

# GOSPODARKA ODPADAMI PRZEMYSŁOWYMI

## - ĆWICZENIE 2 -

### ODKAŻANIE OSADÓW KOMUNALNYCH RÓŻNYMI FORMAMI WAPNA

W wyniku oczyszczania ścieków wydzielane są osady ściekowe, które z agrochemicznego punktu widzenia mogą być czynnikiem poprawiającym jakość i strukturę gleby. Zanim jednak zostaną one wykorzystane na cele rolnicze, wymagają stabilizacji – likwidacji zdolności do zagniwania oraz eliminację organizmów chorobotwórczych. Objętość osadów ściekowych z oczyszczalni biologicznej na ogół nie przekracza 2% objętości ścieków, tym niemniej koszty ich unieszkodliwiania mogą być znaczne.

#### 1. Aspekt chemiczny uciążliwości osadów

Zgodnie z obowiązującymi przepisami, o możliwości wykorzystania osadów ściekowych na cele nieprzemysłowe, decyduje kryterium ilościowej zawartości poszczególnych metali ciężkich w suchej masie osadów. Drugim z kryterium ustanowionym w Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie komunalnych osadów ściekowych jest zapis mówiący, że sposób wykorzystania osadów nie może powodować uciążliwości zapachowej. Źródłem wspomnianej uciążliwości w przypadku osadów surowych, czy nie do końca ustabilizowanych są produkty rozkładu zawartych w nich białek, tłuszczów i węglowodanów, wśród których są:  $H_2S$ ,  $NH_3$  i  $SO_2$  oraz lotne zapachowe związki organiczne o niskim ciężarze cząsteczkowym, takie jak: indol, skatol, merkaptany, czy aminy.

Stosowanie wapna ( $CaO$ , czy  $Ca(OH)_2$ ) wobec osadów pozwala na zmianę właściwości poprzez poprawienie ich podatności na odwadnianie lub stabilizowanie ich składu chemicznego i biologicznego (alkalizacja wodorotlenkiem wapnia – pylistym wapnem hydratyzowanym lub zawiesiną wapna hydratyzowanego w roztworze wodorotlenku wapnia). Natomiast do odkażania osadów stosuje się wapno palone, które powoduje ogrzanie mieszaniny do temperatury  $60-70^{\circ}C$ ; procesowi temu towarzyszy również stabilizacja składu chemicznego.

#### 2. Aspekt biologiczny uciążliwości osadów

Osady komunalne zawierają organizmy chorobotwórcze, wśród których są: wirusy, bakterie, grzyby, pierwotniaki i robaki. Pochodzą one z wielu źródeł, głównie od osób chorych ze szpitali i domostw oraz od zwierząt z rzeźni i ferm hodowlanych. Zagrożenie zakażenia nimi staje się realne także przy utylizacji osadów komunalnych i im podobnych przemysłowych np. w glebie. Organizmy patogenne mogą również rozprzestrzeniać się za pośrednictwem nosicieli takich jak ptaki, szczury i inne gryzonie, które mogły mieć kontakt z niepewnymi sanitarnie osadami.

Czynnikami wpływającymi na czas przetrwania patogenów w środowisku są: - rodzaj gleby (jej pH), - temperatura otoczenia, - wilgotność, - nasłonecznienie, - rodzaj nawożonych upraw.

Patogeny osadowe w warunkach polowych zachowują swoją aktywność przez tygodnie, miesiące, a nawet lata.

Rolnicze wykorzystanie osadów komunalnych z ekonomicznego punktu widzenia jest bardzo korzystne i jest to często stosowany sposób utylizacji. Aspekt sanitarny z tym związany dowodzi, że zawsze należy zdawać sobie sprawę z chorobotwórczego zagrożenia jakie towarzyszy przeróbce osadów i dalszemu wykorzystaniu. Chcąc sprostać wymaganiom higienicznym wobec osadów, należy przed utylizacją poddać je procesom przeróbki pozwalającym na zmniejszenie ilości lub całkowite zniszczenie występujących w nich organizmów patogennych.

