

Wymagania jakościowe stawiane osadom ściekowym spalonym w krajowych cementowniach

Marta BOŻYM – Politechnika Opolska, Opole

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2013, 67, 10, 1019–1024

Jedną z metod utylizacji osadów ściekowych jest ich spalanie. Lutzner [1] wymienia sposoby termicznej utylizacji osadów, takie jak zgazowanie przy produkcji stali, spalanie w elektrowniach węglowych i gazowanie popiołu, piroliza i wtórne spalanie w wysokich temperaturach oraz wykorzystanie termiczne w przemyśle cementowym. Uwarunkowania prawne termicznego przekształcania osadów ściekowych nie zostały odrębnie określone; obowiązują przepisy dotyczące termicznego przekształcania odpadów określone w starej i znowelizowanej wersji Ustawy o odpadach [2]. W obowiązującym do 2003 r. załączniku do Rozporządzenia Ministra Gospodarki w sprawie rodzajów odpadów innych niż niebezpieczne oraz rodzajów instalacji i urządzeń, w których dopuszcza się ich termiczne przekształcanie (Dz.U. nr 18, poz 176, 2002) znajdowały się zapisy związane z rodzajami instalacji, w których mogą być utylizowane osady ściekowe. Należały do nich między innymi piece cementowe, piece wapiennicze czy piece do wypalania cegły. Kaantee i in. [3] uważają, że maksymalny udział osadów ściekowych w paliwach stosowanych do produkcji klinkieru nie powinien przekraczać 5%. Wśród korzyści ze spalania osadów ściekowych w piecu obrotowym cementowni wymienia się bardzo wysoką temperaturę, dochodzącą do 1450°C, która uniemożliwia powstawanie dioksyn, długi czas przebywania spalin w piecu, alkaliczne środowisko, które wpływa na wiązanie kwaśnych gazów oraz bezodpadową produkcję. Warunkiem stosowania osadów ściekowych jako paliwa alternatywnego w przemyśle cementowym jest odpowiednia wartość opałowa, stabilność fizyko-chemiczna, dostępność i łatwe dozowanie.

Wartość opałowa osadów ściekowych zależy od ich składu chemicznego i udziału substancji palnych. Osady zawierają zwykle 70% substancji organicznej i 30% mineralnej, na którą składają się krzemionka i glinokrzemiany. Udział substancji organicznej jest wskaźnikiem kaloryczności odpadu. Osad zawierający 50% wody i 50% substancji organicznej ma wartość kaloryczną 4 MJ/kg, a zawierający 75% substancji organicznej 6,5 MJ/kg [4]. Wartość opałowa suchego osadu ściekowego porównywana jest z węglem brunatnym (Tab. 1).

Tablica I

Porównanie składu osadów ściekowych z innymi paliwami stałymi [4]

Parametr	Osad ściekowy	Muł węglowy	Węgiel kamienny	Węgiel brunatny	Drewno
Wartość opałowa, MJ/kg	18–21,5	8–16	25–30	8–16	13
Popiół, %	30	30–60	5,3	10–20	0,8
Węgiel, %	50	31	88	66	50,7
Wodór, %	6	3,7	6	5	5,9
Siarka, %	1	1–1,5	0,8	0,7–7	0,04

Przykłady paliw alternatywnych na bazie osadów ściekowych

Z uwagi na duże uwodnienie, zastosowanie osadów ściekowych jako paliwa alternatywnego, jest utrudnione. Odwodnienie osadów może odbywać się poprzez podsuszanie lub mieszanie z odpadami o wysokim udziale suchej masy. Dodatkową zaletą drugiego rozwiązania jest możliwość podniesienia wartości opałowej mieszanki oraz zagospodarowanie większej ilości odpadów. W tym celu

wykorzystuje się odpadowy muł węglowy, który po zmieszaniu z osadem ściekowym, tworzy granule. Do takiej mieszaniny dodaje się niekiedy wapno palone, które ma za zadanie higienizację oraz związanie wody [5]. Troniewski i Wzorek [6] zaproponowali wykorzystanie tzw. paliwa PBS, składającego się z osadów ściekowych (53–62%), mułu węglowego (35–37%) i wapna palonego (3–10%) w piecach cementowych. Wartość opałowa takiego paliwa jest zbliżona do węgla brunatnego, rzędu 15 MJ/kg. Sładeczek i Nolepa [7] podają inny przykład paliwa, tzw. ekomiału, składającego się z mieszaniny uwodnionych osadów ściekowych (15%) z miałem węglowym (85%). Autorzy podają, że paliwo to może być podawane do cementowego pieca obrotowego poprzez główny palnik, przez komorę wzniosu lub kalcynator. Może być także dozowane do chłodników rusztowych klinkieru – bezpośrednio bądź po podsuszeniu z wykorzystaniem ciepła z powietrza nadmiarowego. Wpływ na miejsce wprowadzania osadów do pieca cementowego ma zawartość chloru w odpadzie [7, 8]. Kościanowski i Werszler [9] zwracają uwagę, że warunkiem współspalania osadów ściekowych w piecach obrotowych cementowni jest ich wstępne osuszenie i wysoka wartość opałowa. Autorzy proponują suszenie osadów w suszarkach fluidalnych, a następnie ich granulację. Tak spreparowany osad ściekowy jest łatwy w transporcie i dozowaniu do układu spalania. Autorzy sugerują podawanie osadów ściekowych do pre-kalcynatora, a nie bezpośrednio do strefy spalania, z uwagi na niższą wartość opałową suszonych osadów w porównaniu z paliwem podstawowym. Tylko w przypadku zmieszania osadów z wysokokalorycznym paliwem, możliwe jest podawanie bezpośrednio do strefy spalania. Stosowanie osadów ściekowych w przemyśle cementowym może ograniczać wysoka zawartość związków szkodliwych, takich jak metale ciężkie, związki chloru czy chlorowane związki organiczne [7, 8]. Udowodniono, że po procesie wypalania, metale ciężkie wchodzą w skład klinkieru, na trwale wiążąc się z cementem [10]. Według Sprunga [11], 30% całkowitej zawartości metali ciężkich w cemencie pochodzi z surowca, a 70% z wypalania i procesu mielenia klinkieru. Stwierdzono, że zanieczyszczenia pochodzące z osadów ściekowych nie obniżają jakości cementu, ani nie zwiększają wielkości emisji zanieczyszczeń [12]. Okazuje się jednak, że obecność związków chloru, czy rtęci, w paliwie może przyczynić się do zwiększenia ich emisji w cementowni [13].

