Justyna KUJAWSKA, Małgorzata PAWŁOWSKA
Aneta CZECHOWSKA-KOSACKA, Wojciech CEL
Politechnika Lubelska, Wydział Inżynierii Środowiska
ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin
e-mail: j.kujawska@wis.pol.lublin.pl

Wykorzystanie przefermentowanych osadów ściekowych z komunalnych oczyszczalni ścieków w procesie unieszkodliwiania odpadów wiertniczych

Osady ściekowe ze względu na wysokie stężenia pierwiastków biogennych oraz obecność substancji humusowych stanowią cenny substrat, który może znaleźć zastosowanie w rekultywacji składowisk odpadów wiertniczych lub tworzeniu materiałów, bazujących na tych odpadach, mogących znaleźć zastosowanie w rekultywacji terenów zdegradowanych. W trakcie wiercenia otworów poszukiwawczych złóż paliw kopalnych powstają duże ilości odpadów, składających się w głównej mierze z płuczek i urobku skalnego. Wynoszony na powierzchnię urobek zbudowany jest przede wszystkim z minerałów typowych dla fazy stałej gleb mineralnych, co wskazuje na jego przydatność do wykorzystania przyrodniczego. Jednak obecność niektórych składników płuczek lub wód złożowych może stanowić czynnik limitujący tego typu zastosowania fazy stałej, wydzielonej ze zużytych płuczek wiertniczych. W pracy przedstawiono wyniki badań wybranych właściwości fizycznych i chemicznych mieszanin mineralno-organicznych, uzyskanych w efekcie połączenia, w różnych proporcjach, fazy stałej wydzielonej ze zużytych płuczek wiertniczych (zwiercin) z przefermentowanymi osadami ściekowymi z oczyszczalni ścieków komunalnych i piaskiem, stanowiącym materiał poprawiający strukturę. Analizie poddano parametry fizyczne oraz chemiczne uzyskanych mieszanin, istotne z punktu widzenia możliwości ich przyrodniczego wykorzystania, takie jak: wilgotność, porowatość, zawartość $C_{org.}$ i N_{og} oraz wymywalność wybranych metali i chlorków z fazy stałej. Badano również ekotoksyczność wyciągów wodnych uzyskanych z wytworzonych mieszanin mineralno-organicznych za pomocą testu Daphtoxkit F magna.

Słowa kluczowe: **osady ściekowe, odpady wiertnicze, unieszkodliwianie odpadów, wykorzystanie przyrodnicze, metale ciężkie, chlorki, ekotoksyczność**

Wprowadzenie

Cechą charakterystyczną osadów ściekowych powstających w procesie oczyszczania ścieków komunalnych jest wysoka zawartość związków organicznych, wahająca się od 45÷55% s.m. w osadach przefermentowanych do ok. 70% s.m. w osadach surowych, oraz wysoka zawartość azotu, fosforu i pierwiastków śladowych [1]. Ze względu na skład chemiczny osady te, po odpowiedniej przeróbce w procesach fizycznych, chemicznych i biologicznych, stanowić mogą cenny substrat poprawiający jakość gleb. Wysoka zawartość biogenów oraz związków organicznych sprawia, iż osady ściekowe wykazują dużą wartość nawozową i glebotwórczą i mogą być wykorzystane przyrodniczo. Po spełnieniu warunków jakościo-

wych wymaganych przepisami prawnymi [2] osady mogą być wprowadzane do gleb, na których uprawiane rośliny przeznaczone do spożycia przez ludzi. Możliwe jest również ich zastosowanie do rekultywacji gruntów przeznaczonych do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i do produkcji pasz lub roślin przeznaczonych do produkcji kompostu. Przepisy pozwalają również na stosowanie osadów do innych potrzeb wynikających na przykład z planów zagospodarowania terenu. Ogólna zasada wykorzystania osadów ściekowych określa, że ich wprowadzenie do gleby nie może pogorszyć jej jakości.

Wykorzystanie przyrodnicze jest jedną z najbardziej ekonomicznych metod gospodarowania osadami. Jest ono zaliczane do procesów odzysku (R10), gdyż umożliwia zawrócenie do środowiska korzystnych składników pokarmowych i materii organicznej. Dzięki temu następuje wzrost zasobności w biogeny, poprawa warunków wodno-powietrznych i właściwości sorpcyjnych gleby, co prowadzi do zwiększenia jej żyzności [3, 4]. Ponadto dodatek osadów ściekowych do gleb powoduje wzrost aktywności mikrobiologicznej gleby i wspomaga działanie enzymów glebowych [5].

Szczególnego znaczenia nabiera możliwość wykorzystania osadów ściekowych do rekultywacji terenów, charakteryzujących się silnie zdegradowaną pod względem fizycznym lub chemicznym warstwą powierzchniową. Przykładem jest gleba pozbawiona materii organicznej, zawierająca substancje toksyczne lub zbudowana z materiału zbyt drobno- lub gruboziarnistego. Do terenów takich zaliczyć można składowiska niektórych odpadów przemysłowych i zwałowiska odpadów wydobywczych. Rekultywacja takich obiektów wymaga odtworzenia w jego powierzchniowej warstwie warunków umożliwiających właściwy rozwój mikroorganizmów i roślinności.