Przy utylizacji osadów w glebie zgodnie z polskim prawodawstwem (Dz. U. 2015 nr 0 poz. 257), w aspekcie biologicznym sformułowano tylko wymagania bakteriologiczne i parazytologiczne. Komunalne osady ściekowe w aspekcie biologicznym mogą być stosowane, jeżeli:

- w osadach stosowanych w rolnictwie i do rekultywacji gruntów na cele rolne nie wyizolowano bakterii z rodzaju *Salmonella* – w 100g przeznaczonych do analiz osadów;
- łączna liczba żywych jaj pasożytów jelitowych *Ascaris sp.*, *Trichuris sp.*, *Toxocara sp.* – w 1kg suchej masy (sm) przeznaczonych do badań osadów stosowanych:
  - a) w rolnictwie – wynosi 0,
  - b) do rekultywacji terenów – jest nie większa niż 300,
  - c) do dostosowania gruntów do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu – jest nie większa niż 300,
  - d) do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu – jest nie większa niż 300,
  - e) do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i do produkcji pasz – jest nie większa niż 300.

### 3. Charakterystyka wapna

Wapno jest spoiwem mineralnym pochodzenia naturalnego. W zależności od surowców i uzyskiwanych właściwości rozróżnia się następujące rodzaje wapna budowlanego:

- **wapno powietrzne** – spoiwo składające się głównie z tlenku wapnia lub wodorotlenku wapnia, po zarobieniu wodą powoli twardniejące na powietrzu pod wpływem obecnego w atmosferze dwutlenku węgla i w zasadzie nie twardniejące pod wodą, pochodzi z wypalania czystych wapieni lub wapieni dolomitowych, może to być:
- **wapno palone** (niegaszone), oznaczone symbolem Q\*) – kawałkowe i mielone,
- **wapno hydratyzowane** (gaszone), oznaczone symbolem S\*) – w postaci ciasta, zawiesiny, suchego proszku,

- **wapno hydrauliczne** – mające właściwości wiązania i twardnienia w zetknięciu z wodą, pochodzi z wypalania wapieni gliniastych – wapno hydrauliczne naturalne o symbolu NHL\*).

Wapno powietrzne, twardniejące w warunkach powietrznych, obejmuje wapno palone i wapno gaszone (hydratyzowane).

### 3.1. Wapno powietrzne

#### 3.1.1. Wapno palone (CaO)

Jest to wapno składające się głównie z tlenku wapnia CaO i tlenku magnezu MgO, wytwarzane przez wypalanie kamienia wapiennego lub dolomitu – oznaczane w normie symbolem Q. Występuje w postaci bezpośredniego produktu wypalania, jako **wapno palone kawałkowe** (w bryłach), które z wodą wchodzi w reakcję egzotermiczną i służy do wykonywania ciasta wapiennego lub do dalszej przeróbki przez rozdrobnienie na spoiwo proszkowe – **wapno palone mielone**, a także do produkcji wapna suchogaszzonego.

#### 3.1.2. Wapno gaszone (hydratyzowane Ca(OH)<sub>2</sub>)

Do celów użytkowych, wapno palone jest poddawane gaszeniu, tj. łączeniu z wodą według reakcji hydratacji, dając wapno gaszone, inaczej hydratyzowane. Wapno w zetknięciu z wodą reaguje gwałtownie wydzielając duże ilości ciepła.

Gaszenie wapna jest zatem egzotermiczną reakcją uwodnienia, związaną z wydzielaniem się ciepła, w wyniku której wapno (tlenek wapnia) przechodzi w postać wodorotlenku wapnia, czemu towarzyszy też zwiększenie objętości.

Gaszenie wapna zawierającego większą ilość MgO powinno zaczynać się od zwilżenia brył i stopniowego doprowadzania wody rozpylonym strumieniem, nadmiar wody jest tu niewskazany.

**Przy gaszeniu wapna należy bezwzględnie przestrzegać zasad bezpieczeństwa i stosować okulary, rękawice, odzież ochronną, z uwagi na wysoką temperaturę wapna, ryzyko rozprysku i poparzenia, a także ze względu na alkaliczny charakter wapna.**

### 3.2. Właściwości wapna

- **bardzo duże rozdrobnienie** – powierzchnia właściwa wapna. Im uziarnienie wapna palonego jest drobniejsze, tym powierzchnia właściwa jest większa i większa jest powierzchnia stykania się z wodą podczas gaszenia, które zachodzi wówczas szybciej. Powierzchnia właściwa wapna gaszonego zależy od sposobu gaszenia – szczególnie duży stopień rozdrobnienia wykazuje ciasto wapienne,

