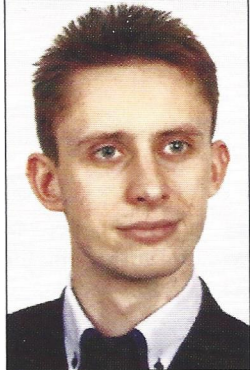


BARTOSZ KĘPCOWSKI



ANNA KAMIŃSKA



BARTŁOMIEJ CIEŚLIK



PIOTR KONIECZKA

Powstające w coraz większej ilości w wyniku termicznej utylizacji osadów ściekowych popioły lotne i pyły wymagają zagospodarowania. Jednym z proponowanych kierunków wykorzystania tych odpadów jest zastosowanie ich jako alternatywnego dodatku do materiałów budowlanych.

Testy toksyczności

JAKO NARZĘDZIE DO OCENY NOWOCZESNYCH METOD ZAGOSPODAROWANIA POZOSTAŁOŚCI PO TERMICZNEJ UTYLIZACJI OSADÓW ŚCIEKOWYCH

Materiały budowlane wytwarzane z surowców odpadowych

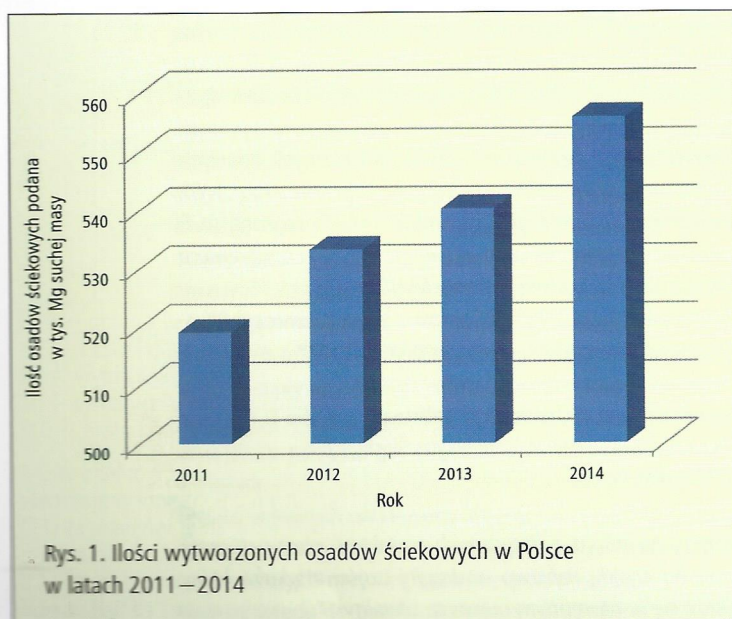
Ze względu na zwiększającą się nieustannie liczbę ludności na świecie, prężny rozwój zaawansowanych technologii i przemysłu, jak również coraz bardziej restrykcyjne ograniczenia prawne odnośnie do emisji zanieczyszczeń do środowiska, drastycznie wzrasta ilość produkowanych odpadów. Konieczne okazuje się projektowanie nowych sieci kanalizacyjnych czy też rozbudowa i modernizacja już istniejących. Skutkuje to istotnym dla gospodarki problemem, którym jest znacząco powiększająca się ilość produkowanych rocznie komunalnych osadów ściekowych (KOŚ). Jest on tym bardziej aktualny ze względu na fakt wdrożenia w styczniu 2016 roku całkowitego zakazu składowania nieprzetworzonych osadów ściekowych na terenach lokalnych składowisk odpadów (dyrektywa 99/31/WE). Ilości wytwa-

