

prof. dr hab. inż. Edward Kempa
dr inż. Krzysztof Bartoszewski
dr inż. Ryszard Szpadt

Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska
Politechniki Wrocławskiej

SKŁAD I WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNO-CHEMICZNE I TECHNOLOGICZNE WYBRANYCH OSADÓW ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH

Gospodarka osadami ściekowymi wciąż jeszcze stanowi trudny do rozwiązania problem. Brak jest wielu podstawowych danych, dotyczących składu i właściwości fiz.-chem. i technologicznych osadów wydzielanych ze ścieków z różnych gałęzi przemysłu, co utrudnia lub wręcz uniemożliwia podejmowanie racjonalnych rozwiązań ich przeróbki i unieszkodliwiania. W referacie podaje się charakterystykę 26 różnych rodzajów osadów z 11 gałęzi przemysłu.

Zakres analityki osadów ścieków przemysłowych

Standardowa analityka osadów ściekowych obejmuje oznaczenia [1]:

- składu i właściwości fizycznych jak barwy, gęstości, indeksu objętościowego, uwodnienia i zawartości ciał stałych, mineralnych i organicznych,
- składu chemicznego jak i zawartości SiO_2 i części nierozpuszczalnych w HCl, zawartości metali, rozkładalnej substancji organicznej, składników nawozowych NPK, kwasowości, zasadowości, odczynu,
- właściwości technologicznych, jak: oporu właściwego filtracji, ściśliwości, zdolności do rozkładu związków organicznych w procesie fermentacji metanowej lub tlenowej stabilizacji.

Ten zakres analizy jest niewystarczający, jeżeli pragnie się uzyskać więcej informacji o składzie i właściwościach osadu. Często rozszerza się więc badania o analizę elementarną, ciepło spalania i wartość opałową, chemiczną analizę popiołu i oznaczenie jego topliwości, skład granulometryczny, analizę termogravimetryczną, analizę spektralną w podczerwieni oraz badania zdolności osadu do zagęszczania i odwadniania.

Charakterystyka metod analitycznych

Metodyka standardowych oznaczeń analitycznych osadów podana jest w podstawowej literaturze, m.in. w [2], natomiast przy pozostałych, specyficznych oznaczeniach w Instytucie Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej stosuje się następujące metody analityczne:

- RSO (rozkładalna substancja organiczna) — zgodnie z metodyką EAWAG podaną w [3],
- skład elementarny — metodą uproszczoną wg Radmachera i Hoveratha [3], lub inną,
- ciepło spalania przy użyciu kalorymetru typu ŻKL-4),
- zawartość metali w przesączu po mineralizacji prób osadu w mieszaninie utleniającej (2 części steż. HNO_3 + 1 część steż. HClO_4) przy użyciu fotometru płomieniowego (typu Flapho 4) — Ca, Mg, Na, K oraz spektrofotometru do absorpcji atomowej (typu AAS 1) — metale ciężkie,
- skład granulometryczny przy użyciu wagi sedymentacyjnej (typu WR-2) oraz metodą bezpośrednią przez pomiar wielkości cząstek pod mikroskopem,
- analiza termogravimetryczna przy użyciu derywatografu Paulika-Erdeya (typu OD-102),
- temperatury topliwości popiołu przy użyciu mikroskopu, ogrzewanego elektrycznie z ławą optyczną (typu Zeiss-Wetzlar), podstawowa analityka popiołu podana jest w [3],
- analiza spektralna w podczerwieni przy użyciu spektrofotometru (typu Zeiss UR-100),
- zdolność do grawitacyjnego zagęszczania osadu przy użyciu rur o różnej wysokości, interpretacja wyników wg modelu Eckenfeldera [4], modyfikację tej metodyki podano w [5],
- zdolność do odwadniania w procesie filtracji próżniowej z zastosowaniem testu z płytką filtracyjną, interpretacja wyników wg modelu Eckenfeldera [4, 6].

Źródła pochodzenia i rodzaje badanych osadów

Wszystkie zamieszczone w tej pracy dane, dotyczące składu i właściwości osadów, pochodzą z opracowań własnych autorów wykonanych w latach 1977—1980 w Instytucie Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej [7, 8, 9, 10, 11, 12].