- **wysoce egzotermiczna reakcja z wodą** – wapno palone jest materiałem reagującym z wodą gwałtownie z wydzieleniem dużej ilości ciepła, reakcja gaszenia służy w praktyce do osuszania innych materiałów, m.in. wilgotnych gruntów,
- **silna zasadowość (alkaliczność)** – wykorzystywana do neutralizacji kwasów różnego pochodzenia, kwaśnych gruntów. Dodatek wapna do betonu zwiększając odczyn zasadowy powoduje pasywację stali zbrojeniowej. Dzięki zasadowości wapno posiada właściwości **bakteriobójcze i dezynfekujące**, co powoduje, że tynki wapienne zapobiegają rozwojowi pleśni i grzybów, zabezpieczają przed korozją biologiczną. Wapno stosuje się do asenizacji piwnic, stajni itp. Właściwości bakteriobójcze ma też wapno zgaszone. Znane bielenie ścian wapnem, zwłaszcza na wsiach, budynków gospodarczych i nie tylko, pomieszczeń sanitarnych, jest stosowane jeszcze i dzisiaj. Wapno w ten sposób również wpływa na zdrowotność i higieniczność pomieszczeń – nawet jako składnik, np. tynków. Na co dzień stykamy się z wapnem w paście do zębów, gdzie jest ono stosowane z uwagi na jej wzbogacenie wapniem oraz ze względu na zdolności dezynfekcyjne,
- **zdolność absorbowania znacznej ilości wody (40–50%) i jej retencja (utrzymywanie)** – pozwala dłużej zachować plastyczność zapraw, jest korzystna przy nakładaniu tynków wapiennych na bardziej porowate podłoża (odsysające wodę z zaprawy), pozwala uzyskiwać gładkie, nie porowate powierzchnie.

### 3.3. Zastosowanie wapna

Zastosowania wapna w innych dziedzinach gospodarczych – poza budownictwem i przemysłem materiałów budowlanych – kształtują się różnie w poszczególnych krajach, zależnie od wielu czynników, w tym od stopnia uprzemysłowienia i struktury przemysłu, od wielkości i jakości posiadanych złóż surowca wapiennego. W wielu krajach znacząca ilość produkcji wapna jest zużywana przez metalurgię, w krajach wysoko rozwiniętych – w ochronie środowiska.

#### 3.3.1. Przemysł hutniczy i stalowniczy

Kamień wapienny – używany jest w hutnictwie przy produkcji żelaza i metali nieżelaznych jako topnik; wapno palone – stosuje się jako składnik umożliwiający aglomerację rudy, do odsiarczania surówki, do usuwania zanieczyszczeń tworzących żużel, jako reagent przy produkcji aluminium z rud boksytowych, jako składnik przy prowadzeniu separacji metodą flotacji różnych soli metalicznych, jako regulator zasadowości i dekoagulator.

### **3.3.2. Uzdatnianie wody**

Wapno jest szeroko wykorzystywane w procesach uzdatniania wody. W uzdatnianiu wody pitnej, wapno jest dodawane w kilku etapach w postaci mleka wapiennego, w celu uzyskania odpowiedniego pH wody, przy czym rola wapna polega uprzednio na: usunięciu zawartych w wodzie substancji powodujących niepożądany zapach, smak, zabarwienie, zmniejszeniu twardości wody, dezynfekcji. Wapno usuwa twardość wody w wyniku dekarbonizacji, czemu towarzyszą procesy koagulacji, sedymentacji i filtracji. Zaletą dekarbonizacji przy użyciu wapna jest powstawanie osadów łatwych do usuwania z osadników i możliwych do wykorzystania w przyrodzie. W uzdatnianiu wody do celów przemysłowych istotnym jest działanie w kierunku ponownego wykorzystania wody w obiegu zamkniętym lub zneutralizowanie zanieczyszczeń przed odprowadzeniem wody na zewnątrz. Stosowane tu wapno palone lub hydratyzowane powoduje zobojętnienie kwasów, wytrącenie metali, siarczanów, fluorków itp. oraz powstanie osadu (szlamu), w którym substancje szkodliwe są unieruchomione i który może być bezpiecznie składowany lub w inny sposób utylizowany.

### **3.3.3. Oczyszczanie ścieków**

Stosowanie wapna w technologii oczyszczania ścieków ma już długą tradycję. Wapno jest tu użytkowane w różnych procesach mechanicznych, chemicznych i biologicznych – nadając ściekom wysoki odczyn alkaliczny, współuczestniczy w niszczeniu bakterii drogą chemiczną, a następnie poprzez koagulację składników – w usuwaniu zanieczyszczeń. Wytrącone osady po neutralizacji wapnem wykazują o wiele lepsze właściwości sedymentacyjne niż osady powstałe w przypadku stosowania innych substancji chemicznych. Wapno daje też dobre wyniki w usuwaniu metali ciężkich.

