zanieczyszczeniami w fazie gazowej są w tym przypadku CO₂ oraz N₂O (brak NO_x, SO_x, furanów i dioksyn) [6].

4.4 Wykorzystanie produktów powstałych po stabilizacji termicznej

Produkty odpadowe powstałe po różnych procesach stabilizacji termicznej również powinny być zagospodarowywane w ekologicznie i ekonomicznie uzasadniony sposób. Podstawowym produktem ubocznym procesów stabilizacji termicznej, wytwarzanym podczas każdego procesu spalania są popioły lotne oraz żużle.



Do najszerszej stosowanych metod zagospodarowania popiołów lotnych oraz innych materiałów odpadowych wytwarzanych w oczyszczalniach ścieków są: odzysk fosforu oraz wykorzystanie odpadów w budownictwie.

4.4.1 Wykorzystanie w budownictwie

Ze względu na możliwość szerokiego wykorzystania osadów ściekowych, głównie w postaci popiołów, w budownictwie, ta metoda zagospodarowania wydaje się być najbardziej interesująca. W tym przypadku istotne jest by spełnione były wszelkie normy wytrzymałościowe, aby produkcja takich materiałów mogła przynosić zyski ze sprzedaży i tym samym była ekonomicznie uzasadniona. Aby materiał budowlany wytwarzany z osadów ściekowych był konkurencyjny na rynku, powinien osiągać wytrzymałość między 0,5-2,5 MPa po 28 dniach dojrzewania, jednocześnie będąc bezpiecznym dla środowiska. Dla przykładu podsypki pod drogi powinny wykazywać wytrzymałość na ściskanie 0,7 – 1,5 MPa. [16]. Najbardziej optymalne parametry wytrzymałościowe cementu z dodatkiem popiołów po spalaniu osadów ściekowych otrzymuje się przy zastąpieniu 10 % cementu popiołami. Mimo, iż ich wytrzymałość jest mniejsza niż w przypadku cementów bez dodatku popiołów spełniają one normy jako lekki materiał budowlany [4].

Po etapie odpylania gazów wylotowych w celu usunięcia najpowszechniej wykorzystywanej frakcji popiołów lotnych z wykorzystaniem filtrów elektrostatycznych, filtrów workowych lub cyklonów, strumień kierowany może być do skruberów. Powstające tam odkwaszone odpady najczęściej trafiają na składowiska. Zastosowanie etapu wapnowania za pierwszym zestawem filtrów (rozdział 3.1 spalanie konwencjonalne), pozwala uniknąć składowania otrzymanego odpadu i ewentualne zagospodarowanie go w budownictwie [8].

Popioły są stosowane jako domieszki przy produkcji wielu różnych materiałów budowlanych takich jak: dachówki, płyty chodnikowe, spiekane cegły, czy też jako domieszka do różnego rodzaju cementów i betonów. Mogą być także głównym surowcem do wytwarzania lekkich tworzyw budowlanych lub ceramiki o wysokiej gęstości. W takim przypadku stosowanym procesem jest wityfikacja, czyli spiekanie osadów ściekowych w bardzo wysokiej temperaturze (1000 – 1600 °C). Otrzymywane w ten sposób materiały budowlane charakteryzują się wysoką odpornością termiczną, wytrzymałością oraz stabilnością chemiczną skutkującą wysokim stopniem immobilizacji zanieczyszczeń. Proces wymaga jednak bardzo dużych nakładów energetycznych [12, 8].

Wapno dodawane w procesie odwadniania osadów oraz popioły lotne otrzymane po spalaniu osadów ściekowych lub po spalaniu węgla z elektrociepłowni, można stosować jako dodatek usztywniający do zagęszczanych osadów ściekowych. Na podstawie analizy wyników przeprowadzonych badań laboratoryjnych dla materiałów otrzymanych po zmieszaniu osadów ściekowych (98 % uwodnienia) wapna (60 % wolnego CaO) i popiołów lotnych w stosunku 1,5:5:5 potwierdzono ich przydatność w budownictwie. Poddając obróbce termicznej tak wytworzone i autoklawowane w temperaturze 180 °C i pod ciśnieniem 0,80 MPa materiały i formując pod ciśnieniem 20 MPa można otrzymywać materiały budowlane o wytrzymałości na zgniatanie od 14,8 MPa do 36,9 MPa oraz wytrzymałości na zginanie od 3,79 MPa do 8,88 MPa. Ponadto materiały te wykazują wysoką odporność na warunki pogodowe (cykle ogrzewania i chłodzenia, zamrażania i odtajania oraz moczenia i suszenia). [45].

