

Piotr CELARY, Jolanta SOBIK-SZOŁTYSEK

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii
Instytut Inżynierii Środowiska
ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa
e-mail: jszolysek@is.pcz.czest.pl

Witryfikacja osadów ściekowych z przemysłu garbarskiego ze stłuczką szklaną

W pracy weryfikowano możliwość witryfikacji osadów ściekowych z przemysłu garbarskiego ze stłuczką szklaną. Witryfikacja mieszanek zawierających 35% osadów oraz 65% stłuczki szklanej pozwoliła na redukcję masową sięgającą 42,1% oraz otrzymanie zwięzłych i w pełni zeszkłonych witryfikatów, które charakteryzowały się twardością porównywalną do szkieł oraz ograniczonym wymywaniem metali ciężkich. W kontekście zbadanych parametrów można przypuszczać, że otrzymane witryfikaty mogą znaleźć zastosowanie w szeroko rozumianym przemyśle budowlanym jako pełnowartościowy produkt handlowy, co wymaga dalszych badań. Witryfikacji osadów ściekowych w zadanych warunkach towarzyszyła jednak znaczna emisja chromu do atmosfery, co wiąże się z koniecznością zastosowania odpowiednich zabezpieczeń w instalacji realizującej proces i/lub zmianę warunków prowadzenia procesu poprzez zastosowanie innych dodatków mineralnych i/lub odpowiednie kondycjonowanie osadów ściekowych przed ich witryfikacją, np. kwasem ortofosforowym.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, przemysł garbarski, stłuczka szklana, witryfikacja

Wprowadzenie

Efektem działalności przemysłu garbarskiego są znaczne ilości generowanych ścieków oraz odpadów stałych, w tym osadów ściekowych. Łącznie ze wszystkich etapów produkcji powstaje około 700 kg odpadów z 1 Mg przetworzonych skór surowych. W okresie 2010-2011 w europejskich garbarniach średnio na 1 metr kwadratowy wyprodukowanego produktu przypadało 2,14 kg odpadów. W procesie garbowania skór zużywa się znaczne ilości wody oraz związków chemicznych, głównie soli chromu, które przechodzą do ścieków i osadów. Ten sposób garbowania jest wykorzystywany przez około 90% wszystkich zakładów garbarskich, czego konsekwencją jest przypisywanie 40% światowego zanieczyszczenia chromem temu przemysłowi [1-5]. Ponieważ chrom znajdujący się w osadach z przemysłu garbarskiego występuje głównie w formie Cr^{3+} , uważanej za stabilną w środowisku oraz najmniej toksyczną, opracowywanie technologii pozwalających na ich utylizację nie było przyjmowane jako priorytetowe, a podstawową metodą zagospodarowania pozostawało składowanie [4, 6, 7].

Składowanie odpadów zawierających metale ciężkie, bez względu na zastosowane zabezpieczenia, stanowi realne zagrożenie dla środowiska gruntowo-wodnego,

a wynikający z prawa obowiązek redukcji ilości odpadów biodegradowalnych przeznaczonych do składowania wymusza poszukiwanie innych metod ich zagospodarowania [8].

Zastosowanie kompostów możliwych do wytworzenia na bazie osadów zawierających duże ilości metali ciężkich jest ograniczone z uwagi na niebezpieczeństwo migracji tych metali do gleby i ich bioakumulacji w roślinności [9, 10].

Ponadto, obecność w środowisku gruntowo-wodnym tlenków manganu, jak np. MnO_2 , może powodować przechodzenie Cr^{3+} w formę Cr^{6+} pomimo występowania chromu w tym środowisku jako osadów [11]. Co więcej, bezpieczeństwo oraz ograniczona mobilność trójwartościowej formy chromu są coraz częściej poddawane w wątpliwość [12-14].