### **3.3.4. Ochrona środowiska naturalnego**

Produkty wapiennicze w ochronie środowiska naturalnego są niezastąpione i znaczenie ich w tej dziedzinie wzrasta. Przykładem stosowania ich w ochronie środowiska jest oczyszczanie gazów odlotowych (spalin) powstających ze spalania węgla w zakładach energetycznych. Instalacje odsiarczania oczyszczają dostające się do atmosfery spaliny z tlenków siarki i azotu w wyniku stosowania jednego z trzech produktów wapiennych: mączki wapiennej, wapna palonego mielonego lub suchogaszzonego. W niektórych instalacjach wapno bierze udział też w unieszkodliwianiu niepożądanych substancji organicznych (dioksyn, furanów) i metali ciężkich.

#### 4. Chemizm procesu alkalizacji osadów wodorotlenkiem wapnia

Podczas stabilizacji osadów wodorotlenkiem wapnia następują reakcje, które prowadzą do zmian składu chemicznego osadów. Wodorotlenek wapnia wchodzi w reakcje ze składnikami zarówno mineralnymi jak i organicznymi. Stosowanie wodorotlenku wapnia ma tę zaletę w przeciwieństwie do innych substancji alkalicznych (jak np. KOH, NaOH), że ustabilizowane osady po dalszej przeróbce mogą być wykorzystywane rolniczo jako nawóz wapienno osadowy.

Proces ten polega na dodaniu do osadów silnej zasady w ilościach powodujących osiągnięcie wartości odczynu bliskich wartościom skrajnym. Wiadomo, że jony  $H^+$  i  $OH^-$  są silnie toksyczne dla mikroorganizmów. Wysokie i niskie wartości pH powodują zmiany w jonizacji składników białka i w następstwie powodują utratę aktywności enzymów i zanik aktywności biologicznej. Większość bakterii i wirusów ginie w środowisku kwaśnym przy odczynie  $pH \leq 3$  i alkalicznym  $pH > 9$ . Badania na destrukcją wegetatywnych form bakterii w środowisku alkalicznym ujawniły ich obumieranie po 1 godzinie ekspozycji w środowisku przy pH 11,0. Również stwierdzono redukcję wskaźnikowych bakterii *Escherichia coli* w osadach przy pH 11,5 do 12,0 w temperaturze  $10^\circ C$ . Także bakterie z rodzaju *Salmonella* ulegają zniszczeniu przy pH osadów wynoszącym około 11,6.

Do zniszczenia wirusów wymagane jest pH od 10,5 do 11,5. Jednak wartość odczynu alkalicznego, która jest już zabójcza dla grzybów, wirusów i bakterii nie powoduje niszczenia jaj pasożytów przewodu.

Żywoćność grubościennej jaj *Ascaris lumbricoides suum* ulegała nieznacznemu ograniczeniu przy pH 12 i to dopiero po 48-godzinnym przebywaniu w takim środowisku.

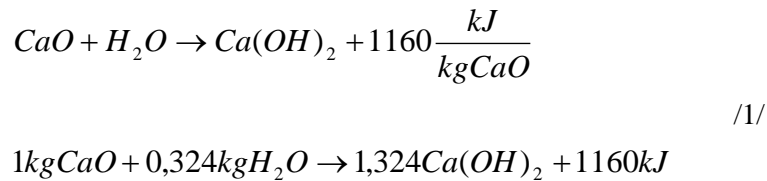
#### 5. Przetwarzanie osadów tlenkiem wapnia

W przypadku stosowania wapna palonego CaO czynnikiem odkażającym przede wszystkim jest wysoka temperatura i jako czynnik dodatkowy silnie alkaliczny odczyn. Natomiast, gdy do odkażania stosuje się  $Ca(OH)_2$  w formie suchej lub jako suspensję, czynnikiem odkażającym jest jedynie odczyn silnie alkaliczny.