Poniżej podaje się pochodzenie i krótką charakterystykę badanych osadów:

1. Osad po neutralizacji wapnem ścieków ogólnych z produkcji jedwabiu sztucznego. Ścieki ogólne zawierają H_2SO_4 , resztki roztworów wiskozy, popłuczyny ze stacji uzdatniania wody oraz roztwory po regeneracji jonitów.
2. Osad wstępny ścieków z ługowni opakowań farb i lakierów. Ścieki z ługowni zawierają resztki farb, olejów i żywic oraz NaOH.
3. Osad po neutralizacji ścieków ogólnych z produkcji farb i lakierów. Ścieki ogólne zawierają resztki barwników, odpady olejów, farb, żywic i $NaOH$. Ścieki zakwasza się H_2SO_4 a następnie neutralizuje wapnem (CaO).
4. Osad wstępny ścieków ogólnych z produkcji farb i lakierów, wydzielany przed ich neutralizacją.
5. Osad ścieków z glicerynowni z przemysłu chemii gospodarczej, po odwodnieniu na poletku. Zawiera głównie tłuszcze zwierzęce.
6. Osad ścieków z warzelni z przemysłu chemii gospodarczej, po odwodnieniu na poletku. Zawiera głównie tłuszcze.
7. Osad wstępny ścieków ogólnych z przemysłu chemicznego organicznego.
8. Osad wstępny z przemysłu chemicznego organicznego, po koagulacji ($FeSO_4$, CaO, WF-1) i odwodnieniu na filtrach próżniowych.
9. Osad ścieków ogólnych z produkcji preparatów farmaceutycznych, po odwodnieniu na poletku. Osad zawiera głównie drobne opiłki żelaza, węgiel aktywny i pozostałości z płukania reaktorów.
10. Osad po neutralizacji ścieków galwanizerskich (CaO) i odwodnieniu na poletkach osadowych lub prasach filtracyjnych z 7 zakładów przemysłu metalowego. Zawiera głównie wodorotlenki metali.
- 11, 12, 13. Ciekłe osady po neutralizacji ścieków galwanizerskich (CaO) z 3 różnych zakładów.
- 14—17. Osady ścieków z przemysłu chemicznego z produkcji odczynników chemicznych, w tym:
 14. Osad wstępny ścieków ogólnych (surowy).
 15. Osad z oczyszczania ścieków chromowych w procesach redukcji chromu, przy użyciu $NaHSO_3$ i chemicznego strącania wapnem. Osad zawiera głównie wodorotlenek chromu $Cr(OH)_3$.
 16. Osad po neutralizacji ścieków siarczkowych wapnem. Ścieki zawierają głównie siarczany, siarczki, metale ciężkie.
 17. Osad po neutralizacji stężonych ścieków organicznych wapnem. Ścieki są silnie kwaśne i zawierają resztki podestylacyjne, przedgony, pogony itp.
18. Osad ścieków ogólnych z przemysłu garbarskiego, po odwodnieniu na poletkach.
19. Osad ścieków ogólnych z przemysłu gazowniczego, po odwodnieniu na poletkach. Osad zawiera głównie cząstki węgla, koksu, popiołu itp.
- 20—24. Osad z elektrowni cieplnej opalanej węglem brunatnym, w tym:

20. Osad wstępny ścieków ogólnych (głównie pyły i popioły z elektrofiltrów).
21. Osad po koagulacji ścieków ogólnych ($FeSO_4 \cdot 7H_2O + CaO$).
22. Osad po koagulacji ścieków ogólnych ($FeSO_4 \cdot 7H_2O + CaO + WF-1$).
23. Osad po neutralizacji wapnem roztworów regeneracyjnych jonitów ze stacji demineralizacji wody.
24. Osad z hydroodzużlania, zawiera głównie cząsteczki węgla brunatnego i popiołu.
25. Osad po neutralizacji wapnem ścieków z chemicznego polerowania szkła. Ścieki z polerowania zawierają kwasy: siarkowy i fluorowodorowy i drobne zawiesiny mineralne.
26. Osad j.w. lecz z innych hut szkła.

Skład i właściwości oraz próba klasyfikacji badanych osadów

Skład i właściwości fizyczno-chemiczne oraz technologiczne badanych osadów podano w tab. 1 i 2. W tab. 3 zestawiono natomiast podstawowe parametry procesów zagęszczania i odwadniania osadów, tzn. obciążenie powierzchni suchą masą dla różnych osadów.

W oparciu o dane doświadczalne i literaturowe [13] podjęto próbę klasyfikacji badanych osadów, uwzględniając takie kryteria, jak:

- struktura osadu
- skład chemiczny
- zdolność do zagęszczania
- zdolność do odwadniania
- szkodliwość osadu w aspekcie klasyfikacji odpadów niebezpiecznych wg [14].

