

PROBLEMY TECHNOLOGICZNE I ŚRODOWISKOWE ZWIĄZANE Z TERMICZNĄ KONWERSJĄ OSADÓW ŚCIEKOWYCH

Alina Żogała¹

¹ Zakład Ochrony Wód, Główny Instytut Górnictwa, Plac Gwarków 1, 40-166 Katowice, e-mail: azogala@gig.eu

STRESZCZENIE

Artykuł przedstawia przegląd najczęściej spotykanych problemów technologicznych i środowiskowych związanych z termicznym przekształcaniem osadów ściekowych. W pracy omówiono takie zagadnienia jak m.in. wpływ zawartości wilgoci i substancji mineralnej na właściwości paliwowe osadów, problem emisji zamieszceń i zagospodarowania stałej pozostałości po konwersji, ryzyko wystąpienia zjawiska korozji. Przedstawiono również zbiorczą charakterystykę najważniejszych metod termicznej konwersji osadów ściekowych, wraz z omówieniem wad i zalet każdej z nich.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, wartość opałowa, spalanie, suszenie, korozja.

TECHNOLOGICAL AND ENVIRONMENTAL PROBLEMS CONNECTED WITH THERMAL CONVERSION OF SEWAGE SLUDGE

ABSTRACT

Overview of the most common technological and environmental problems connected with thermal conversion of sewage sludge was presented in the article. Such issues as the influence of content of moisture and mineral matter on fuel properties of sludge, problem of emission of pollutants, problem of management of solid residue, risk of corrosion, were described. Besides, consolidated characteristic of the most important methods of thermal conversion of sewage sludge, with their advantages and disadvantages, was presented in the paper.

Keywords: sewage sludge, heating value, combustion, drying, corrosion.

WPROWADZENIE

Osady ściekowe definiowane są jako mieszanina substancji ciekłych i stałej materii mineralno-organicznej, wyodrębnionej ze ścieków podczas procesów ich oczyszczania [Bień 2009/10, Kordylewski 2008]. Ilość osadów ściekowych wytwarzanych w Polsce systematycznie się zwiększa – rośnie odsetek ludności korzystających z oczyszczalni, zwiększa się ilość oczyszczanych ścieków, a także wzrastają wymagania dotyczące ich jakości, co bezpośrednio prowadzi do zwiększenia ilości powstających osadów po procesie oczyszczania. Wobec tego coraz bardziej istotny jest także problem związany z zagospodarowaniem, transportem, magazynowaniem i unieszkodliwianiem tychże osadów [Werle i in. 2009].

Obecnie dominującym kierunkiem zagospodarowania osadów jest ich składowanie. Jed-

nakże wprowadzenie w życie nowych regulacji prawnych może wkrótce znacząco ograniczyć ten sposób postępowania [Bień i in. 2009]. Dla przykładu rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 8 stycznia 2013 r. wprowadziło zakaz (od 1 stycznia 2016 r.) składowania osadów ściekowych charakteryzujących się określonymi parametrami:

- ogólny węgiel organiczny (TOC) – powyżej 5 % s.m.,
- strata przy prażeniu (LOI) – powyżej 8 % s.m.,
- ciepło spalania – powyżej 6 MJ/kg s.m.¹.

W tej sytuacji konieczne staje się poszukiwanie innych metod zagospodarowania i unieszkodliwiania osadów ściekowych. Szczególnie obie-

¹ Całkowicie ogranicza to możliwość składowania osadów nieprzetworzonych w miejscu innym niż składowisko odpadów niebezpiecznych.

cującą opcją może być ich termiczne przetwarzanie. Technologia ta pozwala bowiem na znaczną redukcję objętości osadów, uzyskanie dodatniego bilansu energetycznego poprzez wykorzystanie wartości opałowej osadu, wytworzenie użytecznych produktów (np. paliw gazowych). Proces ten nie posiada również ograniczeń czasowych unieszkodliwiania [Bień 2009/10].

Technologie termicznej konwersji osadów ściekowych nie są oczywiście pozbawione wad. Stosowanie tego wariantu przetwarzania osadów wiąże się z szeregiem różnych problemów technologicznych i środowiskowych, których szczegółowa analiza będzie przedmiotem niniejszego artykułu.

PRZYDATNOŚĆ OSADÓW ŚCIEKOWYCH DO KONWERSJI TERMICZNEJ

Przydatność osadów ściekowych do termicznego przekształcania jest determinowana przez ich właściwości fizyczne i chemiczne, które z kolei uzależnione są od wielu różnych czynników, m.in. kraju lub regionu świata dostawcy, okresu dostarczenia, charakteru dopływających ścieków, procesów technologicznych zastosowanych w oczyszczalniach, etapu procedury przeróbki samych osadów (inne właściwości mają osady wstępne, przefermentowane, odwodnione itd.) [Bień i in. 2009, Bień 2009/10, Werle 2010].

Do charakterystycznych właściwości osadów ściekowych zaliczyć można – wysoką zawartość wilgoci (ok. 99% w przypadku osadów surowych), substancji mineralnej (50% w suchej masie), części lotnych (90% w suchej masie) oraz niewielki udział pierwiastka C (ok. 10%). Wszystkie te cechy czynią osad ściekowy paliwem znacznie różniącym się od węgla [Bień i in. 2009, Kordylewski 2008]².

Ponadto osady ściekowe zawierają: duże ilości związków biogennych (związków N, P,

² Inaczej będzie przebiegał proces spalania tych dwóch paliw. Na przykład, rozkład termiczny osadów ściekowych zachodzi w temperaturze znacznie niższej niż rozkład węgla – zaczyna się już w temperaturze 150 °C (czyli przebiega równocześnie z procesami suszenia). Poza tym spalanie pozostałości koksowej w przypadku osadów ściekowych trwa krócej niż odgazowanie i spalanie części lotnych (co wynika z niewielkiego udziału pierwiastka C w karbonizacji). Natomiast w przypadku węgla spalanie pozostałości koksowej jest ok. 10 razy dłuższe niż spalanie części lotnych [Kordylewski 2008].

K), metale ciężkie (Pb, Cd, Hg, Ni, Zn, Cu, Cr), mikrozanieczyszczenia organiczne: dioksyny PCDD, furany PCDF, polichlorowane dwufenyle PCB, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne WWA, chlorowcopochodne związki absorbowane (AOX) lub ekstrahowane heksanem (EOX), pestycydy (DDT) i detergenty (LAS) oraz liczne organizmy patogenne – bakterie, wirusy, grzyby, pierwotniaki oraz jaja pasożytów [Bień i in. 2009].

