

Odzysk azotu i fosforu z recyklingu osadów ściekowych zanieczyszczonych metalami ciężkimi

Wojciech Lasek^{1,2}, Roger Marian Konieczny¹

¹ Rambøll Polska Sp. z o.o. Biuro Technologii Ochrony Środowiska w Krakowie

² ChemTech-ProSynTech Inżynieria i Technologia Chemiczna, Jelesnia, Oddział w Krakowie



Publikacja przedstawia technologię umożliwiającą zrównoważony rozwój w branżach, które zwykle uważa się za stwarzające poważne zagrożenia dla stanu środowiska naturalnego. Potrzeba opracowania takiego rozwiązania dla branży garbarskiej dostrzeżona została w 1993 r. przez naukowców Politechniki Radomskiej, a ostateczny kształt badaniom nadał doc. dr Mieczysław Gajewski. Rzeczywistość pokazała jednak, że technologia nakierowana wyłącznie na zagospodarowanie odpadów garbarskich ma nikłe szanse wdrożenia. W efekcie zrealizowaliśmy nasz własny program badawczy, mający na celu recykling stałych odpadów garbarskich i innych, podobnego typu, odpadów białkowych razem z osadami ściekowymi. Oba elementy do przerobu mogły zawierać metale ciężkie – przede wszystkim chrom i żelazo.

Innym metalem, z którym radzi sobie nasza technologia, jest glin. Może on wchodzić w skład odpadów garbarskich po wyprawie chromowo-glinowej, może także być składnikiem osadów ściekowych – zarówno jako koagulant koloidów białkowych, jak i jako podstawowy komponent szlamów z trawienia glinu przed dalszą obróbką tego metalu. Rozwiązanie zostało ostatnio wzbogacone wynikami wspólnych prac badawczych firm Rambøll Polska i ChemTech-ProSynTech w zakresie szybkiej redukcji ChZT ścieków zawierających duże ilości substancji trudno biodegradowalnych, które często towarzyszą szlamom ścieków przemysłowych. Wszystkie elementy składowe technologii tworzą w efekcie rozwiązanie, które można skutecznie dopasować do konkretnych potrzeb.

Opracowując technologię, mieliśmy na względzie korzyści, jakie stwarzałyby proces wspólnej przeróbki odpadów z sektora garbarskiego – zarówno chromowych, jak i bezchromowych – razem z osadami ściekowymi, pochodzącymi nie tylko z przykładowych oczyszczalni, ale także z oczyszczalni ścieków komunalnych.

Odpady garbarskie mają wysoką zawartość białka i niewielkie uwodnienie, a mimo to wciąż trudno znaleźć dla nich racjonalny sposób powtórnego wykorzystania. Z kolei białko zawarte w osadach ścieków komunalnych ma wysoki stopień uwodnienia i często skażone jest różnymi metalami ciężkimi

w stopniu uniemożliwiającym wykorzystanie osadu w rolnictwie. Co więcej – ścieki bardzo często niosą też znaczący ładunek zanieczyszczeń organicznych i wykazują duże zasolenie. Skoro proces może przetwarzać bezchromowe odpady z garbarstwa, to mógłby jednocześnie przerabiać odpady mięsne z przetwórstwa zwierzęcego. To bardzo dobrze prosperująca branża, która ma podobne kłopoty z pozbywaniem się swych odpadów jak garbarstwo. Jest oczywiste, że technologia powinna nie tylko umożliwiać oczyszczanie odpadów, ale także pozwalać na przetwarzanie wszelkich półproduktów w wyroby handlowe. Jedynie wówczas wynik ekonomiczny jednostki przetwórczej będzie korzystny.

