



Możliwości wykorzystania odpadów organicznych i mineralnych z uwzględnieniem zasad obowiązujących w ochronie środowiska

*Czesława Rosik-Dulewska,
Urszula Karwaczyńska, Tomasz Ciesielczuk
Uniwersytet Opolski*

1. Wstęp

Podnoszenie standardów życia oraz rozwój gospodarczy powodują powstawanie dużej ilości odpadów wywołujących często negatywne skutki w naturalnym środowisku człowieka. Zarówno polityka międzynarodowa jak i działania podejmowane przez państwa na własnym terytorium coraz szerzej ukierunkowane są na opracowanie i wdrożenie takich mechanizmów działania, które pozwolą zmniejszyć ładunek zanieczyszczeń degradujących środowisko naturalne [13].

Polski przemysł energetyczny opierający się głównie na spalaniu węgla corocznie generuje miliony ton ubocznych produktów spalania. Obecnie istnieje wiele możliwości zagospodarowania popiołów lotnych, które dominuje nad unieszkodliwianiem ich poprzez składowanie, np. w latach 2003÷2008 w 90% były one gospodarczo wykorzystane [8, 11].

Mimo to nadal poszukuje się nowatorskich rozwiązań poszerzających zakres możliwości ich odzysku [12].

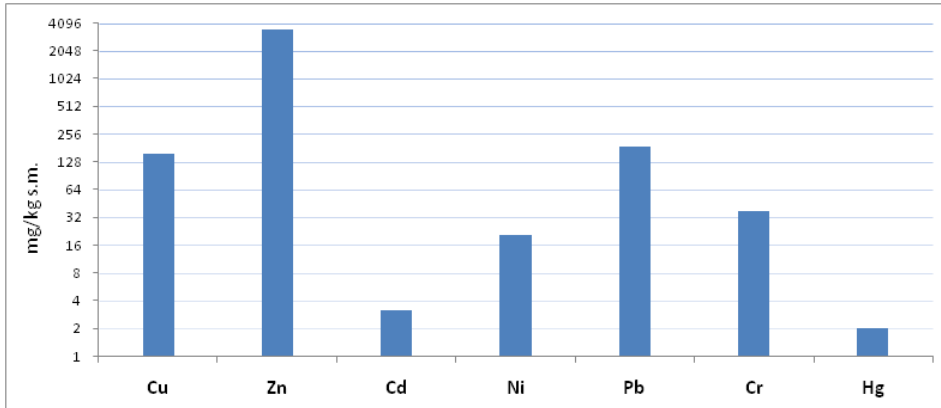
Problemem łączącym się z postępującym rozwojem cywilizacji są osady ściekowe, których ilość sukcesywnie wzrasta. Sposoby unieszkodliwiania i odzysku komunalnych osadów ściekowych muszą być opracowywane indywidualnie dla każdej oczyszczalni z uwzględnieniem charakterystyki powstającego osadu [3].

Sposoby przeróbki osadów ściekowych powinny prowadzić do maksymalnego, ekonomicznie uzasadnionego zmniejszenia ich objętości oraz pozbawienia ich szkodliwego wpływu na środowisko [1, 2, 4]. Ponadto istnieje konieczność traktowania osadów ściekowych jako surowca o pewnej wartości nawozowej [6, 9] lub energetycznej. Ekologicznie i ekonomicznie uzasadnioną metodą postępowania jest ich przyrodnicze wykorzystanie. Niemniej jednak o postępie w gospodarce osadami ściekowymi zadecyduje kompleksowość działań w zakresie transformacji osadów ściekowych [7], systemów przyrodniczego ich wykorzystania oraz systemów monitoringu środowiska.

Szczególne uciążliwość w ich wykorzystaniu wynika zazwyczaj z właściwości sanitarnych oraz z nadmiernej ilości metali ciężkich [4, 5]. Z tego względu wszelkie sposoby i metody trwałego oraz ich bezpiecznego unieszkodliwiania wydają się być uzasadnione.