Niektóre właściwości osadów ściekowych, jak wysoka wilgotność, niska gęstość, wysoka zawartość substancji mineralnej, komplikują ich konwersję termiczną. Duży udział wilgoci w osadzie znacznie utrudnia jego zapłon, wiąże się ze zwiększeniem zapotrzebowania na energię zewnętrzną oraz (w przypadku współspalania z innymi paliwami) obniża kaloryczność mieszanki. W wielu przypadkach konieczne jest zatem wstępne odwadnianie i suszenie osadu, tak aby zawartość suchej masy wynosiła minimum 50% objętości, w innym przypadku proces będzie ujemny energetycznie i co za tym idzie nieopłacalny.

Niska gęstość oznacza, że do komory spalania należy wprowadzić więcej paliwa. Zaś substancja mineralna jest w paliwie balastem i wpływa negatywnie na takie jego parametry jak wartość opałowa i temperatura zapłonu [Werle 2010, Werle 2012].

Wysoka zawartość części lotnych z jednej strony obniża wartość opałową osadu ściekowego, z drugiej wpływa korzystnie na charakterystyki jego zapłonu (temperaturę zapłonu, czas zwłoki zapłonu³). Natomiast wysoka zawartość części lotnych połączona z niską zawartością tlenu jest korzystną cechą osadów ściekowych – wskazuje bowiem na mały potencjał tworzenia nieorganicznych związków lotnych podczas procesów konwersji termicznej [Werle 2012].

METODY KONWERSJI OSADÓW ŚCIEKOWYCH

Istnieje wiele sposobów termicznej konwersji osadów ściekowych, jak m.in. spalanie (monospalanie, współspalanie), zgazowanie czy piroliza. Krótką charakterystykę, tych i innych metod przedstawiono w tabeli 1. Istnieją również procesy stanowiące kombinację różnych sposobów

³ Czas jaki upływa od momentu podania paliwa do momentu jego zapłonu.

Tabela 1. Wady i zalety poszczególnych procesów konwersji osadów ściekowych – opracowanie własne
Table 1. Advantages and disadvantages of particular processes of sewage sludge conversion – own elaboration

Proces	Opis	Wady	Zalety	Produkty
Piroliza	<p>Rozkład osadu pod wpływem temperatury (300–900 °C) w środowisku beztlenowym. Najważniejsze reakcje: $C_m H_n \rightarrow xCH_4 + yH_2 + zC$ $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ $C + CO_2 \rightarrow 2CO$</p>	<ul style="list-style-type: none"> • metoda pirolityczna jest mniej sprawna, mniej wydajna i bardziej kosztowna w porównaniu do technologii spalania, • odpady wymagają odpowiedniego przygotowania, rozdrobnienia, homogenizacji, aby ułatwić proces i podnieść energetyczną wartość produktów, • powstają odpady stałe, które mogą być szkodliwe dla środowiska 	<ul style="list-style-type: none"> • możliwość otrzymania z odpadów paliwa stałego i płynnego, • gaz pirolityczny jest bardziej kaloryczny niż gaz wytwarzany w procesie zgazowania (jego kaloryczność zawiera się w przedziale 15–30 MJ/Nm³), • możliwość wydzielenia z odpadów cennych związków chemicznych, które mogą być wykorzystywane w dalszych procesach, • lepsza możliwość kontroli i optymalizacji procesu (w porównaniu do technologii spalania) – warunków rozkładu termicznego (temperatura, ciśnienie, atmosfera) oraz warunków przetwarzania produktów pirolizy, • emisja zanieczyszczeń gazowych i pyłowych jest mniejsza niż podczas spalania 	<ul style="list-style-type: none"> • frakcja gazowa – H₂, CH₄, CO, CO₂ (i inne gazy w mniejszej ilości), • frakcja stała – koks pirolityczny, substancje obojętne, pyły, • frakcja ciepla – smoły, oleje, woda, składniki organiczne (kwasy, alkohole)
Zgazowanie	<p>Przekształcenie paliwa stałego lub ciekłego w paliwo gazowe w obecności czynnika zgazowującego (tlen, powietrze, para wodna). Powstaje gaz o wartości opałowej ok. 4 MJ/m³ (wykorzystywany do produkcji energii, ciepła, wodoru). Najważniejsze reakcje: $C + O_2 \rightarrow CO_2$ $C_x H_y + (x + 0,25y)O_2 \rightarrow xCO_2 + 0,5yH_2O$ $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ $C_x H_y + xH_2O \rightarrow xCO + (x + 0,5y)H_2$</p>	<ul style="list-style-type: none"> • osad powinien być wcześniej wysuszony, by nie utrudniał pracy reaktora, • proces powolny w porównaniu do spalania, • metoda stosunkowa nowa, wciąż na etapie badań i opracowywania rozwiązań (sama technologia jest znana, ale pomysł zgazowania osadów ściekowych jest nowy), • powstają odpady stałe, które mogą być szkodliwe dla środowiska 	<ul style="list-style-type: none"> • zgazowanie przebiega w środowisku o niższej zawartości tlenu niż spalanie – powstaje mniej NO_x i SO_x (siarka jest przekształcana do siarkowodoru, azot do amoniaku) • fosfor jest transformowany do fazy stałej (nie gazowej), • powstaje mniej spalin niż podczas spalania tej samej próbki osadu (mniej tlenu jest dostarczane do procesu) – zgazowanie wymaga więc mniejszych i tańszych instalacji do oczyszczania gazu 	<p>gazy syntezowy – CO i H₂ oraz w mniejszych ilościach CO₂, H₂O, N₂, CH₄ (powstają również odpady stałe)</p>
Mono-spalanie	<p>Podstawowy proces termicznej konwersji. Utlenianie związków organicznych do węgla i wody: $C + O_2 \rightarrow CO_2$ $H_2 + 0,5O_2 \rightarrow H_2O$. Proces przebiega z wydzieleniem dużej ilości ciepła.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • niska wartość opałowa osadu nie gwarantuje wytworzenia nadmiaru energii; zazwyczaj więc osady muszą wcześniej zostać wysuszone, • wyższe koszty operacyjne niż w przypadku technologii współspalania – (ze względu na konieczność stosowania dodatkowego ciepła), • emisja znacznych ilości pyłów, związków S, N, dioksyn, furanów – instalacje do spalania muszą być wyposażone w szereg urządzeń do oczyszczania spalin, • konieczność spełnienia wymagań procesowych np. dotrzymania określonej temperatury w kotle (co może być problematyczne w przypadku instalacji fluidalnych), • powstają odpady stałe, które mogą być szkodliwe dla środowiska 	<ul style="list-style-type: none"> • możliwość generowania energii cieplnej i elektrycznej, • mniejsze koszt i możliwość przekształcania większego strumienia paliwa w porównaniu do technologii zgazowania i pirolizy, • niższe koszty inwestycyjne niż w przypadku procesu współspalania, • technologia sprzyja odzyskiwaniu fosforu – popiół zawiera większą ilość tego pierwiastka i jest mniej zanieczyszczony metalami ciężkimi niż popiół powstający podczas współspalania 	<p>spaliny – głównie CO₂ i H₂O (powstają również odpady stałe)</p>

Tabela 1 c.d. / Table 1 cont.