Z powyższych rozważań wylaniają się adresaci opisywanej technologii. Rozwiązanie z pewnością będzie atrakcyjne dla grup garbarń, liczymy zatem, że wzbudzi ono zainteresowanie przedsiębiorców z Podhala i obu krajowych izb przemysłu skórzanego. To również propozycja dla ubojni drobiu lub innych zakładów produkujących wyroby mięsne. Liczymy ponadto, że technologia okaże się przydatna dla zakładów komunalnych i oczyszczalni ścieków w zakresie utylizacji osadów ściekowych; być może również lokalne władze samorządowe terenów ze skupiskami garbarń, galwanizerni i zakładów mięsnych okażą zainteresowanie. Opracowana technologia to zarówno szansa, jak i wyzwanie. Inwestor, który zdecydowałby się wdrożyć innowacyjne rozwiązanie, z pewnością może liczyć na wsparcie finansowe z funduszy dostępnych w obecnej perspektywie budżetowej Unii Europejskiej na realizację inwestycji oraz na zyski z tytułu sprzedaży licencji zainteresowanym podmiotom.

Innowacyjność procesową technologii wyznacza kilka elementów. Przede wszystkim odzyskuje się oba kluczowe komponenty skóry garbowanej: związki chromu oraz kolagen z nienaruszoną strukturą włóknistą, bez stosowania wstępnego rozdrabniania skór. Odpady garbowane traktuje się jak niskoprocenową rudę chromową, z której chrom usuwany jest metodami hydrometalurgicznymi. Stosuje się w tym celu zamknięty cykl lęgający ciecz – ciało stałe.

Analogiczne podejście stosuje się do oczyszczania biomasy osadów ścieków komunalnych od chromu i innych metali ciężkich, natomiast metale wielowartościowe zawarte w osadach ścieków przemysłowych usuwa się ekstrakcyjnie, za pomocą zamkniętego cyklu wodno-rozpuszczalnikowego. Wykorzystuje się w tym celu zjawisko katalizy przeniesienia międzyfazowego (*phase-transfer catalysis*). Dodatkową korzyścią z zastosowania tej metody jest eliminacja chlorków z wód ściekowych związanych z osadami. Obecnie nie ma innego taniego i bezpiecznego środka strącającego chlorki z roztworu.

Do redukcji ChZT wód ściekowych trwałe związanych ze szlamami ścieków przemysłowych wykorzystuje się tzw. procesy pogłębio- nego utleniania (AOPs). Metoda ta okazała się wysoce skuteczna dla zmniejszenia ChZT ścieków garbarskich zawierających rozmaite barwniki kąpielowe oraz garbniki roślinne. Obydwie klasy tych związków są wyjątkowo niestrawne dla bakterii osadu czynnego typowej biologicznej oczyszczalni ścieków, powodując utrudnienia w jej działaniu.

Inną klasą związków używanych powszechnie w procesach wyprawy skór i ochrony antykorozyjnej metali są detergenty. Również i one stanowią poważne wyzwanie dla osadu czynnego. Detergenty przechodzące przez oczyszczalnię ścieków stanowią też ogromne zagrożenie dla wyższych organizmów, w tym ryb. Prawo ochrony środowiska narzuca bardzo rygorystyczne wymogi usuwania detergentów ze ścieków przemysłowych. Warto podkreślić, że wartości graniczne są identyczne z normami dla fenoli lotnych i węglowodorów, które uznawane są przez prawo za substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego, podobnie jak cyjanki czy arsen.

Innowacjom procesowym towarzyszą nowości produktowe. Odzysk kolagenu z jego pierwotną strukturą umożliwia wytwarzanie żelatyny technicznej o świetnych parametrach. Chemiczna modyfikacja kolagenu prowadzi do powstania nowych produktów biopolimerowych o cennych właściwościach, przydatnych jako środki wiążące lub błotowórcze preparaty z przeznaczeniem dla przemysłu farb wodorozcieńczalnych. Pozo-

stałość po warzeniu żelatyny oraz wszelkie produkty uboczne, pochodzące z przetwarzania kolagenu w innych celach, przerabia się ostatecznie wraz z częścią odchromowanych odpadów skór, odpadami skórno-mięsnymi, osadami komunalnymi oraz z tymi solami odzyskanymi w procesie oczyszczania osadów ściekowych, które charakteryzują się własnościami odżywczymi dla roślin – na organiczne nawozy typu *slow-release* i preparaty nawozowe typu *CNPK*. Odzyskane związki chromu po niezbędnej standaryzacji służą do produkcji nowoczesnego garbnika.