W przypadku nieodwadnianych osadów ściekowych po dodaniu popiołów jako środka stabilizującego wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach wyniosła 1,3 – 1,8 MPa, wzrastając nawet do 1,8 – 3,0 MPa po 56 dniach. Dzięki pomijaniu procesów odwadniania i spopielenia osadów ściekowych można znacznie ograniczyć emisję CO₂ w całym procesie ich zagospodarowania [16].

Równie istotne jest bezpieczeństwo toksykologiczne produkowanych w taki sposób materiałów budowlanych. Wszystkie obecne w popiołach i materiałach zestalonych jony metali ciężkich i innych zanieczyszczeń nieorganicznych i organicznych, powinny być przeprowadzone do postaci, która nie będzie wyplukiwana do środowiska i nie będzie stwarzała zagrożenia dla szeroko pojętej fauny i flory. Stężenie jonów metali wzrasta wraz ze spadkiem masy podczas pirolizy jak i spalania konwencjonalnego. Im wyższa temperatura procesu tym większy stopień redukcji objętości próbki spowodowany zarówno mineralizacją frakcji organicznej jak i ulatnianiem się związków średnio i łatwo lotnych, których zawartość zmniejsza się z 35,9 % do 23,3 % po przeprowadzeniu pirolizy w 400 °C, nawet do 16,7 % po przeprowadzeniu pirolizy w 600 °C. Zwykle już po 10 dniach stabilizacji zanieczyszczenia nie są wyplukiwane z cementów z dodatkiem popiołów po spalaniu osadów ściekowych. Po 28 dniach najczęściej osiągają one maksymalną stabilizację zanieczyszczeń. Ilość wyplukiwanych zanieczyszczeń z cementów z dodatkiem i bez dodatku popiołów jest podobna poza jonami Cr,



Cl⁻ oraz SO₄²⁻, których wypłukiwanych jest więcej i jonami Zn, których wypłukiwanych jest mniej. Może być to związane z inną zawartością tych pierwiastków w badanych materiałach. Zjawisko wypłukiwania metali ze stabilizowanych termicznie osadów ściegowych najczęściej ma miejsce w przypadku płukania za pomocą roztworów kwaśnych (pH 3,6) [46, 8, 4].

4.4.2 Odzysk fosforu

Fosfor może być odzyskiwany po procesie fermentacji np. w formie struwitu. W tej publikacji nie zawarto informacji dotyczących powyższej technologii, opisany jednak został odzysk fosforu z popiołów po spalaniu osadów ściegowych. Metody zagospodarowania popiołów z oczyszczalni ścieków różnią się od metod zagospodarowania popiołów z innych spalarni (np. węgla czy odpadów komunalnych). Spowodowane jest to zdecydowanie wyższą zawartością fosforanów w popiołach pochodzących z oczyszczalni ścieków. Fosfor głównie wykorzystywany jest do produkcji nawozów (80 %) pasz (12 %) oraz detergentów (5 %) [8]. Przewiduje się, że możliwe do wydobywania zasoby fosforu, przy obecnym zaawansowaniu technologii, zostaną wyczerpane pod koniec tego stulecia (około 50 – 100 lat) [8, 47]. Co więcej rudy fosforu nie występują na całej ziemi równomiernie. Większość krajów musi importować fosfor z Maroka, Chin i USA gdzie znajdują się największe jego złoża [42]. Warto zatem pochylić się nad ewentualnym odzyskiem tego pierwiastka z popiołów z termicznej obróbki osadów ściegowych, gdyż te mogą zawierać go w ilościach porównywalnych do niektórych złóż fosforowych jak np. apatyty fosforowe czy struwit. Osady ściekowe zawierają od 2 % - 4 % fosforu. Biorąc pod uwagę, że roczna produkcja osadów ściegowych w Unii Europejskiej to ponad 10 milionów ton, stanowić mogą one ważne źródło tego pierwiastka. Po spalaniu osadów, redukcja objętości wynosi od 80 % do 90 %. Najpowszechniej dostępne rudy fosforu zawierają zwykle około 13 % - 17,5 % fosforu. Zakładając, że większość fosforu znajdzie się w pozostałościach po spalaniu, w popiołach jego zawartość może być na poziomie 5 – 10 % wagowych co odpowiada zawartości P₂O₅ 10 – 25 % wagowych [42]. W przypadku skał fosforowych zawartość P₂O₅ waha się od 5 – 40 % wagowych. Zawartość fosforu w popiołach jest więc porównywalna z zawartością fosforu w rudach fosforowych wysokiej i średniej klasy. Nawozy fosforowe wytwarzane ze spopielenych osadów ściegowych zwykle zawierają podobną ilość fosforu co ich handlowe odpowiedniki (RecoPhos powstały na drodze odzysku fosforu z popiołów: całkowity fosfor 17,6 ± 1,1 g P/100 g produktu, fosfor rozpuszczalny w wodzie 13,2 ± 0,9 g P/100 g produktu; przeciętny nawóz fosforowy: całkowity fosfor 17,4 g P/100 g produktu, fosfor rozpuszczalny w wodzie 15 g P/100 g produktu [46]). Jednak aby ten sposób produkcji był ekonomicznie uzasadniony ceny komercyjnie dostępnych nawozów sztucznych powinny wzrosnąć trzykrotnie. Istnieje również możliwość, że w najbliższym czasie wprowadzony zostanie obowiązek odzysku fosforu na jednym z etapów przetwarzania osadów ściegowych. Odzysk fosforu z popiołów jest jedną z alternatyw [47, 48].

