

Magdalena Woźniak, Maria Żygadło, Jolanta Latosińska

Ocena chemicznej stabilności osadów ściekowych składowanych w naturalnych warunkach środowiskowych

Osady z oczyszczania ścieków zaliczane są do odpadów, których powstawaniu nie można zapobiec. Nie można także obniżyć ich ilości, przy stale rosnących wymaganiach dotyczących jakości ścieków oczyszczanych [1]. Zagospodarowanie i unieszkodliwianie osadów może odbywać się w różny sposób, przy czym najpowszechniejsze jest wciąż ich składowanie, chociaż powstają instalacje do spalania osadów. Wzrasta również zainteresowanie rolniczym i przyrodniczym ich wykorzystaniem.

Dominującym sposobem zagospodarowania osadów jest nadal ich deponowanie na składowiskach, dlatego należy zwrócić szczególną uwagę na to, iż mogą one stać się – jako odpady – potencjalnym źródłem uciążliwości dla otoczenia oraz przyczyną pogorszenia jakości środowiska. W 2002 r. w krajowych oczyszczalniach ścieków komunalnych powstało 435 737 ton osadów (w przeliczeniu na suchą masę), z czego 192 487 ton stanowiły osady składowane [2]. Liczby te dowodzą bardzo dużej skali problemu, dlatego też przed procesem składowania osady ściekowe należy poddać ocenie technologicznej, wraz z określeniem stopnia ich szkodliwości dla środowiska.

Badania chemicznej stabilności odpadów

Mobilność zanieczyszczeń wmywanych z odpadów, wyrażana podatnością na wmywanie, stanowi podstawową charakterystykę odpadów (poza ich składem chemicznym). Metody oceny wymywalności powinny uwzględniać warunki składowania odpadów.

Testy wymywalności stosowane w Polsce

W Polsce stosowane są dwie metody sporządzania wyciągu wodnego z odpadów:

– I: wg rozporządzenia Rady Ministrów z 1997 r. w sprawie opłat za składowanie odpadów [3],

– II: wg normy PN-Z-15009 Odpady stałe, przygotowanie wyciągu wodnego, 1997.

Wyniki badań wyciągu z odpadów według metody I służą do ustalenia stawki opłat za ich składowanie, natomiast metoda II obejmuje metodykę sporządzenia wyciągu wodnego, w którym następnie oznacza się zawartość poszczególnych zanieczyszczeń, w odniesieniu do Polskich Norm dotyczących wody i ścieków. Uzyskane tą drogą wyniki nie odzwierciedlają całkowitej zawartości danego składnika w odpadach, mogącego

ulegać przemianom fizyczno-chemicznym w środowisku, dając jednak informację umożliwiającą przybliżoną ocenę zagrożenia, jakie stwarzają dla środowiska w danym czasie określone odpady. Porównując sposoby przygotowania wyciągów wodnych według metod I i II można stwierdzić, że [4]:

– w obu metodach stosowana jest taka sama proporcja odpadów do wody (1:10), a roztworem wymywającym jest woda destylowana,

– metoda I obejmuje wmywanie jednostopniowe, natomiast metoda II – trzystopniowe,

– proces sporządzania wyciągów wodnych różni się:

– łącznym czasem wmywania: wg metody I – 24 godz., wg metody II – 27 godz.,

– czasem intensywnego mieszania próbki: wg metody I – 6 godz., wg metody II – 8 godz.,

– czasem odstania próbki: wg metody I – 18 godz., wg metody II – 19 godz.

Test wymywalności wg metody EP toxicity test stosowany w Stanach Zjednoczonych

Jeżeli reprezentatywna próbka odpadów zawiera ponad 0,5% substancji stałych, stałą fazę próbki rozdrabnia się do granulacji 9,5 mm (kontrola sitowa) i poddaje wmywaniu wodą zdejonizowaną o $\text{pH}=5,0 \pm 0,2$ (korekta 0,5 M roztworem CH_3COOH). Próbkę odpadów zawierającą mniej niż 0,5% substancji stałych odfiltruje się i filtrat traktuje się jako eluat wg metody EPA.

Próbkę o masie minimum 100 g w stanie naturalnie wilgotnym, lecz o znanej zawartości wody, umieszcza się w zlewce i zalewa 10-krotną ilością wody (w proporcjach masowych), a następnie umieszcza w eksykatorze. Zawartość zlewki miesza się i koryguje pH do wartości $5,0 \pm 0,2$, dodając roztwór 0,5 M CH_3COOH (nie można przekroczyć dawki kwasu powyżej 4 cm^3 na gram substancji stałej). Mieszanie kontynuuje się przez 24 godz. w temperaturze $20+40 \text{ }^\circ\text{C}$. Korektę pH prowadzi się co 15 min, 30 min, a następnie 60 min, przez co najmniej 6 godz., nie dopuszczając do zmian pH większych niż o 0,5. Jeżeli po 24 godz. objętość dodanego kwasu nie przekroczyła wartości maksymalnej (4 cm^3 na gram substancji stałej) należy przedłużyć czas wmywania jeszcze o 4 godz., korygując pH co godzinę. Na koniec procesu wmywania należy dodać wodę w objętości obliczonej z zależności [5]:

$$V = 4W - A \quad (1)$$

w której:

V – objętość wody do odmycia próbki, cm^3

W – masa próbki, g

A – objętość 0,5 M CH_3COOH do korekty pH, cm^3

Otrzymaną suspensję odfiltruje się, a filtrat poddaje analizie na badane zanieczyszczenia [5].