Ograniczeniem w utylizacji osadów w cementowniach mogą być wysokie koszty transportu. Nie zawsze jednak bliskość cementowni gwarantuje możliwość utylizacji osadów w piecach obrotowych. Przykładem jest sytuacja w Opolu. Cementownia ODRA znajduje się w sąsiedztwie oczyszczalni ścieków. Jednak nie uzyskała pozwolenia na współspalanie osadów. Oczyszczalnia planuje utylizację swoich osadów w innej, oddalonej o ok. 15 km cementowni. Na terenie opolskiej oczyszczalni budowana jest suszarnia osadów, zasilana gazem ziemnym, w celu uzyskania zawartości suchej masy na poziomie 90–95%. Opłacalność takiego rozwiązania może budzić wątpliwości. Znane są także przypadki, gdzie oczyszczalnie budują własne spalarnie osadów, mimo bliskości cementowni. O opłacalności spalania osadów w cementowniach decyduje koszt utylizacji, ustalany przez cementownię. Dla cementowni opłacalność takiego rozwiązania wynika jedynie z możliwości odliczenia emisji CO₂ z osadów ściekowych. W innym wypadku

osady stanowią tylko kłopot, z uwagi na niską wartość opałową, uwodnienie oraz problem z dozowaniem. Niektóre cementownie upowszechniają swoje wymagania stawiane paliwom alternatywnym i osadom ściekowym. Przykładem jest grupa Lafarge. Pozostałe cementownie ustalają parametry przyjmowanych osadów, bezpośrednio z daną oczyszczalnią.

Inna polska oczyszczalnia ścieków, w Antoniowie, także planowała spalanie wysuszonych osadów w cementowni. Dlatego też zainwestowano w budowę solarnej suszarni osadów. Inwestycja została zrealizowana w 2013 r. Okazało się jednak, że wydajność solarnej suszarni osadów nie pozwala na uzyskanie wymaganych parametrów. Planowana wydajność suszarni pozwala na otrzymanie 70% suchej masy w okresie największego nasłonecznienia. W tym przypadku konieczne byłoby podsuszanie osadów z wykorzystaniem paliw konwencjonalnych, co zwiększyłoby koszty utylizacji. Dlatego też zdecydowano się na inne rozwiązanie. Obecnie rozpatrywane jest stosowanie wysuszonych osadów do produkcji paliw alternatywnych lub też wykorzystanie do własnych celów energetycznych, po uzyskaniu odpowiednich pozwoleń. W celu oceny przydatności osadów ściekowych do termicznej utylizacji, należy skontrolować ich skład, zgodnie z obowiązującym prawem. W 2012 r. przeprowadzono wstępne badania składu osadów.

Część eksperymentalna

Surowe osady ściekowe pobierano z prasy odwadniającej. W okresie od lipca do października 2012 r. pobrano 10 próbek do badań. Każdorazowo próbki pobierano w ciągu 8h. Masa pobranej próbki wynosiła ok. 1 kg. Po przewiezieniu próbek do laboratorium oznaczano zawartość suchej masy. Następnie próbki suszono w temp. 105°C, mielono i poddawano analizom chemicznym. Osobno przygotowywano próbki do oznaczania rtęci. Analizę każdej próbki wykonano w dwóch powtórzeniach. Kryterium przyjęcia wyniku było uzyskanie precyzji w warunkach powtarzalności nie wyższej niż 10%.

Badania wykonano w Katedrze Inżynierii Środowiska Politechniki Opolskiej, na Wydziale Chemii Uniwersytetu Opolskiego oraz w Ośrodku Badań i Kontroli Środowiska w Katowicach (AB 213). Metodyka badań:

- Sucha masa zgodnie z PN-EN 12880:2004 metodą wagową
- Strata prażenia zgodnie z PN-EN 12879:2004 metodą wagową
- Wartość opałowa zgodnie z PN-ISO 1928:2002 i PN-G-04513:1981 przy wykorzystaniu kalorymetru KL-12MN
- Zawartość metali ciężkich (Cd, Pb, Cu, Zn, Ni, Cr) i lekkich (Ca, Mg) metodą FAAS oraz alkaliów (K, Na) metodą FAES zgodnie z PN-EN 13346:2002 po mineralizacji mikrofalowej w wodzie królewskiej, przy wykorzystaniu spektrometru absorpcji atomowej Solaar 6M firmy Thermo. Pozostałe metale oznaczono techniką ICP-OES zgodnie z normami PN-EN 13657:2006 i PN-EN ISO 11885:2009 oraz procedurami badawczymi AB 213
- Zawartość chloru po spopieleniu próbki zgodnie z PN-ISO 9297:1994 metodą miareczkową Mohra z azotanem srebra [14]
- Zawartość siarki po spopieleniu próbki zgodnie z PN-ISO 9280:2002 metodą grawimetryczną z chlorkiem baru.