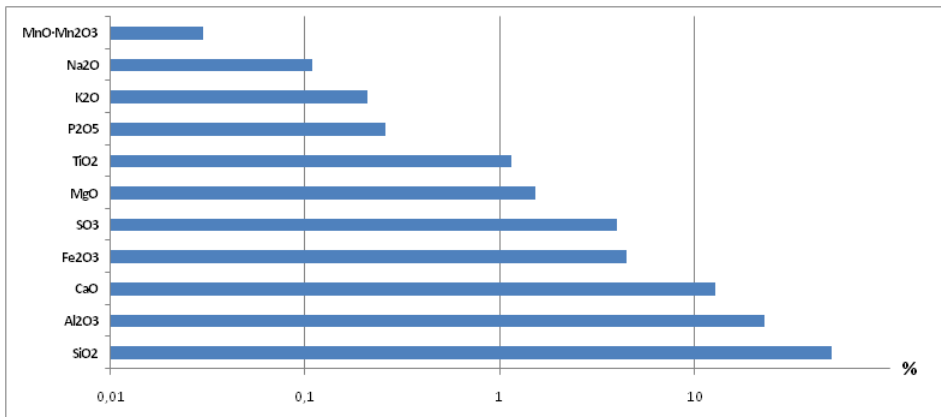
2. Metodyka badań

Materiałem wykorzystanym w pracach eksperymentalnych były granulaty popiołowo-osadowe (G) powstałe na bazie komunalnych osadów ściekowych (70%) pochodzących z Oczyszczalni Ścieków w Zabrze-Śródmieściu (rys. 1) oraz popiołów lotnych z węgla brunatnego (30%) z Elektrowni Bełchatów (rys. 2). Granulaty (fot. 1) wykonano (w temperaturze $23\div 24^{\circ}\text{C}$) przy wykorzystaniu matrycy pierścieniowej. Mając na uwadze nawozowe ich wykorzystanie wzbogacono je w potas (który jest bardzo łatwo wymywany podczas procesu przeróbki osadów). W tym celu zastosowano ich modyfikacje solami (w pierwszym wariantcie) KCl (G+KCl) i (w drugim wariantcie) K_2SO_4 (G+ K_2SO_4) w takich samych proporcjach w stosunku do granulatu, czyli 450 g/kg s.m.



Rys. 1. Zawartość metali w osadach ściekowych z Oczyszczalni ścieków komunalnych Zabrze

Fig. 1. Heavy metals content in sewage sludge from Municipal Sewage Treatment Plant Zabrze



Rys. 2. Zawartość form tlenkowych w popiołach lotnych z węgla brunatnego

Fig. 2. Oxides forms content in fly-ashes from brown coal



Fot. 1. Granulaty popiołowo-osadowe

Photo 1. Ash-sewage sludge pellets

W celu sprawdzenia mobilności głównych składników i metali ciężkich zawartych w granulatach popiołowo-osadowych, wyrażanej podatnością ich na wymywanie w wodzie, wykonano testy wymywalności. Zastosowano dwie procedury sporządzania wyciągu wodnego:

- wg Rozporządzenia Rady Ministrów z dnia 21 grudnia 1999 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie opłat za składowanie odpadów (Dz.U. z 1999 r., Nr 110, poz. 1263 – obecnie zawieszono). Test wymywalności zgodnie z ww. Rozporządzeniem przewiduje jedno-stopniowe ługowanie składników rozpuszczalnych wodą w warunkach statycznych. Czas trwania ekstrakcji 24 h, z czego 6h to intensywne mieszanie, zaś 18 h – czas spoczynku próby.
- wg normy PN-Z-15009. Odpady stałe. Przygotowanie wyciągu wodnego. Polska Norma przewiduje 3-stopniową ekstrakcję. Łączny czas jej trwania wynosi 78 h, przy czym 24 h to intensywne wytrząsanie, a 54 h – spoczynek.

W obu metodach proporcja mieszanin popiołowo-osadowych do wody destylowanej wynosiła 1:10.

Wyciągi wodne poddano analizie zgodnie z obowiązującymi Polskimi Normami na zawartość makro i mikroskaźników. Makroelementy oznaczano przy użyciu spektrofotometru firmy PHILIPS PU 8620, natomiast metale metodą absorpcyjnej spektroskopii atomowej (ASA) przy użyciu spektrometru PU 9100 X firmy UNICAM-PHILIPS.

Wyniki badań odniesiono do załącznika 3 Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi (Dz. U. Nr 137, poz. 984) [10].

3. Omówienie wyników

W celu określenia potencjalnego zagrożenia dla środowiska przeprowadzono jednostopniowy test wymywalności mieszanin popiołowo-osadowych (p:o = 3:7) G, G+KCl i G+K₂SO₄.

Wyciągi wodne charakteryzują się: odczynem zasadowym, przy czym pH (8,4) jest najwyższe w granulach niemodyfikowanych, natomiast obniża się po dodaniu soli potasowych (do 8,25 przy modyfikacji KCl i do 7,04 przy modyfikacji K₂SO₄) oraz wysoką przewodnością właściwą rosnącą wraz ze wzrastającym udziałem potasu, tj. najmniejszą dla wyciągu z granul bez modyfikacji – 1970 μS/cm, ponad 8-krotnie większą – 16280 μS/cm przy modyfikacji KCl i prawie 23-krotnie większą – 44800 μS/cm przy modyfikacji K₂SO₄, w stosunku do granul niemodyfikowanych.

Zawartość azotu amonowego waha się od 93,3 mg N_{NH4}/dm³ w wyciągu z granul bez modyfikacji, poprzez 73,2 mg N_{NH4}/dm³ przy modyfikacji KCl do 136,5 mg N_{NH4}/dm³ przy modyfikacji K₂SO₄ i w każdym przypadku przekracza zawartość dopuszczalną (10 mg N_{NH4}/dm³) wg Rozporządzenia w sprawie warunków jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi [10].

Wysoka zawartość azotu azotynowego dla wyciągu z granul bez modyfikacji (246 mg N_{NO2}/dm³), maleje 7-krotnie (do 35 mg N_{NO2}/dm³) przy modyfikacji KCl i 29-krotnie (do 8,4 mg N_{NO2}/dm³) przy modyfikacji K₂SO₄, przekraczając jednak w każdym przypadku zawartość normowaną Rozporządzeniem [10] – 1 mg N_{NO2}/dm³.

