

Omówienie osiągnięcia naukowego stanowiącego cykl 8 publikacji powiązanych tematycznie pt.:

Metody zagospodarowania osadów ściekowych z ubocznymi produktami spalania węgla oraz biomasy

Discussion of the scientific achievement constituting a series of 8
thematically related publications entitled:

Methods of managing sewage sludge with by-products of coal and
biomass combustion

mgr inż. Justyna Kiper

Rozprawa doktorska wykonana w Katedrze Inżynierii Środowiska
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska

Promotor pracy naukowej: dr hab. inż. Anna Głowacka, prof. ZUT

Szczecin, 2022

Spis treści

Hipoteza i cel naukowy podjętych badań	2
Wprowadzenie	3
Selekcja materiałów organicznych oraz mineralnych.....	7
Komunalne osady ściekowe	8
Przemysłowe osady ściekowe	14
Przygotowanie i właściwości mieszanek osadowo-popiołowych.....	18
Właściwości fizykochemiczne	18
Wartość nawozowa mieszanek	23
Przeprowadzenie testów fitotoksyczności	24
Pierwsza seria testów fitotoksyczności	25
Druga seria testów fitotoksyczności	27
Samodzielne wykorzystanie popiołów po spaleniu osadów ściekowych do celów przyrodniczych lub jako materiał budowlany	29
Podsumowanie i wnioski	35
Plany badawcze.....	37
Literatura własna.....	38
Literatura dodatkowa	40
Streszczenie	44
Abstract.....	46
Wykaz załączników	48

Hipoteza i cel naukowy podjętych badań

Weryfikacja wysuniętych hipotez została poparta pracami badawczymi oraz studiami literaturowymi, które przebiegały w kilku etapach:

- zapoznanie się z procesami technologicznymi przeróbki osadów, przegląd literatury, poszukiwanie i pozyskanie materiałów badawczych wraz z wykonaniem analiz fizykochemicznych;
- selekcja wybranych materiałów;
- wybór metody oraz przygotowania materiałów docelowych – mieszanek osadowo-popiołowych wraz z wykonaniem analiz fizykochemicznych;
- ocena przydatności poszczególnych kompozytów oraz przygotowanych na ich podstawie mieszanek osadowo-popiołowych;
- przeprowadzenie badań fitotoksyczności przygotowanych mieszanek.

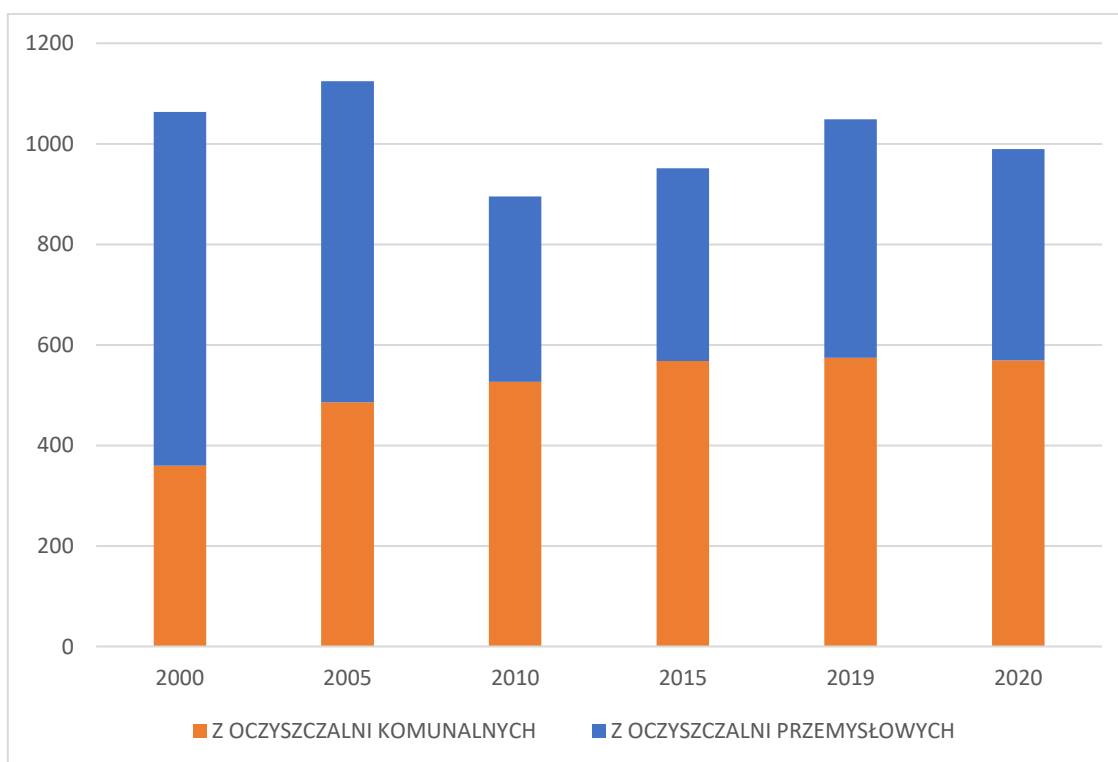
Celami naukowymi monotematycznego zbioru prac przedstawionych do oceny w postępowaniu w sprawie nadania stopnia doktora było:

- opracowanie metody wykorzystania osadów ściekowych oraz popiołów i żużli, będących ubocznymi produktami procesów technologicznych, do stworzenia pełnowartościowego produktu;
- opracowanie metody pozwalającej na zagospodarowanie odpadów bez konieczności stosowania skomplikowanych i kosztownych technologii.

Postawiona hipoteza zakłada, iż istnieje możliwość stworzenia mieszanek osadowo-popiołowych, których właściwości fizykochemiczne spełniać będą wymogi postawione w normach oraz rozporządzeniach, dla materiałów przeznaczonych do wykorzystania na cele przyrodnicze lub jako materiał budowlany. Możliwe będzie wykorzystanie tych produktów w rekultywacji gleb antropogenicznych, zamykania składowisk odpadów lub jako recyklat stanowiący materiał budowlany.