Omówienie wyników

W Tabelcy 2 zestawiono uśrednione wyniki badania osadów ściekowych. Zawartość suchej masy osadów po prasie mechanicznej wynosiła średnio 13%. Przy tak wysokim uwodnieniu osady nie mogą być wykorzystywane do celów energetycznych. Wcześniej muszą zostać dodatkowo odwodnione, do zawartości suchej masy powyżej 70%. Dlatego oczyszczalnia zainwestowała w budowę solarnej suszarni. W założeniach technologicznych, ma ona umożliwić osuszenie osadów do zawartości 75% suchej masy. Strata prażenia jest wskaźnikiem udziału substancji organicznej i wynosi ok. 75% masy osadów. Wysoki udział materii organicznej podnosi wartość

kaloryczną osadów. Udział popiołu, czyli części mineralnej wynosił odpowiednio 25%. W przypadku utylizacji osadów w cementowniach, udział popiołu nie ma większego znaczenia, gdyż całość jest wbudowywana w linkier. Jeśli natomiast osady ściekowe stosowane są jako paliwo w innych piecach, np. rusztowych, udział popiołu jest ważnym parametrem, który może pogarszać jakość spalania. Wynika to z możliwości tworzenia się nagarów na rusztach, albo powstawania większej ilości żużla i pyłu. Wartość opałowa badanych osadów wynosiła 12,7 Mg/kg masy dla osadów zawierających 95% s.m. W przypadku większego uwodnienia, wartość opałowa osadów będzie odpowiednio niższa. Udział chloru i siarki był nieznaczny, niższy od wartości wymaganych dla paliw alternatywnych; dzięki temu badany osad spełnia wymagania przemysłu cementowego. Podobnie udział metali ciężkich był niewielki w porównaniu do wymagań stawianych paliwom alternatywnym. Cementownie, jak i wszystkie instalacje współspalające odpady, zobowiązane są do monitorowania emisji metali ciężkich. Dlatego w wymaganiach dotyczących jakości paliw spalanych w takich instalacjach określa się graniczne wartości udziału tych metali. Zwykle podaje się sumę zawartości metali, za wyjątkiem rtęci oraz talu i kadmu (przemysł cementowy) (Tab. 3). Wynika to z wymagań Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 22 kwietnia 2011 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji (Dz.U. 2011 nr 95 poz. 558) [15]. Udział sodu i potasu jest ważnym parametrem dla cementowni, gdyż tzw. alkalia, wraz z siarką i chlorem, mogą wpływać na tworzenie nawisów w piecu cementowym. Stwarza to zagrożenie dla pieca, gdyż w przypadku oberwania nawisu może dojść do uszkodzenia pieca i zatrzymania produkcji. Obecność wapnia i magnezu w przypadku spalania osadów w cementowniach jest wskazana. Udział wapnia i magnezu w badanych osadach nie był wysoki, wynosił odpowiednio 0,9% i 0,8%. Alkalia, wapń i magnez mogą wpływać na tworzenie się tak zwanej korozji alkalicznej kotłów, w przypadku spalania osadów w kotłach energetycznych; zatem udział tych pierwiastków powinien być kontrolowany.

Uzyskane wyniki porównano z wymaganiami Europejskiego Stowarzyszenia Producentów Cementu (EURITIS), grupy Lafarge oraz krajowych cementowni według Dudy [18] (Tab. 4). Badane osady nie spełniały wymagań dotyczących wartości opałowej. Wynika z tego, że spalanie tych osadów w cementowniach wymagałoby dodatkowego zmieszania z paliwami o wyższej kaloryczności. Udział metali ciężkich oraz chloru i siarki był znacznie niższy od wymaganych przez cementownie.

Tabelca 2

Charakterystyka osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków w Antoniowie

Parametr	Sucha masa, %		Strata prażenia, %		Popiół, %		Wartość opałowa 95% s.m., MJ/kg		Cl % s.m.		S % s.m.		
Osad po prasie	13	±1	74	±3	26	±3	12,7	±1	0,07	±0,01	0,25	±0,03	
Metal mg/kg s.m.	Cd	Pb	Cu	Zn	Ni	Cr	As	Sb	V	Co	Tl	Mn	Hg
Osad po prasie	1,044	23,6	135	688	21,7	27,8	2,11	<5,0	10,2	2,75	<5,0	460	0,74
	±0,02	±1,6	±11	±47	±2,2	±2,8	±0,4		±1	±0,2		±40	±0,2
Metal, %	K			Na			Ca			Mg			
Osad po prasie	1,0			2,3			0,9			0,8			
	±0,1			±0,1			±0,05			±0,05			

Tablica 3

Udział metali ciężkich w badanych osadach ściekowych zgodnie z wymaganiami dla instalacji współpalających odpady (Dz.U. 2011 nr 95 poz. 558) [15]