Zawartość azotu azotanowego w eluatach jest stosunkowo niska w stosunku do normowanej ($30 \text{ mg N}_{\text{NO}_3}/\text{dm}^3$) Rozporządzeniem i waha się od $3,91 \text{ mg N}_{\text{NO}_3}/\text{dm}^3$ dla wyciągu z granul bez modyfikacji, poprzez $0,52 \text{ mg N}_{\text{NO}_3}/\text{dm}^3$ przy modyfikacji KCl do $2,13 \text{ mg N}_{\text{NO}_3}/\text{dm}^3$ przy modyfikacji K_2SO_4 .

Zawartość o-fosforanów nie jest normowana Rozporządzeniem, ale wzrasta od $24,9 \text{ mg}_{\text{PO}_4}/\text{dm}^3$ w wyciągu z granul bez modyfikacji do $43,6 \text{ mg}_{\text{PO}_4}/\text{dm}^3$ i do $398 \text{ mg}_{\text{PO}_4}/\text{dm}^3$ w wyniku modyfikacji (kolejno) KCl i K_2SO_4 .

Zawartość chlorków w dwóch eluatach jest stosunkowo niska w stosunku do zawartości normowanej Rozporządzeniem tj. $1000 \text{ mg}_{\text{Cl}}/\text{dm}^3$, ($58 \text{ mg}_{\text{Cl}}/\text{dm}^3$ dla wyciągu z granul bez modyfikacji i $237 \text{ mg}_{\text{Cl}}/\text{dm}^3$ przy modyfikacji K_2SO_4) natomiast bardzo wysoka – $9900 \text{ mg}_{\text{Cl}}/\text{dm}^3$ przy modyfikacji KCl, co jest zrozumiałe.

Wysoka zawartość siarczanów w wyciągu z granul bez modyfikacji ($846 \text{ mg}_{\text{SO}_4}/\text{dm}^3$) oraz modyfikowanych KCl ($914 \text{ mg}_{\text{SO}_4}/\text{dm}^3$) wzrasta jeszcze w eluatach z granul po modyfikacji K_2SO_4 (do $10493 \text{ mg}_{\text{SO}_4}/\text{dm}^3$), co również jest zrozumiałe.

Zawartości potasu wzrastają od $164 \text{ mg}_{\text{K}}/\text{dm}^3$ dla wyciągu z granul bez modyfikacji do $30075 \text{ mg}_{\text{K}}/\text{dm}^3$ przy modyfikacji KCl i $4368 \text{ mg}_{\text{K}}/\text{dm}^3$ przy modyfikacji K_2SO_4 . Wskaźnik ten wg Rozporządzenia ($80 \text{ mg}_{\text{K}}/\text{dm}^3$) jest przekroczony od 2 razy (dla wyciągu z granul bez modyfikacji) do 50 razy (przy modyfikacji K_2SO_4) i 376 razy (przy modyfikacji KCl). W związku z powyższym granulaty mogą być potencjalnym źródłem potasu łatwo dostępnego dla roślin.

Spośród oznaczonych mikroelementów zawartości niklu, ołowiu i chromu we wszystkich eluatach nie przekraczały wartości normowanych Rozporządzeniem [10] (tj. po $0,5 \text{ mg}/\text{dm}^3$ dla Ni i Pb, $1 \text{ mg}/\text{dm}^3$ dla Cr). Mimo to obserwowano wzrost ich zawartości w eluatach z granulatów modyfikowanych, podobnie jak w przypadku kadmu (wskaźnik nie normowany Rozporządzeniem) i miedzi, której zawartość przy modyfikacji K_2SO_4 , wykazuje 11-krotne przekroczenie wartości dopuszczalnej Rozporządzeniem [10] ($0,1 \text{ mg}_{\text{Cu}}/\text{dm}^3$).

Zawartość cynku jest zmienna i waha się od $0,98 \text{ mg}_{\text{Zn}}/\text{dm}^3$ dla wyciągu z granul bez modyfikacji, poprzez $0,23 \text{ mg}_{\text{Zn}}/\text{dm}^3$ przy modyfikacji KCl do $14,75 \text{ mg}_{\text{Zn}}/\text{dm}^3$ przy modyfikacji K_2SO_4 (przekraczając 7-krotnie normowaną Rozporządzeniem [10] zawartość $2 \text{ mg}_{\text{Zn}}/\text{dm}^3$).

Na podstawie wykonanych analiz wyciągów wodnych z granulatów obliczono ładunki wyługowanych zanieczyszczeń w mg/kg s.m. Analizowane eluaty z granulatów charakteryzują się:

- wysokim ładunkiem wymywanego azotu amonowego ($627 \div 1184$ mg/kg s.m.) przy wysokim ładunku wymywanego azotynów (z granulatów niemodyfikowanych – 1652 mg/kg s.m., malejącym do 235 mg/kg s.m. przy modyfikacji KCl i do 73 mg/kg s.m. przy modyfikacji K_2SO_4) i proporcjonalnie stosunkowo niskim ładunkiem azotanów (wahającym się od 26,3 mg/kg s.m., dla granulatów niemodyfikowanych, poprzez 3,5 mg/kg s.m. przy modyfikacji KCl, do 18,5 mg/kg s.m. przy modyfikacji K_2SO_4).
- wzrastającą po modyfikacji granulatów, zawartością ładunków o-fosforanów (od 168 mg/kg s.m. z granulatów niemodyfikowanych, poprzez 292 mg/kg s.m. przy modyfikacji KCl i do 3435 mg/kg s.m. przy modyfikacji K_2SO_4).
- bardzo wysokim ładunkiem wyługowanych siarczanów wzrastającym jeszcze w granulatach modyfikowanych (od 5812 mg/kg s.m. dla granulatów niemodyfikowanych, poprzez 6121 mg/kg s.m. przy modyfikacji KCl i do 91027 mg/kg s.m. przy modyfikacji K_2SO_4).