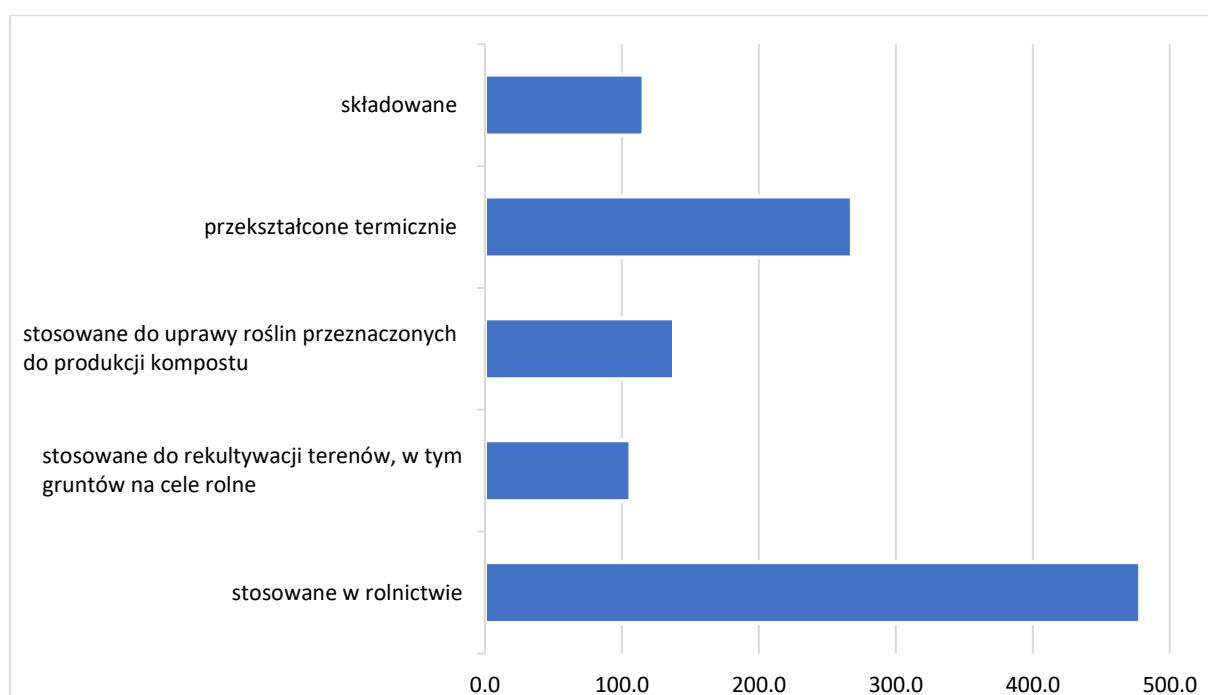
Wprowadzenie

W świetle rosnących wymagań dotyczących ochrony środowiska naturalnego a przede wszystkim przywracania czystości wód, rośnie liczba powstających oraz modernizowanych zakładów oczyszczania ścieków. Zjawisko to związane jest z rozwojem społeczno-gospodarczym polegającym m.in. na rozbudowie infrastruktury wodociągowej i kanalizacyjnej oraz przyłączaniem do systemu kanalizacji nowych odbiorców, co wiąże się z systematycznym zwiększaniem ilości ścieków wymagających oczyszczenia. Zwiększanie przepustowości oczyszczalni ścieków, oraz stawiane rosnące wymagania dotyczące stopnia oczyszczania ścieków oraz usuwania substancji biogennych, doprowadza do zwiększenia ilości powstających ubocznych produktów oczyszczania ścieków. W oczyszczalniach ścieków na całym świecie, w największej ilości wytwarza się ustabilizowane komunalne osady ściekowe – stanowiące jeden z poważniejszych problemów krajowej gospodarki odpadami. Od wielu lat w Polsce obserwuje się wzrost ilości osadów ściekowych powstających w oczyszczalniach ścieków komunalnych (rysunek 1). W 2020 roku wytworzono o 63% więcej osadów niż w 2000 roku, a prognozy Krajowego Planu Gospodarki odpadami 2022 przewidują coroczny wzrost powstających osadów o 2–3% w przeliczeniu na suchą masę [1,2]. Ponadto, według danych Eurostatu z 2021 roku, średnia produkcja osadów w Polsce w latach 2010-2019 jest jedną z większych – nasz kraj uplasował się na szóstej pozycji pod względem ilości produkowanych osadów. Krajami, które odpowiadają za największą produkcję osadów ściekowych w Europie od wielu lat są Niemcy, Wielka Brytania, Hiszpania, Włochy oraz Francja które przyczyniają się do produkcji 63% całkowitej ilości osadów [3].



Rysunek 1. Osady wytworzone w ciągu roku [tys. Mg s.m.] [3]

Jeszcze 20 lat temu, aż 42% wytworzonych komunalnych osadów ściekowych kierowano na składowiska odpadów. W wyniku wprowadzenia od 1 stycznia 2016 roku (Dz.U. 2015 poz. 1277), zakazu składowania odpadów o cieple spalania powyżej 6 MJ/kg s.m. (do których zalicza się osady ściekowe) ilość składowanych osadów spadła do 1.2% [2,4]. Zmiany te prowadzą do zwiększenia udziału metod zagospodarowania osadów ściekowych, zgodnych ze zrównoważonym rozwojem i ochroną środowiska naturalnego. Do dominujących kierunków zagospodarowania osadów w latach 2010-2020 należało wykorzystanie rolnicze (rozumiane jako uprawa wszystkich płodów rolnych wprowadzanych do obrotu handlowego, włączając w to uprawy przeznaczone do produkcji pasz) – średni udział tej metody wynosił średnio 21%, oraz termiczne przekształcenie – do którego skierowano 12% powstałych osadów. Rysunek 2 przedstawia średnie ilości komunalnych osadów ściekowych zagospodarowywanych metodami określonymi w Ustawie o odpadach (Dz.U. 2013 poz. 21), przy zachowaniu warunków określonych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z 2015 roku (Dz. U. 2015 poz. 257) [5,6].

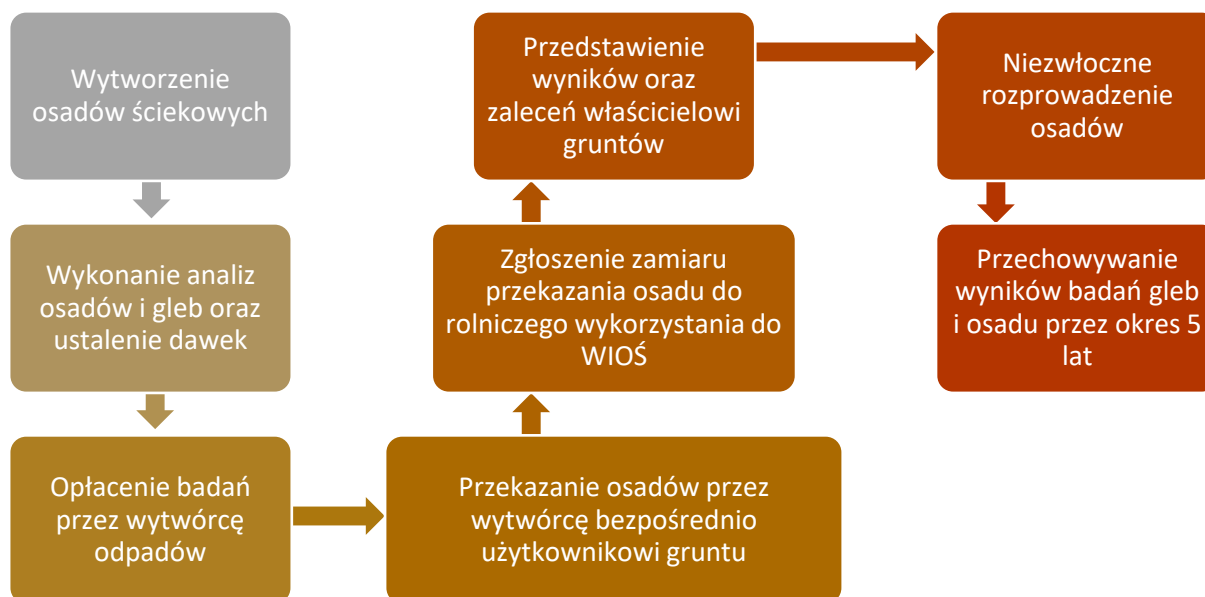


Rysunek 2. Średnie ilości KOŚ oraz metody ich zagospodarowania w latach 2010-2020 [Mg/rok] [2]

Duże koszty ciągów technologicznych gospodarki osadowej kształtujące się na poziomie 40-50% całkowitych nakładów inwestycyjnych oczyszczalni ścieków sprawiają, że przyrodnicze wykorzystanie osadów ściekowych – poprzez ich zagospodarowanie rolnicze, stosowanie do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu oraz do rekultywacji terenów – jest obecnie w Polsce najprostszą i najtańszą metodą ich ostatecznego unieszkodliwiania [7]. Przyrodnicze zagospodarowanie osadów ściekowych uwarunkowane jest koniecznością ich stabilizacji, tzn. poddanie obróbce biologicznej, termicznej, chemicznej lub innej, obniżającej podatność na zagniwanie i eliminującej zagrożenie dla środowiska, zdrowia ludzi i zwierząt [8,9]. Pomimo stosowania tych procesów, przed wprowadzeniem

osadów do gruntu wymagane jest poddanie ich analizie chemicznej i badaniom mikrobiologicznym. Osady ściekowe zawierać mogą związki, które są szkodliwe dla ekosystemu, takie jak metale ciężkie czy zanieczyszczenia organiczne [10]. Ponadto, każdorazowe zastosowanie osadów ściekowych na gruncie wymaga przeprowadzenia badań tych gruntów, obejmujących wartość pH, zawartości fosforu (w przypadku stosowania osadu w rolnictwie) oraz zawartości metali ciężkich (ołowiu, kadmu, rtęci, niklu, cynku, chromu i miedzi) [6]. Wiąże się to z ryzykiem zanieczyszczenia gleby, oraz skłonnością migracji substancji toksycznych do wód gruntowych.

Procedury rolniczego zagospodarowania osadów ściekowych (rysunek 3) stwarzają wiele uciążliwości natury administracyjnej, formalnej i prawnej podmiotom zainteresowanym zbyciem i wykorzystaniem osadów z oczyszczalni ścieków. Rozwiązaniem dla tych uciążliwości jest wytworzenie na bazie osadów z oczyszczalni ścieków nawozów organicznych, organiczno-mineralnych lub środków poprawiających właściwości gleby. Kategorie środków do produkcji rolniczej oraz wymagania jakościowe dla produktu (np. zawartość N, P, K, Ca, substancji organicznej lub innych) określa Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. (Dz.U. 2008 nr 119 poz. 765) [11]. Skład fizykochemiczny i biologiczny osadów jest zróżnicowany i zależy od jakości oczyszczanych ścieków, ich pochodzenia, funkcjonowania oczyszczalni, stosowanych technologii oczyszczania oraz obróbki osadów [12]. Jednakże każdy osad ściekowy charakteryzuje się dużą zawartością substancji organicznej i biogennych – takich jak azot i fosfor. W porównaniu z nawozami organicznymi, osady ściekowe zawierają znacznie więcej azotu i fosforu oraz mniejsze ilości potasu, a ich skład mineralny i organiczny porównać można do próchnicy [13-15]. Przekształcenie osadu ściekowego w nawóz lub środek poprawiający właściwości gleby powoduje, że podlega on obrotowi handlowemu tak jak każdy nawóz produkowany przemysłowo, a co najważniejsze, traci status odpadu. Z uwagi na możliwość recyklingu tych cennych składników odżywczych, rolnicze wykorzystanie osadów staje się coraz bardziej popularne i może częściowo wyeliminować potrzebę stosowania nawozów komercyjnych [9].