W związku z poszukiwaniem i eksploatacją niekonwencjonalnych złóż gazu łupkowego w Polsce wzrasta ilość odpadów wydobywczych, głównie na terenach, które do tej pory nie były wiązane z górnictwem. Pojawiają się więc nowe wyzwania i problemy, które powinny znaleźć rozwiązanie zgodne z koncepcją zrównoważonego rozwoju [6, 7]. Jednym z nich jest unieszkodliwianie odpadów wiertniczych. Problem dotyczy zużytych płuczek wiertniczych, które oprócz składników pochodzących z samej płuczki zawierają materiał z przewiercanych skał. Materiał ten po oddzieleniu od fazy ciekłej nazywany jest zwiercinami. Szacuje się, że podczas wiercenia jednego otworu wiertniczego powstaje od 2500 do 6000 Mg odpadu, w którym ok. 40% stanowią zwierciny. Prognozuje się, że w latach 2013-2016 w Polsce wytwarzane będzie rocznie ok. 87 500÷210 000 Mg odpadów wiertniczych [8].

Odpady wiertnicze charakteryzują się bardzo zmiennym i złożonym składem chemicznym, który zależy głównie od rodzaju zużytej płuczki, przewiercanej skały, jak również właściwości wód złożowych. W skład fazy stałej tych odpadów wchodzą głównie krzemiany warstwowe, węglany, wodorotlenki (żelaza i manganu) i krzemionka bezpostaciowa. Związki te należą do grupy substancji powszechnie występujących w glebie i ich wprowadzenie do środowiska nie stanowi dla niego zagrożenia. Zagrożenie wiąże się natomiast z obecnością niektórych składników płuczek lub soli pochodzących z przewiercanych formacji skalnych. Większość odpadów

wiertniczych nie jest zaliczana do grupy odpadów niebezpiecznych, choć potencjalnie mogą one stanowić problem środowiskowy ze względu na wysoką zawartość jonów Na^+ i Cl^- oraz SO_4^{2-}. Jako niebezpieczne klasyfikowane są natomiast te odpady, które zawierają substancje ropopochodne oraz metale ciężkie. Różnorodność stosowanych płuczek i przewiercanych skał powoduje, że nie można podać ujednoliconego składu fazy stałej odpadów wiertniczych, co komplikuje ocenę ich wpływu na środowisko [9].

Celem przeprowadzonych badań była ocena możliwości przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych powstających w oczyszczalni ścieków komunalnych w procesie tworzenia podłoża o charakterze glebotwórczym w powierzchniowej warstwie składowiska odpadów wiertniczych. Ocena dokonana została na podstawie analizy właściwości fizyczno-chemicznych mieszanin osadów ściekowych z odpadami wiertniczymi i piaskiem, sporządzonych w warunkach laboratoryjnych.

1. Materiały i metody badań

Do sporządzenia materiałów glebopodobnych wykorzystano:

- osady ściekowe (mieszanina osadów: wstępnego i nadmiernego, w stosunku objętościowym 60:40), pochodzące z Oczyszczalni Ścieków Komunalnych w Puławach, które zostały poddane stabilizacji beztlenowej w komorze fermentacji (40 dm^3), pracującej w warunkach laboratoryjnych w układzie półprzepływowym w temperaturze 35°C przy czasie hydraulicznego zatrzymania (HRT) 20d. Opis instalacji laboratoryjnej i warunków operacyjnych procesu przedstawiono w pracy Montusiewicz i in. [10];
- uwilgotnioną fazę stałą (zwierciny) wydzieloną ze zużytej płuczki wiertniczej (polimerowej), pochodzącej z odwiertu Opalino (powiat pucki);
- drobnoziarnisty piasek wydmowy z kopalni w Gołębiu k. Puław, charakteryzujący się małą zawartością pyłów mineralnych (wynoszącą śr. 0,8%) oraz brakiem zanieczyszczeń mechanicznych i grudek gliny [11].

Przygotowano dwa rodzaje materiałów mineralno-organicznych, różniące się proporcją piasku w stosunku do komponentu odpadowego:

- mieszanina I: komponent odpadowy zmieszany z piaskiem w stosunku wagowym 1:1,
- mieszanina II: komponent odpadowy zmieszany z piaskiem w stosunku wagowym 1:2.

Komponent odpadowy sporządzono, mieszając przefermentowane osady ściekowe i zwierciny w stosunku wagowym 8:1. Mieszanina została odwodniona za pomocą wirówki laboratoryjnej (MPW 223e) przy prędkości 4000 obr/min przez 10 minut.