W przypadku takich wskaźników jak: o-fosforany, siarczany oraz potas, miedź, nikiel, ołów, chrom ładunki wzrastają w układzie: granulaty niemodyfikowane, modyfikowane KCl, modyfikowane K_2SO_4 . Odwrotnie jest w przypadku azotu azotynowego.

W przypadku takich wskaźników jak: azot amonowy, azot azotanowy, chlorki, oraz cynk i kadm zaobserwowano zmienność ładunków wymywania z mieszanin popiołowo-osadowych niemodyfikowanych oraz w modyfikacji solami potasu.

Drugi przeprowadzony test wymywalności obejmował trzy stopnie ługowania badanego materiału (tabela 1).

Wyciągi wodne wszystkich eluatów we wszystkich stopniach ługowania charakteryzują się: odczynem zasadowym, przy czym pH (8,09) jest najwyższe w granulach niemodyfikowanych, natomiast obniża się po dodaniu soli potasowych (do 7,16 – 3-stopień – przy modyfikacji K_2SO_4) oraz wysoką przewodnością właściwą tj. najmniejszą dla wyciągu z granul bez modyfikacji (2110 $\mu S/cm$ – 1-stopień,) ponad 8-krotnie większą (18400 $\mu S/cm$) przy modyfikacji KCl i prawie 2-krotnie większą

(4500 $\mu\text{S}/\text{cm}$) przy modyfikacji K_2SO_4 , w stosunku do granul niemodyfikowanych, malejącą znacznie w miarę krotności wymywania.

Tabela 1. Wyniki analiz chemicznych z wyciągów wodnych z testu trójstopniowego granulatów popiołowo-osadowych

Table 1. Chemical composition of water extracts from 3-step leaching test

Lp.	Oznaczany wskaźnik	Jednostka	Wartość oznaczenia									Wartości dopuszczalne wg Rozporządzenia [10]
			G			G+KCl			G+K ₂ SO ₄			
			1°	2°	3°	1°	2°	3°	1°	2°	3°	
1.	Odczyn	-	8,09	8,06	8,09	8,30	8,04	8,02	6,50	6,87	7,16	6,5-9
2.	Przewodność	$\mu\text{S}/\text{cm}$	2110	846	435	18400	3280	1070	4500	1340	430	-
3.	Azot amonowy	$\text{mg N}_{\text{NH}_4}/\text{dm}^3$	97,2	76,8	41,9	99,7	107	36,1	211	155	84	10
4.	Azot azotynowy	$\text{mg N}_{\text{NO}_2}/\text{dm}^3$	*	*	*	147,4	7,7	0,6	10,4	8,2	7,4	1
5.	Azot azotanowy	$\text{mg N}_{\text{NO}_3}/\text{dm}^3$	1,32	3,54	0,75	2,75	7,08	3,13	5,30	2,90	1,20	30
6.	o-fosforany	$\text{mg PO}_4/\text{dm}^3$	97,2	96,1	81,5	24,3	67,0	64,4	347	307	272	-
7.	Chlorki	$\text{mg Cl}/\text{dm}^3$	2,72	22	8,1	7950	1740	680	145	42	18	1000
8.	Siarczany	$\text{mg SO}_4/\text{dm}^3$	872	173	91	922	189	148	15700	19000	22000	500
9.	Potas	$\text{mg K}/\text{dm}^3$	214	56	33	29700	1205	505	4368	1149	218	80
10.	Cu	$\text{mg Cu}/\text{dm}^3$	0,10	0,04	0,06	0,12	0,04	0,02	0,795	0,49	0,89	0,1
11.	Zn	$\text{mg Zn}/\text{dm}^3$	0,48	0,23	0,33	0,46	0,31	0,16	10,65	9,85	17,5	2
12.	Cd	$\text{mg Cd}/\text{dm}^3$	0,005	0,025	0,005	0,005	0,005	0,005	0,010	0,010	0,010	-
13.	Ni	$\text{mg Ni}/\text{dm}^3$	0,100	0,040	0,015	0,050	0,030	0,035	0,465	0,200	0,130	0,5
14.	Pb	$\text{mg Pb}/\text{dm}^3$	0,070	0,045	0,020	0,145	0,035	0,075	0,250	0,300	0,650	0,5
15.	Cr	$\text{mg Cr}/\text{dm}^3$	0,010	0,020	0	0,060	0,020	0,020	0,145	0,090	0,240	1

- wartości nie są normowane wg Rozporządzenia [10] w sprawie warunków jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi

* nie wykonano oznaczenia

Zawartość azotu amonowego w wyciągach wodnych wszystkich eluatów we wszystkich stopniach ługowania jest bardzo wysoka i w każdym przypadku przekracza zawartość dopuszczalną (10 $\text{mg N}_{\text{NH}_4}/\text{dm}^3$) Rozporządzeniem [10], ale maleje znacznie w miarę krotności wymywania. Przy czym jest najniższa (97,2 $\text{mg N}_{\text{NH}_4}/\text{dm}^3$ – 1-stopień i 41,9 $\text{mg N}_{\text{NH}_4}/\text{dm}^3$ – 3-stopień) w granulach niemodyfikowanych, i w modyfikacji KCl (99,7 $\text{mg N}_{\text{NH}_4}/\text{dm}^3$ – 1-stopień, i 36,1 $\text{mg N}_{\text{NH}_4}/\text{dm}^3$ – 3-stopień),

natomiast 2-krotnie wyższa – przy modyfikacji K_2SO_4 ($211 \text{ mg } N_{NH_4}/\text{dm}^3$ – 1-stopień, i $84 \text{ mg } N_{NH_4}/\text{dm}^3$ – 3-stopień).

Azotu azotynowego we wszystkich stopniach ługowania dla eluatów z granul bez modyfikacji nie oznaczono, natomiast we wszystkich pozostałych jest bardzo wysoki i w każdym przypadku przekracza zawartość dopuszczalną ($1 \text{ mg } N_{NO_2}/\text{dm}^3$) Rozporządzeniem [10], ale maleje znacznie w miarę krotności wymywania (w modyfikacji KCl od $147,4 \text{ mg } N_{NO_2}/\text{dm}^3$ – 1-stopień, do $0,63 \text{ mg } N_{NO_2}/\text{dm}^3$ – 3-stopień oraz w modyfikacji K_2SO_4 od $10,4 \text{ mg } N_{NO_2}/\text{dm}^3$ – 1-stopień, do $7,4 \text{ mg } N_{NO_2}/\text{dm}^3$ – 3-stopień).

Zawartość azotu azotanowego w eluatach jest stosunkowo niska w stosunku do normowanej ($30 \text{ mg } N_{NO_3}/\text{dm}^3$) Rozporządzeniem [10] (i waha się od max. $7,08 \text{ mg } N_{NO_3}/\text{dm}^3$ – 2-stopień w modyfikacji KCl, do min. $0,75 \text{ mg } N_{NO_3}/\text{dm}^3$ – 3-stopień – eluaty z granul bez modyfikacji).

Zawartość o-fosforanów nie jest normowana Rozporządzeniem [10], ale jest najwyższa we wszystkich frakcjach wodnych w modyfikacji K_2SO_4 , malejąc jednocześnie w miarę krotności wymywania (od $347 \text{ mg } PO_4/\text{dm}^3$ – 1-stopień, do $272 \text{ mg } PO_4/\text{dm}^3$ – 3-stopień).

Zawartość chlorków znacznie maleje w miarę krotności wymywania i jest stosunkowo niska w stosunku do zawartości normowanej Rozporządzeniem [10] (tj. $1000 \text{ mg } Cl/\text{dm}^3$), w eluatach z dwóch granulatów (max. $272 \text{ mg } Cl/\text{dm}^3$ – 1-stopień dla wyciągu z granul bez modyfikacji), natomiast bardzo wysoka ($7950 \text{ mg } Cl/\text{dm}^3$ – 1-stopień) przy modyfikacji KCl, co jest zrozumiałe.

Wysoka zawartość siarczanów w wyciągach z granul w każdym pierwszym stopniu wymywania przekraczająca prawie 2-krotnie wartość normowaną ($500 \text{ mg } SO_4/\text{dm}^3$) Rozporządzeniem [10] i maleje w miarę krotności wymywania w wyciągach z granul niemodyfikowanych (5-krotnie w 3-stopniu) i modyfikowanych KCl (3,5-krotnie) natomiast znacznie wzrasta (od $15700 \text{ mg } SO_4/\text{dm}^3$ – 1-stopień, do $22000 \text{ mg } SO_4/\text{dm}^3$ – 3-stopień) w eluatach z granul po modyfikacji K_2SO_4 , co również jest zrozumiałe.

Zawartości potasu we wszystkich eluatach (oprócz 2 i 3-stopnia wymywania z granul niemodyfikowanych) są duże i przekraczają wartość normowaną Rozporządzeniem [10] ($80 \text{ mg } K/\text{dm}^3$) od 2,7 razy (1-stopień dla wyciągu z granul bez modyfikacji) do 55 razy (przy modyfi-

kacji K_2SO_4) i 371 razy (przy modyfikacji KCl). Zawartość potasu w każdym przypadku znacznie maleje w miarę krotności wmywania.

Spośród metali ciężkich (tabela 1) najmniej (od 0,005 do 0,025 mg_{Cd}/dm^3) we wszystkich eluatach oznaczono kadmu (wskaźnik nie normowany Rozporządzeniem [10]), a zawartości niklu, ołowiu i chromu (także we wszystkich eluatach) nie przekraczały wartości normowanych Rozporządzeniem [10]. Najwięcej oznaczono cynku i miedzi, ale tylko przy modyfikacji K_2SO_4 (we wszystkich stopniach wmywania) wykazują one przekroczenie wartości dopuszczalnych Rozporządzeniem [10] (kolejno dla Zn 2 mg/dm^3 , a dla Cu 0,1 mg/dm^3).