Parametr	Badany osad ściekowy
Suma metali (Cd, Tl), mg/kg s.m.	6,044
Hg, mg/kg s.m.	0,74
Suma pozostałych metali ciężkich (As, Sb, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V), mg/kg s.m.	688

Tablica 4

Jakość osadów ściekowych z Oczyszczalni Ścieków w Antoniowie, w porównaniu do wymagań stawianych paliwom alternatywnym według EURITIS, grupy Lafarge i krajowych cementowni

Parametr	osad ściekowy po prasie z Antoniowa	wytyczne EURITIS [16]	wytyczne Grupy Lafarge [17]	wymagania krajowych cementowni [18]
Sucha masa, %	13	Brak danych	Brak danych	>70%
Popiół, %	26	5	Brak danych	Brak danych
Wartość opałowa, dla 95% s.m., MJ/kg	12,7	15	>14	>13
Cd, mg/kg s.m. Tl, mg/kg s.m. Hg, mg/kg s.m.	1,044 <5,0 0,74 Suma 6,8 mg/kg	Brak danych	suma < 100	suma < 100
Suma metali ciężkich*, mg/kg s.m.	688	Brak danych	<2500	<2500
Chlor, %	0,065	0,5	<0,2	<0,3
Siarka, %	0,25	0,4	<2,5	<2,5

* – zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 22 kwietnia 2011 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji (Dz.U. 2011 nr 95 poz. 558)
EURITIS – Europejskie Stowarzyszenie Producentów Cementu

Podsumowanie

Spalanie osadów ściekowych w piecach cementowych wydaje się alternatywą dla innych metod ich utylizacji. Do zalet takiego wykorzystania należy bezodpadowa produkcja, związanie w cemencie metali ciężkich czy ograniczenie powstawania zanieczyszczeń gazowych. Utylizacja termiczna osadów w cementowniach ma jednak ograniczenia wynikające z wysokiego uwodnienia, niekorzystnej konsystencji oraz niskiej wartości opałowej osadów. Z tego względu często stosuje się mieszaniny osadów z miałem węglowym lub innymi paliwami, co podnosi kaloryczność paliwa i zmniejsza uwodnienie. Głównym ograniczeniem w utylizacji osadów w cementowniach jest niespełnienie wymagań jakościowych; oprócz zawartości suchej masy, obecność zanieczyszczeń, takich jak metale ciężkie, alkalia, siarka i chlor. W kalkulacji kosztów związanych ze spalaniem osadów w cementowniach należy uwzględnić cenę suszenia, transportu i utylizacji. W konsekwencji może się okazać, że spalanie osadów w cementowniach nie będzie opłacalne. Wówczas pozostają inne metody utylizacji osadów lub ich przyrodnicze wykorzystanie.

Literatura

- Lutzner K.: *Uzdatnianie ścieków i osadów. Kierunki w technologii, wymiarowaniu i budownictwie* (Niemy), Ekol. Techn., 2(8), 1994, 14–17.
- Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz.U. 2013 nr 0 poz. 77)

- Kaantee U., Zevenhoven R., Backman R., Hupa M.: *Cement manufacturing using alternative fuels and the advantages of process modeling*, Fuel Process Technology, 85, 2004, 293–301.
- Rečko K.: *Wykorzystanie osadów ściekowych w produkcji materiałów ceramicznych*, Mat. Konf. „Nowe spojrzenie na osady ściekowe”, 2003, 298–306.
- Duda J., Wzorek M.: *Wykorzystanie osadów ściekowych w procesie wypalania klinkieru*, Mat. Sympozjum naukowo-technicznego „Wod-Kan-Eko 2002”, Ostrowiec Świętokrzyski 2002, 28–32.
- Troniewski L., Wzorek M.: *Osady ściekowe jako paliwa alternatywne dla przemysłu cementowego*, Mat. Konf. „Energia i środowisko w technologiach materiałów budowlanych”, 2004, 381–388.
- Ślądaczek F., Nolepa A.: *Współspalanie osadów ściekowych w przemyśle cementowym-wymagania ekologiczno-techniczne*, Prace Instytutu Mineralnych Materiałów Budowlanych nr 39/40, 2006, 19–28.
- Ślądaczek F., Niemczyk P.: *Ekologiczne i techniczne aspekty współpalania osadów ściekowych w przemyśle cementowym i w energetyce*, Archiwum Spalania, Vol. 6, nr 1–4, 2006, 86–96.
- Kościanowski J., Werszler A.: *Spalanie osadów ściekowych w piecach obrotowych do wypalania klinkieru cementowego*, Mat. Konf. „Energia i środowisko w technologiach materiałów budowlanych, ceramicznych, szklarskich i ogniotrwałych”, 2008, 405–419.
- Czerniak A., Poszyler-Adamska A.: *Ocena immobilizacji metali ciężkich w kompozytach cementowo-grunowych stosowanych do budowy dróg wiejskich*, Acta Scientiarum Polonorum, 5(1), 2006, 29–38.
- Sprung (1988) z Czerniak A., Poszyler-Adamska A.: *Ocena immobilizacji metali ciężkich w kompozytach cementowo-grunowych stosowanych do budowy dróg wiejskich*, Acta Scientiarum Polonorum, 5(1), 2006, 29–38.
- Suchy M.: *Uwarunkowania prawne energetycznego wykorzystania osadów ściekowych w przemyśle cementowym*, Materiały II Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej „Nowe spojrzenie na osady ściekowe”, Częstochowa 2003, 566–577.
- Fytilli D., Zabaniotou A.: *Utilization of sewage sludge In EU application of old and New methods – a review.*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12, 2008, 116–140.
- Botorek-Giesia N., Jagustyn B.: *Zawartość chloru w biomase stałej stosowanej do celów energetycznych*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, nr 40, 2009, 396–401.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 kwietnia 2011 roku w sprawie standardów emisyjnych z instalacji (Dz.U. 2011 nr 95 poz. 558)
- Bożym M.: *Możliwości wykorzystania osadów ściekowych w przemyśle ceramicznym*, Materiały Budowlane 12/2010, 460, 1–3.
- Sarna M., Mokrzycki E., Uliasz-Bocheńczyk A.: *Paliwa alternatywne z odpadów dla cementowni. Doświadczenia Lafarge Cement Polska SA*, Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej Zeszyt Nr 21, Seria: Inżynieria Środowiska Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2003, 309–316.
- Duda J.: *Współspalanie węgla i paliw alternatywnych w cementowych piecach obrotowych*, Prace Instytutu Mineralnych Materiałów Budowlanych nr 35–36, 2003, 7–24.