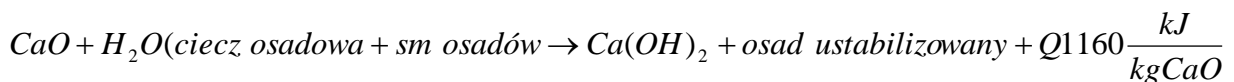
Jednym z istotnych czynników mających wpływ na przebieg procesów wapnowania jest chemiczna i fizyczna charakterystyka wapna. Rozmiary cząstek mogą wpływać na szybkość procesu hydratacji, czy lasowania, a zatem i na czas wymagany do uzyskania temperatury pasteryzacji. Terminy „hydratacja” i „lasowanie” są często błędnie stosowane zamiennie. Hydratacja polega na zmieszaniu wapna z taką ilością wody, przy której uzyska się wapno w postaci suchego proszku. Lasowanie wymaga proporcji wody do wapna ponad 3:1, tak aby było możliwe uzyskanie produktu w postaci „ciasta”. Oba procesy są egzotermiczne.

W czasie obróbki osadów wapnem temperatura może osiągnąć nawet  $100^\circ C$ . Podczas mieszania zachodzi reakcja wapna palonego (CaO) z wodą zawartą w cieczy osadowej przetwarzanych osadów.

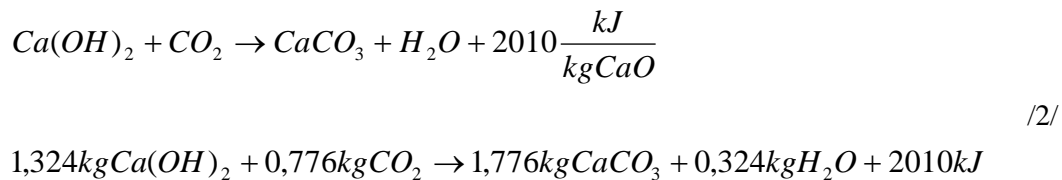
W wyniku tej reakcji powstaje wapno gaszone  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  i wydziela się energia cieplna. Najważniejsze dla procesu wapnowania jest równomierne mieszanie osadów z wapnem palonym, co odbywa się w reaktorze. Zachodzi w nim podana poniżej reakcja:



lub w przypadku odkażania osadów reakcję tę można zapisać w następujący sposób:



Powstały w wyniku reakcji wodorotlenek wapniowy reaguje dalej z dwutlenkiem węgla zawartym w powietrzu również z wydzieleniem ciepła wg równania reakcji /2/:

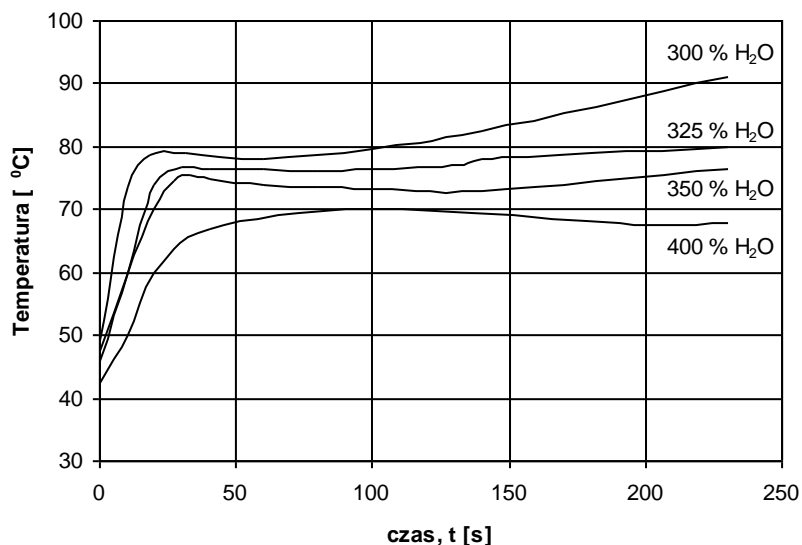


Reakcja ta przebiega powierzchniowo i stosunkowo wolno. Do ogrzania osadu może być wykorzystane jedynie ciepło reakcji /1/, ponieważ po zmieszaniu osadu z wapnem palonym reakcja ta przebiega w całej masie jednocześnie.

Wapno palone nie zawierające zanieczyszczeń bardzo szybko ulega hydratacji, natomiast zanieczyszczone krzemianami, glinianami, żelazianami, tlenkiem magnezu – „gasi się” znacznie wolniej.