Na podstawie wykonanych analiz wyciągów wodnych z testu trójstopniowego ze wszystkich granulatów obliczono ładunki wylugowanych zanieczyszczeń w mg/kg s.m. (tabela 2).

Tabela 2. Ładunki wmywanych wskaźników w teście trójstopniowym z granulatów popiołowo-osadowych modyfikowanych KCl i K_2SO_4 [mg/kg s.m.]
Table 2. Loads of parameters in 3-step leaching test for ash-sludge pellets modified by KCl and K_2SO_4 [mg/kg dw]

Lp.	Oznaczany wskaźnik	Jednostka	Wartość oznaczenia								
			G			G+KCl			G+ K_2SO_4		
			1°	2°	3°	1°	2°	3°	1°	2°	3°
1.	Azot amonowy	mg/kg s.m.	656	555	303	634	793	271	1705	1254	672
2.	Azot azotanowy	mg/kg s.m.	*	*	*	938	57	4,7	84	66,3	59,2
3.	Azot azotanowy	mg/kg s.m.	8,91	25,6	5,45	17,5	52,5	23,5	42,8	23,5	9,6
4.	o-fosforany	mg/kg s.m.	656	694	590	155	497	484	2804	2483	2176
5.	Chlorki	mg/kg s.m.	1836	159	59	50586	12899	5109	1172	340	144
6.	Siarczany	mg/kg s.m.	5886	1250	659	5867	1401	1112	126856	153663	176000
7.	Potas	mg/kg s.m.	1445	405	239	188981	8933	3794	35293	9225	1744
8.	Cu	mg/kg s.m.	0,68	0,29	0,43	0,76	0,26	0,15	6,42	3,96	7,12
9.	Zn	mg/kg s.m.	3,2	1,7	2,4	2,9	2,3	1,2	86,1	79,7	140
10.	Cd	mg/kg s.m.	0,034	0,180	0,036	0,032	0,037	0,038	0,080	0,081	0,080
11.	Ni	mg/kg s.m.	0,68	0,29	0,11	0,32	0,22	0,26	3,76	1,62	1,04
12.	Pb	mg/kg s.m.	0,47	0,33	0,15	0,92	0,26	0,56	2,02	2,42	5,20
13.	Cr	mg/kg s.m.	0,07	0,15	0	0,38	0,15	0,15	1,17	0,73	1,92

* nie obliczono ładunku

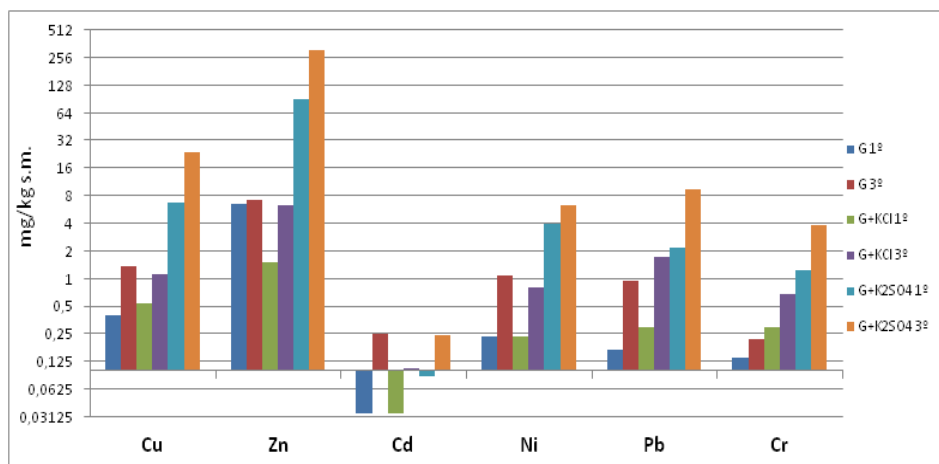
Analizowane eluaty z granulatów charakteryzują się:

- bardzo wysokim ładunkiem wymywanego azotu amonowego malejącym z krotnością wymywania (np. od 1705 mg/kg s.m. – 1-stopień do 672 mg/kg s.m. – 3-stopień przy modyfikacji K_2SO_4) przy wysokim ładunku wymywanych azotynów (oprócz granulatów niemodyfikowanych – 0 mg/kg s.m.), malejącym znacznie z krotnością wymywania (np. od 938 mg/kg s.m. – 1-stopień do 4,7 mg/kg s.m. – 3-stopień przy modyfikacji KCl) i proporcjonalnie stosunkowo niskim ładunkiem azotanów (wahającym się od 42,8 mg/kg s.m. – 1-stopień przy modyfikacji K_2SO_4 do 5,45 mg/kg s.m. – 3-stopień dla granulatów niemodyfikowanych).
- bardzo wysokim ładunkiem chlorków (szczególnie przy modyfikacji KCl – od 50586 mg/kg s.m. – 1-stopień wymywania do 5109 mg/kg s.m. – 3-stopień) malejącym jednak znacznie w kolejnych stopniach wymywania (do 59 i 144 mg/kg s.m. – 3-stopień) w granulatach z eluatów niemodyfikowanych i modyfikowanych K_2SO_4 .
- wysokim ładunkiem siarczanów malejącym jednak w kolejnych stopniach testu (od 5886 mg/kg s.m. – 1-stopień wymywania do 659 i 1112 mg/kg s.m. – 3-stopień) dla granulatów niemodyfikowanych i modyfikowanych KCl, natomiast w eluatach z granulatów modyfikowanych K_2SO_4 bardzo wysokim ładunkiem (126856 mg/kg s.m. – 1-stopień wymywania) rosnącym jeszcze (do 176000 mg/kg s.m. – 3-stopień) z krotnością wymywania.