Dr inż. Marta BOŻYM ukończyła studia magisterskie na kierunku chemia, jest absolwentką Wydziału Matematyczno-Fizyczno-Chemicznego Uniwersytetu Opolskiego (1998). Dodatkowo ukończyła studia inżynierskie na kierunku inżynieria środowiska (2005), jest absolwentką Wydziału Mechanicznego Politechniki Opolskiej. Doktorat obroniła na Uniwersytecie Przyrodniczym we Wrocławiu (2006). Obecnie pracuje na Wydziale Mechanicznym Politechniki Opolskiej. Zainteresowania naukowe: migracja metali ciężkich w środowisku, zagospodarowanie odpadów komunalnych i przemysłowych, wykorzystanie osadów ściekowych. Jest autorem ponad 50. artykułów naukowych i autorem lub współautorem ponad 50. referatów i posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych.

e-mail: m.bozym@po.opole.pl, tel. 77 449 8381

Sewage sludge quality standards required by Polish cement plants

Marta BOŻYM – Opole University of Technology in Opole, Poland

Please cite as: CHEMIK 2013, 67, 10, 1019–1024

One of the methods of sewage sludge treatment is their incineration. Lutzner [1] lists the methods of the thermal disposal of sludge such as their gasification upon steel production, incineration at coal power plants and the gasification of ash as well as pyrolysis and secondary incineration at high temperatures as well as thermal applications in the cement industry. The legal considerations concerning the thermal transformation of sewage sludge have not been separately specified. The applicable standards have been set in the former and amended versions of the Waste Management Act [2]. The Appendix to the Ordinance of the Minister of Economy, in effect since 2003, concerning other types of waste than hazardous waste as well as the types of installation and devices that are admissible for thermal treatment (Dz.U./Journal of Laws no. 18, item 176, 2002) contained provisions addressing the types of installations that are eligible for the disposal of sewage sludge. Named among them were cement, lime and brick kilns. Kaantee et al. [3] contend that the maximum amount of sewage sludge deployed in clinker production shall not exceed 5%. The benefits from sewage sludge incineration in a rotary kiln are a very high temperature, reaching 1450°C that impedes the formation of dioxins, extended duration of exhaust processing inside the kiln, alkali environment that contributes to the bonding of acidic gases and waste-free production. The prerequisite for the application of sewage sludge as an alternative fuel in the cement industry is an appropriate calorific value, physico-chemical stability, availability and facile dosage.

The calorific value of sewage sludge is consequent upon its chemical composition and the presence of flammable substances. The sludge usually contains 70% of organic substances and 30% of mineral components, comprising silica and aluminium silicates. The organic substance content indicates the calorific value of the waste. A sludge containing 50% of water and 50% of organic substance has a calorific value of 4 MJ/kg, whereas a sludge with 75% of organic content 6.5 MJ/kg [4]. The calorific value of the dry mass of sewage sludge is comparable to brown coal (Tab. 1).

calorific value of the mixture as well as more efficient management of a larger volume of waste. To this end, coal slurry is deployed. The coal slurry forms granules upon mixing with sewage sludge. In order to hygienize and bond water, lime is sometimes added to the mixture [5]. Troniewski and Wzorek [6] have suggested to deploy the so-called PBS fuel, composed of sewage sludge (53–62%), coal slurry (35–37%) and lime (3–10%) in cement kilns. The calorific value of such a fuel resembles that of brown coal and reaches the order of magnitude of 15 MJ/kg. Ślądcezek and Nolepa [7] give another example of fuel, the so-called eco-dust, comprising a mixture of hydrated sewage sludge (15%) with coal slurry (85%). The authors say that the fuel may be fed to the rotary kiln through the main burner, rising chamber or calciner. It may also be dosed to the clinker grate coolers either directly or using the heat from excess air. The factor determining the feeding site of the sludge is the chlorine content in the sludge [7, 8]. Kościanowski and Werszler [9] point out that the prerequisite for the co-incineration of sewage sludge in rotary kilns is their preliminary drying and a high calorific value. The authors suggest to first dry the sludge in fluid bed dryers and then to granulate it. Thus treated sludge is easy to transport and dose into the incineration system. The authors recommend to feed sewage sludge to a pre-calciner and not directly to the incineration zone on account of a lower calorific value of dries sludge as opposed to the basic fuel. Only in case of mixing the sludge with a high-calorific fuel is feeding directly to the incineration zone admissible. The application of sewage sludge in cement industry may be limited due to a high content of hazardous compounds such as heavy metals, chlorine compounds or chlorinated organic compounds [7, 8]. It has been demonstrated that upon calcination heavy metals may be found in the clinker, binding permanently with cement [10]. According to Sprung [11], 30% of total heavy metal content in cement is derived from the raw material and 70% – from the calcination and grinding of clinker. The impurities from sewage sludge have not been found to decrease cement quality nor do they raise contaminant emissions [12]. However, it turns out that chlorine or mercury compound content in fuel may contribute to the increase in contaminant emissions in the cement plant [13].