Rysunek 3. Sposób postępowania z osadami komunalnymi przeznaczonymi do rolniczego zagospodarowania (opracowanie własne na podstawie [5])

Traktowanie osadów ścieków jako produkt, a nie odpad jest szczególnie istotne w świetle komunikatów Komisji Europejskiej, dotyczących planów działania dążenia UE do gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ) [16]. Głównym założeniem planów Komisji Europejskiej jest transformacja systemu gospodarczego w całej Europie – odejście od gospodarki liniowej, jak najdłuższe zatrzymywanie i wykorzystanie zasobów, materiałów i produktów w obiegu unijnej gospodarki oraz całkowite uniknięcie problemu odpadów poprzez przekształcanie ich w wysokojakościowe surowce wtórne, które będą ponownie wprowadzane do obiegu, co obrazuje przykład przedstawiony na rysunku 4.

Ważnym ogniwem w GOZ stają się oczyszczalnie ścieków, jako zakłady wytwarzające duże ilości odpadów, głównie w postaci osadów ściekowych. Poszukiwanie i wdrażanie innowacyjnych technologii przetwarzania osadów wpłynie korzystnie nie tylko na poprawę bilansu energetycznego zakładów oczyszczania ścieków, ale przede wszystkim stworzy możliwość wykorzystania osadów jako cennego produktu, wykorzystywanego w różnych gałęziach przemysłu. Przekształcenie osadów ściekowych w wartościowe substraty odbywać się może poprzez recykling organiczny, związany z wykorzystaniem potencjału glebotwórczego oraz nawozowego lub recykling energetyczny, wykorzystujący właściwości paliwowe osadów, oraz zawarte w przekształconym termicznie osadzie pierwiastki do których w szczególności należy fosfor [17- 19].

Propozycja wykorzystania obydwu metod recyklingu osadów (organicznego lub energetycznego) przedstawiona została w cyklu prac I.1.-I.8, opisujących możliwości wykorzystania potencjału substancji biogennych zawartych w osadzie ściekowym oraz minerałów zawartych w popiołach po spalaniu węgla lub biomasy.



Rysunek 4. Możliwe kierunki wykorzystania mieszanin osadowo-popiołowych w postaci produktu

Selekcja materiałów organicznych oraz mineralnych

W ramach pracy poszukiwano materiałów organicznych oraz mineralnych, mających służyć przygotowaniu mieszanek osadowo-popiołowych. W celu wyselekcjonowania najodpowiedniejszego materiału przeprowadzono badania właściwości fizykochemicznych osadów pochodzących z dwóch oczyszczalni ścieków komunalnych oraz trzech oczyszczalni przemysłowych. Dokonano również analizy odpadów pochodzenia mineralnego, będącymi ubocznymi produktami spalania węgla lub biomasy, popiołów i żużli o kodach:

- 10 01 99 – popioły powstałe po spaleniu słomy w kotłach fluidalnych [I.1, I.5];
- 10 01 03 – popioły powstałe po spaleniu drewna w kotłach fluidalnych [I.1, I.5, I.6];
- 10 01 02 – popiół lotny po spaleniu węgla kamiennego, wyłapywany w elektrofiltrach w Elektrowni „Dolna Odra” [I.4, I.5, I.6, I.8];
- 10 01 80 – popioło-żużel pochodzący z odżuźlaczy z Elektrowni „Dolna Odra” [I.4, I.8];
- 19 01 12 – żużel po spaleniu osadów ściekowych w Oczyszczalni Ścieków „Pomorzany” [I.1, I.2, I.3, I.6, I.8].

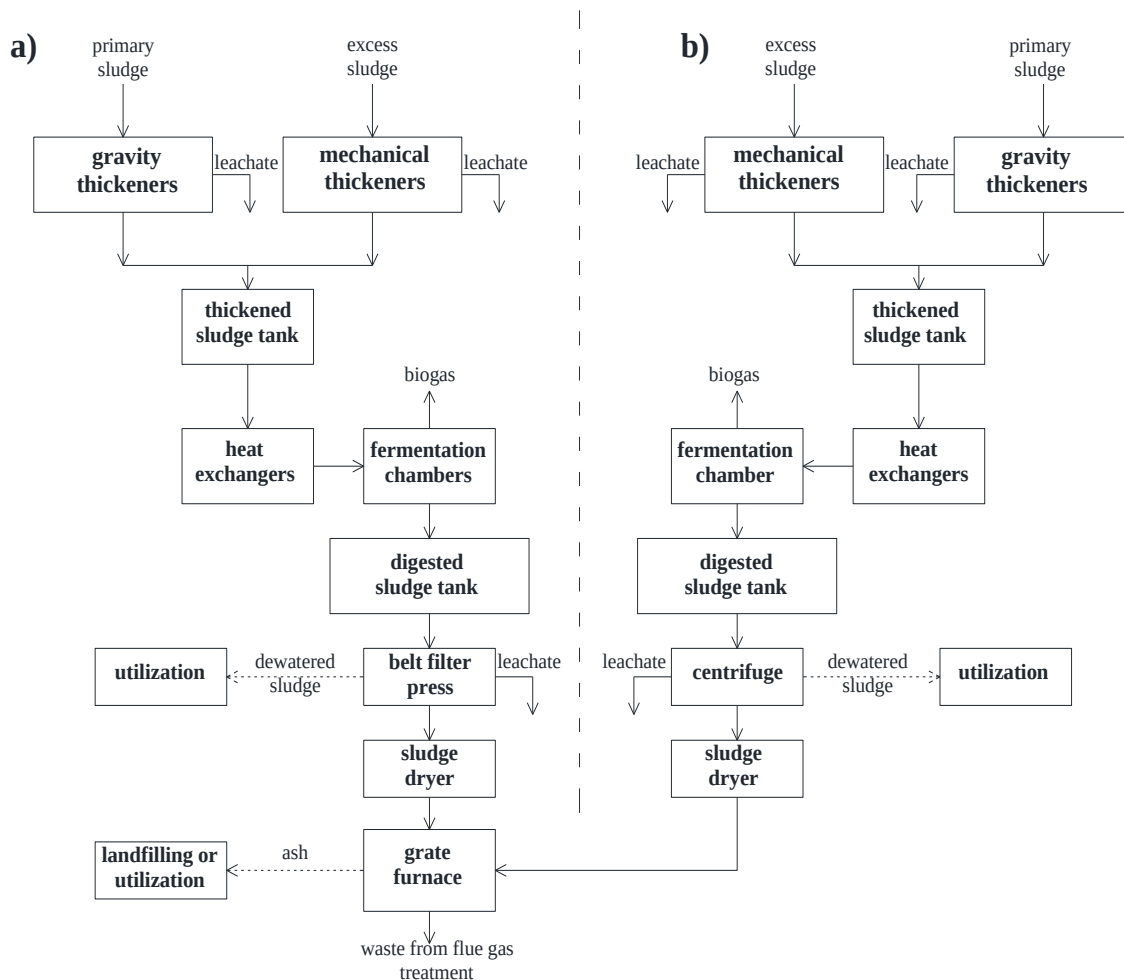
Zestawienie przyjętych oznaczeń wykorzystywanych komponentów organicznych (komunalnych i przemysłowych osadów ściekowych) oraz mineralnych (ubocznych produktów spalania węgla oraz biomasy) przedstawione zostało w tabeli 1.

Tabela 1. Przyjęte oznaczenia wykorzystanych materiałów mineralnych (K) oraz organicznych (O)

Nazwa materiału (odpadu)	Kod odpadu	Przyjęte oznaczenie
Popioły powstałe po spaleniu słomy	10 01 99	K1
Popioły powstałe po spaleniu drewna	10 01 03	K2
Popiół lotny po spaleniu węgla kamiennego	10 01 02	K3
Popioło-żużel po spaleniu węgla kamiennego	10 01 80	K4
Żużel po spaleniu osadów ściekowych	19 01 12	K5
Osad komunalny z OŚ „Pomorzany”	19 08 05	OP
Osad komunalny z OŚ „Zdroje”	19 08 05	OZ
Osad przemysłowy – browar „Bosman”	02 07 05	OB
Osad przemysłowy – elektrownia „Dolna Odra”	10 02 14	OE
Osad przemysłowy – pralnia „Fliegel Textilservice”	19 08 12	OF

Komunalne osady ściekowe

Wykorzystane w badaniach komunalne osady ściekowe pobierane były z dwóch oczyszczalni ścieków zlokalizowanych w Szczecinie, woj. Zachodniopomorskie – oczyszczalni ścieków „Pomorzany” oraz „Zdroje”. Pierwsza z nich zlokalizowana jest w lewobrzeżnej części miasta, charakteryzującej się kanalizacją ogólnospławną. Średniodobowy dopływ ścieków wynosi około 66 000 m³, a projektowane RLM 417 000. Oczyszczalnia ścieków „Zdroje”, zaprojektowana na 177 000 RLM przyjmuje ścieki z kanalizacji rozdzielczej, w ilości ok. 15 000 m³/d. Przedstawiony na rysunku nr 5 schemat technologiczny opisany został w publikacji 1.7. Obydwie oczyszczalnie wykorzystują termiczną utylizację ustabilizowanych komunalnych osadów ściekowych (proces D10) poprzez ich suszenie do zawartości suchej masy na poziomie 92% a następnie skierowanie do spalania w kotłach rusztowych zlokalizowanych na terenie OŚ „Pomorzany”. Termiczne przekształcenie osadów charakteryzuje się generowaniem kolejnego produktu ubocznego, odpadu o kodzie 19 01 12 – popiołów i żużli paleniskowych. W 2018 roku obydwie oczyszczalnie poddały obróbce termicznej łącznie 26 427.45 Mg ustabilizowanych komunalnych osadów ściekowych o zawartości suchej masy ok. 20%. W wyniku utylizacji w monospalarni OŚ „Pomorzany” 4836.74 Mg wysuszonych osadów ściekowych, powstało 1425.58 Mg odpadu o kodzie 19 01 12.