W substratach wykorzystanych do tworzenia mieszanin, komponencie odpadowym oraz mieszaninach mineralno-organicznych oznaczano następujące parametry, wykorzystując w tym celu podane metody:

- odczyn pH, metodą potencjometryczną w roztworze wodnym oraz w 1 M roztworze chlorku potasu (PN-ISO 10390: 1997P. Jakość gleby. Oznaczanie pH),

- zawartość suchej masy w temperaturze 105°C (PN-EN 12880:2004P. Charakterystyka osadów ściekowych. Oznaczanie suchej pozostałości i zawartości wody, PN-ISO 11465:1999P. Jakość gleby. Oznaczanie zawartości suchej masy gleby i wody w glebie w przeliczeniu na suchą masę gleby. Metoda wagowa,
- zawartość materii organicznej, jako straty prażenia w temp. 550°C (PN-EN 12879:2004. Charakterystyka osadów ściekowych. Oznaczanie strat przy prażeniu suchej masy osadu,
- zawartość węgla organicznego, za pomocą analizatora TOC (PN-ISO 14335),
- zawartość azotu ogólnego metodą Kjeldahla, zgodnie z procedurą podaną w normie PN-EN 13342:2002. Charakterystyka osadów ściekowych. Oznaczanie azotu Kjeldahla,
- gęstość rzeczywistą (ϱ_s), metodą kolby La Chateliera,w temperaturze 22°C,
- gęstość objętościową (ϱ_d), metodą cylindrów Kopeckiego o standardowej objętości 100 cm^3,
- porowatość ogólną (n) obliczono na podstawie wyników oznaczeń gęstości rzeczywistej i gęstości objętościowej według wzoru:

$$n = [(\varrho_s - \varrho_d)/\varrho_s] \cdot 100\%$$

- kwasowość hydrolityczną (Kh) w 0,5 M roztworze octanu wapnia (PN-R-04027: 1007P. Analiza chemiczno-rolnicza gleby. Oznaczanie kwasowości hydrolitycznej w glebach mineralnych),
- sumę kationów zasadowych (S) metodą Kappena,
- pojemność sorpcyjną (T) obliczono ze wzoru:

$$T = S + K_h$$

- stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego kationami zasadowymi (V) obliczono zgodnie z równaniem:

$$V = (S/T) \cdot 100\%$$

- zawartość węglanów metodą Scheiblera.

Komponent odpadowy oraz mieszaniny mineralno-organiczne poddano również testom wymywalności chlorków i metali. Wyciągi wodne, na których prowadzono badania, sporządzono zgodnie z normą PN-EN 12457-4:2006 (Charakteryzowanie odpadów. Wymywanie. Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów. Część 4: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg w przypadku materiałów o wielkości cząstek poniżej 10 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości). Badany materiał mieszano z wodą destylowaną w proporcji 1:10 (m:obj.), a następnie wytrząsano przez 24 godziny na mieszadle rotacyjnym. Po przesączeniu wyciągu przez bibułę filtracyjną dokonano w nim oznaczenia stężenia chlorków metodą argentometryczną oraz metali: Al, B, Ba, Cd, Cr, Cu, K, Na, Ni, Pb metodą spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS). Uzyskane

wyciągi wodne poddane zostały również badaniom ekotoksyczności za pomocą Daphtoxkit F magna (zgodny z PN-EN ISO, 2002), będącym testem toksyczności ostrej wobec skorupiaka *Daphnia magna*, ocenianej po 24÷48 godzinach.

2. Wyniki badań i dyskusja

2.1. Badania właściwości fizycznych substratów

Wyniki badań właściwości fizycznych przefermentowanych osadów ściekowych, odpadów wiertniczych, piasku, komponentu odpadowego oraz mieszanin mineralno-organicznych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. **Właściwości fizyczne substratów użytych do sporządzenia mieszanin, komponentu odpadowego oraz mieszanin mineralno-organicznych**

Table 1. **Physical properties of the substrates used for preparation of the mixtures, waste-derived component and prepared mineral-organic mixtures**

Badany materiał	Gęstość rzeczywista g/cm^3	Gęstość objętościowa g/cm^3	Porowatość ogólna % obj.	Wilgotność % wag.
Zwierciny	2,68	0,91	66,04	39,45
Przefermentowane osady ściekowe	–	1,01	–	96,70
Piasek	2,64	1,57	40,53	1,10
Komponent odpadowy (osady+zwierciny)	2,24	0,63	71,73	45,40
Mieszanina I	2,49	0,99	59,91	19,86
Mieszanina II	2,56	1,13	55,86	11,75

Zwierciny składające się w głównej mierze z minerałów pochodzących z przewiercanych warstw skalnych charakteryzowały się gęstością rzeczywistą wynoszącą 2,68 g/cm^3. Dodatek przefermentowanych osadów ściekowych do zwiercin spowodował spadek gęstości rzeczywistej uzyskanego materiału o około 20%. Gęstość rzeczywista mieszanin mineralno-organicznych powstałych po połączeniu komponentu odpadowego z piaskiem znajdowała się na granicy wartości charakterystycznych dla gleb mineralno-organicznych (1,8÷2,50 g/cm^3) i mineralnych (2,5÷2,80 g/cm^3). Również gęstość objętościowa obu rodzajów mieszanin (wynosząca 0,99 i 1,13 g/cm^3) mieściła się w dolnym zakresie wartości typowych dla gleb mineralnych. Oceniając stopień zbitości sporządzonych mieszanin na podstawie kryteriów podanych przez Dobrzańskiego i Zawadzkiego stwierdzono, że materiały te charakteryzują się układem pulchnym lub normalnie zwięzłym [12].