Test wymywalności wg metody TCLP stosowany w Stanach Zjednoczonych

Metoda TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) jest zmodyfikowanym testem wymywalności, stosowanym obecnie wg norm Agencji Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (US EPA). Test ten obejmuje większą liczbę wskaźników jakościowych. Odpady dowolnego rodzaju rozdrabnia się do granulacji poniżej 1 cm (sito standard o oczkach 9,5 mm). W badaniu wstępnym naważkę 5 g odpadów zalewa się 96,5 cm³ wody destylowanej w zlewce lub kolbie Erlenmayera o pojemności 500 cm³ i intensywnie miesza przez 5 min, po czym mierzy się pH. Jeżeli pH wynosi poniżej 5,0, wówczas w próbce właściwej należy zastosować do wymywania roztwór nr 1, natomiast jeżeli pH wynosi powyżej 5,0, wówczas należy dodać 3,5 cm³ 1 M roztworu HCl, próbkę wymieszać, podgrzać do temperatury 50 °C i w tej temperaturze utrzymywać przez 10 min. Następnie po ostudzeniu próbki do temperatury pokojowej mierzy się pH i jeżeli wartość pH będzie poniżej 5,0, w próbce właściwej stosuje się roztwór nr 1, natomiast jeżeli pH nadal będzie powyżej 5,0, w próbce właściwej należy zastosować roztwór nr 2 [5]. (Roztwór nr 1: do 500 cm³ wody destylowanej dodaje się 5,7 cm³ lodowatego kwasu octowego i 64,3 cm³ 1 M roztworu NaOH, następnie roztwór rozcieńcza się do 1000 cm³; pH powinno wynosić 4,93 ± 0,05. Roztwór nr 2: do 500 cm³ wody destylowanej dodaje się 5,7 cm³ lodowatego kwasu octowego i rozcieńcza się do 1000 cm³; pH powinno wynosić 2,88 ± 0,5).

Do badań właściwych stosuje się naważkę próbki odpadów minimum 100 g. Jeżeli w odpadach znajduje się poniżej 0,5% suchej masy, fazę ciekłą po przefiltrowaniu traktuje się jako wyciąg wg metody TCLP. Jeżeli natomiast zawartość suchej masy w odpadach jest większa niż 0,5%, to w wypadku rozdzielania się faz należy je oddzielić przez filtrowanie (może ono być poprzedzone wirowaniem lub dekantacją). Filtrację (pod ciśnieniem) prowadzi się przez sączki z włókna szklanego (borokrzemowego) o porach 0,6+0,8 µm. Sączki przemywa się wstępnie 1 M roztworem HNO₃ i trzykrotnie wodą destylowaną (min. 1000 cm³), po czym suszy. Należy przy tym uwzględnić stratę masy na ściankach naczyń. Odfiltrowaną fazę ciekłą analizuje się odrębnie, natomiast osad poddaje się próbie wymywania wraz z sączkiem. Ilość roztworu wymywającego (V, g) oblicza się z zależności:

$$V = \frac{20PM}{100} \quad (2)$$

w której:

P – udział substancji stałych, oddzielonych wg metody jw., %
M – naważka odpadów, g

Jak wynika ze wzoru (2), w wypadku odpadów suchych stosunek masowy roztworu wymywającego do suchej masy odpadów wynosi 20:1.

Po dodaniu do próbki odpadów roztworu wymywającego, całość wytrząsa się w mieszarce rotacyjnej w temperaturze pokojowej (23 ± 2 °C) przez 18 ± 2 godz. Otrzymany wyciąg filtruje się przez sączek z włókna borokrzemowego, a następnie oznacza się pH i po zakwaszeniu kwasem azotowym do pH < 2 przeprowadza się jego analizę ilościową i jakościową.

Test wymywalności wg normy TVA AS.1991 stosowany w Szwajcarii

Metoda ta została opracowana przez Urząd Ochrony Środowiska w Szwajcarii i jest zalecana do oznaczania zawartości składników niebezpiecznych w odpadach. W ocenie autorów [4] metoda ta pozwala bardziej obiektywnie ocenić przewidywane skutki długotrwałego składowania odpadów stałych. W metodzie tej odpady są mieszane z wodą nasyconą dwutlenkiem węgla, w stosunku masowym wody do odpadów 10:1. Przez wodę w sposób ciągły przepuszcza się CO₂, badając uzyskane wyciągi, pierwszy po 24 godz. i drugi (z tej samej próbki) po następnych 24 godz. W obu wyciągach bada się obecność oczekiwanych substancji niebezpiecznych (odnosząc je do suchej masy badanego materiału). Sucha masa próbki pobranej do analizy nie powinna być mniejsza niż 1 g. Wilgotność próbki oznacza się metodą wagową w temperaturze 105 ± 5 °C. Substancje stałe lub utwardzone należy badać w takim stanie, w jakim będą składowane (można zrezygnować z rozdrabniania lub mielenia). Substancje pyliste suche (popiół z elektrofiltrów, osad pogalwaniczny) można sprasować z dodatkiem spoiwa w formę walca o stosunku objętości do powierzchni od 0,5 do 1,2, bez jakiegokolwiek obróbki powierzchni. W wypadku ciał stałych zbrylonych (np. żużel) stosuje się materiał w takiej postaci, w jakiej normalnie występuje. Podobnie postępuje się w wypadku innych materiałów ziarnistych [5].

Metoda oznaczania wymywalności jest następująca: w naczyniu z przepływającą wodą zdejonizowaną, uprzednio nasyconą dwutlenkiem węgla pod ciśnieniem atmosferycznym (pH=4,0+4,5), umieszcza się badaną próbkę odpadów i kontynuuje przepuszczanie dwutlenku węgla (natężenie przepływu CO₂ – 100 cm³/min). Próbkę odpadów należy tak umieścić w naczyniu, aby opierała się o dno możliwie niedużą powierzchnią i była równomiernie omywana wodą (można podłożyć pręciki szklane). Tę samą próbkę wymywa się dwukrotnie co 24 godz., stosując każdorazowo świeżą porcję wody (czasami proces ten prowadzi się trzykrotnie, po 0,5 godz., 23,5 godz. i po następnych 24 godz.). Po przefiltrowaniu wyciągu, do objętości 200 cm³ dodaje się 2 cm³ stężonego HNO₃ (cz.d.a.) i przechowuje się do analizy w chłodziarce. W każdej serii przeprowadza się jedną próbę ślepą, wymywaną po 24 godz. Czułość metody analitycznej powinna być 10+20-krotnie wyższa niż poziom dopuszczalny. Jeżeli badana próbka zawiera węglowodory lub chlorowane rozpuszczalniki, wymywanie prowadzi się wodą bez nasycania dwutlenkiem węgla.