Sludge disposal in cement plants may be limited due to high costs of transportation. It is not so, however, that the proximity of a cement plant warrants the availability of rotary kilns for sludge disposal. This may be evidenced by what is happening in Opole. ODRA cement plant is situated in the environs of the waste treatment plant. However, a permit for co-incineration has not been granted. The waste treatment plant intends to dispose the waste produced in another cement plant that is located some 15 km from the cement plant. Underway in the waste treatment plant in Opole is the construction of a sludge dryer, fuelled with natural gas that is to ensure the acquisition of dry mass content at the level of 90–95%. The solution may raise doubts in terms of profitability. There have also been cases when waste treatment plants have been equipped with dedicated sludge incineration plants. The cost-effectiveness of sludge incineration in cement plants is determined by the disposal costs set by the cement plants. The only benefit for the cement plant that is associated with the adoption of the said solution consists in the possibility of the deduction of CO₂ emissions from sewage sludge. In all other aspects, sludge poses a difficulty in view of their low calorific value, hydration and dosage problems. Some cement

Table 1

Comparison between the sewage sludge composition with other solid fuels [4]

Parameter	Sewage sludge	Coal slurry	Hard coal	Brown coal	Wood
Calorific value, MJ/kg	18–21.5	8–16	25–30	8–16	13
Ash, %	30	30–60	5.3	10–20	0.8
Coal, %	50	31	88	66	50.7
Hydrogen, %	6	3.7	6	5	5.9
Sulphur, %	1	1–1.5	0.8	0.7–7	0.04

Examples of alternative fuels basing on sewage sludge

In view of the high hydration level, the application of sewage sludge as an alternative fuel is hampered. The dehydration of the sludge may require drying or mixing with waste with a high dry mass content. An additional advantage of the latter solution is the possibility to raise the

plants enforce uniform requirements for alternative fuels and sewage sludge. The Lafarge group may serve as an example. Other cement plants establish the parameters of acceptable sludge waste treatment plants individually.

Another waste treatment plant servicing Opole and located in Antoniów also had drawn up a plan to incinerate dried sludge in a cement plant. For this purpose, an investment was launched to erect a solar sludge dryer. The investment was completed in 2013. However, the parameters achieved through solar sludge drying proved insufficient. The design performance of the dryer allows to obtain approx. 70% of dry mass during maximum sun exposure. The solution is to additionally dry sludge by means of conventional fuels, thereby leading to higher costs. This is why another option has been chosen. Under consideration is the application of dried sludge for the production of alternative fuels or for proprietary power supply upon the acquisition of relevant approvals. In order to evaluate the suitability of sewage sludge for thermal treatment, its composition must be analysed in compliance with the applicable law. In 2012 tentative tests of the sludge content were performed.

Empirical study

Raw sewage sludge were collected from the dehydration press. In the period from July to October, 2012, 10 test samples were collected. On each occasion, the collection of samples took 8 hours. The mass of the sample amounted to approx. 1 kg. After the shipment to laboratory, the content of dry mass was assayed. Subsequently, the samples were dried at 105°C, ground and subjected to chemical assays. Samples for mercury assay were prepared separately. Each sample was analysed twice. The acceptance criterion of the result was the precision of repeated assays not exceeding 10%.

The investigations were conducted at the Faculty of Environmental Engineering, Opole University of Technology, at the Department of Chemistry, University of Opole as well as at the Centre for Environmental Research and Control in Katowice (AB 213). The following methodology was adopted for the analysis:

1. Dry mass in compliance with PN-EN 12880:2004 by gravimetric method.
2. Loss-on-ignition in compliance with PN-EN 12879:2004 by gravimetric method.
3. The calorific value in compliance with PN-ISO 1928:2002 and PN-G-04513:1981 with the use of a calorimeter KL-12MN.
4. Heavy (Cd, Pb, Cu, Zn, Ni, Cr) and light (Ca, Mg) metal content by FAAS method as well as alkali (K, Na) content by FAES method in compliance with PN-EN 13346:2002 following microwave mineralization in chlorazotic acid using atomic absorption spectrometer Solaar 6M manufactured by Thermo. Other metal content was assayed in ICP-OES technique in compliance with the standards PN-EN 13657:2006 and PN-EN ISO 11885:2009 as well as scientific procedures AB 213
5. Chlorine content upon sample incineration in compliance with PN-ISO 9297:1994 by Mohr titration method with silver nitrate [14].
6. Sulphur content upon sample incineration in compliance with PN-ISO 9280:2002 by gravimetric method with barium chloride.