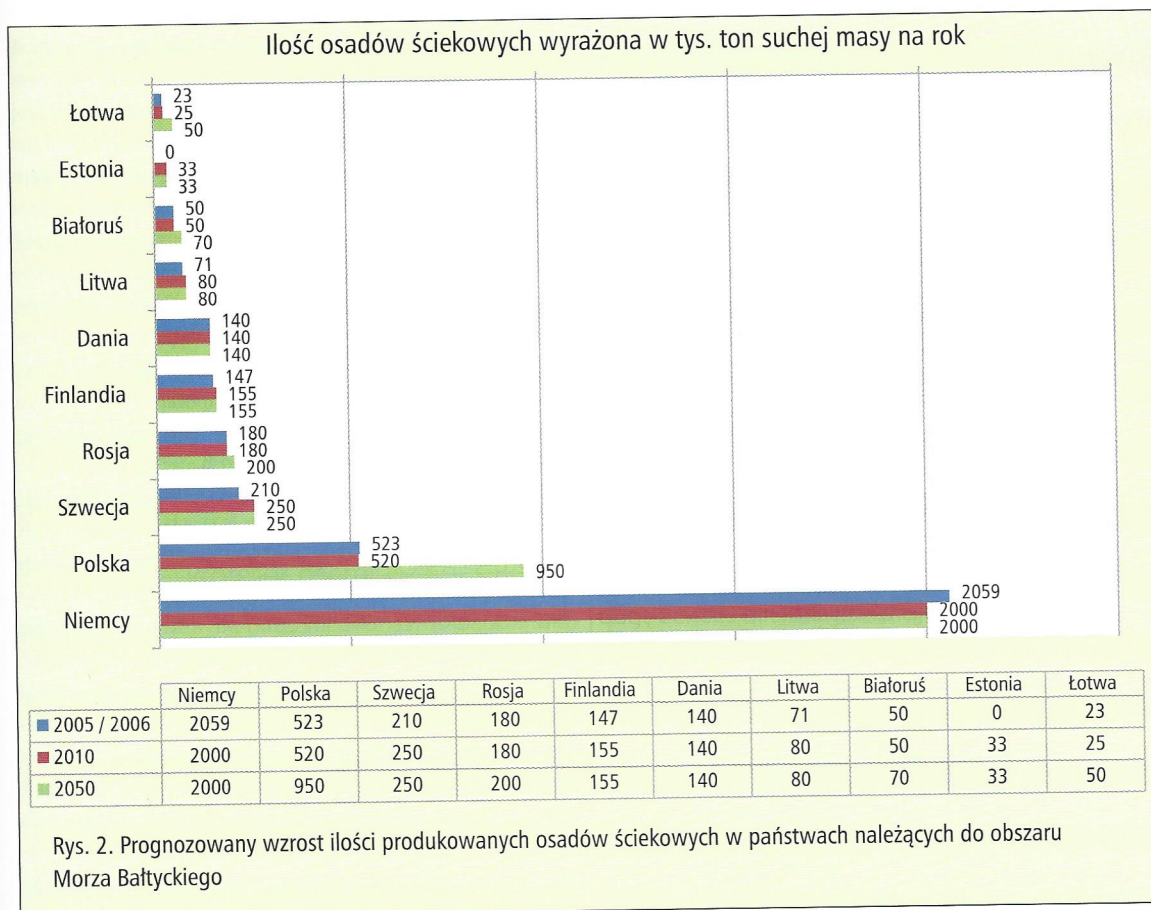
rzanych osadów w latach 2011–2014 na terenie samej Polski zostały przedstawione na rysunku 1. Z kolei na rysunku 2 przedstawiono prognozowany wzrost produkcji osadów ściekowych w państwach należących do obszaru Morza Bałtyckiego do roku 2050.

W związku z koniecznością przestrzegania wprowadzonych przez dyrektywę 99/31/WE postanowień oraz ograniczonym miejscem możliwym do przeznaczenia na nowe składowiska bardzo szybko trzeba poczynić zdecydowane kroki w celu znalezienia przyjaznego dla środowiska oraz korzystnego z punktu widzenia ekonomii, sposobu na zagospodarowanie nadmiarowych ilości produkowanych KOŚ. W Polsce w związku z wdrożeniem ustawy o odpadach z dnia 14 grudnia 2012 r. rozdział 4., art. 96 p., 4. były stosowane następujące sposoby zagospodarowania osadów ściekowych (wykorzystanie w rolnictwie):

- rekultywacja i dostosowanie terenów do określonych potrzeb,
- wytwarzanie kompostu,
- składowanie na terenach oczyszczalni i składowiskach odpadów komunalnych,
- termiczna utylizacja.

Wszystkie wymienione powyżej metody, z wyjątkiem termicznej utylizacji, zostały ograniczone z powodu zaimplementowania dyrektywy 86/278/EWG, w której przedstawiono wymogi odnośnie do zawartości metali ciężkich w nieprzetwarzanych termicznie odpadach takich jak osady ściekowe. Restrykcyjne regulacje znacząco utrudniły możliwość odnowy zdegradowanych terenów. Przykładem jest biologiczna rekultywacja składowiska fosfogipsów w Wiślince z wykorzystaniem KOŚ z Oczyszczalni „Wschód” w Gdańsku. Równie istotne są zapisy dyrektywy 99/31/WE w sprawie składowania odpadów, która zupełnie ograniczyła możliwość składowania surowych KOŚ w innych miejscach niż składowiska odpadów niebezpiecznych. Według obo-