Kryteria oceny toksyczności odpadów są następujące:

– średnia obliczeniowa z każdego stopnia wymywania, dotycząca poszczególnych substancji niebezpiecznych, powinna mieścić się w zakresie stężeń dopuszczalnych dla wód odprowadzanych do kanalizacji,

– maksymalna ilość substancji wymyta po 24 godz. nie może być większa niż 0,05% masy próbki,

– stężenia substancji niebezpiecznych w próbkach wyciągów po 24 godz. i 48 godz. powinny być malejące (stężenie substancji niebezpiecznych w drugim wyciągu nie może przekraczać wartości zmierzonych w pierwszym wyciągu).

Znormalizowaną sumę stężeń substancji niebezpiecznych w wyciągu z odpadów oblicza się wg wzoru (3):

$$C + \frac{(C_1 + C_2)M_1}{2M_2} \quad (3)$$

w którym:

C_1+C_2 – suma zawartości badanego składnika w pierwszym i drugim wyciągu, g/m^3

M_1 – masa próbki pobranej do badania, mg

M_2 – sucha masa próbki po wmywaniu, mg

Wydaje się, iż przy ocenie szkodliwości odpadów zawierających zanieczyszczenia w postaci metali ciężkich, oprócz składu i wymywalności, należy uwzględnić dodatkowo tzw. efekt starzenia się odpadów na składowiskach. Może się bowiem zdarzyć, iż odpady o niskiej wymywalności w chwili ich składowania staną się bardziej podatne na wmywanie po kilkunastu latach, a także na odwrót – odpady o wysokiej wymywalności staną się niewymywalne już po kilku latach składowania.

Procesy zachodzące w składowiskach odpadów

Ze względu na niejednorodność materiału znajdującego się na składowiskach komunalnych (jest to obecnie w Polsce podstawowy sposób unieszkodliwiania odpadów), w warunkach naturalnych – pod wpływem warunków atmosferycznych i w obecności mikroorganizmów – zachodzą liczne procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne, nie podlegające kontroli ani sterowaniu. Procesy zachodzące w składowiskach odpadów powodują przede wszystkim starzenie się zdeponowanego materiału, jego zwietrzenie i wmywanie. Starzenie się materiału utożsamiane jest z procesami beztlenowymi, natomiast zwietrzenie zachodzi w warunkach tlenowych, nie tylko w procesach biologicznych, ale również fizycznych. Starzenie się prowadzi na ogół do zmniejszania rozpuszczalności, a zwietrzanie do powstawania produktów częściowo rozpuszczalnych [6]. Starzenie się odpadów, czyli ich mechaniczne zestalenie, jest efektem takich procesów, jak [7]:

- mineralizacja związków organicznych,
- przemiany chemiczne nieorganicznych związków rozpuszczalnych w nierozpuszczalne, a także przemiany wodorotlenków metali w tlenki i siarczki, węglany, krzemiany i fosforany,
- wiązanie metali ciężkich przez kwasy humusowe w trwałe, nierozpuszczalne, kompleksy metaloorganiczne.

Efekt starzenia się odpadów – w aspekcie wymywalności substancji ze składowanych odpadów – może być zarówno korzystny, jak i niekorzystny. Przykładem efektu niekorzystnego może być emisja do środowiska z bloczków betonowych z zestalonymi odpadami toksycznymi, spowodowana niestarannym wykonaniem lub korozyjnym oddziaływaniem opadów atmosferycznych. Na skutek erozji bloczki betonowe mogą w przyszłości ulec rozkruszeniu i uwolnić substancje toksyczne do środowiska. Przykładem efektu korzystnego może być wodorotlenek chromu(III), który jako odpad, np.

po galwaniczny, jest rozpuszczalny w środowisku o $pH < 6$ i może być źródłem zanieczyszczenia, jednakże już po trzech miesiącach składowania staje się prawie nierozpuszczalny w środowisku o $pH = 4,5$ [5].

Procesy zwietrzenia fizycznego powodują tworzenie się szczelin i rys w materiale stałym na skutek zmian zawartości wody i działania mrozu. Zwietrzenie chemiczne następuje natomiast na skutek działania gazów rozpuszczonych w opadach atmosferycznych (tlen, dwutlenek węgla). Obecność dwutlenku węgla powoduje obniżenie pH oraz prowadzi do wzrostu rozpuszczalności ciał stałych (związki metali ciężkich i ziem alkalicznych). Biologiczne procesy zwietrzenia prowadzą do rozkładu substancji organicznych do dwutlenku węgla oraz rozkładu połączeń organicznych azotu, siarki i fosforu do form zmineralizowanych (azotany, fosforany, siarczany) [7]. Procesem wyłącznie fizycznym jest wmywanie substancji wolnych i nie zaabsorbowanych przez wody opadowe, zależnie od przepuszczalności złoża, przy czym wymywalne substancje mogą przedostawać się do wód powierzchniowych i podziemnych. Starzenie się złoża zmniejsza na ogół przepuszczalność dla wód, co nie jest regułą, natomiast zwietrzenie wspomaga przepływ wody (tab. 1) [6].