Rysunek 5. Diagram blokowy gospodarki osadowej realizowanej na Oczyszczalni Ścieków a) "Pomorzany", b) "Zdroje" – opracowanie własne [1.7]

Wyniki badań właściwości fizykochemicznych ustabilizowanych komunalnych osadów ściekowych zawarte zostały w publikacji I.1, I.4 oraz przedstawione zostały w zbiorczej tabeli nr 2. W artykule I.7 przedstawione zostały wyniki analiz właściwości fizycznych osadów po procesie suszenia oraz wyniki obserwacji widma stężeń pierwiastków oraz ich skład pierwiastkowy obserwowalny przez skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) Hitachi TM 3000 wyposażony w jednostkę EDS. Rysunek 6 przedstawia zdjęcia widm energetycznych pierwiastków zidentyfikowanych na obserwowanej powierzchni badanych osadów.

Zebrane w tabeli 2 wyniki analiz fizykochemicznych materiałów pobranych na przestrzeni kilku lat z komunalnych oczyszczalni ścieków wskazują na niewielką zmienność składu osadu, w szczególności parametrów fizycznych. Średnia wartość pH dla osadu pobranego z OŚ „Pomorzany” wynosiła 7.96, natomiast dla osadu z OŚ „Zdroje” – 7.86. Również średnie wartości przewodnictwa oraz suchej masy były do siebie zbliżone – dla poszczególnych oczyszczalni wynosiły kolejno: 1.56, 1.78 mS·cm⁻¹ oraz 20.30, 20.48 % s.m. Przewodność elektryczna wskazywać może na zanieczyszczenie osadów substancjami biogennymi lub metalami ciężkimi. Według przeprowadzonych badań i danych literaturowych, wartość przewodnictwa elektrycznego w osadach ściekowych przyjmuje średnio

0.560 mS·cm⁻¹, jednak w przypadku świeżego materiału dochodzić może nawet do 3.86 mS·cm⁻¹ [20]. Średnia zawartość substancji organicznej w osadach komunalnych wynosiła 68.47%. Uwzględniając wytyczne niemieckie, które sprowadzają pojęcie stabilizacji osadów do wartości bezwzględnej, zawartości substancji organicznej w osadach, w żadnej z pobranych próbek nie została osiągnięta stabilizacja [21]. Jednakże duża zawartość substancji organicznej wskazuje na dobre właściwości nawozowe osadów, podobnie jak zawartość azotu oraz fosforu, które są ważnymi składnikami o znaczeniu ekologiczno-produkcyjnym [22,23]. Zawartość azotu wahała się w przedziale od 4.72 do 7.65% s.m., co daje zbliżone wartości do danych literaturowych. W osadach z komunalnej OŚ w Suwałkach, Kazanowska i in. [24] oznaczyli ilość azotu ogólnego w przedziale 5.2-7.47% s.m., u Mazura i in. [23] średnia zawartość azotu w osadach ściekowych pochodzących z województwa Warmińsko-Mazurskiego wynosiła 4.28 % s.m., natomiast Milik i in. [25] wykazali średnią zawartość azotu w osadach z OŚ zlokalizowanej na terenie województwa kujawsko-pomorskiego na poziomie 3.89% s.m. Koncentracja fosforu w badanych osadach wynosiła od 2.45% s.m. w osadzie pobranym z OŚ Zdroje do 4.81% s.m. w osadzie pobranym na OŚ Pomorzany. Różnica ta najprawdopodobniej wynika ze stosowania znacznie większej ilości koagulantów w OŚ Pomorzany, co również zauważyć można analizując zawartość żelaza. Jednakże, średnia zawartość fosforu ogólnego oznaczona w szczecińskich osadach, wynosząca 3.92% s.m. plasuje się w górnym zakresie ilości fosforu ogólnego oznaczanego w różnych oczyszczalniach w Polsce, który według różnych badań waha się od 0.27 do 4.16 % s.m. [23-25]. Oprócz azotu i fosforu, do głównych składników odżywczych roślin należy również potas, którego ilość w badanych komunalnych osadach ściekowych wynosiła od 0.71 do 1.34 g·kg⁻¹ s.m. Według Siuty [15] średnia zawartość potasu (K₂O) w osadach ściekowych stanowi przeważnie od 0.2 do 0.6% s.m. (od 1.66 do 4.98 g K·kg⁻¹ s.m.) i niezbędne jest uzupełnianie jego niedoboru w nawozowym i rekultywacyjnym użytkowaniu osadów. Wapń i magnez są kolejnymi pierwiastkami biorącymi udział w kształtowaniu żyzności gleb. Oddziałują one na właściwości fizyczne gleb, natomiast magnez jest ważnym składnikiem pokarmowym roślin [23]. Zawartość magnezu w osadach ściekowych już na poziomie około 5 g·kg⁻¹ s.m. jest wystarczająca do pokrycia niedoborów tego pierwiastka w glebach i dostarczenia go roślinom, jednak jego minimalna ilość nie jest normowana [15]. W omawianych osadach ściekowych zawartość wapnia wynosiła od 7.02 do 22.34 g·kg⁻¹ s.m., natomiast magnezu od 0.13 do 4.07 g·kg⁻¹ s.m. Ze względu na dużą zawartość substancji organicznej jak i biogennej, osady pochodzące z komunalnych oczyszczalni ścieków mogą znacząco przyczyniać się do wzrostu żyzności gleb.

Znacznym ograniczeniem w stosowaniu osadów ściekowych jest zawartość metali ciężkich – ich wysoka zawartość powodować może zmiany żyzności gleb, obniżenie plonów oraz pogorszenie ich jakości. Należy również pamiętać, iż raz wprowadzone do środowiska metale ciężkie, praktycznie już w nim pozostają, ze względu na ich bardzo długą trwałość i bioakumulację [26]. Analizując zawartość metali ciężkich: kadmu, chromu, miedzi, rtęci, niklu, ołowiu i cynku, w omawianych osadach nie stwierdzono przekroczenia dopuszczalnych wartości określonych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie komunalnych osadów

ściekowych (Dz. U. 2015 poz. 257) przy stosowaniu na wszystkie określone cele tj. „w rolnictwie oraz do rekultywacji gruntów na cele rolne, do rekultywacji terenów na cele nierolne, oraz przy dostosowaniu gruntów do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu, do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu, do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz” [6]. Jak wskazuje rysunek 6, w analizowanych próbkach stężenie metali ciężkich było na tyle niskie, że nie zostało zidentyfikowane przez EDS.