Współspalanie	Współspalanie osadów ściekowych z węglem kamiennym, brunatnym, odpadami komunalnymi, drewnem. Mieszanie osadów z innym paliwem odbywa się na składowisku lub w palenisku kotła. Następnie zachodzi spalanie mieszanki.	<ul style="list-style-type: none"> spadek sprawności kotła wraz ze wzrostem ilości osadu w mieszance, w przypadku współspalania osadów ściekowych z odpadami komunalnymi pojawia się problem wynikający z odmiennej charakterystyki tych odpadów (i w związku z tym za najlepszą instalację do spalania odpadów komunalnych uznaje się instalacje rusztową, do spalania osadów ściekowych – instalację fluidalną) emisja znacznych ilości pyłów, związków S, N, dioksyn, furanów – instalacje do spalania muszą być wyposażone w szereg urządzeń do oczyszczania spalin, powstający popiół zawiera tak małą ilość pierwiastka P i tak duże stężenie zanieczyszczeń, że odzyskiwanie fosforu może być niemożliwe, powstają odpady stałe, które mogą być szkodliwe dla środowiska, teoretycznie podczas współspalania można przetwarzać osady bardziej wilgotne, ale na potrzeby kotłów pyłowych i tak należy je wysuszyć (w kotłach pyłowych bowiem efektywnie spala się paliwo rozdrobnione) 	<ul style="list-style-type: none"> możliwość generowania energii cieplnej i elektrycznej, niższe koszty operacyjne niż w przypadku monospalania, w przypadku współspalania osadów ściekowych z odpadami komunalnymi następuje ograniczenie kosztów unieszkodliwiania (w porównaniu do sytuacji, gdyby materiały te przetwarzane były oddzielnie). Proces ten daje również możliwość zagospodarowania osadów ściekowych gdy brak jest specjalistycznej monospalarni (przeznaczonej do ich przekształcania) 	spaliny – głównie CO ₂ i H ₂ O (powstają również odpady stałe)
Współspalanie w piecach obrotowych do wypalania cementu	Celem procesu jest wytwarzanie klinkieru cementowego, przetwarzanie osadów ściekowych (które służą do opalania pieca) jest jedynie korzyścią pośrednią technologii.	<ul style="list-style-type: none"> wrażliwość części ruchomych (o dużych rozmiarach) na zmianę obciążenia cieplnego, niekorzystny bilans energetyczny – występują znaczące straty ciepła na skutek promieniowania oraz straty ciepła unoszone z dużymi ilościami spalin (instalacje te bowiem muszą pracować z dużym nadmiarem powietrza) konieczność stosowania dużych ilości drogiej wymurówki żarowytrzymałej, przekształcanie osadów ściekowych nie może zakłócać procesu wypalania klinkieru – osady muszą zostać odpowiednio przygotowane i mieć określone parametry, m.in.: <ul style="list-style-type: none"> przekształcanie w piecach obrotowych osadów ściekowych o dużej zawartości wody jest nieekonomiczne – muszą one zostać wysuszone do ok. 80% s.m., zawartość popiołu nie powinna być większa niż 15% (cementownia musi brać pod uwagę właściwości popiołu w projektowaniu mieszanki wsadowej), zawartość chloru nie powinna przekroczyć 5% masy osadu 	<ul style="list-style-type: none"> możliwość spalania różnego rodzaju odpadów, ograniczenie zużycia nieodnawialnych paliw kopalnych, metale ciężkie i inne niepalne składniki osadów zostają wbudowane w strukturę klinkieru, wysoka temperatura (do 1800°C) – zapewnia całkowity rozkład materii organicznej, proces bezodpadowy, proces przebiega w środowisku silnie alkalicznym – kwaśne składniki gazów spalinowych ulegają chemicznemu wiązaniu, czas przebywania gazów jest dłuższy niż w przypadku konwencjonalnych urządzeń do spalania osadu (wymagania związane z przetwarzaniem odpadów są dotrzymane), duża bezwładność cieplna procesu wyklucza niekontrolowaną emisję zanieczyszczeń 	klinkier cementowy, spaliny – głównie CO ₂ i H ₂ O

Tabela 1 c.d. / Table 1 cont.

Utlenianie na mokro	Wykorzystanie nieodwodnionego osadu ściekowego (jedynie zagęszczonego mechanicznie). Określone warunki ciśnienia i temperatury ($T=200-250^{\circ}\text{C}$, $p=2-8\text{ MPa}$) umożliwiają oksydację osadu przy użyciu tlenu znajdującego się w suchej masie.	<ul style="list-style-type: none"> • duże koszty inwestycyjne i eksploatacyjne, • konieczność rezygnacji ze wstępnej fermentacji osadów i pozyskiwania części biogazu • wysoka temperatura i ciśnienie procesu związane są z surowymi wymaganiami dotyczącymi konstrukcji urządzeń i ich odporności na korozję 	<ul style="list-style-type: none"> • technologia nie wymaga odwadniania i suszenia, • pełna dezynfekcja osadu, • proces prosty technologicznie 	osad zmineralizowany, odciek biodegradowalny, gaz poreakcyjny
Witryfikacja (zeszkliwienie)	Zmiana właściwości i postaci modyfikowanego materiału pod wpływem dostarczonej energii. W wysokiej temperaturze dana substancja rozkłada się z wydzieleniem składników gazowych, a następnie ulega spoieleniu i stopieniu.	<ul style="list-style-type: none"> • proces wymaga wysokich temperatur ($1500-2000^{\circ}\text{C}$), jest więc bardzo energochłonny, • proces wymaga specjalnych instalacji 	<ul style="list-style-type: none"> • możliwość redukcji objętości przekształcanego materiału o ok. 95%, • wbudowanie nieorganicznych składników w strukturę szkła (w tym metali toksycznych), • witryfikat może być stosowany np. w budownictwie, • wysoki stopień konwersji, • technologia ta często wykorzystuje procesy plazmowe – składniki plazmy (elektrony, jony, rodniki) mogą mieć efekt katalityczny w reakcjach konwersji 	witryfikat o strukturze amorficznej, charakteryzujący się małą reaktywnością chemiczną, brakiem toksyczności, dobrymi właściwościami mechanicznymi (powstaje również gaz odlotowy)
Spalanie pośrednie (reburning)	Zgazowanie osadów ściekowych i wykorzystanie powstałego gazu jako paliwa dodatkowego podczas spalania paliw kopalnych. Proces spalania odbywa się w trzech stadiach: <ul style="list-style-type: none"> • spalanie paliwa podstawowego (kopalnego) z nadmiarem powietrza, • spalanie paliwa podstawowego i dodatkowego (z niedomiarem powietrza), • dopalanie – podawanie dodatkowego powietrza. 	<ul style="list-style-type: none"> • skomplikowana instalacja, • koszty eksploatacyjne związane z koniecznością podawania dodatkowego paliwa, • atmosfera redukcyjna intensyfikuje procesy korozyjne, • większa emisja CO 	<ul style="list-style-type: none"> • minimalizacja emisji NO_x (jest to też główny cel tej metody) – drugie stadium procesu przebiega w atmosferze redukcyjnej, która umożliwia konwersję NO_x do N_2, • duża efektywność redukcji NO_x (nawet 70%), • możliwość zastąpienia drogich paliw reburninowych jak metan czy gaz ziemny, • oszczędność paliw kopalnych 	spaliny (zawierające więcej CO niż w przypadku spalania w atmosferze utleniającej) oraz produkt stały

termicznego przetwarzania np. piroliza połączona ze spalaniem jej stałego produktu, brak jest jednak kilkuletnich doświadczeń związanych ze stosowaniem tych technologii w warunkach pełno-technicznych [Bień i in. 2009].