wiązujących w UE praw, KOŚ najczęściej utylizowane są poprzez termiczne przekształcanie. Wzrost udziału tych procesów jako metod zagospodarowania osadów, a zarazem spadek udziału składowania jako docelowej metody ich utylizacji jest zgodny z założeniami przyjętymi w Krajowym Planie Gospodarki Odpadami 2014 (KPGO2014). Dodatkowo w KPGO2022 w zakresie gospodarki KOŚ postawiono cele, aby całkowicie zaniechać ich składowania oraz zwiększyć ilości odpadów poddawanych termicznemu przekształcaniu. Termiczna obróbka osadów to jeden z kolejnych etapów na drodze ostatecznej utylizacji KOŚ. Po procesie spalania osadu powstają dwie frakcje opadów stałych, pył i popiół lotny, z których drugi do tej pory był unieszkodliwiany przez przechowywanie na odpowiednio przygotowanych składowiskach. Jednakże rozwiązanie to także wiąże się z pewnymi ograniczeniami. Stanowi ono problem dla krajów dysponujących ograniczoną ilością miejsca. Dlatego też obecnie podejmowane są próby wykorzystania powstających popiołów jako alternatywnych surowców lub dodatków do materiałów budowlanych.

Powstawanie lotnych popiołów

Lotne popioły oraz pyły są produktami procesu spalania KOŚ, które wcześniej poddano wstępnej obróbce – suszeniu lub/i odwadnianiu. Do najczęściej stosowanych metod termicznej utylizacji tego odpadu zalicza się: bezpośrednie spalanie, współspalanie w cemen-

Kompleksowe rozwiązania z zakresu zarządzania jakością w laboratorium



LGC Standards dostarcza produkty i usługi pozwalające na doskonalenie pomiarów i kontroli jakości.

- Certyfikowane materiały odniesienia i materiały odniesienia
- Wzorce zanieczyszczeń substancji farmaceutycznych
- Wzorce narkotyków
- Materiały biologiczne z kolekcji ATCC
- Badania biegłości.

Dlaczego warto wybrać LGC?

- Najszersza oferta materiałów odniesienia
- Dostęp do ponad 40 programów badania biegłości
- Wsparcie techniczne
- Dostęp do wiedzy o wymaganiach i regulacjach prawnych.



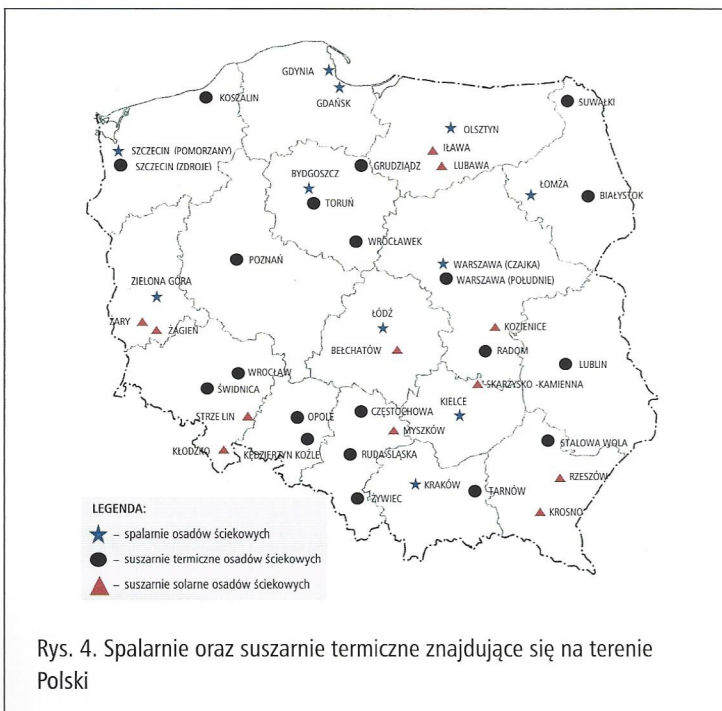
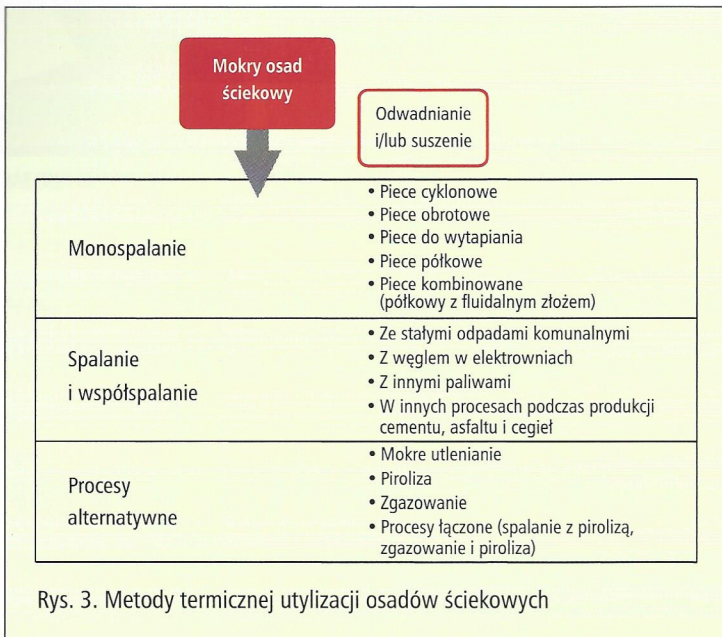
LGC Quality • ISO Guide 34 • GMP/GLP • ISO 9001 • ISO/IEC 17025 • ISO/IEC 17043