Discussion of results

The tables present the mean results of sewage sludge analysis. The dry mass content of sludge following treatment in mechanical press averaged 13%. Given the high hydration level, the sludge is ineligible for energy production. It must undergo prior dehydration to the level of dry mass over 70%. This is why the waste treatment plant has invested in the construction of the solar dryer with the design technology allowing for sludge drying to the level of 75% of dry mass. Loss-on-ignition serves as the indicator of the organic substance content and amounts to approx. 75% of sludge mass.

A high content of organic matter raises the calorific value of sludge. Ash content, i.e., the mineral part of sludge amounted to 25%. In case of sludge treatment in cement plants, ash content makes little difference as the whole lot is incorporated in the clinker. In case of the application of sewage sludge as fuel in other types of kilns, e.g., grate kilns, ash content gains significance as it may aggravate the quality of incineration outcome. This is due to the fact that carbon deposits may form on grates as well as larger amounts of slag and dust may be produced. The calorific value of the investigated sludge amounted to 12.7 Mg/kg of mass in case of sludge containing 95% of dry mass. Accordingly, in instances of higher hydration level, the calorific value of sludge is lower. Chlorine and sulphur levels were minor, lower than the value required for alternative fuels. This ensures the fulfilment of the standards imposed by the cement industry. Likewise, heavy metal levels were also low relative to the standards set for alternative fuels. Both cement plants and other plants exercising co-incineration of waste are obliged to control heavy metal emissions. For this reason, metal limit values are in place. The usual practice is to specify a total metal limit value, with the exception of mercury, thalium and cadmium (in case of cement industry) (Tab. 3) under the provisions of the Ordinance of the Minister of Environment Protection of April 22nd, 2011, concerning plant emission standards (Dz.U./Journal of Laws 2011 no. 95 item. 558) [15]. Sodium and potassium levels are vital for cement plants since the so-called alkali, along with sulphur and chlorine, may induce the formation of overhangs in the cement kilns. This, in turn, poses a hazard for the kiln. Should the overhang fall, the kiln may be damaged and the production process stopped. The content of calcium and magnesium in the sludge investigated was not high and amounted to, respectively, 0.9% and 0.8%. Alkali, calcium and magnesium are conducive to the so-called alkali corrosion of boilers in case of sludge incineration in power boilers and thus must be controlled.

The results obtained were assessed against the standards of the European Union for Responsible Incineration and Treatment of Special Waste (EURITS), Lafarge group and domestic cement kilns according to Duda [18] (Tab. 4). The sludge investigated failed to meet the criteria in terms of the calorific value. This entails that the incineration of the sludge under study in cement plants would require additional mixing with fuels with a higher calorific value. Heavy metal, chlorine and sulphur content was much lower than required by cement plants.

Table 2
Characteristics of sewage sludge from the waste treatment plant in Antoniów

Parameter	Dry mass, %		Loss-on-ignition, %		Ash, %		Calorific value, 95% of dry mass, MJ/kg			Cl, % of dry mass		S, % of dry mass	
Pressed sludge	13	±1	74	±3	26	±3	12.7	±1		0.07	±0.01	0.25	±0.03
Metal mg/kg of dry mass	Cd	Pb	Cu	Zn	Ni	Cr	As	Sb	V	Co	Tl	Mn	Hg
Pressed sludge	1.044	23.6	135	688	21.7	27.8	2.11	<5.0	10.2	2.75	<5.0	460	0.74
	±0.02	±1.6	±11	±47	±2.2	±2.8	±0.4		±1	±0.2		±40	±0.2
Metal, %	K			Na			Ca			Mg			
Pressed sludge	1.0			2.3			0.9			0.8			
	±0.1			±0.1			±0.05			±0.05			

Table 3

Heavy metal content in the sewage sludge under analysis in compliance with the provisions for the plants exercising sludge co-incineration (Dz.U./Journal of Laws 2011 no. 95 item 558) [15]

Parameter	Sewage sludge under study
Total metal content (Cd, Tl), mg/kg of dry mass	6.044
Hg, mg/kg of dry mass	0.74
Total content of other heavy metal (As, Sb, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V), mg/kg of dry mass	688

Table 4

Quality of sewage sludge from the waste treatment plant in Antoniów versus the standards set for alternative fuels by EURITIS, Lafarge group and domestic cement plants

Parameter	Pressed Antoniów sewage sludge	Standards of EURITIS [16]	Standards of Lafarge [17]	Standards of domestic cement plants [18]
Dry mass, %	13	No data	No data	>70%
Ash, %	26	5	No data	No data
The calorific value, for 95% of dry mass, MJ/kg	12.7	15	>14	>13
Cd, mg/kg of dry mass	1.044	No data	Total < 100	Total < 100
Tl, mg/kg of dry mass	<5.0			
Hg, mg/kg of dry mass	0.74			
	Total of 6.8 mg/kg			
Total content of heavy metals*, mg/kg of dry mass	688	No data	<2500	<2500
Chlorine, %	0.065	0.5	<0.2	<0.3
Sulphur, %	0.25	0.4	<2.5	<2.5

* – in compliance with the Ordinance of the Minister of Environment Protection of April 22nd, 2011, concerning plant emission standards (Dz.U./Journal of Laws 2011 no. 95 item. 558).

EURITIS – Europejskie Stowarzyszenie Producentów Cementu

Conclusions

Sewage sludge incineration in cement kilns seems to be an alternative to other disposal methods. The advantages of the said solution feature waste-free production, bonding heavy metals in cement and reduced gaseous contaminants. However, thermal treatment of sludge in cement plants encounters limitations consequent upon high hydration level, undesirable consistency or low calorific value of sludge. For this reason, the sludge is conditioned with the admixture of coal slurry or other fuels in order to raise the calorific value and lower the hydration of the resulting fuel. The main difficulty in sludge treatment in cement plants is the non-compliance with quality standards regarding dry mass, presence of impurities such as heavy metals, alkali, sulphur and chlorine. The cost analysis of sludge incineration in cement plants must be informed by the price of drying, shipment and disposal. In consequence, sludge incineration in cement plants may prove not to be cost-efficient. In such a case, other sludge treatment or natural methods or natural applications may be considered.

Literature

- Lutzner K.: *Uzdatnianie ścieków i osadów. Kierunki w technologii, wymiarowaniu i budownictwie* (Niemcy), *Ekol. Techn.*, **2**(8), 1994, 14–17.
- Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz.U. 2013 nr 0 poz. 77)
- Kaantee U., Zevenhoven R., Backman R., Hupa M.: *Cement manufacturing using alternative fuels and the advantages of process modeling*, *Fuel Process Technology*, **85**, 2004, 293–301.

- Rećko K.: *Wykorzystanie osadów ściekowych w produkcji materiałów ceramicznych*, *Mat. Konf. „Nowe spojrzenie na osady ściekowe*, 2003, 298–306.
- Duda J., Wzorek M.: *Wykorzystanie osadów ściekowych w procesie wypalania klinkieru*, *Mat. Sympozjum naukowo-technicznego „Wod-Kan-Eko 2002”*, Ostrowiec Świętokrzyski 2002, 28–32.
- Troniewski L., Wzorek M.: *Osady ściekowe jako paliwa alternatywne dla przemysłu cementowego*, *Mat. Konf. „Energia i środowisko w technologiach materiałów budowlanych”*, 2004, 381–388.
- Ślądcezek F., Nolepa A.: *Współspalanie osadów ściekowych w przemyśle cementowym-wymagania ekologiczno-techniczne*, *Prace Instytutu Mineralnych Materiałów Budowlanych nr 39/40*, 2006, 19–28.
- Ślądcezek F., Niemczyk P.: *Ekologiczne i techniczne aspekty współspalania osadów ściekowych w przemyśle cementowym i w energetyce*, *Archiwum Spalania*, Vol. **6**, nr 1–4, 2006, 86–96.
- Kościanowski J., Werszler A.: *Spalanie osadów ściekowych w piecach obrotowych do wypalania klinkieru cementowego*, *Mat. Konf. „Energia i środowisko w technologiach materiałów budowlanych, ceramicznych, szklarskich i ogniotrwałych”*, 2008, 405–419.
- Czerniak A., Poszyler-Adamska A.: *Ocena immobilizacji metali ciężkich w kompozytach cementowo-grunowych stosowanych do budowy dróg wiejskich*, *Acta Scientiarum Polonorum*, **5**(1), 2006, 29–38.
- Sprung (1988) z Czerniak A., Poszyler-Adamska A.: *Ocena immobilizacji metali ciężkich w kompozytach cementowo-grunowych stosowanych do budowy dróg wiejskich*, *Acta Scientiarum Polonorum*, **5**(1), 2006, 29–38.
- Suchy M.: *Uwarunkowania prawne energetycznego wykorzystania osadów ściekowych w przemyśle cementowym*, *Materiały II Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej „Nowe spojrzenie na osady ściekowe*, Częstochowa 2003, 566–577.
- Fytilli D., Zabaniotou A.: *Utilization of sewage sludge In EU application of old and New methods – a review.*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **12**, 2008, 116–140.
- Botorek-Giesia N., Jagustyn B.: *Zawartość chloru w biomasie stałej stosowanej do celów energetycznych*, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, nr 40, 2009, 396–401.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 kwietnia 2011 roku w sprawie standardów emisyjnych z instalacji (Dz.U. 2011 nr 95 poz. 558)
- Bożym M.: *Możliwości wykorzystania osadów ściekowych w przemyśle ceramicznym*, *Materiały Budowlane 12/2010*, 460, 1–3.
- Sarna M., Mokrzycki E., Uliasz-Bocheńczyk A.: *Paliwa alternatywne z odpadów dla cementowni. Doświadczenia Lafarge Cement Polska SA*, *Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej Zeszyt Nr 21*, Seria: Inżynieria Środowiska Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej. Koszalin 2003, 309–316.
- Duda J.: *Współspalanie węgla i paliw alternatywnych w cementowych piecach obrotowych*, *Prace Instytutu Mineralnych Materiałów Budowlanych nr 35–36*, 2003, 7–24.

Marta BOŻYM- Ph.D., (Eng), graduated from master's degree study at the chemistry major, she is a graduate of Mathematics-Physics-Chemistry Faculty of the Opole University (1998). Additionally, she graduated from technical university at the major of environment engineering (2005); she is a graduate of the Faculty of Mechanical Engineering of Opole University of Technology. She defended her Ph.D. dissertation at the Wrocław University of Environmental and Life Sciences (2006). Presently she works at the Faculty of Mechanical Engineering, Opole University of Technology. Scientific interests: migration of heavy metals in the environment, municipal and industrial wastes management, use of sewages. She is an author of more than 50 scientific papers and co-author of more than 50 reports and posters at conferences in Poland and abroad.

e-mail: m.bozym@po.opole.pl, tel. 77 449 8381