Procesy zachodzące na składowiskach mają szczególne znaczenie w wypadku składowania odpadów organicznych, gdyż wpływają na ich właściwości, zmieniają ich strukturę i mogą powodować zagrożenie dla środowiska, ze względu na uwalnianie toksycznych związków do gleby i wód. Istotne jest, aby odpady organiczne – zanim będą składowane – były poddane analizom chemicznym na obecność zanieczyszczeń stwarzających niebezpieczeństwo skażenia środowiska.

Przedmiot i zakres badań

W badaniach stabilności chemicznej osadów ściekowych, wykonanych w warunkach laboratoryjnych, wykorzystano osady z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków w miejscowości Sitkówka-Nowiny koło Kielc. Przeróbka osadów w tej oczyszczalni polega na ich wstępnym zagęszczeniu w radialnych osadnikach wstępnych, następnie fermentacji metanowej w dwóch zamkniętych komorach fermentacyjnych (fermentacja mezofilowa w temp. $35\text{ }^{\circ}\text{C}$) oraz końcowym odwodnieniu mechanicznym za pomocą wirówek. Odwodniony osad składowany jest na poletku osadowym. Osad na poletku może trafiać w postaci uwodnionej lub po odwodnieniu na wirówkach. Pierwszy sposób stosowany jest w stanach awaryjnych lub przy zwiększonej ilości osadów.

Osad do badań pobrano z poletka osadowego po miesięcznym deponowaniu. Osad ten charakteryzował się mazistą strukturą, był ciemnoszary i miejscami czarny oraz miał dość intensywny zapach.

Tabela 1. Skutki wmywania i rozpuszczania substancji w złożu składowiska odpadów [6]

Rodzaje substancji	Substancje łatwo rozpuszczalne	Substancje uwalniane w procesie starzenia się materiału	Rozpuszczalne produkty końcowe tlenowego zwietrzenia
Rodzaje oddziaływań	Wmywanie soli z masy odpadów (substancje dobrze rozpuszczalne w wodzie)	Emisja do środowiska (kwasy organiczne, aldehydy, alkohole, jony metali, wodorowęglany, fosforany, siarkowodor)	Emisja do środowiska (dwutlenek węgla, siarczany, fosforany, azotany, jony metali)
Skutki dla środowiska	Wzrost przepuszczalności złoża, wzrost zasolenia wód gruntowych i powierzchniowych	Zanieczyszczenie wód podziemnych i powierzchniowych substancjami organicznymi i nieorganicznymi	Wzrost przepuszczalności złoża, przejście produktów końcowych biologicznego rozkładu przez wody gruntowe i powierzchniowe

Przed przystąpieniem do badań chemicznych przeprowadzono badania właściwości fizycznych osadu, oznaczając jego suchą masę, uwodnienie oraz zawartość substancji organicznych i mineralnych. Badania wykonano zgodnie z normą PN-75/C-04616, przyjmując wartość średnią z pięciu oznaczeń. Średnia zawartość suchej masy w badanym osadzie wynosiła 18,09%, a jego średnie uwodnienie wynosiło 81,91%. Średnia zawartość substancji mineralnych i organicznych, obliczona na podstawie strat prażenia w badanej próbce osadu, wynosiła odpowiednio 38,50% i 61,50% (tab. 2).

Tabela 2. Charakterystyka osadów z oczyszczalni ścieków w miejscowości Sitkówka-Nowiny (wartości średnie)

Parametr, jednostka	Wartość
Sucha masa, %	18,09
Substancje mineralne, %	38,50
Substancje organiczne, %	61,50
Gęstość, g/cm ³	1,575
Powierzchnia właściwa, cm ² /g	3010,26

Wykonano również oznaczenie gęstości wysuszonego osadu wg metody Le'Chaterliera (norma PN-75/C04616). Przed oznaczeniem gęstości osady zostały dokładnie roztarte i przesiane przez sita o oczkach 0,05 mm i 0,0075 mm oraz wysuszone do stałej masy. Oznaczona tą metodą średnia gęstość badanego osadu ściekowego wynosiła 1,575 g/cm³. Przeprowadzono także oznaczenie powierzchni właściwej na aparacie Blaine'a (norma PN-88/B-04300). Obliczoną powierzchnią właściwą badanego osadu wynosiła 3010,26 cm²/g.

W celu określenia wpływu czynników środowiskowych na proces erozji osadów, przygotowano stanowisko badawcze złożone z urządzeń do naświetlania promieniami UV i promieniami IR, zamrażania i rozmrażania próbek. Zakres badań w warunkach laboratoryjnych obejmował ekspozycję osadów ściekowych na zmiany temperatur (temp. dodatnie i ujemne), promieniowanie UV lub IR, a także oddziaływanie zarówno niskich temperatur, jak i promieni UV lub IR.

Badaniom chemicznym poddano wyciągi wodne z osadów ściekowych poddawanych zadanym warunkom ekspozycji. Badania chemiczne przeprowadzono po liczbie cykli ekspozycji: 5, 10, 15, 20, 30 i 40. W uzyskanych wyciągach wodnych oznaczono pH, przewodność właściwą i zasadowość ogólną. Obserwowany był także poziom wymywania chlorków i siarczanów z badanego materiału. W celu określenia ilości metali, które przeszły do wyciągów wodnych z osadów ściekowych przeprowadzono ich analizę ilościową metodą AAS. Wyniki badań uśredniono z trzech oznaczeń.

Etap przygotowania próbek osadów do badań polegał na umieszczeniu uśrednionej próbki osadu na plastikowych tacach. Osady rozmieszczono równomiernie na całej powierzchni tac w warstwie o grubości około 0,5 cm. Próbki poddawane ekspozycji nawilżano wodą destylowaną do uwodnienia początkowego równego 81,91%, utrzymywanego w całym okresie badań. Nawilżanie osadów było uzasadnione wzrostem destrukcyjnego wpływu krystalizacji wody w procesie zamrażania próbek osadów.