W przypadku takich wskaźników jak: azot amonowy, siarczany oraz potas, cynk, ołów, chrom ładunki wzrastają w układzie: granulaty niemodyfikowane, modyfikowane KCl, modyfikowane K_2SO_4 .

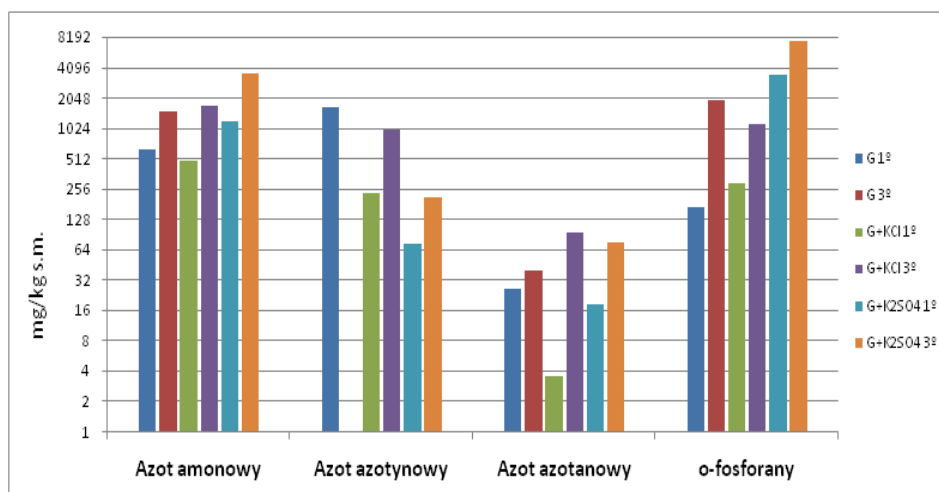
W przypadku takich wskaźników jak: azot azotynowy, azot azotanowy, o-fosforany, chlorki, oraz miedź, kadm, nikiel zaobserwowano zmienność ładunków wymywania z mieszanin popiołowo-osadowych niemodyfikowanych oraz w modyfikacji solami potasu.

Z porównania ładunków wymywanych wskaźników uzyskanych w oparciu o przeprowadzone testy wymywalności – jednostopniowy i trójstopniowy (rys. 3, 4), dane wyraźnie wskazują na to, że po wykonaniu testu trójstopniowego uzyskano wyższe wartości wymywanych ładunków zanieczyszczeń.



Rys. 3. Porównanie ładunków metali ciężkich z testu jednostopniowego i sumy ładunków z testu trójstopniowego

Fig. 3. Comparison of heavy metals loads in 1 and 3-step leaching test



Rys. 4. Porównanie ładunków wskaźników z testu jednostopniowego i sumy ładunków z testu trójstopniowego

Fig. 4. Comparison of loads in 1 and 3-step leaching test

Spośród metali ciężkich najmniejszy ładunek, we wszystkich eluatach z testu jedno- i trójstopniowego, wnosi Cd (od 0,034 do 0,25 mg/kg s.m.), Cr (od 0,14 do 3,82 mg/kg s.m.), Ni (od 0,24 do 6,43 mg/kg s.m.), Pb (od 0,17 do 9,64 mg/kg s.m.), nieco większy Cu (od 0,40 do 23,9 mg/kg s.m.), a największy Zn (od 1,54 do 306 mg/kg s.m.). Najwyższy ładunek wszystkich metali oznaczono w eluatach z granulatów modyfikowanych K_2SO_4 .

Przeprowadzony test trójstopniowy wykazał zatem, że suma ładunków badanych wskaźników z kolejnych stopni wymywania mieszanin popiołowo-osadowych jest znacznie wyższa w porównaniu do wartości ładunków uzyskanych w teście jednostopniowym, co oznacza, że stosowanie testu trójstopniowego pozwala na pełniejszą ich ekstrakcję, a tym samym analizę oddziaływania na środowisko. W związku z tym, wydaje się być uzasadnione stosowanie testu trójstopniowego do oceny mobilności zanieczyszczeń zawartych w mieszaninach popiołowo-osadowych dla środowiska gruntowo-wodnego.