WILGOTNOŚĆ OSADU ŚCIEKOWEGO

Zawartość wilgoci w osadach ściekowych jest parametrem determinującym jego przydatność do danego procesu termicznej konwersji. Jeżeli wartość opałowa osadu nie wystarcza do odparowania zawartej w nim wody, to osad może być spalany tylko z dodatkowym paliwem (dlatego też tak ważne dla technologii termicznej konwersji są omówione w następnym punkcie procesy suszenia).

Osady surowe charakteryzują się zawartością wilgoci powyżej 99%, osady odwodnione mechanicznie – 80–50%, natomiast wilgotność osadów poddanych suszeniu termicznemu może być niższa niż 10% [Bień i in. 2009, Bień 2009/10]. Przyjmuje się, że zawartość wilgoci w osadach ściekowych powinna być mniejsza niż 40% by mogły być one spalane bez dodatkowego wspomaganie (ich ciepło spalania zawiera się wówczas w przedziale 10–17 MJ/kg, co odpowiada poziomowi kaloryczności węgla brunatnych) [Bień i in. 2009]. Monospalaniu mogą więc być poddawane jedynie osady wcześniej osuszone termicznie. W pozostałych przypadkach osad ściekowy może być spalany jedynie w obecności dodatkowego paliwa. Przy czym często nadal istnieje konieczność wcześniejszego wysuszenia osadów np. gdy materiał ten ma być wspólnie przetwarzany ra-

zem z węglem kamiennym, to powinien zostać wysuszony do co najmniej 85% suchej masy [Bień 2009/10].

SUSZENIE TERMICZNE OSADU

Suszenie termiczne to technologia której celem jest zmniejszenie ilości wody w osadzie. Proces ten jest zazwyczaj przeprowadzany po mechanicznym odwadnianiu. Zawartość suchej masy w osadzie ściekowym po odwadnianiu wynosi zwykle 20–30%, po zakończeniu termicznego suszenia 50–90%. Produkt całkowicie osuszony (czyli o zawartości suchej masy powyżej 85%) ma postać pyłu lub granulek [PURE 2012].

Suszenie osadu pozwala na redukcję jego masy i objętości. Proces ten nie zmienia składu chemicznego danego materiału, ale przyczynia się do wzrostu jego kaloryczności (poprzez obniżenie zawartości wilgoci). Przeprowadzenie procesu suszenia ułatwia również operacje magazynowania i transportu osadu ściekowego [Bień i in. 2009].

Proces suszenia jest bardziej złożony niż pozostałe operacje przetwarzania osadów⁴ (poza samą termiczną konwersją, która jest jeszcze bardziej skomplikowana) i łączy się z różnymi problemami technologicznymi i ekonomicznymi (natomiast w aspekcie środowiskowym zwraca się uwagę na emisję drobnych cząstek i odorów do atmosfery) [PURE 2012].

Produkt osuszania osadów ma często postać pyłu, więc istnieje zagrożenie pożarem i wybuchem podczas operacji jego transportu i przechowywania. Unoszący się w powietrzu pył organiczny może bowiem ulec nagłemu zapłonowi w obecności źródeł ognia. Stosuje się więc różnego rodzaju środki zapobiegające zagrożeniom pyłowym jak np. wprowadzenie obojętnej atmosfery azotu do systemów składowania i transportowania osadów, zapewnienie obecności otworów dekompresyjnych lub przeciwybuchowych zaworów bezpieczeństwa w systemie wentylacji [PURE 2012]. Zagrożenie wybuchem pyłów jest większe w przypadku wykorzystania suszarek konwekcyjnych⁵. Ze stosowaniem tego typu urządzeń wiąże duże stężenie związków lotnych w

gazach odlotowych, wysoka temperatura czynnika grzewczego (a więc i większe zużycie energii) oraz trudności z uzyskaniem jednorodnego składu osadów. Dlatego też coraz częściej odchodzi się od tej metody suszenia [Bień 2007].

Kolejny problem, zachodzący wraz z postępem procesu suszenia, to przejście osadu w tzw. „fazę kleistą”, która powoduje trudności podczas transportowania [Bień i in. 2009]. Faza ta pojawia się przy stężeniu 40–50%_{s.m.o.}. Dlatego procesowi suszenia powinny być poddawane osady o stężeniu powyżej 50%_{s.m.o.} [Środa i in. 2012]. Aby uniknąć powstawania fazy kleistej osad poddawany suszeniu należy wymieszać z osadem całkowicie wysuszonym. Mieszanie osadu osuszonego i mokrego umożliwia bowiem kompensowanie nierównomierności stężenia suchej masy w odwodnionym osadzie oraz wytworzenie granulatu o małej ścieralności, dużej powierzchni zewnętrznej i małym rozrzucie uziarnienia, a więc produktu o dobrej jakości. Poza tym recykulacja osadu umożliwia związanie powstających pyłów [Bień 2007].

Przede wszystkim jednak proces suszenia jest kosztowny i energochłonny, wobec czego jego stosowanie jest ograniczone praktycznie jedynie do dużych oczyszczalni. Im wyższa jest zawartość wilgoci w osadzie, tym więcej energii potrzeba na jego osuszenie, tym większe jest wobec tego zużycie paliwa wykorzystywanego jako źródło ciepła (tab. 2).

Istotne jest, aby cena energii potrzebnej do wysuszenia osadu była mniejsza niż cena energii odzyskanej z ich termicznego przekształcania. Instalacje suszenia powinny więc charakteryzować się jak najmniejszym wskaźnikiem zużycia ciepła koniecznego do odparowania 1kg H₂O. Dla polskich instalacji wskaźnik ten zawiera się w przedziale 0,78-0,9 kWh/kgH₂O [Środa i in. 2012].