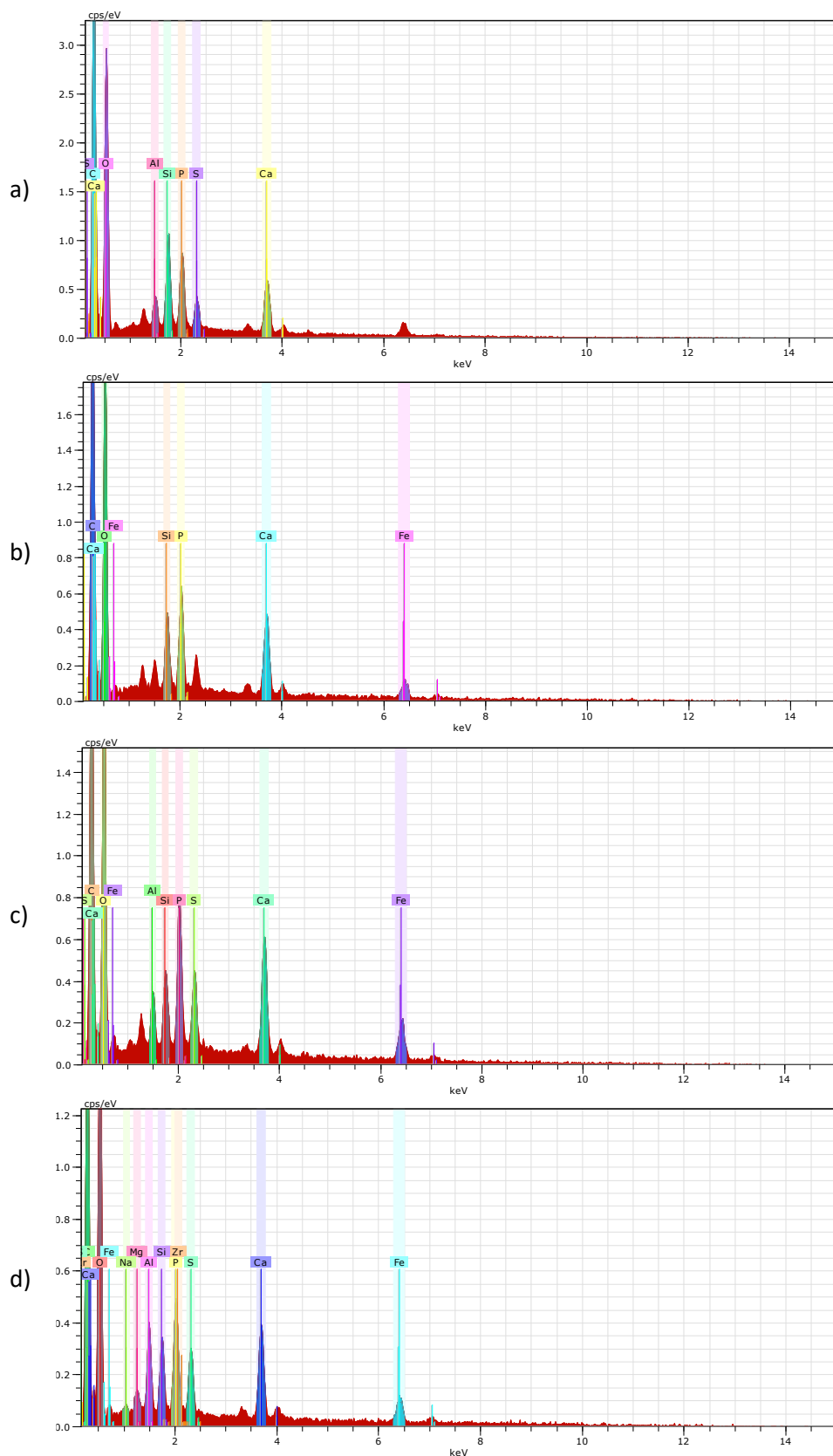
Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne oraz zawartość metali ciężkich ustabilizowanych komunalnych osadów ściekowych pobranych w OS Pomorzany oraz OS Zdroje

Wyszczególnienie	Jednostka	OP ₁ ¹ [I.1, I.8]	OP ₂ ² [I.7]		OP ₃		OZ ₁ ² [I.7]		OZ ₂	
Numer serii pomiarowej		-	1	2	1	2	1	2	1	2
pH	-	7.54	7.90	8.26	7.89	8.20	8.05	8.42	7.00	7.97
Przewodnictwo	mS·cm ⁻¹	1.28	-	-	1.53	1.87	-	-	2.16	1.39
Sucha masa	%s.m.	20.34	18.97	18.18	21.09	22.94	18.83	19.82	22.78	20.50
Wilgotność	%s.m.	79.66	81.03	81.82	78.91	77.06	81.17	80.18	77.22	79.50
Sub. org.	%s.m.	67.14	69.12	68.56	70.08	65.86	69.43	68.50	67.79	69.46
Sub. min.	%s.m.	32.86	30.88	31.44	29.92	34.14	30.57	31.50	32.21	30.54
Azot Kjeldahla	%s.m.	7.65	-	-	5.83	5.15	-	-	5.30	4.72
Fosfor ogólny	%s.m.	4.81	-	-	4.53	4.47	-	-	2.45	3.34
K	g·kg ⁻¹ s.m.	0.78	-	-	1.34	0.76	-	-	0.71	0.85
Na		30.59	-	-	0.61	0.33	-	-	0.54	0.69
Mg		0.13	-	-	4.07	-	-	-	2.28	-
Ca		-	-	-	22.34	15.33	-	-	7.86	7.02
Cd	mg·kg ⁻¹ s.m.	1.25	-	-	n.o.	n.o.	-	-	n.o.	n.o.
Co		5.89	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr		-	-	-	15.06	48.75	-	-	4.27	140.79
Cu		271.53	-	-	263.85	147.28	-	-	162.92	242.55
Fe	g·kg ⁻¹ s.m.	60.20	-	-	13.18	17.28	-	-	4.97	25.35
Mn	mg·kg ⁻¹ s.m.	115.5	-	-	76.74	75.79	-	-	85.39	136.47
Ni		18.67	-	-	16.63	31.84	-	-	10.37	79.45
Pb		18.62	-	-	26.83	17.13	-	-	11.48	12.29
Zn		1548	-	-	237.45	233.23	-	-	235.04	235.74

¹ indeks dolny oznacza numer serii poboru próbek

² oznaczenia metali ciężkich przeprowadzono metodą SEM (rysunek 5)

n.o. – nie oznaczono

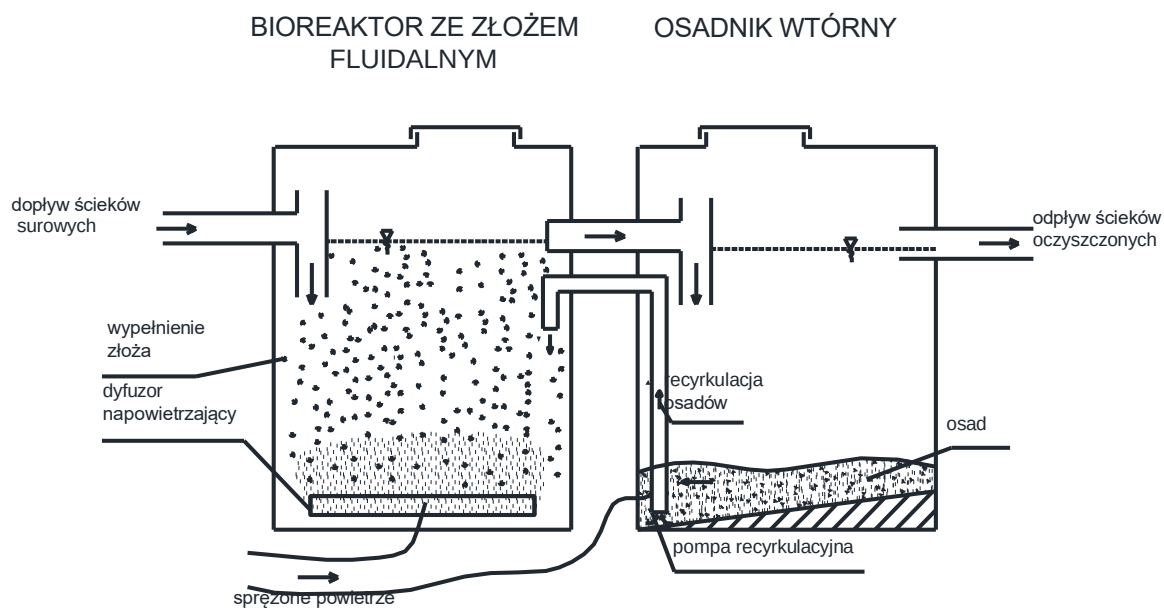


Rysunek 6. Widmo energetyczne pierwiastków zidentyfikowanych na obserwowanej powierzchni a) odwodniony i b) wysuszony osad z OS „Pomorzany” (OP₂) oraz c) odwodniony i d) wysuszony osad z OS „Zdroje” (OZ₁)