Ważną właściwością gleb, decydującą o warunkach wodno-powietrznych, jest porowatość. Największą porowatość ogólną, sięgającą ponad 70% obj. wykazała mieszanina zwiercin i osadów ściekowych (komponent odpadowy). Wartość ta jest

porównywalna z porowatością materiału glebowego, pochodzącego z poziomów organicznych gleb deluwialnych powstałych na torfie niskim (Otni) lub poziomów murszowych (Mt) gleb namurszowych [13]. Dodatek piasku do komponentu odpadowego przyczynił się do obniżenia porowatości odpowiednio o 16% (przy niższej dawce piasku) i 22% (przy większej dawce piasku). Porowatości sporządzonych mieszanin mineralno-organicznych były porównywalne z wartościami charakterystycznymi dla zamulonych gleb organicznych.

Mieszanina osadów ściekowych i zwiercin po procesie odwodnienia charakteryzowała się wilgotnością na poziomie 45% wag. Dodatek piasku spowodował kilkakrotny spadek wilgotności sporządzonych materiałów mineralno-organicznych.

2.2. Badania właściwości chemicznych i fizykochemicznych substratów

2.2.1. Zawartość materii organicznej, biogenów i węglanów

Na właściwości fizyczne, chemiczne i biologiczne gleb w dużym stopniu wpływa zawartość materii organicznej. Determinuje ona między innymi zdolność retencji wodnej, przepuszczalność powietrzną i wodną, właściwości sorpcyjne, zdolności buforowe, pojemność i przepuszczalność cieplną gleb. W poziomach próchnicznych gleb mineralnych zawartość materii organicznej sięga maksymalnie kilku procent [14].

Materiały mineralno-organiczne uzyskane przez zmieszanie komponentu odpadowego z piaskiem charakteryzowały się zawartością materii organicznej na poziomie 10,7 i 6,6% s.m. (tab. 2). Biorąc pod uwagę standardy glebowe przyjmowane w Polsce, obie sporządzone mieszaniny charakteryzowały się bardzo wysoką zawartością materii organicznej. Natomiast uwzględniając klasyfikację gruntów zgodnie z normą PN-EN ISO 14688-2, badane materiały mieściły się w kategorii gruntów organicznych (zawierających od 6 do 20% materii organicznej). Zawartość materii organicznej w mieszaninie II, sięgająca ponad 6% jest porównywalna z zawartością materii organicznej w czarnych ziemiach lub madach. Wysoka zawartość materii organicznej w końcowym produkcie wynika z wysokiego stężenia związków organicznych w przefermentowanych osadach ściekowych (59,6%).

Zawartość węgla organicznego ($C_{org.}$) i azotu ogólnego (Kjeldahla) w materiale składającym się z komponentu odpadowego zmieszanego z piaskiem w stosunku wagowym 1:1 wynosiła odpowiednio 6,0 i 0,9% s.m., zaś w materiale, w którym proporcja obu składników wynosiła 1:2, wartości te były niższe (3,5 i 0,53% s.m.). Pod względem zawartości $C_{org.}$ mieszaniny mineralno-organiczne można porównać do mad [15]. Również stężenie azotu w obu sporządzonych mieszaninach było wysokie. Całkowita zawartość azotu w warstwach ornych większości gleb mineralnych na terenie Polski zwykle nie przekracza 0,4% s.m. [16]. Pod tym względem sporządzone mieszaniny przypominały raczej gleby organiczne, w których zawartość azotu jest wielokrotnie wyższa i sięga nawet 3,5%.

Z punktu widzenia przemian biochemicznych zachodzących w środowisku glebowym istotny jest stosunek stężenia węgla i azotu (C:N). Właściwa proporcja

C i N umożliwia rozwój mikroorganizmów glebowych, a tym samym gwarantuje prawidłowy przebieg przemian materii organicznej w mineralną (mineralizację) lub w związki próchniczne (humifikację). Gdy stosunek C:N jest zbyt wysoki, następuje szybkie pobieranie uwolnionego azotu przez mikroorganizmy (zbiałczenie), spowolnienie mineralizacji i spadek dostępności azotu dla roślin, natomiast przy zbyt niskim C:N uwalniają się duże ilości azotu, który może być łatwo dostępny dla roślin [17], ale jednocześnie jego nadmiar może powodować zakłócenia funkcjonowania mikroflory glebowej. W kwasach próchnicznych zawartych w glebie oraz w poziomach próchnicznych gleb ornych C:N waha się w przedziale od 10,5 do 17,2:1 [18]. Średnia wartość C:N w materii organicznej gleb zawartej w powierzchniowych poziomach gleb mineralnych w Polsce wynosi około 10:1 [16]. Sporządzone mieszaniny charakteryzowały się niższym stosunkiem C/N, wynoszącym średnio 6,7 (tab. 2).