W badaniach zastosowano lampę typu LB 301.2 emitującą promieniowanie UV o długości fali 250+265 nm, lampę typu SOCKLEL E 24 typ 253 emitującą promienie IR oraz zamrażarkę typu FOROT ddk 150*. Na jeden cykl badawczy (trwający dobę) składały się następujące oddziaływania:

- ◆ naświetlanie UV (lub IR):
 - 8 godz. naświetlania lampą UV (lub IR),
 - 16 godz. przebywania w warunkach pokojowych,
- ◆ zamrażanie:
 - 14 godz. zamrażania w temperaturze –15 °C,
 - 10 godz. rozmrażania w warunkach pokojowych,
- ◆ naświetlanie i zamrażanie:
 - 8 godz. naświetlania promieniami UV (lub IR),
 - 14 godz. zamrażania w temperaturze –15 °C,
 - 2 godz. rozmrażania w warunkach pokojowych.

Po każdorazowym cyklu ekspozycji (naświetlanie lub zamrażanie) kontrolowano wagowo proporcje mas osad/woda, przy czym ubytki wody uzupełniano do stałego uwodnienia osadu. Procedura postępowania była taka sama w każdym z omawianych cykli ekspozycji osadów na działanie promieni UV lub IR, ujemnych temperatur oraz naprzemiennego oddziaływania tych czynników.

Metodyka badań

Wykonywanie wyciągów wodnych z odpadów przeprowadzono zgodnie z metodyką opisaną w literaturze [8]. Po określeniu podstawowych parametrów fizycznych osadów przystąpiono do badań chemicznych, które polegały na analizie chemicznej wyciągów wodnych.

Przygotowanie wyciągu wodnego polegało na dokładnym odważeniu do kolby stożkowej odpowiedniej ilości osadu ściekowego i zalaniu wodą destylowaną w stosunku 1:100 (w przeliczeniu na suchą masę). Próbki wytrząsano przez 8 godz. na wytrząsarce. Po wytrząsaniu, każdą z próbek przesączono przez twardy sączek, a następnie tak uzyskany przesącz wykorzystano do dalszych badań chemicznych. Analiza wyciągów wodnych z osadów polegała na wykonaniu następujących oznaczeń:

- przewodność właściwa wg PN-EN 27888,
- pH wg PN-91C-04540/05,
- zasadowość ogólna wg PN-91/C-04540/05.
- poziom wymywania chlorków wg PN-ISO 9297,
- poziom wymywania siarczanów wg PN-74/C-04566.09,
- udział jonów metali ciężkich w wyciągach wodnych wg PN-92/C-04570/01.

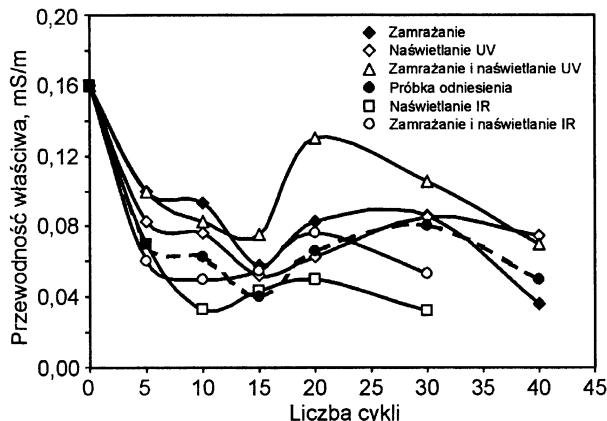
Oznaczenia wszystkich wskaźników przeprowadzono również na próbce odniesienia, tj. dla osadów i wyciągów nie poddanych żadnym procesom symulującym oddziaływanie naturalnych czynników środowiskowych. Oznaczenia systematycznie prowadzono w próbkach z każdej serii, tj. po zamrażaniu, po naświetlaniu UV lub IR, naświetlaniu i zamrażaniu, po przeprowadzeniu odpowiednio 5, 10, 15, 20, 30 i 40 cykli ekspozycji. Do każdej serii oznaczeń chemicznych pobrano nową próbkę osadów z tacy, po zadanej liczbie cykli ekspozycji.

Wyniki badań

Wyniki uzyskane w badaniach przeprowadzonych w skali laboratoryjnej, będące wartościami średnimi z pięciu oznaczeń, przedstawiono na rysunkach 1–5.

Przewodność właściwa

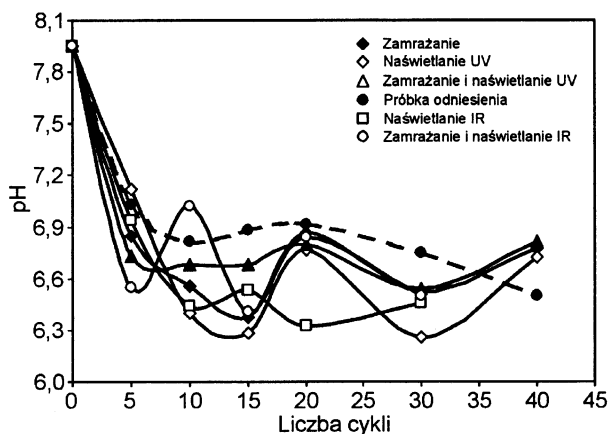
Przewodność właściwa badanych osadów ściekowych wahała się w granicach $0,032 \pm 0,160$ mS/m. Dla próbki wyjściowej przewodność właściwa wyciągów wodnych uzyskanych z osadów przed poddaniem ich ekspozycji wynosiła $0,160$ mS/m. Do 5 cyklu ekspozycji dla wszystkich próbek, tj. odniesienia, zamrażanej, naświetlanej oraz poddawanej naprzemiennym procesom zamrażania i naświetlania nastąpił znaczny spadek przewodności. W kolejnych cyklach spadek ten był mniejszy, a po 15. cyklu zaobserwowano nieznaczny wzrost przewodności (rys. 1).