Istnieje oczywiście możliwość zastosowania suszarni ogrzewanej promieniowaniem słonecznym, co pozwala na uniknięcie kosztów dostarczenia ciepła. Jednak suszarnia tego typu osiąga słabe rezultaty w pochmurne dni, zwłaszcza zimą [Wielgosiński 2010].

WARTOŚĆ OPAŁOWA PALIWA

Parametrem pozostającym w ścisłej zależności z zawartością wilgoci w danym paliwie jest jego kaloryczność – im bardziej zawilgocone jest dane paliwo tym mniej jest kaloryczne (i tym

⁴ Trudniejsza jest również eksploatacja i konserwacja urządzeń stosowanych w technologiach suszenia.

⁵ Instalacje w których substancja przenosząca ciepło styka się bezpośrednio z osuszonym materiałem [Bień 2007, Bień i in. 2009, PURE 2012].

Tabela 2. Zapotrzebowanie paliw do suszenia osadów ściekowych w nowoczesnych suszarkach z odzyskiem ciepła [Bień i in. 2009]**Table 2.** Demand of fuels for drying of sewage sludge in modern dries with heat recovery

Zawartość s.m. w osadzie poddawany wysuszeniu do 90% s.m.	Rodzaj paliwa	Wartość opałowa, [kJ/kg]	Ilość paliwa do wysuszenia 1 t osadu
20%	olej opałowy	42 000	55–60 kg
	gaz ziemny	29 000	75–85 Nm ³
	biogaz	23 000	105–115 Nm ³
30%	olej opałowy	42 000	40–45 kg
	gaz ziemny	29 000	60–65 Nm ³
	biogaz	23 000	80–86 Nm ³

mniejszy będzie efekt energetyczny uzyskany w wyniku jego spalania).

Kaloryczność paliwa (czyli ilość ciepła jaką można uzyskać ze spalania jednostki jego masy) opisują dwa parametry – wartość opałowa oraz ciepło spalania. Różnica między nimi wynika z faktu, że w wyniku spalania powstaje woda, która podczas ochładzania spalin może ulec skropleniu, zmieniając tym samym wartość efektu cieplnego procesu. Jeżeli więc zakłada się, że woda znajduje się w spalinach w stanie ciekłym, to wówczas mówi się o ciepłe spalania (*HHV* z ang. *higher heating value*). Jeżeli natomiast woda pozostaje w spalinach w stanie pary, to kaloryczność paliwa jest opisywana poprzez wartość opałową (*LHV* z ang. *lower heating value*) [Bień i in. 2009]. Zależność między tymi dwoma parametrami jest więc następująca [Sakleshpur Naraja 2015]:

$$HHV = LHV + h_v \cdot (9H + W) \quad (1)$$

gdzie: h_v – ciepło parowania wody, [kJ/kg],

H – udział wodoru w paliwie, [–]

W – udział wilgoci w paliwie, [–].

Wartość opałowa (ciepło spalania) paliwa stałego (w tym osadu ściekowego) nie jest wielkością addytywną (jak w przypadku paliw gazowych⁶). Dokładne wyznaczenie tych parametrów na podstawie składu pierwiastkowego nie jest możliwe. Paliwa stałe są bowiem mieszaninami licznych, przeważnie nie znanych związków chemicznych, o różnej budowie oraz kaloryczności. Wobec tego wartość opałową i ciepło spalania paliw stałych określa się w oparciu o liczne empiryczne wzory przybliżone [Justat 1972].

Literatura podaje prawie dwadzieścia formuł na obliczanie kaloryczności osadów ściekowych

[Bień 2009/10]. Ciepło spalania można wyznaczyć m.in. na podstawie znajomości:

- udziałów węgla (C) i wodoru (H) [Bień 2009/10]:

$$HHV = 345,3 \cdot (C + H) - 191,4 \text{ [kJ/kg]} \quad (2)$$

- zawartości wilgoci w masie wejściowej (W), korzystając z zależności Tabasarana [Bień i in. 2009]:

– dla osadów surowych:

$$HHV = 14235 - 168,3 \cdot W \text{ [kJ/kg s.m.]} \quad (3)$$

– dla osadów przefermentowanych:

$$HHV = 10467 - 130,6 \cdot W \text{ [kJ/kg s.m.]} \quad (4)$$

- ilości substancji lotnych w osadach w % s.m. (P_v), wykorzystując uproszczone wzory Faira i Geyera [Bień i in. 2009]:

– dla osadów wstępnych:

$$HHV = 307 \cdot (P_v - 10) \text{ [kJ/kg s.m.]} \quad (5)$$

– dla nadmiernego osadu czynnego:

$$HHV = 252 \cdot (P_v - 5) \text{ [kJ/kg s.m.]} \quad (6)$$

lub zależność Kempy [Bień i in. 2009]:

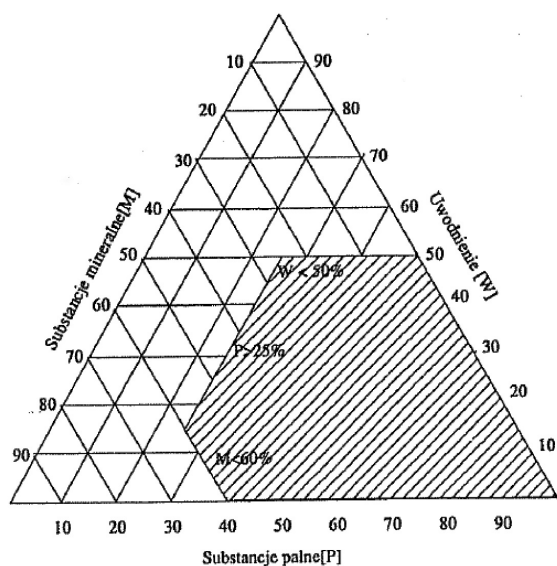
$$HHV = (224,7 \cdot P_v + 1495) \pm 1722 \text{ [kJ/kg s.m.]} \quad (7)$$

Kaloryczność osadów ściekowych można również określić na podstawie prezentowanych w literaturze nomogramów (m.in. przedstawionych i opisanych w opracowaniu [Bień 2009/10]).

SUBSTANCJE MINERALNE

Wpływ na wartość opałową osadu ściekowego, poza omówionym wcześniej stopniem zawilgocenia, ma również zawartość substancji mineralnej. Im większy jest udział składników nieorganicznych w danym paliwie, tym mniej jest ono kaloryczne, zawiera bowiem mniejszą ilość substancji palnej. Te trzy parametry paliwa mogą być zestawione na jednym schemacie – tworząc tzw. trójkąt Tannera (rys. 1), który pozwala na

⁶ Dla których wartość opałowa (ciepło spalania) jest równa sumie udziałów wartości opałowych (ciepła spalania) poszczególnych składników.



Rys. 1. Trójkąt Tanner [Bień i in. 2009]

Fig. 1. Triangle of Tanner

określenie, czy dany materiał może być spalany autotermicznie [Bień i in. 2009].