Złożom rud fosforowych często towarzyszą niebezpieczne dla środowiska metale takie jak kadm czy uran. Mogą one być wprowadzane do środowiska wraz z przetwarzanym surowcem fosforowym lub jako odpad w postaci fosfogipsów. Dyrektywa Unii Europejskiej 87/278/CEE określa maksymalne dopuszczalne stężenia metali w glebie oraz w osadach ściegowych (w różnych formach), które mogą być wprowadzone do gleby. W sytuacji gdy poziomy najwyższych dopuszczalnych stężeń metali ciężkich w nawozach fosforowych zostają przekroczone istnieje możliwość usunięcia ich poprzez obróbkę wysokotemperaturową (ogrzewanie w 1000 °C w obecności uwodnionych chlorków wapnia i magnezu) [47]. Warto jednak pamiętać, że w niektórych krajach, takich jak na przykład Grecja, nie występuje problem wysokiego stężenia metali ciężkich w ściekach. Metoda zagospodarowania osadów ściegowych powinna zatem być projektowana osobno dla każdej instalacji prowadzącej procesy przetwarzania osadów ściegowych [1]. Jak już zostało wspomniane po roztworzeniu skały fosforowej przy użyciu kwasu siarkowego powstaje kwas fosforowy oraz fosfogips jako produkt uboczny, zgodnie z reakcjami przebiegającymi w temperaturze 70-105 °C.



Możliwe jest także ekstrakcja fosforu za pomocą kwasu siarkowego (VI). Można w tym cel zastosować 1M roztwór HCl. W takim przypadku mimo nawet 80 % odzysku fosforu z popiołów konieczny jest bardzo wysoki stosunek objętościowy cieczy ekstrakcyjnej do fazy stałej (50:1) co czyni ten proces ekonomicznie nieuzasadnionym. Do ekstrakcji można również używać kwasów organicznych jak np. kwasu szczawiowego (72 % - 100 % zdolność ekstrakcji fosforu z popiołów i pozostałości po pirolizie). W tym przypadku temperatura spopielenia nie wpływa na wydajność procesu ekstrakcji, w przeciwieństwie do ekstrakcji za pomocą kwasu

siarkowego (VI), gdzie następuje wzrost wydajność wraz ze wzrostem temperatury spalania osadów. Jest to tym bardziej istotne im większe jest stężenie żelaza w osadach ściekowych, które w niskich temperaturach spalania ($600^{\circ}\text{C} - 750^{\circ}\text{C}$) tworzy nierozpuszczalne związki fosforu. Jest to szczególnie istotne podczas gdy w ramach zastosowanej technologii do strącania fosforu wykorzystywany jest chlorek żelaza, wówczas osady ściekowe mogą zawierać znaczne jego ilości co utrudnia odzysk cennego surowca [42]. Z punktu widzenia ograniczenia stężenia metali ciężkich w otrzymanych produktach fosforowych istotna jest jak najbardziej selektywna izolacja fosforu z uzyskanych ekstraktów.