Rys. 1. Zmiana przewodności właściwej wyciągów wodnych z osadów ściekowych

pH

Wartość pH wahała się w granicach $6,26 \pm 7,95$. Wartość pH próbki wyjściowej (nie poddanej ekspozycji) wynosiła $7,95$. W ciągu pierwszych 5 cykli ekspozycji we wszystkich próbkach, łącznie z próbką odniesienia, nastąpił wyraźny spadek pH. Po kolejnych 5 cyklach pH nadal się obniżało, z wyjątkiem próbki poddawanej procesom zamrażania i naświetlania IR, gdzie wzrosło do $7,02$ (rys. 2).

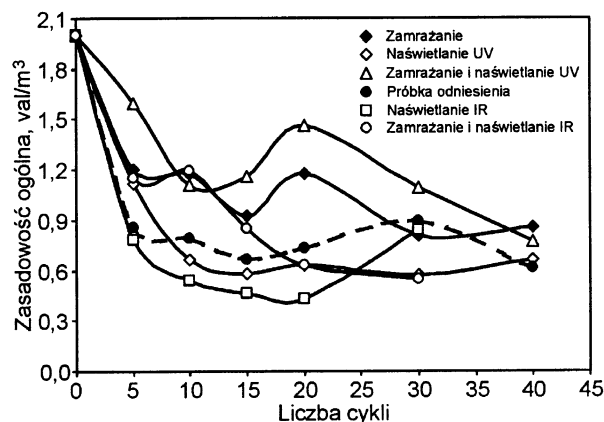


Rys. 2. Zmiana pH wyciągów wodnych z osadów ściekowych

Po przeprowadzeniu 15 cykli wyniki badań próbek zamrażanych, naświetlanych UV i poddawanych procesom naprzemiennym (naświetlanie promieniami UV i zamrażaniu) nadal utrzymały tendencję spadkową pH, natomiast dla próbki odniesienia i naświetlanej promieniami podczerwonymi wartość pH nieznacznie wzrosła. Porównując do próbki odniesienia, w wyciągach wodnych z próbek poddanych ekspozycjom symulującym warunki naturalne pH uległo obniżeniu.

Zasadowość ogólna

Zasadowość jest cechą charakteryzującą zawartość związków zdolnych do neutralizacji kwasów rozpuszczonych w cieczy osadowej i zależy od typu osadu [9]. Zasadowość osadów ściekowych oznacza się w celu poznania ich wpływu na przebieg procesów biochemicznych w trakcie ich przeróbki lub wpływu na wody odbiornika [10]. Ponieważ pH badanych osadów ściekowych ($6,26 \pm 7,95$) zawierało się w granicach występowania zasadowości ogólnej, dlatego dla badanych wyciągów wodnych przeprowadzono oznaczenie tej formy zasadowości. Zasadowość ogólna badanych osadów wahała się w zakresie od $0,43$ val/m³ do $2,00$ val/m³. Dla próbki wyjściowej zasadowość wynosiła $2,00$ val/m³. W toku pierwszych 5 cykli ekspozycji we wszystkich badanych wyciągach wodnych z osadów nastąpił wyraźny spadek zasadowości, który utrzymywał się do 15 cyklu dla wszystkich próbek, także dla próbki odniesienia. Po 40. cyklu ekspozycji zasadowość ogólna obniżyła się z $2,00$ val/m³ do $0,43$ val/m³ (rys. 3).



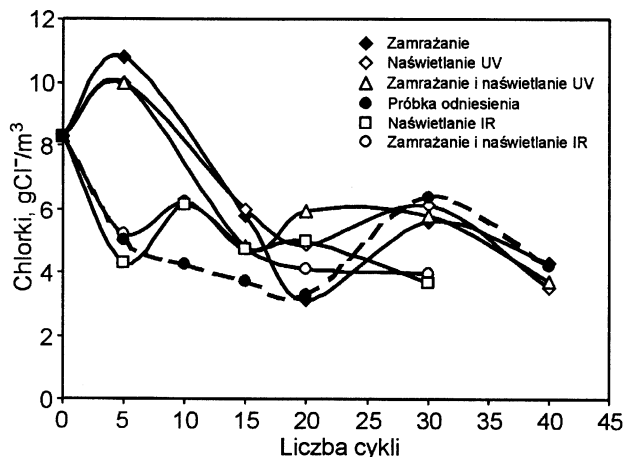
Rys. 3. Zmiana zasadowości ogólnej wyciągów wodnych z osadów ściekowych

Chlorki

W próbce wyjściowej zawartość chlorków wynosiła $8,28$ gCl⁻/m³. Zawartość chlorków w badanych wyciągach wodnych z osadów poddawanych działaniu różnych czynników wahała się od $3,15$ gCl⁻/m³ do $10,80$ gCl⁻/m³. W pierwszych 5 cyklach ekspozycji dla próbek zamrażanej, naświetlanej UV i poddawanej naprzemiennym procesom zamrażania i naświetlania UV nastąpił wzrost zawartości chlorków do 10 gCl⁻/m³ i powyżej. Zmiany obserwowane w tych próbkach znacznie odbiegały od próbki odniesienia. Dla próbek naświetlanej promieniami IR i poddawanej naprzemiennie zamrażaniu i naświetlaniu IR nastąpił spadek zawartości chlorków, podobnie jak w próbce odniesienia. Po 10. cyklu ekspozycji zaobserwowano niewielkie wahania zmian ilości chlorków w wyciągach wodnych. Na podstawie zmian zawartości chlorków w wyciągach pozyskanych z osadów poddawanych ekspozycjom można stwierdzić, że największy wpływ na destabilizację chemiczną osadów miał proces zamrażania i naświetlania UV (rys. 4).