Negatywny wpływ substancji mineralnej na proces przekształcania termicznego osadów ściekowych przejawia się nie tylko w obniżeniu ich wartości opałowej. W wyniku oddziaływania wysokiej temperatury składniki substancji mineralnej podlegają bowiem przemianom, tworząc popiół i żużel, które mogą odkładać się na ogrzewanych powierzchniach i tworzyć aglomeraty, a tym samym prowadzić do różnych problemów operacyjnych (utrudniony zostaje przepływ ciepła, w skrajnych sytuacjach całe złożo może ulegać spiekaniu). Poza tym niektóre składniki popiołów, jak np. K i Na przyczyniają się do zjawiska korozji wysokotemperaturowej.

Skłonność popiołów do tworzenia depozytów i aglomeratów podczas procesu spalania określana jest za pomocą różnych wskaźników, takich jak [Werle 2012]:

- indeks alkaliczny (AI), determinujący skłonność do zachodzenia zjawiska żużlowania (tym większa im wyższa wartość AI), definiowany jako stosunek podstawowych składników popiołu (CaO , MgO , K_2O , Na_2O , Fe_2O_3) do udziału związków kwaśnych (SiO_2 i Al_2O_3) pomnożony przez udział popiołu w próbce:

$$AI = \text{popiół}\% \cdot \frac{CaO + MgO + K_2O + Na_2O + Fe_2O_3}{SiO_2 + Al_2O_3} \quad (8)$$

- wskaźnik $R_{b/a}$, określający tendencję do zjawiska obrastania powierzchni (która rośnie wraz ze wzrostem wartości wskaźnika):

$$R_{b/a} = \frac{[\%(CaO + MgO + K_2O + Na_2O + Fe_2O_3)]}{\%(SiO_2 + TiO_2 + Al_2O_3)} \quad (9)$$

- wskaźnik aglomeracji złoża BAI , określających skłonność do tworzenia aglomeratów i spieków popiołowych (przyjmuje się, że aglomeracja zachodzi gdy BAI osiąga wartość mniejszą niż 0,15), wyznaczany jako:

$$BAI = \frac{\%Fe_2O_3}{\%(K_2O + Na_2O)} \quad (10)$$

ZAGOSPODAROWANIE PRODUKTÓW STAŁYCH

W wyniku przekształcania termicznego osadów ściekowych powstają produkty stałe, które mogą stanowić zagrożenie dla środowiska. Koncentracja metali w takiej pozostałości po termicznej konwersji jest bowiem znacznie większa niż w wyjściowych, nieprzetworzonych odpadach. Substancje, które są zawarte w stałym produkcie i następnie zostaną poddane działaniu czynników atmosferycznych, zostają szybko rozpuszczone i wypłukane do otoczenia. Problem ten dotyczy przede wszystkim metali o niskich temperaturach topnienia i wrzenia, m.in. wysoce toksycznych – Hg, Pb, Cd [Bień 2007].

Ważnym etapem termicznego przetwarzania osadów ściekowych powinno być więc nie tylko rozwiązanie problemu zagospodarowania stałych pozostałości po ich konwersji (np. jako materiały budowlane czy izolacyjne), ale także ich wcześniejsze unieszkodliwienie – zwłaszcza związanie toksycznych substancji [Bień 2007]. Technologiami, które w znacznym stopniu rozwiązują ten problem są wityfikacja oraz spalanie w piecach cementowych, przedstawione w tabeli 1.

EMISJA ZANIECZYSZCZEŃ

Osady ściekowe charakteryzują się stosunkowo dużym udziałem w składzie chemicznym azotu (3,5%) oraz siarki (1%). Ich termiczne przetworstwo wiąże się więc z wydzielaniem znacznych ilości NO_x i SO_x do atmosfery⁷. Emisja tych związków jest istotnie większa podczas wspólnej konwersji węgla i osadów niż podczas spalania samego tylko węgla (tab. 3) [Kordylewski 2008].

⁷ Źródłem azotu może być również dostarczane do procesów termicznej konwersji powietrze, jednak większość powstających tlenków NO_x to tlenki paliwowe [Kubica 2003].

Tabela 3. Porównanie emisji zanieczyszczeń podczas spalania węgla i spalania węgla z osadem ściekowym [Kordylewski 2008]**Table 3.** Comparison of pollutant emission during combustion of coal and combustion of coal with sewage sludge

Składnik [mg/m ³]	Spalanie węgla	Spalanie węgla z osadem
CO	83,2	148,0
SO ₂	1163,1	1591,8
NO _x	148,6	240,6
pył	47,7	184,9

Przy czym NO_x i SO_x są zanieczyszczeniami charakterystycznymi dla procesów spalania, w warunkach niedoboru tlenu (czyli podczas zgazowania) powstają takie związki jak H₂S, COS, NH₃, HCN [Hilman i in. 2008]. Stosunek HCN/NH₃ rośnie wraz ze stopniem uwęglenia paliwa. W azotowych produktach zgazowania węgla dominować więc będzie HCN, w przypadku osadów ściekowych – NH₃ [Kubica 2003].

Związki siarki, azotu a także HCl i HF oraz pył to tzw. makrozanieczyszczenia. Ale niebezpieczne jest również powstawanie mikrozanieczyszczeń, m.in. dioksyn i furanów. Są to substancje kancerogenne, a w większych ilościach powodują uszkodzenie organów wewnętrznych (grasica, wątroba, śledziona) i śmierć [Kordylewski 2008]. Dioksyny i furany są generowane we wszystkich procesach, w których obecny jest tlen, chlor, substancja organiczna oraz odpowiednia temperatura (do ok. 600°C⁸) [Bień i in. 2009]. Zagadnienie powstawania tych związków jest więc szczególnie istotne w kontekście spalania odpadów komunalnych, które zawierają w swoim składzie stosunkowo dużą ilość pierwiastka Cl. Problem ten nie może być jednak lekceważony w przypadku termicznej konwersji osadów ściekowych, zwłaszcza gdy rozważany jest proces pirolizy (której warunki są korzystne dla powstania tych szkodliwych substancji).

PROBLEM KOROZJI

Obecność w odpadach komunalnych (w tym także osadach ściekowych) takich pierwiastków jak siarka i chlor jest wysoce niekorzystna nie tylko ze względu na emisję do środowiska szkodliwych substancji, ale również w związku z ryzykiem niszczenia instalacji w wyniku zjawisk korozyjnych.

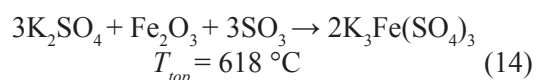
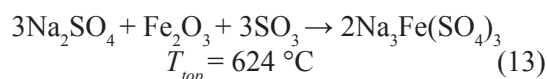
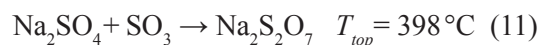
⁸ Dioksyny i furany są związkami organicznymi, nie mogą więc istnieć w obecności tlenu powyżej tej temperatury [Kordylewski 2008].