Więcej informacji na www.lgcstandards.com

LGC Standards Sp. z o.o., ul. M. Konopnickiej 1, Dziekanów Leśny, 05-092 Łomianki
Tel.: 22 751 31 40 Faks: 22 751 58 45 E-mail: pl@lgcstandards.com

@LGCStandards

© LGC Limited, 2014. All rights reserved. LGC Standards is part of the LGC Group.



towniach, spalanie wraz z odpadami komunalnymi i współspalanie w przemyśle energetycznym. Na rysunku 3 szczegółowo przedstawiono metody termicznej utylizacji osadów ściekowych.

Wymienione metody nie są jednak uniwersalne i nie mogą być stosowane do każdego rodzaju osadu ściekowego. Wybór odpowiedniej metody termicznej utylizacji jest uzależniony od składu chemicznego masy palnej, wilgotności oraz zawartości części lotnych.

W roku 2014 w Polsce funkcjonowało 11 zakładów, które zajmowały się termiczną utylizacją KOŚ o łącznej mocy przerobowej 160,3 tys. ton s. m./rok, co stanowiło ponad 30 % rocznej wartości produkowanych w Polsce osadów ściekowych – wciąż jednak ponad 300 tys.

ton suchej masy trafiało na składowiska. Na rysunku 4 przedstawiono lokalizacje spalarni oraz suszarni termicznych znajdujących się w Polsce.

Siedem spośród jedenastu działających w Polsce zakładów przetwarzających termiczne osady ściekowe wykorzystuje technologię fluidalną. W celu przeprowadzenia takiego procesu osad musi zostać podsuszony do odpowiedniej zawartości wilgoci, a następnie kierowany jest do paleniska, gdzie ulega spalaniu w temperaturze 850 °C – 1000 °C. Uproszczony schemat blokowy tego procesu przedstawiono na rysunku 5.

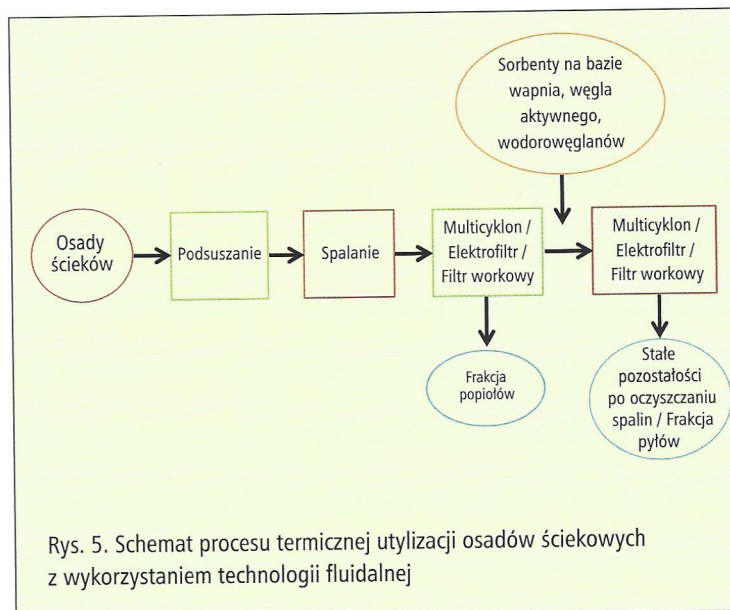
Materiały budowlane wytworzone z popiołów lotnych

Przemysł materiałów konstrukcyjnych to potencjalny odbiorca lotnych popiołów osadów ściekowych (SSA), ponieważ produkcja materiałów budowlanych wiąże się z wykorzystaniem ogromnych ilości surowców o dużej zawartości krzemionki, która również jest głównym składnikiem omawianego odpadu. Wykorzystanie SSA w tej gałęzi przemysłu pozwoliłoby na zagospodarowanie znacznej ilości materiałów odpadowych. Jednakże rodzaj wytwarzanego materiału warunkuje ilość oraz wymagania, jakie musi spełniać dany surowiec odpadowy. Dotychczasowe próby podjęte w celu zagospodarowania SSA jako dodatków lub alternatywnych surowców stosowanych do wytwarzania materiałów budowlanych dotyczyły wykorzystania ich między innymi jako: aktywnego dodatku do betonu czy różnego rodzaju zapraw, składnika kruszywa lekkiego oraz mieszaniny do wytwarzania cementu i tworzyw szklano-ceramicznych. Ten odpad znajduje również zastosowanie przy budowie nawierzchni drogowych, produkcji cegieł oraz jako składnik geopolimerów.