Przedstawiono ją w tabeli 4. Prowadzone aktualnie badania autorów pozwolą na rozszerzenie systematyki i klasyfikacji o nowe kryteria, jak również dalsze uściślenie podstawowych parametrów technologicznych osadów.

Podsumowanie

W referacie omówiono zakres i metodykę badań analitycznych osadów ściekowych. Podano skład i właściwości fizyczno-chemiczne i technologiczne 26 rodzajów osadów przemysłowych oraz podjęto próbę ich klasyfikacji.

LITERATURA

1. E. S. KEMPA: Systematyka osadów ściekowych Pr. Nauk. Inst. Inż. Ochr. Środ. Polit. Wrocław nr 35, Wrocław, 1976.
2. PRACA ZBIOROWA: Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Arkady, Warszawa 1976.
3. J. CEBULA, E. KEMPA: Laboratoryjne badania odpadów stałych i kompostów. Wyd. Polit. Wrocław, 1972.
4. PRACA ZBIOROWA: Oczyszczanie ścieków miejskich. Arkady, Warszawa 1972.
5. K. BARTOSZEWSKI, E. KEMPA, R. SZPADT: Modelle der Prozessführung bei der Schlammverdickung. Raporty Inst. Inż. Ochr. Środ. Polit. Wr. Serii PRE nr 136/79, Wrocław, 1979, (niepublik.).

SKŁAD I WŁAŚCIWOŚCI FIZ.-CHEM. WYBRANYCH OSADÓW

Nr osadu	Uwodnienie %	smo % sm	Skład elem.		Ciepło spal. J/g sm	Wartość opałowa J/g
			C og % sm	H % sm		
1.	82,17—95,04	15,85—26,36			2854—3825	
2.	58,40—72,00	10,58—14,62			3122—3816	
3.	96,21—97,96	30,16—35,12	16,3	2,60—3,03	5180—8145	
4.	94,92—96,90	32,14—42,12			12210—19360	
5.	35,44	61,12			20049	12140
6.	63,62	82,34			30339	9443
7.	50,9 —57,18	17,55—42,56			13532	5365
8.	56,06—58,8	4,91—18,35			983	
9.	28,75	7,07			2606	1134
10.	37,6 —78,9	6,06—34,28			187—5230	
11.	91,96—98,16	8,05				
12.	94,88—98,17	16,87				
13.	89,61—94,66	34,28			6824	
14.	96,13—98,18	16,58—32,51				
15.	83,83—88,88	11,47—18,78				
16.	71,29	43,7				
17.	69,48—78,04	21,56—31,71				
18.	68,14	68,9			17566	3884
19.	41,43	58,58			26195	14300
20.	53,30—92,47	5,96—16,66	4,80—12,0	0,33—0,71	1897—6624	
21.	80,3 —97,0	8,76—18,65	4,64—5,37	0,63—1,09	1863—4761	
22.	87,6 —96,6	9,8 —12,09	5,33—7,24	0,50—0,82	3618—4786	
23.	96,3 —98,4	8,56—24,12	2,05—8,34	0,30—1,05	565—2056	
24.	78,18—98,17	55,25—91,83	47,46—72,55	2,13—4,14	16003—28513	
25.	80,93—84,95		44,34—48,92	0,05—0,26		
26.	85,39—92,82		32,29—47,50	0,10—0,26		

c.d. tabeli 1

Nr osadu	SiO ₂ % sm	Suma metali % sm	Suma metali ciężkich % sm	Gęstość g sm/cm ³	Gęstość nasypowa g/cm ³	Srednica cząsteczek d ₅₀ z wyższymi w ⁷⁷
1.	26,31—37,88	20,63—22,86	4,38—5,20			
2.	22,14—25,14	33,63—39,21	16,25—21,35			
3.	4,64—15,46	34,57—43,90	13,95—18,90			
4.	11,10—13,10	29,53—32,27				
5.						
6.						
7.	27,96	8,47—20,78	1,66—2,31		0,90	
8.	8,02	23,77—37,82	7,72—8,73		0,71	
9.		39,26	39,26			
10.	1,53—11,93	9,656—42,946	1,62—31,222	1,09—1,24		
11.		16,24	11,65			
12.	3,87	29,08	9,02			
13.		13,55	12,45			
14.	7,16—28,87	16,30—32,47	3,25—10,10	2,15—2,72		8—13
15.				2,39—2,41		6—66
16.				2,18—2,67		23
17.				2,22—2,30		7—50
18.						
19.					1,0	
20.	70,79—82,60	6,0—9,49		2,087—2,230		43
21.	52,90—72,53	10,77—16,84		2,42—2,66		18—23
22.	69,40—73,65	9,7—10,8		2,26		12—15
23.	4,73—39,78	26,24—33,22		2,64—3,09		41—56
24.	3,39—35,37	1,94—7,25		1,193—1,830		
25.				2,546		24
26.	0,21—0,32			2,315—2,425		10—16,5

UWAGA: X zawartość siarczanów SO₄²⁻, % sm,
+ zawartość fluoru, F, % sm.

ZAWARTOŚĆ METALI W OSADACH

Nr osadu	Ca	Mg	Na	K	Al	Fe
	% sm					
1.	8,30—11,65	2,66—2,84	0,61—0,81	0,26—0,50	3,04—3,18	2,70—3,28
2.	7,40—7,83	1,62—1,92	0,60—0,81	0,13—0,20	6,2—7,4	5,23—6,11
3.	9,15—11,12	n.w.	1,86—2,58	0,20—0,31	5,37—12,46	0,72—1,34
4.	5,72—6,36	1,48—1,54	1,03—1,22	0,18—0,32	7,8—9,3	1,89—2,11
7.	4,88—17,45	0,98—1,12	0,22—0,46	0,08		1,51—2,0
8.	22,67—29,34	0,30—1,02	0,38—0,44	0,07—0,08		7,57—8,48
9.						39,26
10.	0,35—20,63	0,09—2,76	0,23—1,36	0,06—0,166		0,21—14,73
11.	4,59					1,66
12.	17,87	1,37	0,81	0,07		0,41
13.			1,09			1,72
14.	1,80—13,05	0,19—3,35	0,92—1,47	0,28—0,74	1,37—9,49	0,44—3,96
15.					0—0,049	
16.					0,06—0,47	
17.					n.w.	
20.	0,44—1,11	0,20—0,40	0,05—0,24	0,22—0,54	2,68—4,40	1,78—3,69
21.	0,94—4,99	0,31—2,69	0,16—0,31	0,46—0,64	3,81—6,79	2,99—3,83
22.	0,81—1,61	0,51—1,18	0,21—0,24	0,50—0,59	3,79—6,13	2,41—2,52
23.	4,40—21,40	0,57—6,19	1,67—12,80	0,12—0,90	0,23—1,65	0—2,74
24.	0,56—0,86	0,10—0,30	0,04—0,21	0,05—0,30	1,01—4,75	0,36—1,14
25.	22,41—23,94	0,11—0,14	0,61—1,42	0,27—0,41	0,16—0,21	
26.	24,03—27,24	0,12—0,19	0,72—2,46	0,23—0,76	0,19—0,35	

c.d. tabeli 2

Nr osadu	Zn	Cr	Cu	Cd	Pb	Ni
	1.	1,21—1,26	0—0,03	0,04—0,05	śl.	0,28—0,56
2.	10,70—13,56	0,05—0,08	0,03—0,09		0,18—1,85	
3.	11,12—15,93	0,15—0,21	0,03—0,05	śl.	1,52—1,61	śl.
4.	7,22—11,91	0,05—0,09	0,03—0,06		1,42—1,91	
7.	0,05—0,08	0,02—0,03	0,02		0,01—0,15	0,05—0,06
8.	0,06—0,07	0,03—0,07	0,014		0,04—0,05	0,02—0,05
9.						
10.	0,183—19,42	0,86—20,83	0,11—5,21		0,016—2,90	0,029—0,59
11.	3,28	4,79	0,39		1,53	
12.	2,62	5,76	0,15			0,08
13.		10,54				0,20
14.	0,94—2,49	0,29—4,03	0,08—2,24	0,18—2,80	0,04—0,42	0,10—0,72
15.	0,027—0,143	11,86—22,84	0,001—0,008		śl.	
16.	0,04—2,72	0,02—0,21	0,003—0,004		śl.	
17.	0,021	14,66	0,003		n.w.	
20.						
21.						
22.						
23.						
24.						
25.	0,01—0,03				0,03—0,73	0,003—0,005
26.	0,01—0,07				0,03—0,59	0,004—0,01

6. E. KEMPA, K. BARTOSZEWSKI, A. JOCZYN: Odwadnianie osadów miejskich i przemysłowych w procesie modelowej filtracji próżniowej. Mat. XXII Konf. Postęp techniczny w dziedzinie oczyszczania ścieków. Katowice, 1979.
7. K. BARTOSZEWSKI, et. al.: Rozwiązanie gospodarki osadowej huty szkła gospodarczego. Raporty Inst. Inż. Ochr. Środ. Polit. Wrocł. seria SPR nr 3/80, Wrocław, 1980 (niepublik.).
8. E. KEMPA, et. al.: Badania właściwości osadów ściekowych elektrowni oraz metod ich przeróbki i unieszkodliwiania. Raporty Inst. Inż. Ochr. Środ. Polit. Wrocł. nr 255/77, Wrocław 1977 (niepublik.).

9. K. BANASIAK, et. al.: Kompleksowy program gospodarki odpadami m. Wrocławia. Raporty Inst. Inż. Ochr. Środ. Polit. Wrocł. seria SPR nr 19/79, Wrocław 1979 (niepublik.).
10. E. KEMPA, et. al.: Badania podstawowe i aplikacyjne oraz program ogólny gospodarki osadami i odpadami WFFiL „Polifarb”. Raporty Inst. Inż. Ochr. Środ. Polit. Wrocł. nr 353/78, Wrocław, 1978 (niepublik.).
11. E. KEMPA, et. al.: Badania podstawowe i aplikacyjne gospodarki odpadami zakładów „Chemitex”. Raporty Inst. Ochrony Środ. Polit. Wr., Wrocław, 1979 (niepublik.).

12. PRACA ZBIOROWA: Badania technologiczne nad oczyszczaniem ścieków przemysłowych PPH „POCH”. Raporty Inst. Inż. Ochr. Środ. Polít. Wr., serii SPR nr 30/79, Wrocław, 1979 (niepublik.).
13. A. OLESZCZYK: Podstawowe kryteria wyboru sposobów odwadniania osadów ściekowych. Praca doktorska, Wrocław, 1976 (niepublik.).
14. Tymczasowe wytyczne w sprawie klasyfikowania odpadów. Min. Adm., Gosp. Ter. i Ochr. Środ. Warszawa, 1980

Tabela 3

DOPUSZCZALNE OBCIĄŻENIA POWIERZCHNI ZAGĘSZCZACZA I FILTRU PRÓŻNIOWEGO ($p=40$ kPa. $\tau_{zan}=2,0$ min) DLA RÓŻNYCH UWODNIEŃ POCZĄTKOWYCH I KOŃCOWYCH OSADÓW

Nr osadu	Zagęszczanie grawitacyjne		Filtracja próżniowa		Tkanina filtr.
	O_A , kg sm/m ² d	O_A , kg sm/m ² d	O_A , kg sm/m ² h	O_A , kg sm/m ² h	
	$U_o=9\%$, $U_e=92\%$	$U_o=98\%$, $U_e=94\%$	$U_o=92\%$, $U_e=75\%$	$U_o=94\%$, $U_e=80\%$	
1	14,5	36,0	1,6	32,05	PT-24
3	0,82	1,4	11,58	31,93	PT-113-140
11	0,54	1,25	4,35	8,45	PT-113-140
12	—	—	3,55	8,06	PT-113-140
14	1,0	1,55	5,80	19,47	PT-113-140
15	—	—	0,31	1,78	PT-113-140
20	2,1	2,4	—	—	—
21	8,0	18,0	14,3	32,92	PT-24
22	—	—	15,26	31,23	PT-24
23	80,5—87,5	125—150	26,58	97,56	PT-24

Tabela 4

PRÓBA KLASYFIKACJI BADANYCH ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH

Kryterium klasyfikacji	Numer osadu
Struktura	bezipostaciowa 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 21, 22, 23, 25, 26
	krystaliczna 19, 20, 24
Skład chemiczny	typowo organiczny 5, 6, 18, 19, 24
	mieszany 3, 4, 7, 16, 17
Zdolność do zagęszczania grawitacyjnego	typowo mineralny 1, 2, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 21, 22, 23, 25, 26
	wysoka 1, 15, 16, 23, 25, 26
	przeciętna 20, 21
Zdolność do odwadniania mechanicznego	niska 11, 12, 13, 14,
	wysoka 13, 14, 21, 22, 23, 24, 25, 26
	przeciętna 4, 11, 12, 13, 20
Szkodliwość osadu w aspekcie klasyfikacji odpadów wg [14]	niska 15
	klasa II — odpady niebezpieczne 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 25, 26
	klasa III — odpady szkodliwe 18, 19
	klasa IV — odpady uciążliwe 20, 24