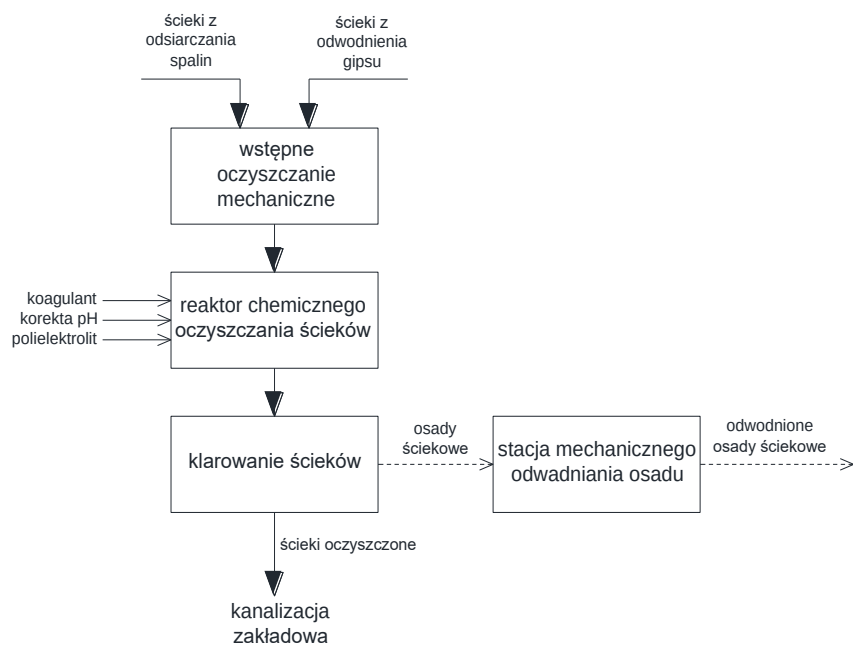
Przemysłowe osady ściekowe

Osady pochodzące z przemysłowych oczyszczalni ścieków w porównaniu do osadów komunalnych, charakteryzują się wielokrotnie mniejszymi stężeniami ołowiu, kadmu, chromu, niklu czy cynku, oraz niewielkim zagrożeniem przedostania się do nich organizmów chorobotwórczych [27]. Macherzyński i in. [28] w swoich badaniach wskazują na ubytek trudno biodegradowalnych toksycznych zanieczyszczeń jakimi są wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) na skutek przeprowadzanej stabilizacji beztlenowej osadów ściekowych pochodzących z produkcji koksu. Według badań wykonanych przez Nowaka i in. [27] oraz Błaszczyka i in. [29], osady ściekowe pochodzące z oczyszczalni ścieków przemysłu spożywczego i drzewnego stanowić mogą doskonały substytut glebowy, który mógłby być stosowany do nawożenia terenów skażonych metalami ciężkimi. Również osady garbarskie nadają się do przyrodniczego zagospodarowania z uwagi na dużą wartość próchnicotwórczą oraz wysoką buforowość względem kwasów, co pozytywnie oddziałuje na właściwości nawożonej gleby [30]. Z uwagi na dobre właściwości fizykochemiczne osadów przemysłowych, do przygotowania nawozów organiczno-mineralnych, poza komunalnymi osadami ściekowymi wybrano materiały pochodzące z trzech różnych zakładowych oczyszczalni ścieków:

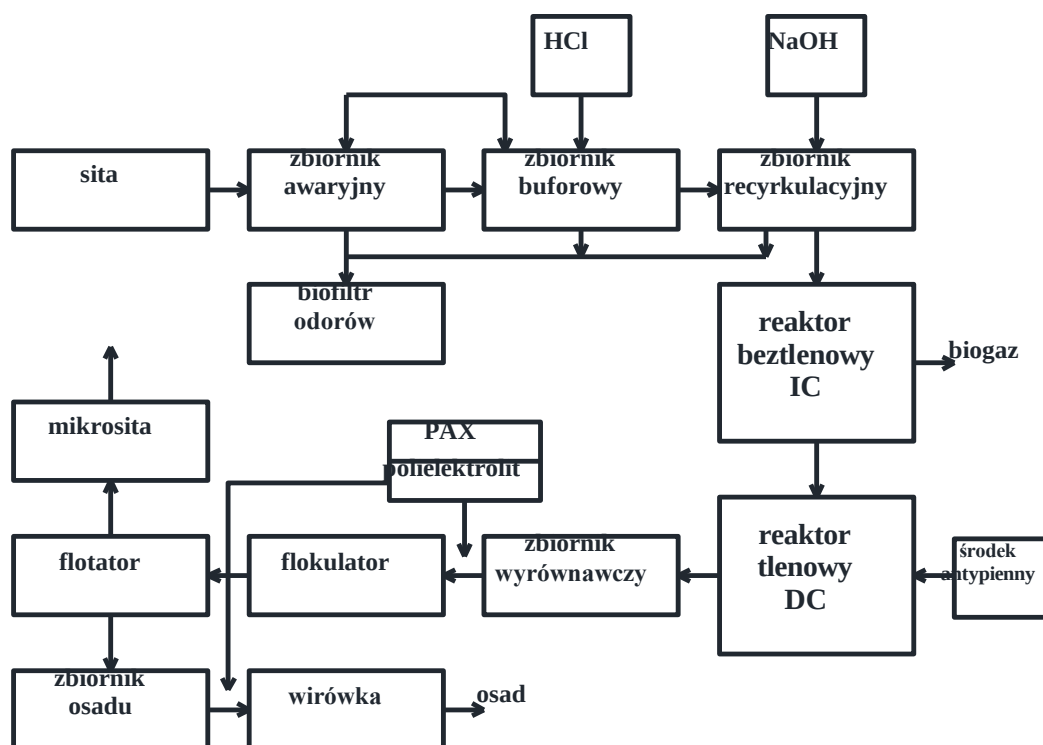
- „Fliegel Textilservice” – odpad o kodzie 19 08 12 [31], pobrany z bioreaktora pilotowej oczyszczalni ścieków pralniczych; osad został grawitacyjnie zagęszczony w lejach Imhoffa do zawartości suchej masy 1.3%; schemat technologiczny instalacji przedstawiony został na rysunku 7 [I.4, I.5];
- Elektrownia „Dolna Odra” – odpad o kodzie 10 02 14 [31], pobrany z oczyszczalni ścieków odpływających z instalacji odsiarczania spalin; schemat technologiczny oczyszczalni przedstawia rysunek 8 [I.6];
- browar „Bosman” – odpad o kodzie 02 07 05 [31], pobrany w dwóch seriach z przyzakładowej oczyszczalni ścieków browarniczych; schemat technologiczny oczyszczalni przedstawia rysunek 9.



Rysunek 7. Schemat pilotowej oczyszczalni ścieków w pralni „Fliegel Textilsevice” (opracowanie własne) [1.5]



Rysunek 8. Schemat technologiczny oczyszczalni IOS w Elektrowni „Dolna Odra”(opracowanie własne) [1.6]



Rysunek 9. Schemat technologiczny przykładowej oczyszczalni ścieków „Bosman” w Szczecinie (opracowanie własne)

Wyniki analiz fizykochemicznych badanych osadów przemysłowych przedstawione zostały w tabeli 3. Próbkę OB oraz OF charakteryzowały się zasadowym odczynem wynoszącym od 7.3 do 7.7, z czego największą wartość pH oznaczono w osadzie pochodzącym z oczyszczalni w Elektrowni „Dolna Odra” (OE) wynosiło 9.0. Osad ten charakteryzował się również największym przewodnictwem ($5.54 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) oraz suchą masą na poziomie 58.16%. Jednocześnie zawierał najmniejszą ilość substancji organicznej – 4.05% s.m., natomiast w próbce OF oznaczono jej największą koncentrację, wynoszącą 72.56% s.m. W osadach pochodzących z przemysłu spożywczego oznaczono średnią zawartość substancji organicznej na poziomie 50.54% s.m. przy średniej suchej masie 20.01%. Najmniejszą ilość składników pokarmowych oznaczono w osadzie OE. Najbogatsze w azot były osady pobrane z bioreaktora pilotowej oczyszczalni ścieków pralniczych (OF) z zawartością 7.75% s.m. oraz próbki z przykładowej oczyszczalni ścieków browarniczych (OB) zawierające średnio 5.68%N s.m. Największą ilość fosforu ogólnego oznaczono również w próbce OB i wynosiła ona w pierwszej serii poboru 3.45 oraz 1.51% s.m. w drugiej. W pozostałych osadach ilość fosforu ogólnego była nieznaczna i wyniosła 0.16 w OF oraz 0.20 w OE. Ilość oznaczonego potasu w przemysłowych osadach ściekowych, z wyjątkiem OE, była zbliżona do ilości oznaczonych w osadach komunalnych i wynosiła 0.44 i $0.54 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. w OB oraz 0.91 w OF. Wyjątkiem był osad OE w którym oznaczono odbiegające stężenie potasu wynoszące aż $323.8 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. W przypadku nawozowego wykorzystania osadów, dodatek tego odpadu stanowiłby uzupełnienie niedoborów potasu występujących w pozostałych osadach.

Podobnie jak w przypadku komunalnych osadów ściekowych, zawartość badanych metali ciężkich w osadach przemysłowych mieściła się w najwyższych granicach określonych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz. U. 2015 poz. 257) [6]. Porównując wyniki analiz fizykochemicznych komunalnych oraz przemysłowych osadów ściekowych, najmniejszą, znacznie odbiegającą od pozostałych próbek, ilością składników pokarmowych charakteryzował się osad pobrany z oczyszczalni ścieków odpływających z instalacji odsiarczania spalin w elektrowni „Dolna Odra”. Również mniejszą zawartością substancji biogennych cechował się osad z browaru „Bosman”, co potwierdza również literatura [32], jednakże z uwagi na podobną jak w osadach komunalnych zawartość fosforu, stanowić on może cenne źródło tego pierwiastka.