Powinno się także zwrócić uwagę na możliwość zagospodarowania powstałych po procesie odzysku fosfor pozostałości. Jedną z obiecujących metod może być ich wykorzystanie jako dodatku do materiałów budowlanych. W oparciu o uzyskane wyniki badań wykazano, że odporność cementów z dodatkiem pozostałości po kwasowej ekstrakcji fosforu jest większa niż w przypadku dodawania nieprzepłukiwanych kwasami popiołów. Takie podejście może okazać się szczególnie obiecujące w połączeniu z zestalaniem frakcji pyłów po spalaniu osadów ściekowych, głównie ze względu na to, że materiały budowlane po dodaniu tej frakcji wykazują zwykle niższą wytrzymałość [8].

5. Wnioski

Metody zagospodarowania osadów ściekowych, w których nie wykorzystywane są procesy wysokotemperaturowe charakteryzują się mniejszym zapotrzebowaniem na energię, przez co generują mniej gazów cieplarnianych do atmosfery. Należy pamiętać, że jeżeli częścią całego procesu zagospodarowania jest fermentacja metanowa z odzyskiem biogazu, metan, jako jeden z gazów cieplarnianych, wytwarzany w tym procesie powinien być spalany z odzyskiem energii lub na flarze (wybór zależy od wielkości oczyszczalni i ilości produkowanych osadów, czyli w głównej mierze od opłacalności procesu). Biorąc pod uwagę aspekty ekonomiczne, nakłady inwestycyjne w przypadku wykorzystania procesów wysokotemperaturowych również są wyższe. Jednakże, osady zagospodarowane bez obróbki wysokotemperaturowej mogą zawierać bardzo szeroką gamę potencjalnie niebezpiecznych związków organicznych, których oznaczenie i kontrola będzie wiązało się z dużymi nakładami finansowymi.

Metody wysokotemperaturowe powodują unieszkodliwienie nawet do 99 % potencjalnie niebezpiecznych substancji organicznych. Po obróbce termicznej zwiększa się natomiast stężenie jonów metali ciężkich. Ilość wprowadzanych do środowiska jonów metali będzie jednak taka sama jak w przypadku przetwarzania niskotemperaturowego. W obu przypadkach istotnym jest aby jony metali ciężkich zostały immobilizowane w zagospodarowywanych materiałach lub przeprowadzane do formy nieszkodliwej dla środowiska, co w przypadku wykorzystania procesów wysokotemperaturowych jest możliwe. Przeprowadzenie procesu wysokotemperaturowego w pewnych warunkach pozwala uniknąć emisji CO_2 w innych gałęziach przemysłu. Wykorzystując wyniki analiz LCA można wnioskować, że mimo potencjalnie większego zapotrzebowania energetycznego przy procesach wysokotemperaturowych, sumaryczne zużycie energii w skali globalnej okazuje się niższe.

Mimo tego, że na chwilę obecną całkowite uniknięcie składowania zagospodarowywanych osadów jest niemożliwe, metoda ta najprawdopodobniej będzie coraz rzadziej wykorzystywana i w przyszłości zostanie całkowicie zastąpiona innymi proekologicznymi metodami opartymi na odzysku surowców zwłaszcza, że w Polsce zakaz składowania osadów ściekowych zostanie już wdrożony od 2016 roku. Metody zagospodarowania oparte na wysokotemperaturowym przetwarzaniu osadów najprawdopodobniej staną się bardziej popularne od procesów niskotemperaturowych, głównie ze względu na szerokie możliwości zagospodarowania popiołów i innych pozostałości po spalaniu osadów ściekowych. Nie oznacza to jednak, że metody oparte na wprowadzaniu osadów do gleby zostaną całkowicie wycofane. Podczas projektowania procesów zagospodarowania osadów ściekowych należy wziąć pod uwagę wiele czynników, jak np.: zakładaną wielkość oczyszczalni, możliwości redukcji masy i objętości produkowanych osadów, prognozy rozwoju aglomeracji, aspekty ekologiczne i ekonomiczne, prognozowane zmiany w przepisach prawnych, czy też, jeśli to możliwe, wykorzystanie najlepszych dostępnych technologii. Ponadto wiele procesów nie zostało jeszcze do końca poznanych, konieczne jest przeprowadzanie prób i analiz w skali technicznej aby udowodnić ich przydatność aplikacyjną przy zachowaniu obowiązujących przepisów prawnych. Dlatego też proces zagospodarowania osadów ściekowych powinien być projektowany dla każdej oczyszczalni osobno i jako całość, gdyż każdy z procesów jednostkowych ma wpływ na pozostałe i w konsekwencji na ekonomiczne i ekologiczne aspekty zagospodarowania.