Produkowane materiały budowlane muszą spełniać określone wymagania dotyczące między innymi składu chemicznego, wytrzymałości na ściskanie, czasu wiązania zaczynu i aktywności pucolanowej, jak również sprostać wymaganiom środowiskowym – trwale wiązać metale ciężkie. Dodatkowo poza ewentualnym zastosowaniem popiołów i/lub osadów ściekowych w branży budowlanej istnieje możliwość zagospodarowania SSA jako potencjalne źródło fosforu. Takie podejście wydaje się zasadne, ponieważ zasoby fosforu nie są rozłożone na Ziemi równomiernie.

Przy ocenie bezpieczeństwa ekologicznego potencjalnego wykorzystania nowych materiałów konstrukcyjnych przydatne okazują się techniki analityczne. Skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) pozwala na badanie morfologii próbki, z kolei rentgenografia strukturalna (XRD) umożliwia uzyskanie informacji o strukturze i składzie próbki. Następną techniką wykorzystywaną do oceny składu próbki jest fluorescencja rentgenowska (XRF). Zasada metody polega na bombardowaniu badanej materii wysoko energetycznym promieniowaniem rentgenowskim lub gamma i następnym pomiarze wtórnej emisji promieniowania rentgenow-

skiego w postaci fluorescencji ze wzbudzonej wcześniej materii. Fluorescencja rentgenowska wykorzystywana jest w analizie elementarnej między innymi do badania zarówno materiałów szklanych, metalowych, jak i ceramicznych bądź budowlanych. Dzięki wspomnianym technikom możliwe było przeprowadzenie dotychczasowych badań nad SSA i poczynienie następujących obserwacji. Popioły lotne ze spalania osadów ściekowych różnią się składem chemicznym od znanych materiałów odpadowych stosowanych jako spoiwa, jednak mają cechy aktywnych dodatków mineralnych używanych w cementach. Ponadto wykazują aktywność pucolanową w zaprawach cementowych, której przypisuje się pozytywne, długotrwałe efekty wpływające na zmodyfikowane materiały. Odpad ten można zastosować jako składnik betonu zastępujący część cementu, jednak trzeba uwzględnić wszystkie czynniki oraz wpływ tego dodatku na właściwości mechaniczne i fizyczne otrzymanego materiału. Udowodniono, że zastosowanie do 15 % SSA zamiast cementu portlandzkiego w zaprawach betonowych nie oddziałuje negatywnie na wytrzymałość wytworzonych zapraw, a przy zastąpieniu do 20 % składników mineralnych SSA podczas wytwarzania cementu uzyskuje się materiał spełniający wymagania stawiane tak zwanym ekocementem. Potwierdzono, iż zmienność składu i uziarnienia SSA komplikuje proces zastosowania ich jako aktywnych dodatków do betonu, ponieważ zastąpienie



masy cementu w ilości 25 % SSA skutkuje opóźnieniem procesu wiązania zaczynu w odniesieniu do mieszanek wytworzonych wyłącznie z cementu portlandzkiego, lecz możliwe jest uzyskanie wytrzymałości wymaganej dla betonów konstrukcyjnych. Poza tym SSA mogą być stosowane do konstrukcji dróg. Zawartość tego odpadu sięgająca 2 % masy nie pogarsza właściwości asfaltu, który może być używany na terenach cechują-



DONSERV®

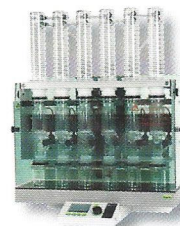
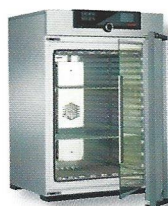
SPRZĘT
LABORATORYJNY I PRZEMYSŁOWY
DORADZTWO TECHNICZNE • SERWIS



Najwyższej jakości sprzęt, obsługa i serwis.