Tabela 3. Właściwości fizykochemiczne oraz zawartość metali ciężkich osadów pobranych z przemysłowych oczyszczalni ścieków

Wyszczególnienie	Jednostka	OF ₁ [I.4., I.5]	OE [I.6]	OB ₁	
Numer serii pomiarowej	-	-	-	1	2
pH	-	7.4	9.0	7.3	7.7
Przewodnictwo	mS·cm ⁻¹	2.06	5.54	1.63	2.13
Sucha masa	%s.m.	1.28	58.16	19.73	20.30
Wilgotność	%s.m.	98.72	41.84	80.27	79.70
Substancja organiczna	%s.m.	72.56	4.05	51.66	49.42
Substancja mineralna	%s.m.	27.44	95.95	48.34	50.58
Azot Kjeldahla	%s.m.	7.75	0.48	5.87	5.49
Fosfor ogólny	%s.m.	0.16	0.20	3.45	1.51
K	g·kg ⁻¹ s.m.	0.91	323.8	0.54	0.44
Na		647.46	0.34	1.99	2.36
Mg		0.11	17.93	1.05	-
Ca		-	-	9.05	1.75
Cd	mg·kg ⁻¹ s.m.	<0.14	0.8	n.o.	n.o.
Co		-	8.14	-	-
Cr		1.9	-	33.71	259.4
Cu		149.02	28.16	135.63	159.07
Fe	g·kg ⁻¹ s.m.	-	17.83	1.36	2.43
Mn	mg·kg ⁻¹ s.m.	-	2406	49.48	97.01
Ni		9.68	19.42	20.896	90.75
Pb		5.39	13.83	11.56	10.31
Zn		252.5	131.74	237.0	237.95

¹indeks dolny oznacza numer serii poboru próbki

n.o. – nie oznaczono

Przygotowanie i właściwości mieszanek osadowo-popiołowych

W celu wybrania najbardziej wartościowych komponentów i przygotowanych na ich bazie mieszanek, ocenione zostały pod kątem właściwości nawozowych – poprzez przeprowadzenie badań fizykochemicznych oraz testu fitotoksyczności. Osady komunalne oraz przemysłowe, z wyjątkiem osadu pralniczego, wymieszano wraz z popiołami w stosunku wagowym 1:1 w przeliczeniu na suchą masę osadu. Z uwagi na duże uwodnienie osadu pralniczego (98.72%), został on połączony z wybranymi odpadami mineralnymi w stosunku objętościowym 1:2.

Właściwości fizykochemiczne

Do właściwości fizykochemicznych decydujących o wartości nawozowej i przydatności osadów do nawożenia gleby i nawożenia roślin należy zaliczyć odczyn oraz zawartość makroskładników (N, P, K, Ca, Mg) i metali ciężkich, z których wiele to mikroskładniki (Cu, Zn, Mn, Mo, Fe) niezbędne do wzrostu roślin i próchnicy [32]. Wyniki analiz właściwości fizykochemicznych oraz zawartości metali ciężkich mieszanek przygotowanych na bazie komunalnych osadów ściekowych z osadami komunalnymi przedstawione zostały w tabeli 4, natomiast wyniki badań mieszanek przygotowanych na bazie przemysłowych osadów ściekowych zestawiono w tabeli 5.

W artykule **I.1** porównano właściwości fizykochemiczne mieszanek przygotowanych na bazie ustabilizowanych osadów komunalnych pochodzących z Oczyszczalni Ścieków „Pomorzany” oraz ubocznych produktów spalania biomasy w postaci słomy (K1), drewna (K2) oraz osadów ściekowych (K5). W artykule **I.4.** przedstawione zostały wyniki zawartości metali ciężkich w mieszance przygotowanej jako kontrola, z użyciem osadu OP oraz komponentów K3 oraz K4 – popiołów oraz żużli po spaleniu węgla kamiennego. Badania te dotyczyły również mieszanek przygotowanych na bazie osadu z przemysłu pralniczego. Osad ten wykorzystany został do przegotowania mieszanek z K1, K2 oraz K3, a wyniki analiz fizykochemicznych przedstawione zostały w artykule **I.5.** Powstały w instalacji odsiarczania spalin osad, oraz przygotowane na jego bazie mieszanki z komponentami K3, K4 oraz K5, wraz z wynikami analizy fizykochemicznej oraz zawartości metali ciężkich opisane zostały w artykule **I.6.** W pracy przedstawiono również dotychczas niepublikowane wyniki badań. Obecnie opracowywane one są do przygotowania artykułów naukowych w wysoko punktowanych czasopismach.

Badane mieszanki z osadami komunalnymi charakteryzowały się alkalicznym odczynem, w przedziale od 7.73 w mieszance z OZ₂+K5, do 10.32 w mieszance OP₁+K2. W przypadku mieszanek z osadami przemysłowymi, największe pH o wartości 12.33 oznaczono w mieszance OF+K2, natomiast najmniejsze, wynoszące 7.56 w mieszance OB₂+K5. Zauważyć można, że największe wartości pH oznaczone zostały w mieszankach przygotowanych z popiołem K2, powstałym na skutek spalania drewna. Odpady pochodzące ze spalania biomasy, określane w literaturze jako popioły nowej generacji, ze względu na swoje właściwości

alkaliczne spełniać mogą rolę substancji stabilizującej osady ściekowe. Ponadto, posiadają one właściwości pucolanowe, które korzystnie mogą wpłynąć na immobilizację w formy nierozpuszczalne w wodzie metali ciężkich, co prowadzi do nieprzyswajania ich przez rośliny [8]. Natomiast według Siuty [33], alkaliczny odczyn stosowanych popiołów stanowić może czynnik ograniczający wzrost roślin oraz rozwój szaty roślinnej, jednak zapewnia chemiczną stabilizację osadów. Osady wymieszane z komponentem K1 odznaczały się największą przewodnością która wynosiła $53.08 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ z osadem OP₁, $62.25 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ z OE oraz $79.75 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ z osadem OF. Wartość przewodnictwa w pozostałych mieszankach nie przekroczyła $16.94 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ w mieszance OF+K2.

Wymieszanie komponentów w stosunku wagowym w przeliczeniu na suchą masę pozwoliło uzyskać zbliżone wartości uwodnienia poszczególnych mieszanek z osadami komunalnymi. Sucha masa tych mieszanek wynosiła od 29.6% do 37.1%, natomiast w przypadku przemysłowych osadów ściekowych, wahania były znacznie większe i wynosiły od 31.93% w OB₂+K4 do 73.51% w OE+K1. Również pozostałe mieszanki przygotowane na bazie osadu OE charakteryzowały się większą niż w innych mieszankach suchą masą, wynoszącą średnio 69.45%.

Największą zawartością substancji organicznej cechowały się wszystkie mieszanki przygotowane z osadami komunalnymi – zawierały one średnio 36.6% s.m. org. Wśród mieszanek z osadami przemysłowymi największą ilością tych substancji odznaczały się mieszanki, które zostały przygotowane na bazie osadu OB – oznaczono w nich od 26.79 do 31.08% s.m. org, podczas gdy w pozostałych mieszankach z tej grupy oznaczono od 2.72% s.m. org w OE+K5 do 23.70% s.m. org w OF+K2. Również w przypadku zawartości azotu najbogatsze w ten składnik były mieszanki z osadami komunalnymi, w których oznaczono od 2.71 w OZ₂+K5 do 4.81%N w OP₃+K4. Najmniejszą zawartością azotu cechowała się mieszanka OE+K1, zawierająca jedynie 0.44%N. Wśród mieszanin przygotowanych z osadami przemysłowymi, największa zawartość azotu oznaczona została w materiałach z osadem pochodzącym z browaru i wahała się ona od 2.59 do 4.54%N. W pozostałych mieszankach z tej grupy nie oznaczono więcej niż 2.16%N w OF+K2. W przypadku zawartości fosforu ogólnego, wszystkie mieszanki zawierające popioło-żużel po spaleniu osadów ściekowych (komponent K5) odznaczały się zwiększoną zawartością tego pierwiastka. Odpad ten po wymieszaniu z osadami komunalnymi z OŚ „Pomorzany” zawierał 9.91 oraz 1.95%P, z osadami z OŚ „Zdroje” 2.23%P, natomiast wśród osadów przemysłowych oznaczono 6.70%P z OF, 1.5% z OE oraz 3.31 z OB₂. Zwiększoną koncentrację fosforu na poziomie 4.96 oraz 4.42%P oznaczono również w mieszankach OP₁+K3 oraz OP₁+K4. Kolejnym cennym pierwiastkiem jest potas, którego zawartość wahała się w szerokim przedziale zarówno w przypadku mieszanin z osadami komunalnymi jak i przemysłowymi, gdzie odnotowano odpowiednio od 0.63 w OP₁+K4 do 149.99%K w OP₁+K2 oraz od 0.72 w OB₂+K4 do 337.97%K w mieszance OF+K1. Oprócz mieszanek z komponentami K1 i K2, największą średnią koncentracją potasu na poziomie 132.74%K charakteryzowały się mieszanki przygotowane na bazie osadów pochodzących z instalacji odsiarczania spalin (OE).