Odpady stałe oraz osady ściekowe przeznaczone do oczyszczania i recyklingu w zakładzie przetwórczym realizującym prezentowaną technologię można podzielić na cztery kategorie. **Odpady chromowe** to głównie ścinki skór pochodzące z sektora garbarskiego, zanieczyszczone przede wszystkim związkami chromu(III) i glinu(III). **Odpady bezchromowe** to zwłaszcza odpady z przetwórstwa zwierzęcego, a poza tym odpady skórno-mięsne w wczesnych etapach produkcji skór, wolne od skażeń metalicznych. **Osady chromowe** obejmują szlamy ściekowych osadów przemysłowych z garbarstwa i sektora ochrony metali przed korozją, a także osady ścieków komunalnych, zanieczyszczone głównie chromem, żelazem i glinem w stopniu uniemożliwiającym ich rolnicze wykorzystanie. **Osady komunalne** to biomasa nadmiarowego osadu czynnego, w której nie stwierdza się znaczących ilości metali ciężkich, decydujących o możliwości bezpośredniego zastosowania w rolnictwie. Opracowane rozwiązanie zakłada stopniowe pozyskiwanie niezbędnych surowców do procesów przewidzianych w ciągu technologicznym, dzięki czemu jest ono bezodpadowe.

Jednostka przetwórcza realizująca opracowaną technologię pozyskiwałaby środki finansowe na własne działanie w dwóch źródłach. Pierwsze z nich obejmowałoby wszelkiego rodzaju opłaty za przejęcie odpadów. Drugie pochodziłoby ze sprzedaży oferowanych produktów. Część wyrobów zbywana byłaby obligatoryjnie dostawcom odpadów: dotyczy to głównie odzyskanego chromu oraz glinu, przetworzonych następnie na garbniki, a także odzyskanego żelaza i glinu ze szlamów pokoagulacyjnych, przerobionych z kolei na koagulanty.

Sekwencja operacji zamkniętego cyklu ługującego do wmywania związków chromu z tkanki kolagenowej i biomasy osadów ściekowych rozpoczyna się od dodatku wody, w której kolejno rozpuszczane są sole wiążące jony metali oraz regulatory pH, stwarzające właściwy poziom kwasowości środowiska reakcyjnego. W roztworze zanurza się odpady skórzanego, które wskutek zachodzących procesów chemicznych ulegają równoczesnemu odgarbowaniu i odchromowaniu. Po ustaleniu równowagi oczyszczony odpad


skórzany usuwa się, a w pozostałym roztworze można zanurzyć kolejną partię surowego odpadu. Po uzyskaniu stanu równowagi ekstrakcyjnej pomiędzy chromem zawartym w surowych odpadach a chromem będącym w roztworze ługującym, przeprowadza się regenerację roztworu, wytrącając wymyty chrom do postaci wodorotlenku, który się odsąca. Przesąc uzupełnia się wodą, solami oraz dokonuje się korekty pH, by uzyskać poziom wyjściowy.

W celu pełnego odchromowania odpadów skórzanych operacje cyklu należy wykonać od trzech do pięciu razy; w wypadku biomasy osadów ściekowych z reguły wystarcza jednokrotne ługowanie.

Zamknięty cykl ekstrakcyjny ciecz – ciecz szlamów ściekowych z przemysłu, odpowiednio wcześniej przygotowanych, usuwa z nich metale ciężkie razem z chlorkami. Efektem wstępnych działań jest przeprowadzenie metali do roztworu i wytworzenie z nich kompleksów o ładunku ujemnym, które poddaje się ekstrakcji przy użyciu roztworu katalizatora *phase-transfer* w niemieszanym z wodą rozpuszczalniku organicznym. Sam katalizator jest wysoce lipofilową organiczną solą w postaci wodorosiarczynu i działa podobnie jak żywica jonowymienna. Na granicy faz w/o wodorosiarczyny z fazy organicznej są zastępowane przez chlorki i anionowe kompleksy metali. W efekcie jony wszystkich kłopotliwych zanieczyszczeń metalicznych oraz chlorków obecne w ściekach zastępowane są jonami siarczanowymi. Stężenie siarczanów w roztworze można już jednak łatwo obniżyć za pomocą mleka wapiennego – odczynnika taniego i bezpiecznego dla środowiska naturalnego – co w efekcie daje wody ściekowe wolne od najważniejszych zanieczyszczeń mineralnych. Faza organiczna po ekstrakcji, zawierająca katalizator w postaci soli chlorkowej i kompleksowych soli wyekstrahowanych metali, trafia do etapu regeneracji, który polega na rozproszeniu fazy organicznej w stężonym wodnym roztworze wodorosiarczynu. Na granicy faz zachodzi ponownie wymiana jonowa, w wyniku któ-

rej katalizator odzyskuje swoją aktywną postać wodorosiarczanową, a wszystkie anionowe indywidua wprowadzone do stężonej fazy wodnej szybko wytrącają się w postaci stosownych soli, m.in. wskutek efektu wysalania.

Warto podsumować możliwe do osiągnięcia efekty ekologiczne. Ze środowiska eliminuje się wszystkie odpady z sektora garbarskiego i ochrony antykorozyjnej metali zawierające chrom: zarówno stałe, jak i ciekłe. Możliwy jest recykling odzyskanych soli metali do dostawców odpadów. Opracowana technologia stanowi cenne uzupełnienie procesu przeróbki komunalnych osadów ściekowych, dzięki czemu ustalana pozostałość może być od razu wykorzystana w rolnictwie. Rozwiązanie przyczynia się tym samym do zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych z odpadów, które obecnie przeznacza się niemal wyłącznie do składowania – co wkrótce będzie ograniczone. Alternatywne wykorzystanie tych osadów jako paliwa w procesach typu: *sludge-to-heat* nie jest ekologicznie poprawną ideą.

Oczyszczone i przetworzone odpady stanowią wartościową bazę dla produkcji organicznych produktów nawozowych *CNPK*, zdolnych wzbogacić glebę w materię organiczną, zawierającą wbudowany w nią azot i fosfor, przeciwdziałając tym samym jałowieniu pól uprawnych, znacząco ograniczając stężenie azotu amonowego w glebie oraz eliminując z niej azotany. W efekcie nie obciążają one wód gruntowych i możliwa jest skuteczna walka z eutrofizacją wód, zwłaszcza na obszarach rolniczych, ponieważ wszystkie rozpuszczalne formy azotu i fosforu biorą się z nawozów mineralnych – saletry i siarczanu amonu, mocznika, superfosfatu i ich wzajemnych kombinacji. To produkty o świetnej rozpuszczalności. Nawozy organiczne – nierozpuszczalne w wodzie, ale łatwo biodegradowalne w glebie – pomagają walczyć z tym szkodliwym zjawiskiem. Proces technologiczny jest bezodpadowy, bezściekowy i bezodorowy, wykazując pełną zgodność z zasadą zrównoważonego rozwoju. 



Rozwiązania i technologie w ochronie środowiska

RAMBOLL Polska Sp. z o.o.

Biurowisko Technologii Ochrony Środowiska w Krakowie

30-149 Kraków, ul. Balicka 18a

www.ramboll.pl



Biurowisko oferuje następujące usługi:

- Gospodarka odpadami oraz ich wykorzystanie w energetyce (biomasa, biogaz);
- Przeglądy środowiskowe typu „Due Diligence” (EDD);
- Ocena Oddziaływania na Środowisko (OOS);
- Ocena stanu środowiska (ESA);
- Zarządzanie Ryzykiem Środowiskowym;
- Ratunkowe działania naprawcze;
- Wiercenia i pobór próbek gleb, wody i osadów dennych;
- Zakładanie piezometrów oraz monitoring zasięgu i rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń;
- Planowanie, zarządzanie i wykonywanie remediacji lub bioremediacji *in situ* oraz *ex situ* wód, gleb, osadów, szlamów oraz ścieków (RAP);
- Kartowanie geologiczne;
- Tworzenie map geodezyjnych, ortofotomap oraz map infrastruktury podziemnej;
- Analizy chemiczne i badania próbek.