Literatura

1. M. Samolada and A. Zabaniotou, "Comparative assessment of municipal sewage sludge incineration, gasification and pyrolysis for a sustainable sludge-to-energy management in Greece," *Waste Management*, no. 34, pp. 411-420, 2014.
2. A. Kelessidis and A. Stasinakis, "Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries," *Waste Management*, no. 32, pp. 1186-1195, 2012.
3. T. Nakakubo, A. Tokai and K. Ohno, "Comparative assessment of technological systems for recycling sludge and food waste aimed at greenhouse gas emissions reduction and phosphorus recovery," *Journal of Cleaner Production*, no. 32, pp. 157-172, 2012.
4. C. Maozhe, D. Blanc, M. Gautier, J. Mehu and R. Gourdon, "Environmental and technical assessments of the potential utilization of sewage sludge ashes (SSAs) as secondary raw materials in construction," *Waste Management*, no. 33, pp. 1268-1275, 2013.
5. G. Houillon and O. Jolliet, "Life cycle assessment of processes for the treatment of wastewater urban sludge: energy and global warming analysis," *Journal of Cleaner Production*, no. 13, pp. 287-299, 2005.
6. M. Garrido-Baserba, M. Molinos-Senante, J. Abelleira-Pereira, L. Fdez- Güelfo, M. Poch and F. Hernández-Sancho, "Selecting sewage sludge treatment alternatives in modern wastewater treatment plants using environmental decision support systems," *Journal of Cleaner Production*, no. doi:10.1016/j.jclepro.2014.11.021, 2014.
7. C. Xu, W. Chen and J. Hong, "Life-cycle environmental and economic assessment of sewage sludge treatment in China," *Journal of Cleaner Production*, no. 67, pp. 79-87, 2014.
8. S. Donatello and C. Cheeseman, "Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA): A review," *Waste Management*, no. 33, pp. 2328-2340, 2013.
9. N. Mills, P. Pearce, J. Farrow, R. Thorpe and N. Kirkby, "Environmental & economic life cycle assessment of current & future sewage sludge to energy technologies," *Waste Management*, no. 34, pp. 185-195, 2014.
10. J. Hong, C. Xu, J. Hong, X. Tan and W. Chen, "Life cycle assessment of sewage sludge co-incineration in a coal-based power station," *Waste Management*, no. 33, pp. 1843-1852, 2013.
11. C. Wu, M. Song, B. Jin, Y. Wu and Y. Huang, "Effect of biomass addition on the surface and adsorption characterization of carbon-based adsorbents from sewage sludge," *Journal of Environmental Sciences*, no. 25, pp. 405-412, 2013.
12. B. M. Cieřlik, J. Namieřnik and P. Konieczka, "Review of sewage sludge management: standards, regulations and analytical methods," *Journal of Cleaner Production*, pp. 1-15, 2014.
13. N. Ferreira-Domínguez, A. Rigueiro-Rodríguez, E. Bianchetto and M. Mosquera-Losada, "Effect of lime and sewage sludge fertilisation on tree and understory interaction in a silvopastoral system," *Agriculture, Ecosystems and Environment*, no. 188, pp. 72-79, 2014.
14. P. Quevauviller, "Legislative framework for groundwater protection against chemical pollution and its links with analytical features regarding inorganic substances," *Ecological Chemistry and Engineering S*, no. 5-6, pp. 485-502, 2005.
15. E. Wolff, W. K. Schwabe and S. V. Conceiçāo, "Utilization of water treatment plant sludge in structural ceramics," *Journal of Cleaner Production*, no. 96, 2014.
16. P. Pavsic, A. Mladenovic, A. Mauko, S. Kramar, M. Dolenc, E. Voncina, K. Pavsic Vrtac and P. Bukovec, "Sewage sludge/biomass ash based products for sustainable construction," *Journal of Cleaner Production*, no. 67, pp. 117-124, 2014.