Wypożyczamy i obsługujemy laboratoria w branżach:

- Biologia i biotechnologia
- Farmacja i kosmetyka
- Jednostki naukowo-badawcze
- Mikrobiologia
- Ochrona i badanie środowiska
- Przemysł chemiczny
- Przemysł metalurgiczny
- Przemysł paszowy
- Przemysł petrochemiczny
- Przemysł spożywczy
- Tworzywa sztuczne;

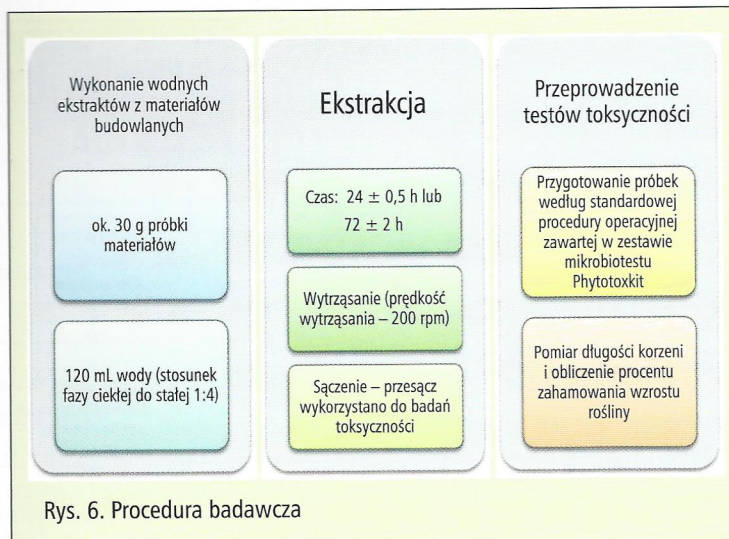


DONSERV®

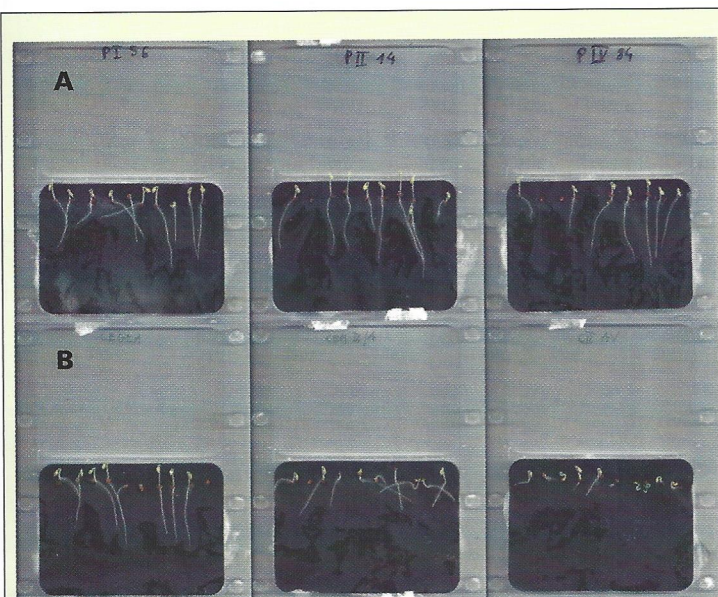
ul. Michała Spisaka 31, 02-495 Warszawa
tel.: 22 863-19-30, fax: 22 863-19-33
e-mail: info@donserv.pl



www.donserv.pl



Rys. 6. Procedura badawcza



Rys. 7. Przykładowe skany płytek testowych dla: A – materiałów budowlanych z surowców odpadowych (PI – czas stabilizacji 56 dni, PII – czas stabilizacji 14 dni, PIV – czas stabilizacji 84 dni) oraz B – komercyjnych materiałów budowlanych (cegła, CEM III/A, CII A-V)

cych się występowaniem wysokich temperatur. Mogą być również stosowane jako dodatek stabilizujący do cementowo-gruntowych mieszanek wykorzystywanych do produkcji nawierzchni drogowych. Zawartość tego odpadu sięgająca 20 % masy skutkuje poprawą wytrzymałości na poziomie około 25 % w porównaniu z próbką kontrolną. Z kolei wykorzystanie SSA do produkcji wyrobów szklano-ceramicznych obniża temperaturę procesu wypalania tych materiałów. Ponadto wprowadzenie do mieszanki przeznaczonej do produkcji takich wyrobów dodatków w postaci montmorylonitu, illitu czy sproszkowanego szkła płaskiego w ilości 25 % masy powoduje polepszenie właściwości końcowego produktu. SSA dodaje się również do biskwitów, które po modyfikacji popiołami charakteryzują się tymi samymi

wartościami wytrzymałości, współczynnika absorpcji i kwasoodporności co materiały powszechnie stosowane, niestety wykazują również zwiększoną podatność na ścieranie, wysoką absorpcję wody czy zbyt duże pory. Jednakże szklivo połączone z barwnikami (glazura) nie przysparza wcześniej wspomnianych problemów i skutkuje uzyskaniem płytek ceramicznych o wymaganych właściwościach mechanicznych. Przebadano również, jak wpływa wprowadzenie nanocząsteczek SiO_2 do mieszanki zawierającej SSA, która przeznaczona została do produkcji płytek ceramicznych. Dodatek nanocząsteczek SiO_2 prowadzi do polepszenia właściwości tych wyrobów, jeśli temperatura spiekania mieściła się w przedziale $1000\text{ }^\circ\text{C} - 1100\text{ }^\circ\text{C}$, a zawartość odpadu nie przekroczyła 30 %.