Tabela 2. **Wybrane właściwości chemiczne substratów użytych do sporządzenia mieszanin, komponentu odpadowego oraz mieszanin mineralno-organicznych**

Table 2. **Selected chemical properties of the substrates used for preparation of the mixtures, waste-derived component and prepared mineral-organic mixtures**

Substrat	Zawartość materii organicznej % s.m.	TOC % s.m.	N % s.m.	C:N	Węglany % s.m.
Zwierciny	9,72	4,8	0,32	15:1	26,5
Przefermentowane osady ściekowe	59,6	34,1	6,2	5,5:1	n.a
Piasek (suchy)	0,1	n.a	n.a	n.a	0,0
Komponent odpadowy (osady+zwierciny)	24,1	11,1	1,53	7,3:1	14,0
Mieszanina I	10,7	6,0	0,9	6,8:1	6,3
Mieszanina II	6,6	3,5	0,53	6,6:1	3,1

n.a. - nie analizowano

Obie mieszaniny mineralno-organiczne zawierały kilka procent węglanów w suchej masie. Obecność węglanów jest zjawiskiem korzystnym. W skałach macierzystych gleb najczęściej występuje węglan wapnia, który tworzy takie pospolite minerały, jak kalcyt czy aragonit. Węglan wapnia jest słaborozpuszczalny w wodzie, jednak w obecności słabych kwasów (np. H_2CO_3) lub kwasów humusowych jego rozpuszczalność wzrasta, skutkiem czego do podłoża uwalniają się jony Ca^{2+}, które mają działanie strukturotwórcze i sprzyjają tworzeniu się trwałych połączeń mineralno-organicznych. Ponadto, bufor wodorowęglanowy jest jednym z podstawowych mechanizmów przeciwstawiania się zmianie odczynu gleby [14].

2.2.2. Odczyn i właściwości sorpcyjne

W tabeli 3 przedstawiono wyniki badań odczynu i właściwości sorpcyjnych (kwasowość hydrolityczna, suma zasad wymiennych, pojemność sorpcyjna, stopień

wysycenia kompleksu sorpcyjnego zasadami) przefermentowanych osadów ściekowych, zwiercin, piasku, komponentu odpadowego oraz sporządzonych mieszanin mineralno-organicznych.

Tabela 3. **Właściwości fizykochemiczne oraz odczyn substratów użytych do sporządzenia mieszanin, komponentu odpadowego oraz mieszanin mineralno-organicznych**

Table 3. **Physico-chemical properties and pH value of the substrates used for preparation of the mixtures, waste-derived component and prepared mineral-organic mixtures**

Badane materiały	pH w H_2O	pH w KCl	Kwasowość hydrolityczna Kh cmol(+)/kg	Suma zasad wymiennych S cmol(+)/kg	Kationowa pojemność sorpcyjna T cmol(+)/kg	Stopień wysycenia zasadami V %
Zwiercina	8,60	8,20	0,15	49,5	49,65	99,69
Przefermentowany osad ściekowy	7,67	7,58	1,2	48,4	49,6	97,58
Piasek (suchy)	5,79	6,12	0,15	6,8	6,95	97,84
Komponent odpadowy (osad+zwiercina)	7,72	7,32	0,2	39	39,2	99,48
Mieszanina I	7,44	7,20	0,6	33,51	34,11	98,24
Mieszanina II	7,40	7,14	0,9	38,15	39,05	97,69

Odczyn ma podstawowe znaczenie dla procesów uruchamiania lub immobilizacji pierwiastków śladowych w środowisku glebowym. Niskie wartości pH sprzyjają uruchamianiu pierwiastków biogennych i potencjalnie toksycznych metali ciężkich z kompleksu sorpcyjnego oraz przyśpieszają rozkład zawierających je związków chemicznych, zaś wysokie wartości pH wpływają na obniżenie mobilności tych pierwiastków. Jednak odczyn zasadowy wpływa na spadek dostępności pierwiastków biogennych oraz sprzyja zubożeniu gleby w azot. Dlatego najkorzystniejsze warunki panują w podłożu charakteryzującym się odczynem zbliżonym do obojętnego lub słabo kwaśnym, w których przyswajalność większości pierwiastków biogennych jest największa. Wyjątkiem są mikroelementy, tj. Fe, Mn, Zn, Cu, Co, których przyswajalność rośnie w środowisku kwaśnym [12]. Zarówno zwierciny, jak i osady ściekowe charakteryzowały się odczynem zasadowym, jednak ich mieszanina z piaskiem miała odczyn mieszczący się w zakresie typowym dla gleb obojętnych (pH w KCl 6,6÷7,2).

Wartości pH mierzone w materiałach glebopodobnych po dodaniu roztworu KCl były niższe niż wartości mierzone w wodzie, co wskazuje na obecność w kompleksie sorpcyjnym jonów zakwaszających. Ilość tych jonów była jednak niewielka, o czym świadczą małe różnice pomiędzy pH mierzonym w wodzie i w roztworze KCl. Potwierdzeniem tych obserwacji są również wyniki badań stopnia wysycenia kompleksu sorpcyjnego zasadami. Jego wartość wynosiła około 98%.