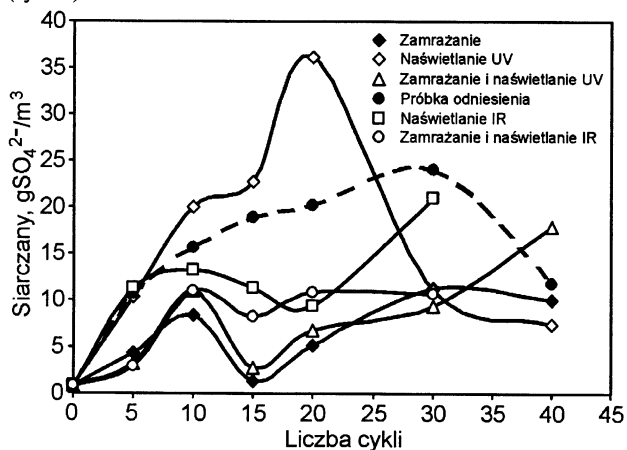
Siarczany

Zawartość siarczanów w wyciągach z badanych osadów wahała się w zakresie od $0,843$ gSO₄²⁻/m³ do $36,121$ gSO₄²⁻/m³. Dla próbki wyjściowej wyniosła $0,843$ gSO₄²⁻/m³. W ciągu pierwszych 10 cykli ekspozycji we wszystkich badanych



Rys. 4. Zmiana zawartości chlorków w wyciągach wodnych z osadów ściekowych

wyciągach nastąpił wzrost zawartości siarczanów, przy czym ich największe zmiany zaobserwowano w próbce odniesienia (rys. 5).



Rys. 5. Zmiana zawartości siarczanów w wyciągach wodnych z osadów ściekowych

Tabela 3. Zawartość jonów metali ciężkich w wyciągach wodnych z osadów ściekowych (w przeliczeniu na suchą masę organiczną osadu)

Metal	Liczba cykli	Próbka odniesienia	Osad naświetlany UV	Osad zamrażany	Osad naświetlany UV i zamrażany	Osad naświetlany IR	Osad naświetlany IR i zamrażany
Miedź mgCu/kg	10	0,3 ± 0,09	0,3 ± 0,13	0,0 ± 0,13	0,5 ± 0,12	0,4 ± 0,08	0,1 ± 0,12
	20	0,0 ± 0,10	0,0 ± 0,09	0,0 ± 0,07	0,0 ± 0,09	nw.	nw.
Cynk mgZn/kg	10	0,4 ± 0,16	2,9 ± 0,17	0,0 ± 0,16	0,2 ± 0,15	1,3 ± 0,13	1,8 ± 0,15
	20	0,0	1,9 ± 0,12	0,4 ± 0,05	0,7 ± 0,13	3,1 ± 0,17	4,9 ± 0,36
Mangan mgMn/kg	10	0,0	0,6 ± 0,43	7,6 ± 0,23	1,4 ± 0,75	7,59 ± 0,83	0,7 ± 0,36
	20	0,5 ± 0,34	0,9 ± 0,44	0,0	0,2 ± 0,34	0,7 ± 0,38	0,9 ± 0,52
Żelazo mgFe/kg	10	9,1 ± 1,3	7,1 ± 2,3	12,3 ± 2,4	8,7 ± 2,3	8,5 ± 2,3	36,4 ± 2,9
	20	10,0 ± 1,3	12,0 ± 2,4	17,5 ± 2,5	17,6 ± 2,0	11,1 ± 1,82	33,4 ± 1,5
Kadm mgCd/kg	10	0,0 ± 0,014	0,0	0,0 ± 2,1	0,0 ± 0,021	0,0 ± 0,2	0,1 ± 0,1
	20	0,0 ± 0,2	0,1 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,2 ± 0,2	0,2 ± 0,1	0,1 ± 0,5
Chrom mgCr/kg	10	1,5 ± 1,7	4,7 ± 1,5	1,6 ± 1,4	2,2 ± 1,4	1,6 ± 2,0	2,5 ± 1,9
	20	2,7 ± 1,6	0,0	3,3 ± 1,1	0,7 ± 1,8	0,4 ± 1,5	0,3 ± 1,4
Nikiel mgNi/kg	10	0,6 ± 1,3	0,9 ± 1,7	0,4 ± 1,4	0,3 ± 1,0	0,0 ± 1,4	0,0 ± 1,5
	20	0,0 ± 0,4	0,3 ± 1,5	0,5 ± 1,6	1,6 ± 1,1	1,1 ± 1,5	0,6 ± 1,2
Ołów mgPb/kg	10	0,0 ± 3,2	nw.	nw.	nw.	nw.	0,8 ± 3,2
	20	nw.	nw.	1,5 ± 5,0	nw.	nw.	nw.

Metale ciężkie

Obecność w osadach ściekowych jonów metali ciężkich w ilościach przekraczających obowiązujące normy dyskwalifikuje je jako materiał służący przyrodniczemu wykorzystaniu oraz utrudnia ich biochemiczną stabilizację. Do grupy najbardziej szkodliwych metali należą kadm, ołów, rtęć i arsen [12, 13]. Spośród innych metali ciężkich, które występują w osadach ściekowych wiele z nich (pod warunkiem, że nie występują w ilościach nadmiernych) stanowią składniki pokarmowe i są niezbędne dla organizmów żywych. Oznaczenia metali w wyciągach wodnych przeprowadzono po 10 i 20 cyklach ekspozycji (tab. 3).