Jednym z ważniejszych czynników warunkujących dopuszczenie materiałów budowlanych zawierających SSA na rynek jest ich toksyczność, którą można przebadać za pomocą różnego rodzaju testów toksyczności jak na przykład biotesty. W ich skład wchodzi również fitotesty wykorzystujące wrażliwe na toksyny rośliny, w celu określenia szkodliwości badanych materiałów na środowisko oraz ludzkie zdrowie. Testy przeprowadza się według znormalizowanych procedur, w określonych warunkach laboratoryjnych, odpowiednich dla badanego organizmu użytego do testu. Poprzez zastosowanie biotestów analityka chemiczna może okazać się użytecznym narzędziem do oceny bezpieczeństwa ekologicznego wykorzystania osadów ściekowych oraz alternatywnie wytwarzanych materiałów budowlanych. Wykorzystując biotesty, można uzyskać informacje o wpływie nowych materiałów na środowisko, co w pewnym stopniu wskazuje kierunek, w jakim powinno się podążać oraz stanowi podstawę do kontynuowania bądź porzucenia prowadzonych aktualnie badań. Analityka chemiczna pełni tutaj funkcję narzędzia do kontroli jakości parametrów i ich zgodności z normami prawnymi nowych materiałów budowlanych, pozwalając również zrozumieć zachodzące w nich zmiany poprzez analizę ich składu i struktury. Dodatkowo analityka chemiczna może zostać wykorzystana również do kontroli samego procesu wytwarzania określonych mediów. Dzięki temu rzadziej dochodzi do skażenia środowiska, ponieważ proponowane wyroby zostają dokładnie przebadane i, jeśli zachodzi taka potrzeba, sklasyfikowane jako niebezpieczne, w związku z czym nie trafiają na linię produkcyjną.

Procedura badawcza

W celu oznaczenia toksyczności komercyjnych materiałów budowlanych oraz otrzymywanych przy wykorzystaniu SSA posłużono się metodami biologicznymi opartymi na pomiarze wzrostu roślin – fitotestach (mikrobiotest Phytotoxkit). Do badania wykorzystano następujące komercyjne materiały budowlane: CEM II/A-V 42,5R, CEM II/B-V 32,5R, CEM V/A (S-V) 32,5R, CEM II/A-S 42,5R, CEM III/A 42,5N oraz cegłę. Z kolei w przypadku materiałów budowlanych z dodatkiem popiołów lotnych, będących pozostałością po procesie

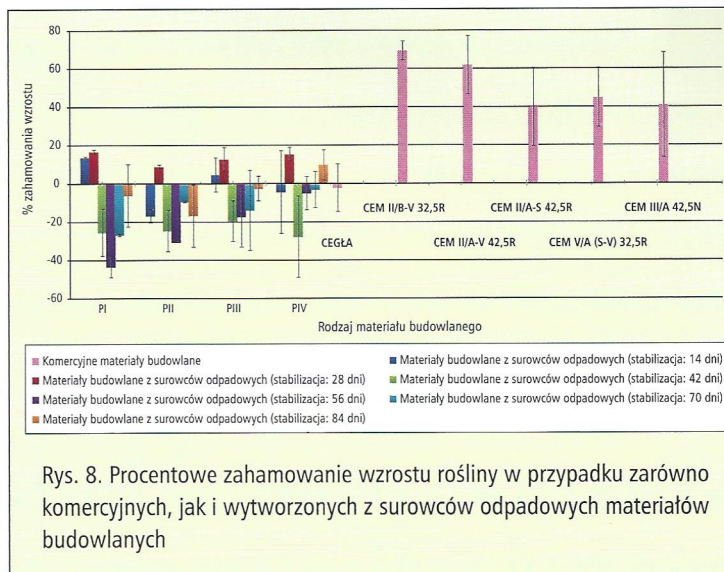
termicznej utylizacji komunalnych osadów ściekowych pochodzących z Oczyszczalni „Wschód” w Gdańsku i wytworzonych w skali technologicznej, przygotowano do badań pięć próbek. Procedurę badawczą przedstawiono na rysunku 6.

Ekstrakty wodne wykonano dla komercyjnie dostępnych materiałów budowlanych (czas ekstrakcji wynosił 72 ± 2 h) oraz wyrobów konstrukcyjnych uzyskanych z surowców odpadowych wytworzonych w skali technologicznej przez Oczyszczalnię „Wschód” w Gdańsku – ich skład był następujący: 64 kg cementu, 35 kg popiołu lotnego, 145 kg pyłu, 181 kg wody oraz 13,5 kg dodatku aldehydowego (Chryso Fluid GT – ciepla mieszanina formaldehydu i metanolu; superplastyfikator używany jako silny reduktor wody zarobowej).