17. M. Kapshe, P. Kuriakose, G. Srivastava and A. Surjan, "Analysing the co-benefits: case of municipal sewage management at Surat, India," *Journal of Cleaner Production*, no. 58, pp. 51-60, 2013.
18. D.-j. Niu, H. Huang, X.-h. Dai and Y.-C. Zhao, "Greenhouse gases emissions accounting for typical sewage sludge digestion with energy utilization and residue land application in China," *Waste Management*, no. 33, pp. 123-128, 2013.
19. H. Liu, H. Hu, G. Luo, A. Li, M. Xu and H. Yao, "Enhancement of hydrogen production in steam gasification of sewage sludge by reusing the calcium in lime-conditioned sludge," *International journal of hydrogen energy*, no. 38, pp. 1332-1341, 2013.
20. W. Deng and Y. Su, "Experimental study on agitated drying characteristics of sewage sludge under the effects of different additive agents," *Journal of Environmental Sciences*, no. 26, pp. 1523-1529, 2014.
21. E. Vega, H. Monclús, R. Gonzalez-Olmos and M. J. Martin, "Optimizing chemical conditioning for odour removal of undigested sewage sludge in drying processes," *Journal of Environmental Management*, no. 150, pp. 111-119, 2015.
22. M. Munoz, M. Gomez-rico and R. Font, "Use of thermogravimetry for single characterisation of samples of the composting process from sewage sludge," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, no. 103, pp. 261-267, 2013.
23. L. Cai, T.-B. Chen, D. Gao, G.-D. Zheng, H.-T. Liu and T.-H. Pan, "Influence of forced air volume on water evaporation during sewage sludge bio-drying," *Water research*, no. 47, pp. 4767-4773, 2013.
24. J. Kostecka, G. Pączka, M. Garczyńska, „Wykorzystanie wermikompostowania do zagospodarowania odpadów organicznych w gospodarstwach domowych”, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, no. 1, pp. 21-30, 2014.
25. L. Wang, Z. Zheng, Y. Zhang, J. Chao, Y. Gao, X. Luo and J. Zhang, "Biostabilization enhancement of heavy metals during the vermiremediation of sewage sludge with passivant," *Journal of Hazardous Materials*, no. 244, pp. 1-9, 2013.
26. A. Lag-Brotons, I. Gomez, J. Navarro-Pedren, A. Mayoral and M. Curt, "Sewage sludge compost use in bioenergy production - a case study on the effects on *Cynara cardunculus* L energy crop," *Journal of Cleaner Production*, no. 79, pp. 32-40, 2014.
27. L. D. Nghiem, T. T. Nguyen, P. Manassa, S. K. Fitzgerald, M. Dawson and S. Vierboom, "Co-digestion of sewage sludge and crude glycerol for on-demand biogas production," *International Biodeterioration & Biodegradation*, no. 95, pp. 160-166, 2014.
28. S. Borowski, "Co-digestion of the hydromechanically separated organic fraction of municipal solid waste with sewage sludge," *Journal of Environmental Management*, no. 147, pp. 87-94, 2015.
29. B. Scaglia, G. D'Imporzano, G. Garuti, M. Negri and F. Adani, "Sanitation ability of anaerobic digestion performed at different temperature on sewage sludge," *Science of the Total Environment*, no. 466-467, pp. 888-897, 2014.
30. H. U. Cho, S. K. Park, J. H. Ha and J. M. Park, "An innovative sewage sludge reduction by using a combined mesophilic anaerobic and thermophilic aerobic process with thermal alkaline treatment and sludge recirculation," *Journal of Environmental Management*, no. 129, pp. 274-282, 2013.
31. S. Righi, L. Oliviero, M. Pedrini, A. Buscaroli and C. Della Casa, "Life Cycle Assessment of management systems for sewage sludge and food waste: centralized and decentralized approaches," *Journal of Cleaner Production*, no. 44, pp. 8-17, 2013.
32. E. C. Rada, M. Ragazzi, S. Villott and V. Torrerra, "Sewage sludge drying by energy recovery from OFMSW composting: Preliminary feasibility evaluation," *Waste Management*, no. 34, pp. 859-866, 2014.