Sporządzone mieszaniny charakteryzowały się kwasowością hydrolityczną (Kh) porównywalną z wartościami mierzonymi w glebach piaszczystych o odczynie

słabozasadowym lub zbliżonym do obojętnego (pH 6,5÷7,5), pochodzących z okolic Węgrowa i Nadarzyna (woj. mazowieckie). Wartości Kh tych gleb wahały się w zakresie od 0,35 do 0,77 cmol(+)/kg [19] i były niskie w porównaniu do wartości średniej gleb ornych w Polsce, wynoszącej 2,8 cmol(+)/kg [16]. Niskie wartości Kh w zwiercinach i mieszaninach mineralno-organicznych świadczą o małej zawartości jonów zakwaszających, tj. H^+ i Al^{3+} w kompleksie sorpcyjnym. Jak wskazują wyniki badań, źródłem tych jonów w sporządzonych mieszaninach były głównie osady ściekowe, charakteryzujące się wartością Kh = 1,2 cmol(+)/kg.

Materiały glebopodobne charakteryzuje wysoka wartość sumy zasad wymiennych (S), sięgająca ponad 33 cmol(+)/kg. Według danych IUNG (2012), średnia suma kationów zasadowych w glebach ornych w Polsce wynosi około 8 cmol(+)/kg, a najwyższe odnotowane wartości sięgają 40 cmol(+)/kg [16]. Wysoka zawartość kationów zasadowych w podłożu jest cechą korzystną dla wzrostu roślin, gdyż jony związane wymiennie z kompleksem sorpcyjnym po przejściu do roztworu glebowego stanowią źródło składników mineralnych dla roślin [20].

Kationowa pojemność sorpcyjna (T) obliczona jako suma kationów zasadowych (S) oraz kwaśnych (Kh) w obu materiałach glebopodobnych była bardzo wysoka w porównaniu do wartości charakterystycznych dla gleb. W mieszaninach I i II wynosiły one odpowiednio 34,11 i 39,05 cmol(+)/kg) i można je porównać jedynie z żyznymi czarnoziemami [21]. Podobne wnioski dotyczą stopnia wysycenia kompleksu sorpcyjnego zasadami, który znacznie przewyższa wartości średnie notowane w glebach ornych w Polsce, oscylujące wokół 63% [16]. Wysoki stopień wysycenia kompleksu glebowego zasadami wpływa korzystnie na właściwości fizyczne (decydując o strukturze) i fizykochemiczne (decydując o buforowości), a także na ilości i jakość materii organicznej. Minimalny wymagany do prawidłowego funkcjonowania systemu glebowego stopień wysycenia zasadami zależy od składu granulometrycznego i przyjmuje się, że stopień wysycenia zasadami w glebach lekkich nie powinien być niższy niż 40%, a w glebach ciężkich 70% [20]. Stopień wysycenia sporządzonych mieszanin znacznie przewyższa wartości charakterystyczne dla gleb ciężkich.

2.2.3. Zawartość chlorków, glinu i metali ciężkich w wyciągach wodnych

Warunkiem, jaki musi być spełniony przy wprowadzaniu przetworzonych odpadów do środowiska, jest brak negatywnego wpływu na glebę, wodę czy biosferę produktów uzyskanych po zakończeniu procesu unieszkodliwiania, np. w formie odcieków. W celu oceny potencjalnego oddziaływania sporządzonych mieszanin na środowisko glebowo-wodne porównano wyniki badań wymywania wybranych pierwiastków z wartościami dopuszczalnymi zawartymi w przepisach prawnych [22]. Wyniki testów wymywania chlorków oraz wybranych metali, głównie zaliczanych do grupy ciężkich, wskazują, że materiał sporządzony na bazie komponentu odpadowego zmieszanego z piaskiem w stosunku wagowym 1:2 (mieszanina II) nie stanowi zagrożenia dla środowiska pod względem wymywania chlorków, Al, Na, K oraz metali ciężkich, tj. Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb. Natomiast wyciąg wodny z mieszaniny I, w której komponent odpadowy zmieszany był z piaskiem w stosun-

ku wagowym 1:1, charakteryzował się dużym stężeniem miedzi. Źródłem miedzi były osady ściekowe, gdyż nie stwierdzono obecności tego pierwiastka w zwiercinach (tab. 4).

Tabela 4. **Stężenie chlorków i wybranych metali w wyciągach wodnych zwiercin, komponentu odpadowego i mieszanin mineralno-organicznych**

Table. 4. **Concentration of chlorine and selected metals in the water extracts of drill cuttings waste-derived component and prepared mixtures**

Badany parametr	Zwierciny	Komponent odpadowy	Mieszanina I	Mieszanina II	Wartości dopuszczalne zawarte w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r., (DzU Nr 137, poz. 984 z póź. zm.)
	mg dm^{-3}				
Cl^-	**2958,3**	124	27,3	15,62	1000
Na	7,26	6,51	1,81	0,94	800
K	0	0,25	0,67	0,36	80
Al	0,24	**6,4**	2,05	0	3
Ba	0,17	0,13	0,10	0,05	3
Cd	0,01	0	0	0	0,4
Cr	0,41	0	0,1	0	0,5
Cu	0	**0,86**	**0,90**	0,36	0,5
Ni	0	**2,29**	0,39	0	0,5
Pb	0,05	0	0	0	0,5