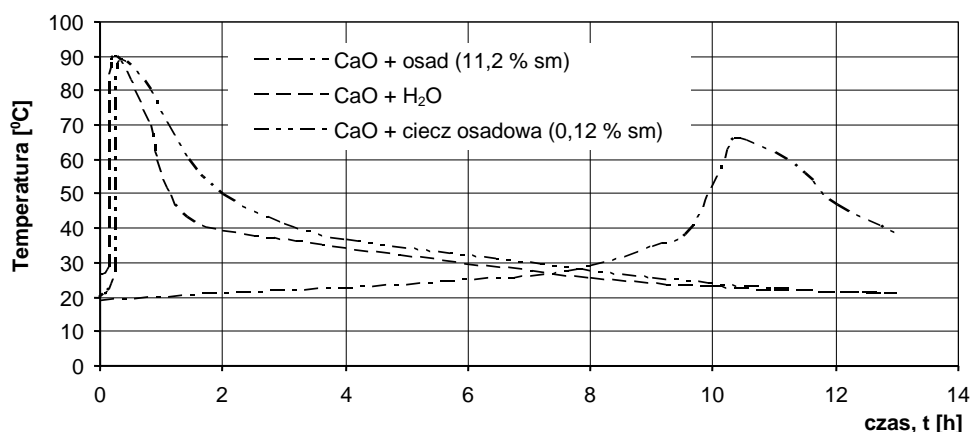
Na przebieg procesu gaszenia wapna ma również wpływ ilość wody zarobowej. Zwiększenie ilości wody obniża szybkość wydzielania się ciepła, powodując też zmniejszenie szybkości hydratacji. Wpływ ilości wody zarobowej na przebieg procesu gaszenia wapna przedstawiono na rysunku 1.

Natomiast wpływ zanieczyszczeń typu osadowego zawartych w wodzie zarobowej na przebieg gaszenia wapna przedstawiono na rysunku 2.



**Rysunek 1.** Wpływ nadmiaru ilości wody zarobowej na czas uzyskania i wartość temperatury gaszenia wapna palonego.

$$\frac{CaO}{H_2O} =$$



**Rysunek 2.** Wpływ zawartości suchej masy osadu w wodzie na przebieg zmian uzyskanych temperatur w funkcji czasu.

## 6. Przebieg ćwiczenia 2

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z procesem odkażania osadów komunalnych i/lub zwierzęcych wapnem palonym.

Chemiczna stabilizacja osadów polega na ich mieszanii z reagentami chemicznymi, które powodują zmiany we własnościach cząstek osadu. W wyniku wapnowania osadów następuje wzrost odczynu pH do wartości, przy których następuje inaktywacja enzymów i występują zmiany w budowie białek. Utrzymanie wysokiej temperatury oraz silnie alkalicznego odczynu przez odpowiedni



okres gwarantuje redukcję bakterii, wirusów, jaj pasożytów *Ascaris* do wymaganego poziomu. Wprowadzanie związków wapna powoduje: zmniejszenie ilości organizmów chorobotwórczych; zmniejszenie ilości związków organicznych; zmniejszenie ilości wody; zmniejszenie zawartości azotu; zwiększenie ilości suchej masy oraz unieruchomienie związków metali w postaci form słabo rozpuszczalnych.

Podczas mieszania osadów z wapnem należy liczyć się z emisją gazowego amoniaku. Emisja ta zależy od zawartości jonów amonowych.

W ramach ćwiczenia należy:

- określić uwodnienie i masę organiczną stabilizowanych osadów,
- wykonać wyciąg wodny z osadów surowych zgodnie z procedurą PN-EN 12457-4. Następnie zmierzyć przewodnictwo przesączu i wartość pH),
- przeprowadzić wapnowanie osadów ściekowych wapnem palonym i hydratyzowanym (zgodnie z tabelą 1),
- wykonać wyciąg wodny z osadów po 30 min. stabilizacji (pomiar odczynu pH i przewodności przesączu),
- oznaczyć uwodnienie i masę organiczną osadów po 30 min. stabilizacji,
- w przypadku odkażania osadów wapnem CaO dokonać pomiaru temperatury mieszaniny osadowo-wapiennej w trakcie 30 min. stabilizacji
- przeanalizować możliwości zagospodarowanie przetworzonych osadów w oparciu o wartości graniczne zanieczyszczeń chemicznych/biologicznych określonych w rozporządzeniu w sprawie komunalnych osadów ściekowych

**Tabela 1.**

<b>Nr próbki</b>	<b>Naważka osadów surowych</b>	<b>Dawka wapna palonego</b>	<b>Dawka wapna hydratyzowanego</b>
-	[g]	[g]	[g]
1	150	Obliczyć w oparciu o reakcję /1/	0,5
2	150		1,5
3	150		3
4	150		7
5	150		15