33. M. Azuara, I. Fonts, F. Bimbela, M. Murillo and G. Gea, "Catalytic post-treatment of the vapors from sewage sludge pyrolysis by means of γ -Al₂O₃: Effect on the liquid product properties," *Fuel Processing Technology*, no. 130, pp. 252-262, 2015.
34. L.-E. Lmand and H. Kassman, "Decreased PCDD/F formation when co-firing a waste fuel and biomass in a CFB boiler by addition of sulphates or municipal sewage sludge," *Waste Management*, no. 33, pp. 1729-1739, 2013.
35. Q. Liu, P. Jiang, J. Zhao, B. Zhang, H. Bian and G. Qian, "Life cycle assessment of an industrial symbiosis based on energy recovery from dried sludge and used oil," *Journal of Cleaner Production*, no. 19, pp. 1700-1708, 2011.
36. C. Valderrama, R. Granados, J. L. Cortina, C. Gasol, M. Guillem and A. Josa, "Comparative LCA of sewage sludge valorisation as both fuel and raw material substitute in clinker production," *Journal of Cleaner Production*, no. 51, pp. 205-213, 2013.
37. N. H. Rodríguez, S. Martínez-Ramírez, M. T. Blanco-Varela, S. Donatello, M. Guillem, J. Puig, C. Fos, L. Enric and J. Flores, "The effect of using thermally dried sewage sludge as an alternative fuel on Portland cement clinker production," *Journal of Cleaner Production*, no. 52, pp. 94-102, 2013.
38. J. Cusidó and L. Cremades, "Environmental effects of using clay bricks produced with sewage sludge: Leachability and toxicity studies," *Waste Management*, no. 32, pp. 1202-1208, 2012.
39. N. Gil-Lalaguna, J. Sanchez, M. Murillo, M. Atienza-Martínez and G. Gea, "Energetic assessment of air-steam gasification of sewage sludge and of the integration of sewage sludge pyrolysis and air-steam gasification of char," *Energy*, no. 76, pp. 652-662, 2014.
40. Y. Han, G. Hwang, D. Kim, S. Park and H. Kim, "Porous Ca-based beads or bents for simultaneous removal of SO₂, fine particulate matters, and heavy metals from pilot plant sewage sludge incineration," *Journal of Hazardous Materials*, no. 283, pp. 44-52, 2015.
41. A. Méndez, M. Terradillos and G. Gascó, "Physicochemical and agronomic properties of biochar from sewage sludge pyrolysed at different temperatures," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, no. 102, pp. 124-130, 2013.
42. M. A. Martinez, G. Gea, J. Arauzo, S. R. Kersten, A. Maarten and J. Kootstra, "Phosphorus recovery from sewage sludge char ash," *biomass and bioenergy*, no. 65, pp. 42-50, 2014.
43. Q. Xie, P. Peng, S. Liu, M. Min, Y. Cheng, Y. Wan, Y. Li, X. Lin, Y. Liu, P. Chen and R. Ruan, "Fast microwave-assisted catalytic pyrolysis of sewage sludge for bio-oil production," *Bioresource Technology*, no. 172, pp. 162-168, 2014.
44. Y. Wang, G. Chen, Y. Li, B. Yan and D. Pan, "Experimental study of the bio-oil production from sewage sludge by supercritical conversion process," *Waste Management*, no. 33, pp. 2408-2415, 2013.
45. J. Yang, Y. Shi, X. Yang, M. Liang, Y. Li, Y. Li and N. Ye, "Durability of autoclaved construction materials of sewage sludge-cement-fly ash-furnace slag," *Construction and Building Materials*, no. 48, pp. 398-405, 2013.
46. A. Mendez, A. Tarquis, A. Saa-Requejo, F. Guerrero and G. Gasco, "Influence of pyrolysis temperature on composted sewage sludge biochar priming effect in a loamy soil," *Chemosphere*, no. 93, pp. 668-676, 2013.
47. H. Weigand, M. Bertau, W. Hübner, F. Bohndick and A. Bruckert, "RecoPhos: Full-scale fertilizer production from sewage sludge ash," *Waste Management*, no. 33, pp. 540-544, 2013.
48. H. Xu, P. He, W. Gu, G. Wang and L. Shao, "Recovery of phosphorus as struvite from sewage sludge ash," *Journal of Environmental Science*, no. 24, pp. 1533-1538, 2012.