Stężenie chlorków w wyciągu wodnym z końcowych produktów, uzyskanych z mieszania zwiercin, osadów i piasku było wielokrotnie niższe od wartości dopuszczalnych w ściekach wprowadzanych do wód lub ziemi, pomimo iż stężenie chlorków w ekstrakcie ze zwiercin niemal 3-krotnie przewyższało wartości dopuszczalne. Tak wyraźne obniżenie się stężenia chlorków można wytłumaczyć ich wysoką rozpuszczalnością w wodzie, co spowodowało, że większość jonów tego pierwiastka została odprowadzona wraz z wodą w procesie odwadniania komponentu odpadowego.

2.2.4. Badania ekotoksyczności wyciągów wodnych

W celu oceny ewentualnego ryzyka związanego z wprowadzeniem do środowiska sporządzonych mieszanin przeprowadzono testy toksyczności ostrej Daphtoxkit F magna w stosunku do organizmów wskaźnikowych *Daphia magna* (rozwielitka wielka). Testy prowadzone na wyciągach wodnych z materiałów glebopodobnych wskazują, iż substancje uwalniane ze sporządzonych mieszanin do roztworu wodnego nie były toksyczne dla organizmów wskaźnikowych. Nawet w przypadku wyciągu wodnego nierozcieńczanego nie zaobserwowano martwych lub unieruchomionych osobników testowych, zarówno po 24 godzinach, jak i po 48 godzinach trwania testu.

Wnioski

Wyniki badań właściwości fizycznych, chemicznych i fizykochemicznych oraz testów ekotoksyczności przeprowadzonych na materiałach mineralno-organicznych sporządzonych w wyniku zmieszania przefermentowanych komunalnych osadów ściekowych, zwiercin wydzielonych ze zużytej polimerowej płuczki wiertniczej oraz piasku wskazują, że mieszaniny te posiadają wiele cech korzystnych z punktu widzenia zapewnienia warunków właściwych dla wzrostu roślin. Charakteryzuje je wysoka porowatość, obojętny odczyn (sprzyjający immobilizacji metali ciężkich), wysoka zawartość materii organicznej i pojemność sorpcyjna w stosunku do kationów oraz niska wartość kwasowości hydrolitycznej. Zawarte w mieszaninach metale są związane w sposób trwały z fazą stałą i nie są ługowane do wody. Również stężenie chlorków było mniejsze od wartości dopuszczalnych dla ścieków wprowadzanych do wód lub ziemi.

Zakres badań przedstawionych w pracy nie wyczerpuje listy wszystkich substancji, które mogą stanowić zagrożenie dla środowiska. W przypadku tak złożonego pod względem chemicznym medium, jakim jest mieszanina zwiercin i osadów ściekowych praktycznie niemożliwe jest przebadanie wszystkich potencjalnych czynników niebezpiecznych, z tego względu przeprowadzono testy ekotoksyczności, które wykazały, że wyciągi wodne z przygotowanych mieszanin mineralno-organcznych nie były toksyczne w stosunku do organizmów słodkowodnych *Daphnia magna*.

Podsumowując, wstępne badania wskazują, że przefermentowane osady ściekowe z oczyszczalni ścieków komunalnych mogą być wykorzystane do tworzenia podłoża o charakterze glebotwórczym na bazie zwierciny, wydzielonej ze zużytej polimerowej płuczki wiertniczej. Niemniej konieczne jest przeprowadzenie badań długoterminowych, które pozwolą ocenić zmiany zachodzące w składzie chemicznym oraz strukturze sporządzonych mieszanin mineralno-organicznych, po wprowadzeniu ich do środowiska, oraz poznać ich wpływ na wzrost roślin.

Podziękowania

Badania były finansowane ze środków projektu BLUE GAS-BG1/SOIL/2013, realizowanego w ramach wspólnego programu Narodowego Centrum Badań i Rozwoju oraz Agencji Rozwoju Przemysłu S.A. (ARP).

Literatura

[1] Bień J., Zagospodarowanie komunalnych osadów ściekowych metodami termicznymi, Inżynieria i Ochrona Środowiska 2012, 15, 4, 439-450.

[2] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 10.07.2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych, DzU z 2010, Nr 137, poz. 924.

[3] Stańczyk-Mazanek E., Piątek M., Kępa U., Wpływ następczy osadów ściekowych stosowanych na glebach piaszczystych na właściwości kompleksu sorpcyjnego, Annual Set The Environment Protection, Rocznik Ochrona Środowiska 2013, 15, 2437-2451.

[4] Méndez A., Gómez A., Paz-Ferreiro J., Gascó G., Effects of sewage sludge biochar on plant metal availability after application to a Mediterranean soil, Chemosphere 2012, 89, 1354--1359.

[5] Singh R.P., Agrawal M., Potential benefits and risks of land application of sewage sludge, Waste Management 2008, 28, 347-358.