4. Wnioski

1. Otrzymane wyciągi wodne charakteryzowały się odczynem zasadowym (przy czym pH było najwyższe w granulach niemodyfikowanych, a dodatek soli potasowych powodował jego obniżenie), wysokimi stężeniami związków azotu i o-fosforanów. W wyciągach wodnych granulatów modyfikowanych K_2SO_4 odnotowano przekroczoną dopuszczalną zawartość Cu i Zn określaną w Rozporządzeniu dla ścieków wprowadzanych do wód i do ziemi.
2. Na podstawie wyników badań uzyskanych w obu testach wymywalności, stwierdzono że największy ładunek zanieczyszczeń był ługowany z granulatów modyfikowanych K_2SO_4 , a najmniejszy z granulatów niemodyfikowanych. Sumaryczne ładunki wymywanych zanieczyszczeń z granul oznaczone w teście 3-stopniowym były znacznie wyższe, niż odpowiednie ładunki zanieczyszczeń oznaczone w teście jednostopniowym. Największy ładunek metali śladowych oznaczono w eluatach z granulatów popiołowo-osadowych modyfikowanych K_2SO_4 , na co prawdopodobnie ma wpływ obniżający się odczyn w stosunku do eluatów niemodyfikowanych.

3. Granulaty opisane w pracy nie mogą być wykorzystane jako nawóz organiczno-mineralny, ale prowadzone są dalsze badania nad modyfikacją ich składu, aby zapewniając stopniowe ługowanie pożądanych składników ograniczyć zagrożenie dla środowiska.

Literatura

1. **Bernacka J., Pawłowska L.:** *Zagospodarowanie i wykorzystanie osadów z miejskich oczyszczalni ścieków. Wybrane problemy.* Wydawnictwo Instytutu Ochrony Środowiska, Warszawa 1994.
2. **Bień J.B.:** *Osady ściekowe – teoria i praktyka.* Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej. Częstochowa 2002.
3. **Bień J.B., Bień J.D., Wystalska K.:** *Problemy gospodarki osadowej w ochronie środowiska,* Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej. Częstochowa 1998.
4. **Budzińska K., Jurek A.:** *Parazytologiczna ocena osadów surowych i odkażonych wapnem palonym z wybranych oczyszczalni ścieków.* *Ekologia i Technika*, 2 58÷63. 2002.
5. **Dai J., Xu M., Chen J., Yang X., Ke Z.:** *PCDD/F, PAH and heavy metals in the sewage sludge from six wastewater treatment plants in Beijing, China.* *Chemosphere* 66, 353÷361, 2007.
6. **Debosz K., Petersen S., Kure L.K., Ambus P.:** *Evaluating effects of sewage sludge and household compost on soil physical, chemical and microbiological properties.* *Applied Soil Ecology* 19, 237÷248. 2002.
7. **Kuchar D., Vondruska M., Bednarik V., Kojima Y., Matsuda H.:** *Stabilization/solidification of sludge by means of coal fly ash as a binder.* *Environment protection engineering* 2, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej. 2005.
8. **Rosik-Dulewska Cz.:** *Higienizacja osadów ściekowych mineralnymi surowcami odpadowymi.* Materiały VI Ogólnopolskiego Sympozjum Naukowo-Technicznego w ramach 14 sekcji „Biotechnologia w ochronie środowiska”, I Krajowy Kongres Biotechnologii, Wrocław 23÷24 września 1999.
9. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 sierpnia 2002 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz.U. Nr 134, poz. 1140).
10. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U.2006.Nr137poz 984).
11. **Sobczyk R.:** *Wykorzystanie popiołów lotnych do produkcji kompozytów mineralno-organicznych na bazie ubocznych produktów spalania węgla i osadów ściekowych.* Materiały IX Międzynarodowej Konferencji pt. *Poپیły z energetyki.* Ustroń 8÷11 październik 2002.

12. **Su D.C., Wong J.W.C.:** *Chemical speciation and phytoavailability of Zn, Cu, Ni and Cd in soil amended with fly ash-stabilized sewage sludge.* Environment International 29, 895÷900. 2003.
13. Ustawa o odpadach z dnia 27 kwietnia 2001 r. Dz. U. Nr 62, poz. 628 z późniejszymi zmianami oraz nowelizacja ustawy z dnia 1.07.2006.

Possibilities of Utilisation of Organic and Mineral Waste according to Rules of Environment Protection

Abstract

The following research examines susceptibility to leaching of soluble components from ash-sludge pellets obtained from municipal sewage sludge and fly-ash from brown coal. Pellets are often used as fertilizer, therefore they were enriched with potassium using potassium chloride and sulphate in the amount of 450 g of potassium per kg dw of pellets. Susceptibility to leaching of soluble components in water was examined by 1 and 3-step tests.

The obtained water extracts were characterised by an alkaline pH, high electrical conductivity, content of nitrogen and o-phosphates, as well as copper and zinc.

Results from both leaching tests show that the biggest pollutants load was leached from pellets modified by K_2SO_4 , and the lowest pollutant were leached from unmodified pellets; the total amount of leached pollutants from pellets determined by the three-step test was much higher than the amount of pollutants determined in the one-step test; the highest amount of trace metals were determined in eluates from ash-sludge pellets modified by K_2SO_4 .

Pellets described in the paper cannot be used as an organic-mineral fertilizer, but further studies are conducted on modifying their composition to ensure the gradual leaching of the desired components to limit the threat to the environment.