Czynnikami korozyjnymi w procesach konwersji termicznej paliw są zarówno składniki spalin m.in. O₂, SO₂, SO₃, H₂S, Cl₂, HCl, CO (wówczas mówi się o korozji gazowej), jak i powstające osady stałe (jest to tzw. korozja wysokotemperaturowa). Korozja wysokotemperaturowa jest o wiele bardziej niebezpieczna niż korozja gazowa – ubytek metalu w wyniku tego procesu jest większy od niszczenia powodowanego oddziaływaniem gorących gazów o kilka rzędów wielkości [Kordylewski 2008].

W procesach konwersji paliw stałych istotne są dwa mechanizmy korozji wysokotemperaturowej:

- mechanizm siarczanowo-siarkowy,
- mechanizm chlorkowy [Kordylewski 2008].

Pierwszy z tych mechanizmów jest związany z obecnością w substancji mineralnej paliwa metali alkalicznych (Na, K), tworzących z siarką sole Na₂SO₄ oraz K₂SO₄, które kondensują na ogrzewanych powierzchniach. Ze względu na wysoką temperaturę topnienia związki te nie są bezpośrednio korozyjne⁹. Jednak w obecności SO₃ tworzą pirosiarczany i trójsiarczany o znacznie niższych temperaturach topnienia [Kordylewski 2008]¹⁰:



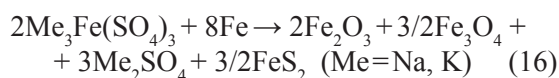
Korozyjne działanie pirosiarczanów polega na niszczeniu ochronnej warstwy tlenkowej powierzchni [Kordylewski 2008]:



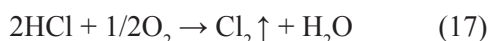
⁹ Temperatury topnienia Na₂SO₄ i K₂SO₄ wynoszą odpowiednio 884 °C i 1069 °C.

¹⁰ Fe₂O₃ może pochodzić zarówno z popiołu, jak i warstwy ochronnej metalu.

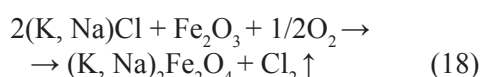
Natomiast trójsiarczany atakują powierzchnię stali bezpośrednio [Kordylewski 2008]:



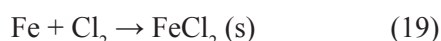
Mechanizm chlorkowy korozji wysokotemperaturowej jest związany głównie z obecnością w spalinach HCl, który to reagując z tlenem przyczynia się do pojawienia się molekularnego chloru:



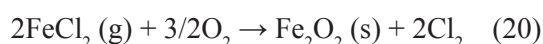
Źródłem chloru mogą być również reakcje znajdujących się w powstającym osadzie soli z warstwą tlenkową:



Powstały w przemianach (17) i (18) chlor dyfunduje następnie przez warstwę osadów do metalu i reaguje z nim:



Formujące się chlorki metali mają duże ciśnienie par w temperaturze 500 °C, co sprawia, że przechodzą do fazy gazowej i dyfundują przez warstwę tlenków uszkadzając ją:

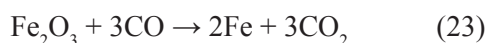


Wytworzony w tej reakcji chlor dyfunduje z powrotem do metalu przez powłokę tlenkową. Mechanizm opisany reakcjami (19) oraz (20) i (21) powtarza się cyklicznie i prowadzi do coraz większych uszkodzeń warstwy tlenkowej [Kordylewski 2008].

Jeżeli natomiast konwersja paliwa jest prowadzona w atmosferze redukującej (np. proces spalania pośredniego), to wówczas istnieje niebezpieczeństwo tzw. korozji niskotlenowej. Warunkach tych siarka nie jest utleniana do SO₂ albo SO₃, ale tworzy H₂S. Metal nie reaguje więc z tlenem, ale z siarkowodorem (w efekcie czego następuje intensywna korozja międzykrystaliczna) [Kordylewski 2008]:



Natomiast przy dużym stężeniu CO w układzie reakcyjnym dochodzi również do intensywnego niszczenia ochronnej warstwy metalu w wyniku agresywnego oddziaływania tego właśnie gazu [Kordylewski 2008]:



WYMAGANIA PROCESOWE

Osady ściekowe zgodnie z polskim prawem traktowane są jako odpad. W związku z tym instalacje przeznaczone do termicznego przetwarzania osadów muszą spełniać normy zawarte w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 21 marca 2002 roku w sprawie wymagań dotyczących procesu termicznego przekształcania odpadów (Dz.U.02.37.339 z późn. zmianami) [Bień i in. 2009].

Regulacje te dotyczą m.in. temperatury procesu, czasu przebywania spalin w komorze spalania, zawartości węgla organicznego w popiele. Zgodnie więc z ustawą:

- proces termicznej konwersji powinien być tak prowadzony, by temperatura gazów powstających w wyniku spalania mierzona w pobliżu wewnętrznej ściany¹¹ nawet w najbardziej niekorzystnych warunkach utrzymywana była przez co najmniej 2s na poziomie nie niższym niż:
 - 1100 °C dla odpadów zawierających powyżej 1% związków chlorowcoorganicznych przeliczonych na chlor,
 - 850 °C dla odpadów zawierających poniżej 1% masy związków chlorowcoorganicznych przeliczonych na chlor,
- proces termicznej konwersji odpadów powinien zapewnić odpowiedni stopień ich przekształcenia, wyrażony poprzez maksymalną zawartość nieutlenionych związków organicznych, której miernikiem może być:
 - całkowita zawartość węgla organicznego w żużlach i popiołach paleniskowych nieprzekraczająca 3%,
 - udział części palnych w żużlach i popiołach paleniskowych nieprzekraczający 5% [Bień i in. 2009].

Spełnienie wyżej przedstawionych wymagań nie jest łatwe np. dla spalania prowadzonego w instalacjach fluidalnych (które uznawane są za najlepszą opcję do termicznego przetwarzania osadów ściekowych). W przypadku kotłów z warstwą pęcherzykową, w których prędkość spalin jest mniejsza niż 3 m/s [Bień 2009/10], czas przebywania wynoszący co najmniej 2s jest wprawdzie realny do osiągnięcia. Jednak w instalacjach z warstwą cyrkulacyjną (w których

¹¹ Albo w innym reprezentatywnym punkcie komory spalania lub dopalania, wynikającym ze specyfikacji technicznej instalacji po ostatnim doprowadzeniu powietrza.

prędkość spalin wg. [Bień 2009/10] wynosi ok. 5m/s) dotrzymanie wymagań dotyczących czasu przebywania może być bardzo trudne.