Dlatego poszukiwanie innych metod, alternatywnych do składowania, wydaje się celowym kierunkiem badań. Przykładem takich metod są metody termiczne [15], a szczególnie witrifikacja, która sprawdziła się w unieszkodliwianiu odpadów niebezpiecznych i przemysłowych ze względu na stabilność i wysoką odporność chemiczną otrzymywanych produktów w warunkach środowiskowych [16]. Dzięki odpowiedniemu doborowi składników w procesie witrifikacji można otrzymać szkła i materiały ceramiczne o chemicznych i fizycznych właściwościach porównywalnych lub lepszych niż dostępne produkty komercyjne. Zastosowanie w tym procesie jako surowców materiałów odpadowych stwarza możliwość ponownego ich wykorzystania i wprowadzenia na rynek jako pełnowartościowego produktu bez konieczności składowania jakichkolwiek pozostałości po procesie [17]. Oprócz tego, dzięki odpowiedniemu doborowi dodatków, witrifikacja odpadów o znacznej zawartości chromu pozwala na jego unieruchomienie poprzez wbudowanie go w matrycę krzemionkową bez jego zbędnej emisji do atmosfery [18, 19]. W pracy przedstawiono możliwości witrifikacji osadów ściekowych z przemysłu garbarskiego ze stłuczką szklaną, która jest typowym źródłem krzemionki w tego typu procesach [20, 21]. Celem pracy była weryfikacja możliwości uzyskania zwięzłego, stabilnego w środowisku produktu o ograniczonej wymywalności metali i wysokiej twardości.

1. Badania eksperymentalne

Badania eksperymentalne miały na celu zweryfikowanie możliwości termicznego przekształcania osadów ściekowych z przemysłu garbarskiego ze stłuczką szklaną na drodze witrifikacji.

1.1. Metodyka pomiarów

Osady ściekowe użyte w badaniach pozyskano z dwóch garbarni zlokalizowanych w województwie śląskim - garbarni „Szczakowa” w Jaworznie oraz „SKOTAN” w Skoczowie. W przypadku garbarni „Szczakowa” ze względu na osobne linie technologiczne oczyszczające ścieki z różnych etapów procesu produkcyjnego pobrano 2 rodzaje osadów:

- osady o charakterze mineralnym powstałe w wyniku procesu chemicznego strącania;
- osady o charakterze organicznym z oczyszczania ścieków metodą flotacji.

Aby uzyskać zwarty i twardy produkt końcowy, osady ściekowe muszą być witryfikowane z innymi materiałami, które charakteryzuje duża zawartość SiO_2 , umożliwiającą otrzymanie zeszkłonego produktu oraz unieruchomienie w matrycy krzemionkowej metali ciężkich. W badaniach takim dodatkiem była stłuczka szklana uzyskana od komercyjnego podmiotu zajmującego się jej zbiórką i zagospodarowaniem. Wykorzystane materiały scharakteryzowano pod kątem zawartości wybranych metali ciężkich (tab. 1).

Tabela 1. Stężenie metali ciężkich w substratach

Table 1. Heavy metal content in the substrates

Substraty	Stężenie, mg/kg s.m.				
	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
Osady z garbarni „Szczakowa” z procesu flotacji	7317 ±129	0,19 ±0,02	10,91 ±0,1	4,56 ±0,01	115,5 ±2,52
Osady z garbarni „Szczakowa” z procesu strącania	168 200 ±654	0,34 ±0,03	54,99 ±0,2	< 0,01	103,1 ±0,2
Osady z garbarni „SKOTAN”	28 280 ±321	0,16 ±0,04	15,21 ±0,14	< 0,01	113,5 ±3,12
Stłuczka szklana	1,69 ±0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	1,52 ±0,01

W zależności od sposobu oczyszczania ścieków oraz etapu procesu produkcyjnego, z którego pochodziły, osady ściekowe charakteryzowały się skrajnie różną zawartością chromu. Procesowi chemicznego strącania w garbarni „Szczakowa” poddawane są ścieki z etapu garbowania, w którym stosowane są sole chromu, dlatego osady z procesu ich oczyszczania charakteryzuje największa zawartość tego metalu spośród badanych osadów.

Substraty użyte do sporządzania mieszanek zostały wysuszone do stanu powietrzno suchego, a następnie rozdrobnione w kruszarce szczękowej i przesiane do frakcji < 1 mm. Procesowi witryfikacji poddano mieszanki zawierające wagowo 35% osadów ściekowych oraz 65% stłuczki szklanej.