[6] Siemek J., Nagy S., Siemek P., Challenges for sustainable development: The case of shale gas exploitation in Poland, Problemy Ekorozwoju - Problems of Sustainable Development 2013, 8, 1, 91-104.

[7] Kronenberg J., Shale gas extraction in Poland in the context of sustainable development, Problemy Ekorozwoju - Problems of Sustainable Development 2014, 9, 2, 113-120.

[8] Macuda J., Środowiskowe aspekty produkcji gazu ziemnego z niekonwencjonalnych złóż, Przegląd Geologiczny 2010, 58, 3, 266-270.

[9] Abbe E.O., Grimes M.S., Fowler D.G., Boccaccini R.A., Novel sintered glass-ceramics from vertified oil well drill cuttings, Journal Material Science 2009, 60.

[10] Montusiewicz A., Lebiocka M., Szaja A., Variability of nutrients in co-digestion of sewage sludge and old landfill leachate, [in:] Environmental Engineering IV, Pawłowski A., Dudzińska M.R. & Pawłowski L. (eds), CRS Press, Taylor & Francis Group, London 2013, 225-230.

[11] LKSM Kopalnia w Gołębiu, oficjalna strona firmy Lubelskie Kopalnie Surowów Mineralnych Sp. z o.o. (http://www.lksm.pl/golab.htm).

[12] Dobrzański H., Zawadzki S., Gleboznawstwo, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1995.

[13] Sowiński P., Smólczynski S., Orzechowski M., Wpływ rolniczego użytkowania na właściwosci fizyczno-wodne gleb w katenie moreny dennej Pojezierza Mazurskiego, Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska Lublin-Polonia, 2004, vol. LIX, Nr 3 Sectio E 59, 3, 1057-1064.

[14] Myślińska E., Laboratoryjne badania gruntów i gleb, Wydawnictwo Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa 2010.

[15] Becher M., Kalembasa D., Charakterystyka i zmiany jakościowe materii organicznej gleb w wyniku zalewu wodą w doświadczeniu lizymetrycznym, Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie 2008, 8, 2a(23), 5-12.

[16] Siebielec G., Smreczak B., Klimkowicz-Pawlas A., Maliszewska-Kordybach B., Terelak H., Koza P., Hryńczuk B., Łysiak M., Miturski T., Gałązka R., Suszek B., Monitoring chemizmu gleb ornych w Polsce w latach 2010-2012, IUNG, Puławy 2012.

[17] Joźwiak M., Kozłowski R., Sykała E., Przestrzenny rozkład węgla i azotu w poziomie mineralnym gleb (0-10 cm) w centralnej części Gór Świętokrzyskich, Rocznik Świętokrzyski, Ser. B - Nauki Przyrodnicze 2009, 30, 29-37.

[18] Jezierska-Tys S., Frąc M., Badania nad wpływem osadu z oczyszczalni ścieków mleczarskich na aktywność mikrobiologiczną i biochemiczną gleby, Rozprawy i Monografie nr 160, Acta Agrophysica 2008.

[19] Biernacka E., Małuszyńska I., Małuszyński M.J., Zawartość ołowiu w wierzchniej warstwie gleb z wybranych rejonów Polski o różnym stopniu antropopresji, Przegląd Naukowy Inżynieria i Kształtowanie Środowiska 2007, 38, 7-12.

[20] Filipek T., Chwil S., Domańska J., Kaczor S., Kozłowska-Stawska J., Chemia rolna: podstawy teoretyczne i analityczne, Wydawnictwo Akademii Rolniczej, Lublin 2006.

[21] Ahnert B., Schultz J., The Ecozones of the World: The Ecological Divisions of the Geosphere, Springer Science & Business Media, 2005.

[22] 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 Nr 137, poz. 984 z późniejszymi zmianami.

Application of Anaerobically Digested Municipal Sewage Sludge in Drill Cuttings Utilization

Due to the high concentration of nutrients and humic substances sewage sludge is a valuable substrate that can be used in a reclamation of drill cuttings landfills or in a formation of the soil-like materials, that are created on the base on this waste. Drill cuttings are the waste separated from the spent drilling fluids, generated during the processes of fossil fuels exploration. The main components of drill cuttings are minerals, typical for the solid phase of mineral soils. This argues for their use in land reclamation. However, the presence of some components derived from drilling fluids or formation water may be a limiting factors for this type of drill cuttings application. The results of the examination of selected physical and chemical properties of mineral-organic materials, obtained by the mixing the drill cuttings separated from spent polymer drilling fluids, digested sewage sludge from municipal wastewater treatment plant, and sand, are presented in the paper. The sand was use as a structural component for improving the water-air conditions of prepared materials. The parameters, such as moisture content, porosity, organic carbon and Kjeldahl nitrogen content, pH value, hydrolytic acidity, and cation exchange capacity, that are relevant to assess the possibility of the use of the materials in land applications, were analyzed. Additionaly, the elution of heavy metals and chlorides from the solid phase to water solution, and ecotoxicity of water extracts by the standard test Daphtoxkit F™ were examined.

Keywords: **sewage sludge, drillings, waste utilization, ecotoxicity**