Kolejny problem jest związany z osiągnięciem odpowiedniej temperatury procesu. Charakterystyczna temperatura dla instalacji fluidalnych wynosi właśnie 850 °C, jednak zostanie ona obniżona w przypadku wprowadzenia do układu reakcyjnego osadów wilgotnych. Dlatego też, chociaż przyjmuje się że minimalna wartość opałowa osadu, która umożliwia jego autotermiczne spalanie wynosi 5–6 MJ/kg, to dla konwersji prowadzonej w kotle fluidalnym kaloryczność powinna być większa niż 7,5 MJ/kg (co zapewni osiągnięcie odpowiedniej temperatury procesu)¹² [Politechnika Częstochowska 2004].

WNIOSKI

1. Problem neutralizacji osadów ściekowych wytwarzanych w oczyszczalniach komunalnych i przemysłowych nieustannie narasta, a obecne popularne kierunki ich zagospodarowania wkrótce zostaną znacząco ograniczone. Składowanie osadów będzie więc musiało zostać zastąpione innymi sposobami ich unieszkodliwiania m.in. termicznym przekształcaniem.
2. Przekrój możliwych metod termicznego przekształcania osadów ściekowych jest szeroki – od klasycznego spalania, poprzez zgazowanie, pirolizę, aż do ich zeszkliwienia. Wszystkie te procesy posiadają niewątpliwe zalety, wiążą się jednak z różnymi problemami i ograniczeniami – charakterystycznymi dla danej technologii lub wynikającymi z natury i właściwości osadów ściekowych.
3. Osady ściekowe są paliwem o znacznym udziale wilgoci, która istotnie obniża ich wartość opałową. Wobec tego w większości przypadków termiczne przekształcanie osadów musi zostać poprzedzone operacją suszenia. Proces ten bywa jednak kosztowny i problematyczny technologicznie. Należy więc rozważyć czy i do jakiego poziomu dany osad powinien zostać osuszony.
4. Kolejnym sposobem rozwiązania problemu związanego z niską kalorycznością osadu

ściekowego jest jego termiczne przetwarzanie z innym paliwem – węglem kamiennym, brunatnym, biomasą czy odpadami komunalnymi. Jednak w wielu przypadkach proces ten jest i tak poprzedzony operacją termicznego suszenia.

5. Inną problematyczną właściwością osadu ściekowego jako paliwa jest wysoka zawartość substancji mineralnej. Cecha ta wiąże się nie tylko z obniżeniem kaloryczności osadu, ale również z powstawaniem dużych ilości popiołów, które osadzając się na instalacjach, prowadzą do zakłóceń procesu. Niektóre składniki popiołów przyczyniają się również do zjawiska korozji wysokotemperaturowej, która jest główną przyczyną niszczenia materiałów w warunkach spalania.
6. Osady ściekowe, jako produkt oczyszczania ścieków komunalnych i przemysłowych, zawierają dużą ilość metali ciężkich i innych substancji szkodliwych dla środowiska. W procesie termicznej konwersji osadów zanieczyszczenia te przechodzą zarówno do fazy gazowej jak i do stałej pozostałości. Konieczne więc jest opracowanie systemu oczyszczania gazów odlotowych, który zminimalizuje negatywny wpływ technologii termicznego przekształcania na środowisko oraz sposobu postępowania ze często toksycznymi odpadami stałymi.
7. Technologie termicznej konwersji, mimo przedstawionych powyżej problemów, są interesującą opcją unieszkodliwiania osadów ściekowych. Najlepiej poznany jest proces spalania osadów, budzi on jednak szereg kontrowersji (związanych np. z emisją dużych ilości SO_x i NO_x do atmosfery). Dlatego też istotny staje się rozwój technologii alternatywnych (zgazowanie, piroliza), które pozwalają nie tylko na same unieszkodliwienie osadów, ale również na wytworzenie wartościowych produktów, jak gaz syntezowy czy paliwa płynne.

LITERATURA

1. Bień J. 2007. Osady ściekowe. Teoria i praktyka. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa.
2. Bień J., Wystalska K. 2009. Przekształcanie osadów ściekowych w procesach termicznych. Wydawnictwo Seidel – Przywecki Sp. z o.o., Warszawa.

¹² Problemy te nie występują w piecach cementowych, gdzie czas przebywania osadu wynosi 8–10 s w temperaturze powyżej 1100 °C (przy czym temperatura 1600 °C utrzymuje się przez 2–3 s) [Bień 2009/10].

3. Bień J. 2009/2010. Wybrane aspekty termicznej utylizacji komunalnych osadów ściekowych. [W:] Bień J., Lis P., Panowski M., Piątek Z., Efektywność w energetyce, Częstochowa 2009/2010, strona <http://www.plan-rozwoju.pcz.pl/>.
4. Higman C., Van der Burgt M. 2008. Gasification. Second Edition, Elsevier.
5. Justat A. 1972. Zadania rachunkowe z technologii chemicznej nieorganicznej. Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź.
6. Kordylewski W. 2008. Spalanie i paliwa. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
7. Kubica K. 2003. Przemiany termochemiczne węgla i biomasy. [W:] Ściążko M., Zieliński H. (red.) Termochemiczne przetwórstwo węgla i biomasy, Wydawnictwo Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze.
8. Praca sfinansowana ze środków Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej na zamówienie Ministra Środowiska: Określenie kryteriów stosowania osadów ściekowych poza rolnictwem, Częstochowa, listopad 2004, Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Środowiska.
9. Publikacja w ramach Projektu PURE 2012. Dobre praktyki związane z gospodarką osadami ściekowymi, październik, <http://www.purebaltic-sea.eu/>.
10. Sakleshpur Naraja S., Czarnowska L., Bogacka M., 2015. The influence of composition of alternative fuels on higher heating values – a review. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 17(1), 141–148.
11. Środa K., Kijo-Kleczkowska A., Otwinowski H. 2012. Termiczne unieszkodliwianie osadów ściekowych. *Inżynieria Ekologiczna* nr 28, 67–81.
12. Werle S., Wilk R., 2009. Energetyczne wykorzystanie osadów ściekowych. [W:] Materiały konferencji III Ogólnopolski Kongres Inżynierii Środowiska, Lublin, 13-17 września 2009 r., tom 1, 339–346.
13. Werle S. 2010. Termiczne sposoby zagospodarowania osadów ściekowych. *Energia ze ścieków, Energetyka Ciepła i Zawodowa* nr 9, na stronie: <http://www.cire.pl/>.
14. Werle S. 2012. Energia z osadu. *BMP Ochrona Środowiska* nr 5, 56–60.
15. Wielgosiński G. 2010. Pułapki i zagrożenia w termicznym unieszkodliwianiu osadów ściekowych. [W:] Materiały IV Ogólnopolska Konferencja Szkoleniowa “Suszenie i termiczne przekształcanie osadów ściekowych”, Łódź, 22–24 września 2010 r.