W wyciągach wodnych uzyskanych z osadów ściekowych poddanych ekspozycji, ilość metali ciężkich nie przekroczyła wartości dopuszczalnych wg [3]. Najwyższe wartości w wyciągach zaobserwowano dla żelaza i chromu. Zawartość metali ciężkich w wyciągach wodnych uzyskanych z osadów ściekowych poddanych ekspozycji była niewielka i wraz z upływem czasu miała tendencję spadkową. Niewielki przyrost wymywania metalu z próbek poddanych ekspozycji nastąpił tylko w wypadku żelaza (z wyjątkiem próbek zamrażanych i poddanych promieniowaniu IR). W próbce odniesienia (nie poddanej ekspozycji, poddanej jedynie oddziaływaniu warunków laboratoryjnych, tj. temp. $20 \pm 2^\circ\text{C}$, ciśnienie 998 hPa) rozpuszczalność chromu w suchej masie osadów wzrosła z 1,5 mgCr/kg (po 10 cyklach) do 2,7 mgCr/kg (po 20 cyklach). Również nieznaczny wzrost rozpuszczalności chromu nastąpił w wyniku ekspozycji próbki osadu poddanej zamrażaniu (z 1,6 mgCr/kg po 10 cyklach do 3,3 mgCr/kg po 20 cyklach). W warunkach pozostałych ekspozycji zmiany, jakie zaszły w próbkach osadu spowodowały zdecydowany spadek rozpuszczalności chromu. W obserwacjach poziomu wymywania żelaza również stwierdzono największy wpływ procesu wielokrotnego zamrażania na wzrost podatności osadu na wymywanie tego metalu. Wzrost wymywania żelaza z próbek osadu poddanych zamrażaniu był dodatkowo zwiększony na skutek oddziaływania promieniowania UV.

Wnioski

◆ Na destabilizację chemiczną osadów mają wpływ zarówno działanie naprzemienne niskich temperatur, jak i promieniowanie UV i IR.

◆ Obserwacje zmian przewodności właściwej wyciągów wodnych, pH oraz zasadowości pozwalają stwierdzić, że wskaźniki te malały we wszystkich testach ekspozycji. Jedynie w wypadku siarczanów zaobserwowano tendencję wzrostową ich zawartości w wyciągach z osadów poddawanych ekspozycjom.

◆ Obserwacje skuteczności wymywania metali ciężkich pozwalają stwierdzić, że istotny wzrost stopnia wymywania chromu i żelaza zaobserwowano jedynie dla próbek osadów poddanych zamrażaniu. Charakterystyczne było, że pomimo obserwowanego spadku pH wyciągów wodnych z osadów poddanych ekspozycjom, nie towarzyszył temu procesowi oczekiwany wzrost wymywania metali ciężkich. Fakt ten ma duże znaczenie praktyczne, gdyż dowodzi zmniejszenia podatności osadów w warunkach ekspozycji naturalnej na wymywanie metali wraz z upływem czasu, co ma istotne skutki dla środowiska.

LITERATURA

1. Ł. FUKAS-PŁONKA, E. ZIELEWICZ-MADEJ: Nowoczesne metody gospodarki osadami. Mat. konf. „Charakterystyka i zagospodarowanie osadów ściekowych”, Gdańsk 2000.
2. Ochrona Środowiska 2003. Informacje i opracowania statystyczne. Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2003.

Woźniak, M., Żygadło, M., Latosińska, J. Assessing the Chemical Stability of Sewage Sludges Deposited on Landfills under Natural Conditions. *Ochrona Środowiska 2004*, Vol. 26, No. 1, pp. 25–31.

Abstract: Under present legal regulations, monitoring of landfills and any other objects where solid wastes are disposed of has become compulsory. Precipitation water (and this includes acid rain) received by the landfill produces leachates which carry a variety of dissolved substances. The standards issued in other countries for the investigation of landfill leachates (e.g., the EP and TCLP procedures developed in the USA or the procedure TVA AS.1991 developed in Switzerland) have extended the range of the investigations by the inclusion of

3. Rozporządzenie Rady Ministrów z 30 grudnia 1997 r. w sprawie opłat za składowanie odpadów (Dz. U. nr 162 poz. 1116).
4. B. WITKOWSKA-KITA, J. ZASUCH: Metody badań szkodliwego oddziaływania odpadów na środowisko. *EKO-Problemy*, 2000, nr 2, 3, 4–6, 18–19.
5. T. STEFANOWICZ, S. NAPIERALSKA-ZAGODA, N. OSIŃSKA, S. SZWANKOWSKI: Test wymywalności zanieczyszczeń jako kryterium oceny szkodliwości składowanych odpadów przemysłowych. *Archiwum Ochrony Środowiska*, 1994, nr 1–2.
6. E. S. KEMPA: Gospodarka odpadami miejskimi. Arkady, Warszawa 1983.
7. M. ŻYGAŁO: Strategia gospodarki odpadami komunalnymi. PZITS, Poznań 2001.
8. J. M. ŁĄCZNY: Rozpuszczalność popiołów lotnych w wodzie. *Energetyka*, 1979, nr 12, ss. 485–486.
9. J. OLESZKIEWICZ: Gospodarka osadami ściekowymi. LEM, Kraków 1998.
10. W. HERMANOWICZ i in.: Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Arkady, Warszawa 1999.
11. M. A. ABDELATIF: Evaluation of groundwater and soil pollution in a landfill area using electrical resistivity imaging. *Environmental Management*, 1999, Vol. 28, No. 5, pp. 655–663.
12. M. E. FREMPONG: Engineering geological assessment of a proposed waste disposal site in coastal southwestern Ghana. *Environmental Geology*, 1999, Vol. 37, No.3, pp. 255–260.
13. M. GŁOMBA: Odpady paleniskowe jako źródło sorbentu dwutlenku siarki. *Ochrona Środowiska*, 1994, nr 2, ss. 19–24.

extracts from solid wastes in an acidic environment. The study reported on in the present paper involved sewage sludge from the sewage treatment plant of Sitkówka-Nowiny (Central Poland), and aimed at analyzing the effect of climatic conditions and time on the course of erosion processes. The scope of the study included the exposure of the sludge to freezing temperatures, to UV radiation and to the combination of both the factors, as well as investigations into the water extracts from the sludge, which were analyzed for pH, conductivity, alkalinity, sulphate content, chloride content, and heavy metals after 10 and 20 cycles of exposure.

Keywords: Sewage sludge, chemical stability, water extract, landfill monitoring.