Witryfikacji poddano 50 g mieszanek umieszczonych w tyglach grafitowych o objętości 350 cm³. Proces witryfikacji prowadzono w piecu plazmowym z użyciem argonu jako gazu plazmotwórczego ze stałym przepływem gazu na poziomie 20 dm³/minutę. Mieszanki poddawano działaniu plazmy przez 10 minut, a otrzymane witryfikaty po ostudzeniu poddano dalszej analizie.

Uzyskane witryfikaty poddano testom wymywania zgodnie z Polską Normą [22]. Ze względu na charakter badanych materiałów, zgodnie z zaleceniami zawartymi w normie, testy przeprowadzono dla stosunku ciecz : faza stała 10:1 (l/kg).

Eluaty otrzymane z testów wymywania, substraty do sporządzania mieszanek, mieszanki oraz otrzymane z nich witryfikaty zostały zbadane pod kątem zawartości

wybranych metali ciężkich z wykorzystaniem spektrometru emisyjnego ze wzbudzeniem plazmowym typu ICP-OES. Materiały stałe przed analizą zostały przeprowadzone do roztworu wodnego na drodze mineralizacji w mineralizatorze mikrofalowym w obecności 7 cm³ 65% HNO₃. Eluaty z testów wymywania przed analizą zakwaszono do pH 2 przy użyciu 65% HNO₃.

1.2. Analiza wyników badań

Zawartość wybranych metali ciężkich w mieszankach poddanych witrifikacji oraz w produktach otrzymanych w jej wyniku przedstawiono w tabeli 2. W wyniku witrifikacji osiągnięto redukcję masową od 25,32 do 42,1%. Największy stopień redukcji osiągnięto dla osadów z garbarni „Szczakowa” z procesu flotacji ze względu na największą zawartość związków organicznych.

Tabela 2. Stężenie metali ciężkich w mieszankach poddawanych witrifikacji i uzyskanych witrifikatach

Table 2. Heavy metal content in mixtures undergoing vitrification and obtained vitrificates

Osady	Medium	Stężenie, mg/kg s.m.				
		Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
„Szczakowa” z procesu flotacji	Mieszanka	2646,67 ±21,11	0,77 ±0,19	11,62 ±1,42	4,45 ±2,38	26,26 ±0,52
	Witryfikat	1165,5 ±0,2	0,22 ±0,05	9,00 ±0,55	3,35 ±1,58	8,30 ±0,03
„Szczakowa” z procesu strącania	Mieszanka	28990 ±256,05	< 0,01	17,64 ±1,18	< 0,01	34,68 ±0,47
	Witryfikat	1253 ±0,63	< 0,01	11,84 ±0,08	< 0,01	8,14 ±0,48
„SKOTAN”	Mieszanka	8183,33 ±102,75	< 0,01	8,19 ±0,50	< 0,01	27,18 ±0,22
	Witryfikat	3370 ±12,45	< 0,01	4,62 ±0,01	< 0,01	8,82 ±0,06

Na podstawie uzyskanych wyników obliczono stopień immobilizacji metali ciężkich w witrifikacie (tab. 3) zgodnie ze wzorem:

$$\text{Immobilizacja} = \left(1 - \frac{(M_m \cdot C_m) - (M_w \cdot C_w)}{(M_m \cdot C_m)} \right) \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie:

M_m - masa mieszanki przed witrifikacją, g,

C_m - stężenie metalu w mieszance, mg/kg,

M_w - masa otrzymanego witryfikatu, g,

C_w - stężenie metalu w witrifikacie, mg/kg.

Tabela 3. Stopień immobilizacji metali ciężkich w witryfikatach

Table 3. Immobilization degree of heavy metals in the vitrificates

Witryfikat	Immobilizacja, %				
	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
Osady z garbarni „Szczakowa” z procesu flotacji	25,5	16,55	44,84	43,58	28,3
Osady z garbarni „Szczakowa” z procesu strącania	3,23	–	50	–	17,5
Osady z garbarni „SKOTAN”	27	–	37	–	21,2

Stopień immobilizacji chromu w procesie witryfikacji nie przekraczał 27%, a w przypadku witryfikatów z osadów ściekowych z garbarni „Szczakowa”, powstających w procesie chemicznego strącania, stopień jego immobilizacji odbiegał znacząco od pozostałych i wynosił nieco powyżej 3%. Największą immobilizację osiągnięto dla ołowiu i niklu, co w przypadku niklu może wiązać się z mechanizmem unieruchomienia tego metalu w obecności żelaza w procesach termicznych [23].

Wszystkie otrzymane witryfikaty (rys. 1-3) charakteryzowała podobna twardość (6,5-7 w skali Mohsa), zwięzły charakter i wyraźne zeszklenie powierzchni oraz szklisty wygląd przełamu.



Rys. 1. Witryfikat z osadów z garbarni „Szczakowa” z procesu chemicznego strącania

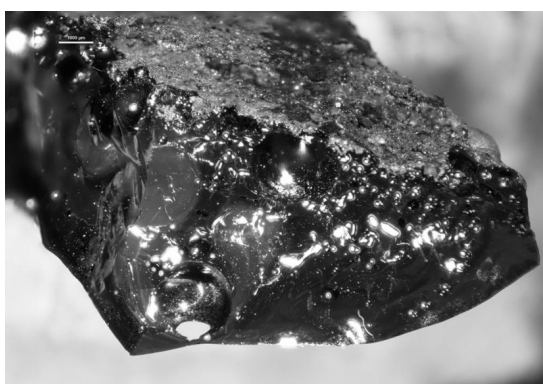
Fig. 1. Vitrificate from precipitation sewage sludge from the “Szczakowa” tannery

Witryfikaty poddano testom wymywania (tab. 4) zgodnie z Polską Normą [22], a uzyskane wyniki zbadano pod kątem zgodności z wymaganiami zawartymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 26 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do gleby, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego [24].



Rys. 2. Witryfikat z osadów z garbarni „Szczakowa” z procesu flotacji

Fig. 2. Vitricate from flotation sewage sludge from the “Szczakowa” tannery



Rys. 3. Witryfikat z osadów z garbarni „SKOTAN”

Fig. 3. Vitricate from sewage sludge from the “SKOTAN” tannery

Tabela 4. Stężenie metali ciężkich w eluatach z testów wymywania witryfikatów

Table 4. Heavy metal content in the eluates from vitrificate leaching tests

Metal	Eluat			Wartości dopuszczalne wg Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r.
	Witryfikat z osadów z garbarni „Szczakowa” z procesu flotacji	Witryfikat z osadów z garbarni „Szczakowa” z procesu strącania	Witryfikat z osadów z garbarni „SKOTAN”	
	mg/dm ³			
Cr	< 0,01	0,21 ±0,01	0,03 ±0,01	0,5
Cd	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,02
Ni	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,5
Pb	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,5
Zn	0,09 ±0,01	0,03 ±0,01	0,05 ±0,01	2

Witryfikaty uzyskane z mieszanek osadów ściekowych ze stłuczką szklaną spełniają wymagania wyżej wymienionego rozporządzenia w ujęciu wymywalności badanych metali ciężkich, co w połączeniu z ich wysoką twardością kwalifikuje je do dalszych badań pod kątem możliwości wykorzystania w przemyśle budowlanym.

Podsumowanie

Witryfikacja osadów ściekowych z przemysłu garbarskiego ze stłuczką szklaną pozwala na uzyskanie końcowego produktu charakteryzującego się minimalnym wymywaniem metali ciężkich oraz twardością charakterystyczną dla szkieł. Otrzymane materiały mogą znaleźć potencjalne zastosowanie w przemyśle budowlanym. Wymaga to jednak dalszej weryfikacji.

Nieprzekraczająca 27% immobilizacja chromu poddaje w wątpliwość prowadzenie procesu w przedstawionym kształcie ze względu na znaczną emisję tego metalu do atmosfery. Wolatilizacja chromu stanowi istotny aspekt i ograniczenie w termicznym przetwarzaniu garbarskich osadów ściekowych [25]. Biorąc pod uwagę udokumentowane przykłady witryfikacji odpadów z przemysłu garbarskiego charakteryzujące się ograniczoną emisją chromu do atmosfery [18, 19], sugeruje się dobór innych źródeł krzemionki na potrzeby procesu witryfikacji badanych osadów oraz ewentualne odpowiednie kondycjonowanie osadów ściekowych przed ich witryfikacją, np. kwasem ortofosforowym [26].

Podziękowania

Badania przeprowadzono w ramach BS/MN-401-302/14.

Literatura

- [1] Swarnalatha S., Srinivasulu T., Srimurali M., Sekaran G., Safe disposal of toxic chrome buffing dust generated from leather industries, *Journal of Hazardous Materials* 2008, 150, 290-299.
- [2] Famielec S., Wieczorek-Ciurowa K., Waste from leather industry. Threats to the environment, *Chemia Czasopismo Techniczne* 2011, 8, 43-48.
- [3] Chuan M., Liu J., Release behaviour of chromium from tannery sludge, *Water Research* 1996, 30, 4, 932-938.
- [4] Lopez-Luna J., Gonzalez-Chavez M.C., Esparza-Garcia F.J., Rodriguez-Vazquez R., Toxicity assessment of soil amended with tannery sludge, trivalent chromium and hexavalent chromium using wheat, oat and sorghum plants, *Journal of Hazardous Materials* 2009, 163, 829-834.
- [5] Społeczny i Środowiskowy Raport Europejskiego Przemysłu Skórzanego 2012, <http://www.euroleather.com/socialreporting/SER/ESERPolish.pdf>
- [6] Altas L., Inhibitory effect of heavy metals on methane-producing anaerobic granular sludge, *Journal of Hazardous Materials* 2009, 162, 1551-1556.
- [7] Chandra P., Kulshreshtha K., Chromium accumulation and toxicity in aquatic vascular plants, *The Botanical Review* 2004, 70(3), 313-327.
- [8] Ghosh S., Mukherjee S., Al-Hamdan A., Reddy K., Efficacy of fine-grained soil as landfill liner material for containment of chrome tannery sludge, *Geotechnical and Geological Engineering* 2013, 31, 493-500.

- [9] Li G., Zhang Ch., Zhan J., Wang F., Chrome sludge compost - effect on crops and soils, *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists* 2005, 90, 10-13.
- [10] Ociepa A., Pruszek K., Lach J., Ociepa E., Wpływ długotrwałego nawożenia gleb obornikiem i osadem ściekowym na wzrost zawartości metali ciężkich w glebach, *Ecological Chemistry and Engineering S* 2008, 15, 1, 103-109.
- [11] Apte A., Verma S., Tare V., Bose P., Oxidation of Cr(III) in tannery sludge to Cr(VI): Field observations and theoretical assessment, *Journal of Hazardous Materials* 2005, 121, 215-222.
- [12] Murray K., Mozafarzadeh M., Tebo B., Cr(III) oxidation and Cr toxicity in cultures of the manganese(ii)-oxidizing *Pseudomonas putida* strain GB-1, *Geomicrobiology Journal* 2005, 22, 151-159.
- [13] Thompson S., Manning F., McColl S., Comparison of the toxicity of chromium III and chromium VI to cyanobacteria, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 2002, 69, 286-293.
- [14] Pereira M., Resende P., Azeiteiro U., Oliveira J., de Figueiredo D., Differences in the effects of metals on growth of two freshwater green algae (*Pseudokirchneriella subcapitata* (Korshikov) Hindak and *Gonium pectorale* Müller), *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 2005, 75, 515-522.
- [15] Wolski P., Zawieja I., Stańczyk-Mazanek E., Thermal utilization and agricultural use of sewage sludge in Poland, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2011, 14, 4, 411-418.
- [16] Pelino M., Pisciella P., Crisucci S., Karamanov A., Chemical durability of glasses obtained by vitrification of industrial wastes, *Waste Management* 2001, 21, 1-9.
- [17] Pelino M., Cantalini C., Rincon J., Preparation and properties of glass-ceramic materials obtained by recycling goethite industrial waste, *Journal of Materials Science* 1997, 32, 4655-4660.
- [18] Bień J., Celary P., Morzyk B., Sobik-Szołtysek J., Wystalska K., Effect of additives on heavy metal immobilization during vitrification of tannery sewage sludge, *Environmental Protection Engineering* 2013, 39, 2, 33-40.
- [19] Basegio T., Leão A., Bernardes A., Bergmann C., Vitrification: An alternative to minimize environmental impact caused by leather industry wastes, *Journal of Hazardous Materials* 2009, 165, 604-611.
- [20] Pisciella P., Crisucci S., Karamanov A., Pelino M., Chemical durability of glasses obtained by vitrification of industrial wastes, *Waste Management* 2001, 21, 1-9.
- [21] Karamberi A., Orkopoulos K., Moutsatsou A., Synthesis of glass-ceramics using glass cullet and vitrified industrial by-products, *Journal of the European Ceramic Society* 2007, 27, 2-3, 629-636.
- [22] PN-EN 12457, Charakteryzowanie odpadów. Wymywanie, Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów, Część 2: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg w przypadku materiału o wielkości cząstek poniżej 4 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości).
- [23] Shih K., Formation of nickel and copper ferrites in ceramics: a potential reaction in the reuse of iron rich sludge incineration ash, *Advanced treatment technologies for waste recycling: Selected papers from the International Conference on Solid Waste - Moving Towards Sustainable Resource Management*, 2-6 May, Hong Kong 2011.
- [24] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, DzU z dnia 31 lipca 2006 r.
- [25] Tang P., Zhou Y., Xie Z., Effects of hydroxyapatite addition on heavy metal volatility during tannery sludge incineration, *Environmental Science and Pollution Research* 2013, 20, 7, 4405-4413.
- [26] Tang P., Zhao Y., Xia F., Thermal behaviors and heavy metal vaporization of phosphatized tannery sludge in incineration process, *Journal of Environmental Sciences* 2008, 20, 1146-1152.

Vitrification of Tannery Sewage Sludge with Glass Cullet

The tannery industry is responsible for about 40% of the world's chromium pollution which results from huge amounts of generated sewage and solid waste, including sewage sludge, and the fact that circa 90% of the industry in the world uses chromium salts as tanning agents. Due to this tannery sewage sludge contains significant amounts of this metal, which impedes its biological treatment and landfilling remains a common practice for managing of this waste. Regardless of taken protection measures, landfilling of waste containing significant amounts of heavy metals remains a threat to the soil and water environment, additionally the law enforces a reduction in the levels of landfilled biodegradable waste, which requires the development of alternative methods of their treatment. The aim of the conducted research was the evaluation of the possibility of vitrification of tannery sewage sludge with glass cullet. Sewage sludge used in the research was obtained from 2 tanneries in the Silesian Voivodeship: "Szczakowa" located in Jaworzno and "SKOTAN" in Skoczów. The vitrification process was carried out in a plasma-arc furnace with argon as the plasma gas, at constant gas flow of 20 dm³/minute. The mixtures of sewage sludge and glass cullet underwent plasma treatment for 10 minutes. Uniform, homogenous and vitreous products obtained in result of the plasma treatment were of negligible heavy metal leachability and hardness similar to glass (6.5-7 on Mohs scale). In the carried out vitrification process the highest level of chrome incorporation in the silica matrix was 27% achieved for the mixture with "SKOTAN" tannery sludge. Overall the highest incorporation of heavy metals was observed for nickel (range of 37 to 50%) and lead (43.58%). Vitrification of tannery sewage sludge with glass cullet allows for achieving a glass-hard, vitreous, homogenous product safe for the soil and water environment. The hardness and limited heavy metal leaching of the final products suggest that they could probably be used in the construction industry, which, however, requires further investigation.

Keywords: glass cullet, sewage sludge, tannery industry, vitrification