Oznaczonym parametrem było zahamowanie wzrostu rośliny (pieprznicy siewnej dwuliściennej) poprzez bezpośredni pomiar długości korzeni, którego dokonano za pośrednictwem skanów płytki testowej (rys. 7). Na podstawie porównania z próbą kontrolną wyliczono zahamowanie wzrostu korzeni siewek. Dla każdego badanego ekstraktu wodnego z komercyjnie dostępnych materiałów budowlanych oraz materiałów budowlanych wytworzonych w skali technologicznej wykonano trzy powtórzenia.

Wyniki

Wyniki przeprowadzonych badań pokazano w formie diagramu na rysunku 8. Przedstawiono na nim procentowe zahamowanie wzrostu rośliny zarówno dla ekstraktów z komercyjnie dostępnych materiałów budowlanych, jak i kompozytów wykonanych z surowców odpadowych wytworzonych w skali technologicznej dla czasu ekstrakcji wynoszącego 72 ± 2 h. Na podstawie analizy wyników przeprowadzonych badań można wywnioskować, że komercyjnie dostępne materiały budowlane cechują się znacząco wyższą toksycznością w porównaniu z materiałami wytworzonymi z surowców odpadowych. Wspomniana toksyczność zawiera się w przedziale 40 % – 70 % (wyłączając z tego cegłę, której ekstrakt wodny nie wykazał właściwości szkodliwych dla rozwoju rośliny). Oszacowana toksyczność przebadanych materiałów budowlanych prawdopodobnie spowodowana jest obecnością w nich metali ciężkich, jak również wysoką zawartością wapnia. Z kolei konstrukcyjne materiały budowlane wytworzone z surowców odpadowych pochodzących z Oczyszczalni „Wschód” w Gdańsku charakteryzują się znacznie niższą toksycznością w porównaniu z powszechnie stosowanymi materiałami budowlanymi. Wartość zahamowania wzrostu rośliny dla tych komponentów nie przekracza 20 %, jak również praktycznie nie zależy od długości procesu ekstrakcji. Znaczący wpływ na wymieniony parametr ma czas stabilizacji materiałów budowlanych wytworzonych z odpadów termicznej utylizacji. Im dłuższy proces kondycjonowania wyrobów, tym wykazują one mniejszą toksyczność, chociaż zasada ta nie potwierdza się we wszystkich badanych przypadkach. Ujemna



Rys. 8. Procentowe zahamowanie wzrostu rośliny w przypadku zarówno komercyjnych, jak i wytworzonych z surowców odpadowych materiałów budowlanych

toksyczność widoczna na rysunku 8 oznacza stymulację wzrostu badanej rośliny i prawdopodobnie spowodowana jest występowaniem w osadach ściekowych fosforu. Przedstawione wnioski dotyczące toksyczności materiałów budowlanych otrzymanych z surowców odpadowych potwierdzają możliwość wykorzystania popiołów lotnych pochodzących z procesu termicznej utylizacji osadów ściekowych wytwarzanych w gdańskiej Oczyszczalni „Wschód” w budownictwie.

Podsumowanie

Powstające w coraz większej ilości w wyniku termicznej utylizacji osadów ściekowych popioły lotne i pyły wymagają zagospodarowania. Jedynym z proponowanych kierunków wykorzystania tych odpadów jest zastosowanie ich jako alternatywnego dodatku do materiałów budowlanych.

Badania z wykorzystaniem fitotestów pozwoliły oszacować, że niektóre komercyjnie dostępne i powszechnie wykorzystywane materiały budowlane wykazują większą toksyczność aniżeli materiały budowlane wytworzone z dodatkiem SSA w skali technologicznej. W wielu przypadkach zachodzi również stymulacja wzrostu użytej rośliny z powodu obecności fosforu w zmodyfikowanych popiołami lotnymi wyrobach konstrukcyjnych. Analiza uzyskanych wyników badań wskazuje na wysokie prawdopodobieństwo wykorzystania tego typu odpadów w technologii materiałów budowlanych. Jednak wymaga to dalszych prac i badań, w celu uzyskania informacji niezbędnych przy projektowaniu komponentów budowlanych. Aby wdrożyć proponowane rozwiązanie, należy stworzyć regulacje prawne, uwzględniające aspekty prawne i warunkujące dopuszczenie materiałów budowlanych stworzonych z dodatkiem SSA do powszechnego użytku.

Bartosz Kęprowski, Anna Kamińska,

Bartłomiej Cieślik, Piotr Konieczka

Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska