

Iga Kuklis, Izabela Mazurek, Barbara Jagustyn

## Parametry klasyfikacyjne stałych paliw wtórnych wytwarzanych z komunalnych osadów ściekowych

Paliwa wytwarzane z odpadów są potencjalnym obiektem zainteresowań sektora energetycznego. Ich wykorzystanie w energetyce może być korzystne nie tylko pod względem oszczędności paliw kopalnych, ale także z uwagi na zmniejszenie emisji CO<sub>2</sub> oraz wytwarzanie tzw. zielonej energii (w przypadku spalania lub współspalania paliw z odpadów zawierających frakcję biodegradowalną). Możliwość spalania i współspalania paliw z odpadów wiąże się jednak z pewnymi ograniczeniami. Obecne regulacje prawne wciąż traktują tego typu paliwa powstałe z odpadów jako odpad. W związku z tym energetyczne wykorzystanie paliw z odpadów musi przebiegać zgodnie z wymaganiami środowiskowymi dotyczącymi gospodarki odpadami, w tym szczególnie w odniesieniu do realizacji procesu termicznego przekształcania odpadów [1]. Przy współspalaniu odpadów, a więc i osadów ściekowych, konieczne jest prowadzenie ciągłych pomiarów emisji m.in. pyłu całkowitego, tlenków siarki i azotu oraz lotnych związków organicznych. Wymagania środowiskowe narzucają również okresową kontrolę emisji metali śladowych (w tym rtęci) oraz dioksyn i furanów [2]. Dodatkowo, odbiorcy paliw z odpadów z sektora energetyki są zainteresowani tylko paliwem o stabilnej i ściśle określonej charakterystyce fizyczno-chemicznej. Takim paliwem mogą być stałe paliwa wtórne (solid recovered fuels – SRF). Do ich wytwarzania stosuje się wyłącznie odpady inne niż niebezpieczne. Źródłami surowców do produkcji stałych paliw wtórnych są głównie pozostałości z procesów produkcyjnych, pożytkowe odpady przemysłowe, stałe odpady komunalne, a także odpady konstrukcyjno-remontowe.

Wymagania stawiane stałym paliwom wtórnym zostały uszczegółowione w normie PN-EN 15359:2012 „Stałe paliwa wtórne – Wymagania techniczne i klasy”, opracowanej przez Europejski Komitet Normalizacyjny. Określono w niej zasady klasyfikacji oraz specyfikacji parametrów stałych paliw wtórnych. Klasyfikację oparto na trzech zasadniczych wielkościach, którymi są wartość opałowa, zawartość chloru oraz zawartość rtęci (tab. 1). Przy wyborze tych parametrów kierowano się aspektami ekonomicznym, technologicznym i środowiskowym.

Zgodnie z ustawą z 14 grudnia 2012 r. o odpadach [3], komunalne osady ściekowe to osady pochodzące z komór fermentacyjnych i innych instalacji do oczyszczania ścieków komunalnych oraz innych ścieków o składzie zbliżo-

nym do składu ścieków komunalnych. Z kolei ścieki komunalne to ścieki bytowe lub mieszanina ścieków bytowych ze ściekami przemysłowymi albo wodami opadowymi lub roztopowymi [4]. W związku z tym, możliwe jest występowanie w nich substancji organicznych i nieorganicznych, w tym szkodliwych lub niebezpiecznych. Jednak ze względu na zdecydowanie większą zawartość ścieków bytowych, ilość substancji szkodliwych w ściekach komunalnych jest niewielka. Dzięki temu możliwe jest zakwalifikowanie komunalnych osadów ściekowych jako odpadów innych niż niebezpieczne. Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska z 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów, odpady powstające w oczyszczalni ścieków klasyfikowane są do grupy 19. Są to skratki (kod 19 08 01), odpady z piaskowników (kod 19 08 02) oraz ustabilizowane komunalne osady ściekowe (kod 19 08 05) [5].

Osady ściekowe są naturalnym odpadem powstającym w procesach oczyszczania ścieków. Ilość wytwarzanych w ten sposób osadów wydaje się niewielka – najczęściej 1÷3% ilości oczyszczanych ścieków. Jednak z punktu widzenia ochrony środowiska oraz gospodarki odpadami zagadnienia związane z właściwą przeróbką osadów ściekowych są niezwykle ważne. Dotyczy to głównie ich końcowego zagospodarowania i unieszkodliwiania. Obecnie działające oczyszczalnie ścieków wykorzystują przede wszystkim wysokoefektywne metody biologiczne, przy czym do usuwania związków biogenych stosowane są dodatkowo metody chemiczne. Wadą tych metod jest wytwarzanie o wiele większych ilości osadów ściekowych, w stosunku do wcześniejszych technologii, które wykorzystywały głównie mechaniczne metody oczyszczania ścieków. Postęp cywilizacyjny i związany z tym wzrost ilości gromadzonych osadów zarówno na terenach oczyszczalni ścieków komunalnych, jak i przemysłowych, stwarza poważne problemy z zagospodarowaniem tych uciążliwych odpadów [6]. W ostatnich latach systematycznie obserwuje się tendencję wzrostową masy powstających komunalnych osadów ściekowych. W 2011 r. wytworzono prawie 520 tys. ton tych osadów (w przeliczeniu na suchą masę), przy czym szacuje się, że ilość ta po 2018 r. nie przekroczy 750 tys. ton [7].

### Rodzaje i właściwości osadów ściekowych

W zależności od zastosowanej technologii oczyszczania ścieków, w każdej oczyszczalni występują surowe osady ściekowe, takie jak osad wstępny, wtórny, nadmierny, z chemicznego strącania, a także osad z osadników gnilnych.

Mgr inż. I. Kuklis, mgr inż. I. Mazurek, mgr inż. B. Jagustyn: Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, ul. Zamkowa 1, 41-803 Zabrze  
ipatylna@ichpw.zabrze.pl, imazurek@ichpw.zabrze.pl  
bjagustyn@ichpw.zabrze.pl

Tabela 1. Klasyfikacja stałych paliw wtórnych wg PN-EN 15359:2012  
 Table 1. Classification of solid recovered fuels according to PN-EN 15359:2012

Parametr klasyfikacyjny, jednostka	Wielkość statystyczna	Klasa				
		1	2	3	4	5
Wartość opałowa (NCV), MJ/kg (stan roboczy)	średnia	≥25	≥20	≥15	≥10	≥3
Zawartość chloru (Cl), % (stan suchy)	średnia	≤0,2	≤0,6	≤1,0	≤1,5	≤3
Zawartość rtęci (Hg), mg/MJ (stan roboczy)	mediana	≤0,02	≤0,03	≤0,08	≤0,15	≤0,50
	80. percentyl	≤0,04	≤0,06	≤0,16	≤0,30	≤1,00

Kolejne stopnie ich przetwarzania pozwalają na rozróżnienie takich osadów, jak zagęszczone, po stabilizacji biochemicznej, odwodnione oraz higienizowane. Ze względu na źródło pochodzenia osadów ściekowych stosuje się podział na komunalne i przemysłowe osady ściekowe. Komunalne osady ściekowe charakteryzują się dużą zdolnością do zagniwania, dużą zawartością wody trudnej do usunięcia oraz obecnością pasożytów i bakterii chorobotwórczych. Obecność w odpadach związków organicznych i biogenych, które są bogatym źródłem substancji niezbędnych do wzrostu roślin, wskazuje na możliwość ich przyrodniczego wykorzystania [8]. Jednak biorąc pod uwagę występowanie w osadach związków metali śladowych oraz substancji toksycznych, przyrodnicze wykorzystanie takich osadów jest ograniczone. Odpowiednim sposobem ich utylizacji wydają się być procesy termiczne.

Właściwości osadów zależą od rodzaju ścieków wprowadzanych do kanalizacji oraz metod ich oczyszczania. Osady ściekowe charakteryzuje duża zawartość wody, a także związków organicznych (w odniesieniu do suchej masy – niepoddane stabilizacji 75÷85%, po stabilizacji 30÷50%). Osady te, oprócz pierwiastków korzystnych biologicznie, takich jak fosfor, potas czy azot, mogą zawierać pierwiastki szkodliwe i toksyczne, np. metale śladowe [9], których obecność utrudnia niektóre metody zagospodarowania osadów ściekowych.

Osady ściekowe, z uwagi na zawartość składników biologicznych, wykazują również dużą zdolność do zagniwania, stwarzając wysokie ryzyko skażenia biologicznego [9]. Sanitarne właściwości komunalnych osadów ściekowych mają zmienny charakter i zależą od wielu czynników, m.in. od standardu życia i stanu zdrowia mieszkańców odprowadzających ścieki oraz zastosowanych metod przeróbki osadów. Wśród wykrywanych w osadach ściekowych organizmów patogennych dominują bakterie chorobotwórcze, wirusy, grzyby, pierwotniaki oraz jaja pasożytów [6].

### Wykorzystanie osadów ściekowych

Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Gospodarki z 8 stycznia 2013 r. obowiązuje zakaz składowania osadów ściekowych po 1 stycznia 2016 r. [10]. Systematyczny wzrost masy powstających osadów ściekowych jest bardzo ważnym problemem ekologicznym, a także technicznym i ekonomicznym. Dotychczas najczęściej osady ściekowe po ich mechanicznym odwodnieniu były składowane. Z uwagi na zawartość substancji organicznych osady ściekowe mogą być wykorzystywane jako nawóz organiczny w rolnictwie. Przepisy dopuszczają wykorzystanie komunalnych osadów ściekowych przez ich zastosowanie pod uprawę wszystkich płodów rolnych wprowadzanych do obrotu, do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu oraz do uprawy roślin nieprzeznaczonych do

spożycia i produkcji pasz, pod warunkiem zachowania zasad określonych w rozporządzeniu Ministra Środowiska z 13 lipca 2010 r. [11]. Jednym z kryteriów rolniczego wykorzystania osadów ściekowych jest zawartość związków metali śladowych. W dużych miastach i aglomeracjach przemysłowych występuje problem zwiększonej zawartości związków metali śladowych w wytwarzanych osadach ściekowych. Dotychczasowe metody utylizacji osadów polegające na ich rolniczym wykorzystaniu powodowały kumulację tych związków w glebie. Z tego względu obowiązująca w Polsce i Unii Europejskiej dyrektywa dotycząca osadów ściekowych ogranicza możliwości ich rolniczego wykorzystania [12]. Innym sposobem wykorzystania osadów ściekowych jest rekultywacja terenów, w tym nawożenie terenów pod uprawy zieleni miejskiej. Przykładem pozarolniczego zagospodarowania osadów ściekowych jest wytwarzanie sztucznego kruszywa lekkiego. Podstawowym warunkiem stosowania osadów ściekowych jako surowca do wytwarzania kruszyw jest takie przekształcenie związków metali śladowych obecnych w osadach, aby można było spełnić wymagania bezpieczeństwa wyrobu. Termiczne metody utylizacji osadów ściekowych realizowane są przede wszystkim przez ich spalanie [3]. Jedną z racjonalnych możliwości zagospodarowania osadów ściekowych może być ich współspalanie z węglem w instalacjach energetyki zawodowej. Współspalanie osadów ściekowych prowadzone jest w krajach Europy Zachodniej w wielu elektrowniach – przede wszystkim w Niemczech, ale również na terenie Belgii, Holandii czy Austrii. W Polsce, jak dotychczas, nie współspala się osadów ściekowych w kotłach energetycznych, chociaż podejmowane były wstępne próby przemysłowe w tym zakresie [13]. Inne procesy termicznego przekształcania paliw, które mogą być zastosowane również w przypadku osadów ściekowych to zgazowanie, piroliza i procesy plazmowe. Dotychczas jednak nie wyszły one poza stadium badawcze. W Polsce obserwuje się coraz większe zainteresowanie spalaniem wysuszonych osadów ściekowych w piecach obrotowych cementowni.

Wykorzystanie paliw, w tym osadów ściekowych, w przemysłowych procesach spalania, współspalania lub zgazowania narzuca konieczność stosowania paliw o ściśle określonych właściwościach fizyczno-chemicznych [14–16]. Właściwości te można podzielić na dwie grupy – z uwagi na stosowany proces technologiczny (wartość opałowa, zawartość wilgoci, popiołu, części lotnych, węgla, wodoru) oraz zagrożenie urządzeń i środowiska naturalnego (zawartość chloru, siarki, metali śladowych (w tym rtęci) oraz związków alkalicznych). W przypadku osadów ściekowych istotna jest również znajomość zawartości frakcji biodegradowalnej, ze względu na możliwość zakwalifikowania energii pochodzącej z tej frakcji do energii pochodzącej ze źródeł odnawialnych.

## Cel i zakres badań

W pracy podjęto problem oceny wybranych parametrów i wskaźników fizyczno-chemicznych komunalnych osadów ściekowych, jako potencjalnego składnika stałych paliw wtórnych przeznaczonych do odzysku energii. Szczególną uwagę zwrócono na te właściwości osadów ściekowych, które są podstawą klasyfikacji stałych paliw wtórnych wg normy PN-EN 15359:2012.

Zakres badań obejmował oznaczanie wartości opałowej, zawartości chloru i rtęci, w próbkach komunalnych osadów ściekowych (odpadów o kodzie 19 08 05), pochodzących z miejskich oczyszczalni ścieków rejonu południowej i centralnej Polski. Dodatkowo wykonano oznaczenie zawartości biomasy celem określenia stopnia biodegradowalności osadów ściekowych. Wyniki badań porównano z właściwościami paliw kopalnych i biomasy, stosowanych obecnie w polskiej energetyce oraz z właściwościami paliw alternatywnych – odpadów o kodzie 19 12 10.

## Metody badań

Badania parametrów klasyfikacyjnych próbek komunalnych osadów ściekowych przeprowadzono zgodnie z procedurami badawczymi stosowanymi w akredytowanym Laboratorium Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla (IChPW) [17–19]. Zawartość chloru oznaczono z zastosowaniem metody miareczkowania potencjometrycznego. Do oznaczania zawartości rtęci zastosowano metodę absorpcji atomowej, techniką zimnych par z wykorzystaniem amalgamowania przy użyciu analizatora rtęci MA-2 firmy Nippon Instruments Corporation. Zawartość frakcji biodegradowalnej określono metodą selektywnego rozpuszczania, zgodnie z normą PN-EN 15440:2011 „Stale paliwa wtórne – Metody oznaczania zawartości biomasy”. Metoda selektywnego rozpuszczania wykorzystuje reakcję rozkładu biomasy (frakcji biodegradowalnej) pod wpływem stężonego kwasu siarkowego i nadtlenu wodoru. Nieprzereagowaną pozostałość stanowi frakcja niebiodegradowalna i popiół, których zawartość określa się metodą wagową.

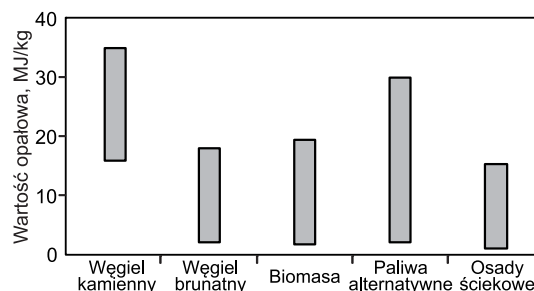
## Dyskusja wyników

### Wartość opałowa

Podstawowym parametrem decydującym o możliwości energetycznego wykorzystania osadów ściekowych jako paliwa jest wartość opałowa. Jest to ilość energii, jaką można uzyskać z 1 kg paliwa przyjmując, że spalanie jest całkowite, a para wodna zawarta w spalinach nie ulega skropleniu, pomimo że spaliny osiągają temperaturę początkową paliwa. Wartość opałowa osadów ściekowych zależy od ich składu chemicznego (głównie masy związków organicznych) oraz zawartości wilgoci i popiołu w osadach. Osady ściekowe są materiałem charakteryzującym się wysokim stopniem uwodnienia, dochodzącym nawet do 99%, co znacznie pogarsza ich właściwości energetyczne. Wprowadzenie do paleniska mokrych osadów powoduje natychmiastowe pokrycie się zewnętrznej powierzchni cząstek osadów skorupą, która utrudnia wyparowywanie pozostałej wody. W konsekwencji oznacza to konieczność dłuższego przetrzymywania osadów w komorze paleniskowej lub wymaga zwiększenia jej rozmiarów [20]. W celu obniżenia zawartości wilgoci stosuje się zabieg odwadniania osadów, otrzymując dzięki temu surowiec o zawartości

wody od 55% do 80%. Współspalanie osadów ściekowych z węglem, w większości przypadków, wymaga ich dalszego wysuszenia. Po zastosowaniu termicznego osuszania zawartość wilgoci może obniżyć się do około 10% [21]. Dane literaturowe wskazują również, że na obniżenie wartości opałowej komunalnych osadów ściekowych wpływa proces ich stabilizacji, co jest związane ze zmniejszeniem zawartości substancji organicznych. Zazwyczaj w osadach surowych znajduje się około 75% suchej masy związków organicznych, a w przypadku osadów po stabilizacji zawartość ta wynosi 45–55% [6].

Wartość opałowa analizowanych próbek komunalnych osadów ściekowych (w stanie roboczym) mieściła się w zakresie od 0,9–14,9 MJ/kg. Zawartość wilgoci całkowitej w badanych osadach ściekowych wahała się od 6,2% (osad o największej wartości opałowej) do 76,6% (osad o najmniejszej wartości opałowej). Porównując wartość opałową osadów ściekowych do wartości opałowej innych paliw – węgla, biomasy i paliw alternatywnych – (rys. 1) można stwierdzić, że jest ona zbliżona do wartości opałowej węgla brunatnego i biomasy. W porównaniu z węglem kamiennym i niektórymi paliwami alternatywnymi, osady ściekowe charakteryzują się mniejszą wartością opałową.



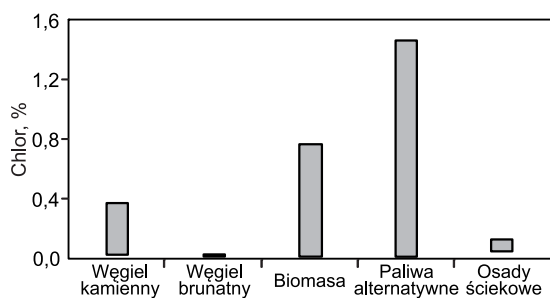
Rys. 1. Zakresy wartości opałowej paliw i osadów ściekowych (stan roboczy) [22]

Fig. 1. Ranges of fuel and sewage sludge (operating state) net calorific value [22]

### Zawartość chloru

Chlor jest jednym ze wskaźników, który oznaczany jest w paliwie ze względu na możliwość występowania korozji urządzeń oraz zanieczyszczanie środowiska. Pierwiastek ten, obok azotu i siarki, stanowi główne źródło związków o charakterze kwasowym. W procesach termochemicznych uwalniany jest z paliwa głównie w postaci chlorowodoru oraz chloru cząsteczkowego, który jest produktem utleniania chlorowodoru w spalinach. Gazy te wykazują korozyjne działanie w stosunku do elementów instalacji technologicznej. W obecności metali alkalicznych prowadzą do żużlowania powierzchni ogrzewalnych kotła, a w przypadku kotłów fluidalnych mogą prowadzić do utraty stateczności złoża na skutek jego lokalnych aglomeracji [14, 23]. Zarówno HCl, jak i Cl<sub>2</sub> są prekursorami związków, które stanowią trwałe zanieczyszczenia środowiska naturalnego, takich jak chlorofenole, chlorobenzeny, polichlorowane bifenylole (PCB), polichlorowane nafteny (PCNs), polichlorowane dibenzodiodoksyny (PCDD) oraz polichlorowane dibenzofurany (PCDF) o silnych właściwościach kancerogennych, mutagennych, teratogennych i alergicznych [24–26]. Negatywny wpływ tych związków na lokalne ekosystemy polega na ich przenikaniu do powietrza, a następnie do gleby i wód gruntowych wraz z opadami atmosferycznymi. W konsekwencji powoduje to zakwaszanie i zanieczyszczenie środowiska.

Na rysunku 2 przedstawiono zakresy zawartości chloru (w stanie suchym) w komunalnych osadach ściekowych oraz w innych paliwach wyznaczone w oparciu o badania prowadzone w IChPW.



Rys. 2. Zakresy zawartości chloru w paliwach i osadach ściekowych (stan suchy) [22]

Fig. 2. Ranges of chlorine content in fuels and sewage sludge (dry mass) [22]

Zawartość chloru, w stanie suchym, w analizowanych próbkach komunalnych osadów ściekowych wahała się w zakresie od 0,044% do 0,123%. Badane próbki osadów charakteryzowały się znacznie mniejszą zawartością chloru w porównaniu z niektórymi paliwami alternatywnymi, biomasą i węglem kamiennym, jednak większą niż węgiel brunatny.

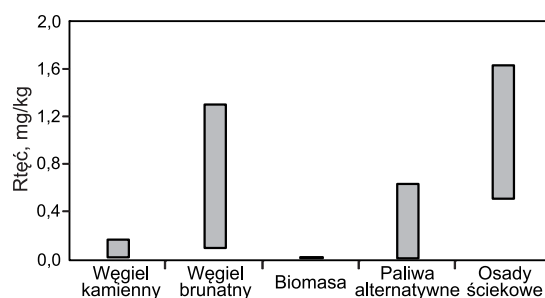
### Zawartość rtęci

Osady ściekowe zawierają znaczne ilości związków metali śladowych, w tym toksycznej rtęci, które mogą być źródłem emisji tych zanieczyszczeń do środowiska w przemyśle energetycznym, cementowym i innych [27]. Nadmierna ilość toksycznych, a nawet rakotwórczych, związków rtęci w środowisku naturalnym powoduje jego nieodwracalne zanieczyszczenie [28], związane m.in. z włączaniem rtęci do obiegu biologicznego [9, 29]. Polska zajmuje jedno z czołowych miejsc wśród krajów europejskich pod względem emisji rtęci do powietrza [30]. Zgodnie z Raportem Krajowym Ładunku Emisji z 2013 r., głównym źródłem krajowej emisji rtęci do atmosfery jest energetyczne spalanie paliw (56% udział w krajowym ładunku emisji). Mając na uwadze potencjalny udział paliw alternatywnych w produkcji energii, należy zwrócić uwagę również na termiczne przekształcanie odpadów. Źródłem emisji rtęci są przede wszystkim spalarnie odpadów komunalnych oraz osadów ściekowych [31], jak również przemysł cementowy, który – obok energetyki – jest uznawany za jedno z głównych przemysłowych źródeł emisji metali śladowych. W ostatnim czasie w przemyśle cementowym nastąpił znaczny wzrost wykorzystania paliw alternatywnych, a ich udział energetyczny w niektórych cementowniach przekracza nawet 50%. Paliwa alternatywne są największym źródłem metali śladowych (w szczególności rtęci) w procesie wypalania klinkieru cementowego [32].

W przypadku termicznego przekształcania odpadów, podobnie jak w procesach współspalania paliw czy też w procesie produkcji cementu, obecność rtęci w surowcach ma silny wpływ na jej zawartość w gazach spalinowych, a tym samym na wartość wskaźnika emisji tego zanieczyszczenia. Rtęć zawarta w surowcach poddawanych procesom termicznym wykazuje dużą podatność na przechodzenie w stan gazowy i staje się składnikiem gazów spalinowych. Rtęć zawarta w gazach spalinowych występuje w różnych formach. Wyróżnia się lotną rtęć metaliczną Hg(0), lotną rtęć jonową Hg(II) oraz rtęć zawartą w pyłach niesionych

wraz ze strumieniem spalin Hg(p) [33, 34]. Skuteczność ograniczenia emisji rtęci zależy w głównej mierze od formy jej występowania w spalinach. Toksyczne pary rtęci metalicznej, ze względu na ich dużą lotność oraz słabą rozpuszczalność w wodzie, są dość trudne do wychwycenia z gazów spalinowych, natomiast rtęć w formie jonowej jest rozpuszczalna i może być usunięta za pomocą metod mokrych [33]. Najbardziej niebezpieczną i najdłuższą utrzymującą się w atmosferze formą rtęci jest Hg(0), a jej udział w całkowitej emisji zależy od wielu czynników, m.in. warunków prowadzenia procesu, składu paliwa (m.in. zawartości siarki, chloru oraz tlenu) oraz konfiguracji układu technologicznego [35]. O emisji Hg(0) decydują również reakcje związków rtęci z innymi składnikami spalin. Dotychczasowe badania wykazały, że z powodu selektywnej reakcji Hg(0) z HCl i Cl<sub>2</sub> udział elementarnej formy rtęci w spalinach maleje wraz ze wzrostem zawartości chloru w osadach ściekowych. Ze względu na mniejszą zawartość chloru w osadach ściekowych, w odróżnieniu do jego zawartości w odpadach komunalnych, procesy spalania osadów ściekowych przyczyniają się do większej emisji Hg(0). Szacuje się, że podczas spalania stałych odpadów komunalnych emisja Hg(0) do atmosfery wynosi 5÷10% całkowitej emisji rtęci w spalinach przed oczyszczeniem, natomiast podczas spalania osadów ściekowych wartość ta sięga ponad 30% [36]. W przypadku spalania lub współspalania odpadów obowiązują standardy emisji metali śladowych [37], które zawarte są w rozporządzeniu Ministra Środowiska z 22 kwietnia 2011 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji. Standardy emisyjne z instalacji spalania odpadów oraz z niektórych instalacji współspalania odpadów w zakresie wprowadzania gazów lub pyłów do powietrza w przypadku rtęci wynoszą 0,05 mg/m<sup>3</sup> (w warunkach normalnych) [38].

Zawartość rtęci w badanych próbkach komunalnych osadów ściekowych (w stanie suchym) mieściła się w zakresie od 0,511 mg/kg do 1,630 mg/kg. Wartość ta w odniesieniu do ciepła wydzielanego podczas spalania badanych osadów (w stanie roboczym) mieściła się w zakresie od 0,021 mg/MJ do 0,335 mg/MJ. Na rysunku 3 przedstawiono zakresy zawartości rtęci w komunalnych osadach ściekowych oraz w odpadach (tworzywa sztuczne, papier) i paliwach alternatywnych, jak również w polskich węglach i biomasie stosowanej do celów energetycznych. Przedstawione na tym rysunku dane wykazują, że zawartość rtęci w badanych komunalnych osadach ściekowych była zdecydowanie większa niż w biomasie, węglach, pozostałych odpadach (tworzywa sztuczne, papier) i paliwach alternatywnych. Sprawia to, że z punktu widzenia ochrony środowiska utylizacja osadów ściekowych należy do jednych z najtrudniejszych procesów unieszkodliwiania odpadów.



Rys. 3. Zakresy zawartości rtęci w paliwach i osadach ściekowych (stan suchy) [22]

Fig. 3. Ranges of mercury content in fuels and sewage sludge (dry mass) [22]

## Zawartość biomasy

Osady ściekowe, ze względu na znaczną zawartość związków organicznych, uważa się za odpad o charakterze biomasowym. Sporną kwestią jest jednak to, czy cała masa związków organicznych czy tylko jej część powinna być uważana za biodegradowalną (biomasę). Materiał organiczny komunalnych osadów ściekowych to przede wszystkim złożona mieszanina białek, tłuszczów, węglowodanów, aminokwasów, celulozy, ligniny, kwasów tłuszczowych i humusowych, przy czym ich część stanowią żywe i martwe formy mikroorganizmów. Zawartość tych substancji zależy od rodzaju ścieków, metody ich oczyszczania oraz metod przeróbki osadów. Podstawowy skład elementarny organicznej frakcji osadów ściekowych wykazuje podobieństwo do drewna i torfu. Zgodnie z definicją zawartą w rozporządzeniu Ministra Gospodarki z 18 października 2012 r., biomasa to stałe lub ciekłe substancje pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, które ulegają biodegradacji, pochodzące z produktów, odpadów i pozostałości z produkcji rolnej i leśnej oraz przemysłu przetwarzającego ich produkty, a także części pozostałych odpadów, które ulegają biodegradacji [39]. Stwierdzenie to skłania do zakwalifikowania frakcji biodegradowalnej osadów ściekowych jako biomasy, a wytwarzana z niej energia powinna być traktowana jako energia pochodząca ze źródeł odnawialnych [4]. Wykorzystanie osadów ściekowych do produkcji energii odnawialnej wymaga wiedzy na temat zawartości frakcji biodegradowalnej. Do oceny stopnia biodegradowalności badanych próbek komunalnych osadów ściekowych oznaczono zawartość biomasy metodą selektywnego rozpuszczania. Zawartość frakcji biodegradowalnej w analizowanych próbkach osadów ściekowych (w stanie suchym i bezpopiołowym) wynosiła 43,1÷96,4%, natomiast w biomasie i paliwach alternatywnych odpowiednio 94,6÷99,9% oraz 41,5÷88,0% [22].

Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że zawartość frakcji biodegradowalnej (biomasy) w osadach ściekowych jest podobna lub większa niż w paliwach alternatywnych. Osady ściekowe, charakteryzujące się zawartością biomasy powyżej 80%, w stanie suchym i bezpopiołowym, stanowiły 50% badanych próbek. Wyniki badań wykazały również, że frakcja organiczna osadów ściekowych nie była w całości pochodzenia biomasowego.

## Podsumowanie

Komunalne osady ściekowe są odpadem, który może być wykorzystany jako samodzielne stałe paliwo wtórne lub jego składnik. Wymagania klasyfikacyjne stawiane stałym paliwom wtórnym, zamieszczone w normie PN-EN 15359:2012, obejmują trzy wielkości – wartość opałową, zawartość chloru oraz zawartość rtęci. Zgodnie z tą klasyfikacją wartość opałowa stałego paliwa wtórnego (w stanie roboczym) nie powinna być mniejsza niż 3 MJ/kg (klasa 5). Ustalona w tej normie wartość opałowa klasy 5 wydaje się być zbyt mała w przypadku zastosowania danego materiału jako samodzielnego paliwa. Z technicznego punktu widzenia uwodnione osady ściekowe charakteryzują się zbyt małą wartością opałową do ich termicznego przekształcania bez dostarczenia energii z zewnątrz. Ich niewielka wartość opałowa uniemożliwia przypisanie tych odpadów do odpowiedniej klasy stałych paliw wtórnych. Jednakże duża zawartość wody w osadach ściekowych może być zmniejszona przez ich odwadnianie mechaniczne oraz suszenie.

Badane odwodnione lub podsuszone komunalne osady ściekowe, pod względem wartości opałowej, można zaklasyfikować do klasy 4 i 5, nadając im kody NCV 4 i NCV 5. Stosowanie energochłonnych procesów odwadniania i suszenia osadów ściekowych stanowić może jednak istotny czynnik ekonomiczny wpływający na wartość rynkową tego paliwa. Istotnym parametrem technologicznym, ujętym w klasyfikacji stałych paliw wtórnych, jest zawartość chloru, która wpływa na ich korozyjne działanie oraz zanieczyszczenie środowiska naturalnego. Badane próbki komunalnych osadów ściekowych charakteryzowały się zawartością chloru nieprzekraczającą 0,2% w stanie suchym. W związku z tym wszystkie analizowane komunalne osady ściekowe można zaliczyć zgodnie z normą PN-EN 15359:2012 do klasy 1, nadając im kod Cl 1. Z uwagi na małą zawartość chloru, w porównaniu z paliwami dotychczas stosowanymi w energetyce, zastosowanie komunalnych osadów ściekowych jako paliwa nie powinno powodować zwiększenia zagrożenia korozyjnego urządzeń technologicznych.

Badane komunalne osady ściekowe (w stanie roboczym) charakteryzowały się szerokim zakresem zawartości rtęci w stosunku do ich wartości opałowej. Zgodnie z systemem klasyfikacji stałych paliw wtórnych 50% badanych próbek można zaliczyć do klasy 5, nadając im kod Hg 5. Pozostałe osady mogą być przypisane do klasy 1, 3 lub 4. Z uwagi na aspekt środowiskowy, związany z dotrzymaniem standardów emisyjnych zanieczyszczeń rtęci, realizacja przemysłowa procesów termicznej utylizacji osadów ściekowych wymaga zastosowania wysokosprawnych systemów oczyszczania spalin.

Należy pamiętać, że odzyskiwanie energii zawartej w komunalnych osadach ściekowych wymaga spełnienia wymagań formalnoprawnych w odniesieniu do procesu termicznego przekształcania odpadów. Energia elektryczna wytworzona z frakcji biodegradowalnej osadów ściekowych może być zaliczona do energii pochodzącej ze źródeł odnawialnych. Przeprowadzone badania wykazały, że zawartość frakcji biodegradowalnej (biomasy) w osadach ściekowych może osiągać 96% w stanie suchym i bezpopiołowym. Jest to wartość zbliżona do zawartości frakcji biodegradowalnej w typowych biopaliwach stałych.

*Badania przedstawione w pracy zostały przeprowadzone przez Knowledge and Innovation Community InnoEnergy (KIC SE) w ramach projektu CoalGas nr 21.11.002.*

## LITERATURA

1. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 21 marca 2002 r. w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów. Dz. U. nr 37, poz. 339.
2. Rozporządzenie Ministra Środowiska z 4 listopada 2008 r. w sprawie wymagań w zakresie prowadzenia pomiarów wielkości emisji oraz pomiarów ilości pobieranej wody. Dz. U. nr 206, poz. 1291.
3. Ustawa z 14 grudnia 2012 r. o odpadach. Dz. U. z 2013 r., nr 0, poz. 21.
4. Ustawa z 7 czerwca 2001 r. o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków. Dz. U. nr 72, poz. 747.
5. Rozporządzenie Ministra Środowiska z 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów. Dz. U. nr 112, poz. 1206.
6. R. WASIELEWSKI, S. STELMACH: Komunalne osady ściekowe jako biomasa. Mat. konf. „Termiczna mineralizacja osadów ściekowych”, Nowogród k. Łomży 2008, Wydawnictwo Seidel-Przywecki, ss. 147–160.

7. Uchwała nr 217 Rady Ministrów z 24 grudnia 2010 r. w sprawie „Krajowego planu gospodarki odpadami 2014”. M. P. nr 101, poz. 1183.
8. Określenie kryteriów stosowania osadów ściekowych poza rolnictwem. Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Środowiska, Częstochowa 2004 ([http://www.mos.gov.pl/g2/big/2009\\_07/d29a8874fa13e809588126ee2baefe74.pdf](http://www.mos.gov.pl/g2/big/2009_07/d29a8874fa13e809588126ee2baefe74.pdf)).
9. M. WILK, B. GWOREK: Metale ciężkie w osadach ściekowych. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 2009, vol. 39, ss. 40–59.
10. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 8 stycznia 2013 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu. Dz. U. nr 0, poz. 38.
11. Rozporządzenie Ministra Środowiska z 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych. Dz. U. nr 137, poz. 924.
12. Report on the Implementation of the Sewage Sludge Directive 86/278/EEC, 2009 ([http://ec.europa.eu/environment/waste/reporting/pdf/Sewage%20sludge\\_Directive.pdf](http://ec.europa.eu/environment/waste/reporting/pdf/Sewage%20sludge_Directive.pdf)).
13. R. WASIELEWSKI, S. STELMACH, B. JAGUSTYN: Sewage sludge as a renewable energy carrier and CO<sub>2</sub> zero emission biomass in co-combustion with coal. *Environment Protection Engineering* 2013, Vol. 39, No. 2, pp. 145–152.
14. M. ŚCIAŻKO, H. ZIELIŃSKI [red.]: Termochemiczne przetwórstwo węgla i biomasy. Wydawnictwo Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla i Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Zabrze–Kraków 2003.
15. A. SOBOLEWSKI, J. KOTOWICZ, T. ILUK, K. MATUSZEK: Wpływ rodzaju biomasy na parametry pracy generatora gazu ze złożem stałym. *Rynek Energii* 2009, nr 3, ss. 53–58.
16. J. KOTOWICZ, A. SOBOLEWSKI, T. ILUK, K. MATUSZEK: Zgazowanie biomasy w reaktorze ze złożem stałym. *Rynek Energii* 2009, nr 2, ss. 52–58.
17. Procedura IChPW Q/LP/23/A:2011: Odpady i paliwa alternatywne do celów energetycznych. Oznaczanie ciepła spalania i obliczanie wartości opałowej.
18. Procedura IChPW Q/LP/24/A:2011: Odpady i paliwa alternatywne do celów energetycznych. Oznaczanie zawartości chloru.
19. Procedura IChPW Q/LP/54/A:2011: Odpady i paliwa alternatywne do celów energetycznych. Oznaczanie zawartości rtęci.
20. P. WALUGA, K. BARBUSIŃSKI: Unieszkodliwianie osadów ściekowych w procesach suszenia i współspalania ([http://ekologia-info.eu/?lang=1&menu=1&menu\\_select=7&podmenu\\_select=135](http://ekologia-info.eu/?lang=1&menu=1&menu_select=7&podmenu_select=135)).
21. J. BIEN, E. NĘCZAJ, M. WORWAŁ, A. GROSSER, D. NOWAK, M. MILCZAREK, M. JANIK: Kierunki zagospodarowania osadów w Polsce po roku 2013. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2011, vol. 14, nr 4, ss. 375–384.
22. Baza danych IChPW – Karbon (materiały niepublikowane).
23. B. PENG, D. WU, J. LAI, H. XIAO, P. LI: Simultaneous determination of halogens (F, Cl, Br and I) in coal using pyrohydrolysis combined with ion chromatography. *Fuel* 2011, Vol. 94, No. 4, pp. 629–631.
24. S. LANDSBERGER, V.G. VERMETTE, M. WOLFE, M.A. POWELL: Determination of halogens in coal using thermal and epithermal neutron activation analysis. *Journal of Coal Quality* 1989, Vol. 8, pp. 95–97.
25. W. DUO, D. LECLERC: Thermodynamic analysis and kinetic modeling of dioxin formation and emissions from power boilers firing salt-laden hog fuel. *Chemosphere* 2007, Vol. 67, No. 9, pp. 164–176.
26. M. BETTINELLI, S. SPEZIA, C. MINOIA, A. RONCHI: Determination of chlorine, fluorine, bromine and iodine in coals with ICP-MS and I.C. *Atomic Spectroscopy* 2002, Vol. 23, No. 4, pp. 105–110.
27. J. BERNACKA, L. PAWŁOWSKA: Substancje potencjalnie toksyczne w osadach komunalnych oczyszczalni ścieków. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 2000.
28. K. SZYMAŃSKI, B. JANOWSKA, P. JASTRZĘBSKI: Heavy metal compounds in wastewater and sewage sludge. *Rocznik Ochrona Środowiska* 2011, vol. 13, nr 4, ss. 83–100.
29. A. KABATA-PENDIAS, H. PENDIAS: Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1993.
30. E. PACYNA, J. PACYNA, J. FUDALA, E. STRZELECKA-JASTRZĄB S. HŁAWICZKA, D. PANASIUK: Mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe in 2000 and their scenarios until 2020. *Science of the Total Environment* 2006, Vol. 370, No. 1, pp. 147–156.
31. S. HŁAWICZKA: Rtęć w środowisku atmosferycznym. Works & Studies – Prace i Studia, nr 73, Wydawnictwo Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze 2008.
32. F. SŁADDECZEK, E. GŁODEK, L. JARECKA: Badania obiegu metali lotnych (Hg, Tl, Cd) w procesie wypalania klinieru. Część 1 – Charakterystyka metali lotnych i ich obiegu w procesie wypalania klinieru. *Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych* 2013, vol. 6, nr 14, ss. 60–72.
33. C. K. GALBREATH, J.C. ZYGARLICHE: Mercury transformations in coal combustion flue gas. *Fuel Processing Technology* 2000, Vol. 65–66, pp. 289–310.
34. Y.E. YUDOVICH, M.P. KERTIS: Mercury in coal: A review, Part 1. Geochemistry. *International Journal of Geology* 2005, Vol. 62, No. 3, pp. 107–134.
35. Y. ZHENG, A.D. JENSEN, C. WINDELIN, F. JENSEN: Review of technologies for mercury removal from flue gas from cement production processes. *Progress in Energy and Combustion Science* 2012, Vol. 38, pp. 599–629.
36. J. WERTHER, T. OGADA: Sewage sludge combustion. *Progress in Energy and Combustion Science* 1999, Vol. 25, No. 1, pp. 55–116.
37. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola) (wersja przekształcona). Dz. Urz. UE L334/17.
38. Rozporządzenie Ministra Środowiska z 22 kwietnia 2011 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji. Dz. U. nr 95, poz. 558.
39. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 18 października 2012 r. w sprawie szczegółowego zakresu obowiązków uzyskania i przedstawienia do umorzenia świadectw pochodzenia, uiszczenia opłaty zastępczej, zakupu energii elektrycznej i ciepła wytworzonych w odnawialnych źródłach energii oraz obowiązku potwierdzania danych dotyczących ilości energii elektrycznej wytworzonej w odnawialnym źródle energii. Dz. U. nr 0, poz. 122.

**Kuklis, I., Mazurek, I., Jagustyn, B. Classification Parameters of Solid Recovered Fuels Manufactured from Municipal Sewage Sludge. *Ochrona Środowiska* 2014, Vol. 36, No. 4, pp. 51–56.**

**Abstract:** Requirements for solid fuels (SRF) are detailed in the norm PN-EN 15359:2012 'Solid recovered fuels – Specifications and classes' developed by the European Committee for Standardization. The norm specifies the rules of fuel classification and their physicochemical parameters. The key classification parameters of solid recovered fuels include net calorific value, chlorine and mercury content. In the study, particular attention was paid to the discussion of physicochemical properties and directions for use of municipal sewage sludge as a potential solid fuel or its secondary

component. Also, the results of biomass content determination in sewage sludge as a potential fuel were presented. The purpose was to assess their biodegradability, considering potential classification of biomass energy as renewable energy. The comparative analysis demonstrated that the municipal sewage sludge was characterized by the relatively low net calorific value and chlorine content compared to other alternative fuels. At the same time, it exhibited higher levels of mercury. The studies indicated that the biodegradable fraction (biomass) content in sewage sludge might reach 96% of the ash-free dry mass. That value is close to the biodegradable fraction content of a typical solid biofuel.

**Keywords:** Sewage sludge, fuels, classification, biomass, chlorine, mercury.