Zestawiając wyniki zawartości sześciu metali ciężkich określonych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz. U. 2015 poz. 257) [6] (tj. Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn), przekroczone zostały jedynie wartości cynku w mieszankach OP₁+K5, OF+K2 oraz OE+K5 które wynosiły kolejno 3281, 2973 oraz 2862 mg·kg⁻¹ s.m. Przekroczenia te limitują wykorzystanie mieszanek jedynie w przypadku stosowania ich w rolnictwie oraz do rekultywacji gruntów na cele rolne.

Tabela 4. Właściwości fizykochemiczne oraz zawartość metali ciężkich mieszanek przygotowanych na bazie komunalnych osadów ściekowych [I.1,I.4]

Wyszczególnienie / Jednostka	komponent osadowy	OP ₁ *					OP ₂		OP ₃			OZ ₁		OZ ₂		
	komponent mineralny	+K1	+K2	+K3	+K4	+K5	+K3	+K4	+K3	+K4	+K5	+K3	+K4	+K3	+K4	+K5
pH	-	8.48	10.32	9.02	8.32	7.96	8.01	7.79	8.51	8.29	8.15	8.17	7.77	8.38	7.85	7.73
Przewodnictwo	mS·cm ⁻¹	53.08	8.55	2.09	1.938	3.142	1.35	1.49	1.64	1.36	1.51	1.37	1.64	1.49	1.56	1.38
Gęstość	kg/m ³	751	608	607	663	713	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sucha masa	%s.m.	33.78	30.05	32.23	29.60	33.01	34.00	33.16	36.81	35.71	37.09	34.85	34.42	32.88	31.28	32.90
Wilgotność	%s.m.	66.22	69.95	67.77	70.40	66.99	66.00	66.84	63.19	64.29	62.91	65.15	65.58	67.12	68.72	67.10
Substancja organiczna	%s.m.	38.02	50.08	36.70	34.91	36.63	37.30	36.62	37.20	36.05	32.02	34.03	35.03	34.83	36.93	32.97
Substancja mineralna	%s.m.	61.98	49.92	63.30	65.09	63.37	62.70	63.38	62.80	63.95	67.98	65.97	64.97	65.17	63.07	67.03
Azot Kjeldahla	%s.m.	4.05	4.09	3.94	4.15	4.11	3.23	3.27	4.45	4.81	3.72	3.07	3.27	3.14	4.64	2.71
Fosfor ogólny	%s.m.	0.29	0.29	4.96	4.42	9.91	0.37	0.88	****	****	****	1.77	1.76	****	****	****
K	g·kg ⁻¹ s.m.	142.12	149.99	0.93	0.63	102.51	2.13	2.21	2.22	0.89	1.07	1.59	2.80	2.26	1.12	0.99
Na		0.94	0.80	0.38	22.32	42.33	1.49	1.42	1.27	0.53	0.72	1.24	2.04	1.45	0.73	0.97
Mg		0.08	14.91	0.10	0.15	30.28	10.86	9.39	-	-	-	9.6	11.49	-	-	-
Ca		-	-	-	-	-	29.50	45.86	16.94	14.80	38.22	21.17	56.4	10.65	11.36	23.36
Cd	mg·kg ⁻¹ s.m.	5.29	3.64	0.65	0.50	0.75	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
Co		6.34	3.14	6.85	5.20	9.07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr		-	-	-	-	-	24.68	56.12	46.91	112.48	37.14	20.87	44.01	49.75	38.68	90.67
Cu		486.61	338.93	287.25	287.31	944.30	162.70	495.07	162.09	222.72	103.89	160.93	584.47	151.36	319.44	129.34
Fe	g·kg ⁻¹ s.m.	30.80	34.24	57.26	48.32	98.44	18.19	25.61	25.38	25.41	19.33	14.67	25.64	23.10	22.39	25.50
Mn	mg·kg ⁻¹ s.m.	97.27	76.87	217.50	189.84	235.30	234.14	227.16	205.77	135.63	161.92	240.34	271.85	223.16	225.95	198.89
Ni		19.07	20.00	30.75	21.25	39.72	36.26	41.72	50.84	72.58	25.26	33.321	54.529	46.106	58.790	64.814
Pb		6.99	14.42	10.30	14.75	14.26	22.65	20.96	21.83	8.19	14.20	12.902	18.958	15.723	12.911	9.588
Zn		1339	2368	1131	1114	3281	238	238	236	236	236	235.32	238.38	238.66	238.76	237.15

* indeks dolny oznacza numer serii poboru próbki

n.o. – nie oznaczono

Tabela 5. Właściwości fizykochemiczne oraz zawartość metali ciężkich mieszanek przygotowanych na bazie przemysłowych osadów ściekowych [I.4, I.5, I.6]

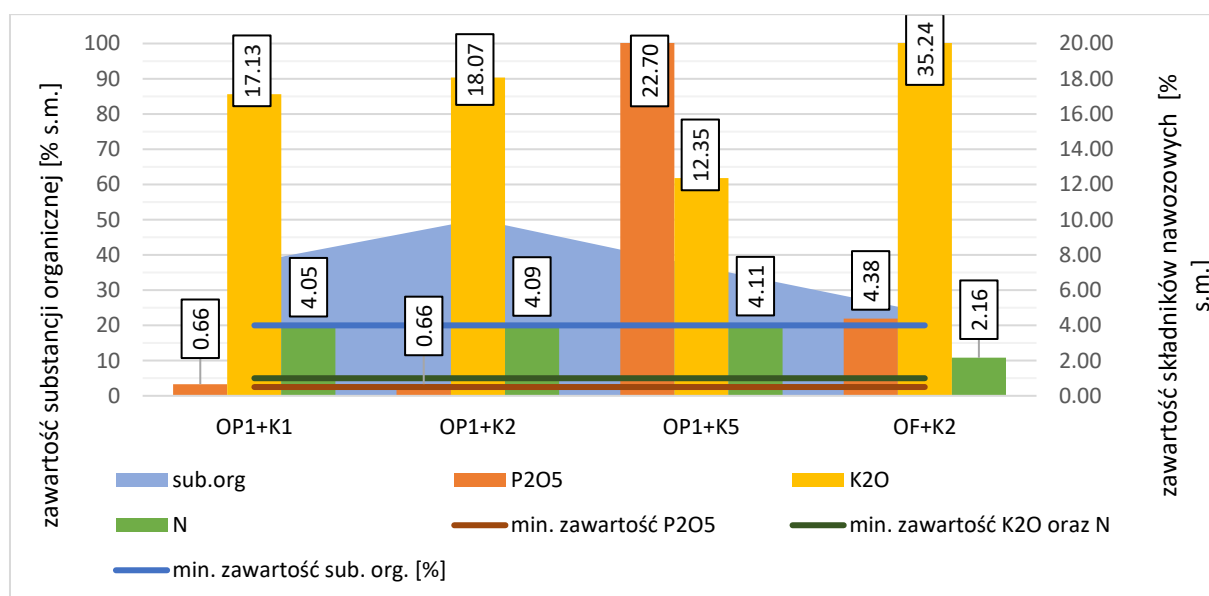
Wyszczególnienie / Jednostka	komponent osadowy komponent mineralny	OF					OE					OB ₁ *		OB ₂		
		+K1	+K2	+K3	+K4	+K5	+K1	+K2	+K3	+K4	+K5	+K3	+K4	+K3	+K4	+K5
pH	-	8.68	12.33	11.90	-	-	9.12	11.53	9.98	8.85	8.59	7.93	7.63	7.82	7.60	7.56
przewodnictwo	mS·cm ⁻¹	79.75	16.94	1.99	-	-	62.25	11.83	2.96	3.35	3.77	2.44	2.06	2.40	1.35	1.26
gęstość	kg/m ³	1386	1251	1412	-	-	942	747	950	918	954	-	-	-	-	-
sucha masa	%s.m.	44.00	40.30	63.66	-	-	73.51	62.91	72.93	68.43	72.20	36.46	38.28	34.95	31.93	33.27
wilgotność	%s.m.	56.00	59.70	36.34	-	-	26.49	37.09	27.07	31.57	27.80	63.54	61.72	65.05	68.07	66.73
substancja organiczna	%s.m.	3.75	23.70	3.90	-	-	4.69	14.73	4.17	4.32	2.72	30.45	29.59	26.79	31.08	28.18
substancja mineralna	%s.m.	96.25	76.30	96.10	-	-	95.31	85.27	95.83	95.68	97.28	69.55	70.41	73.21	68.92	71.82
azot kjeldahla	%s.m.	1.39	2.16	1.15	-	-	0.44	0.54	0.55	0.49	1.04	2.71	2.59	4.54	3.17	2.95
fosfor ogólny	%s.m.	1.59	1.91	0.29	-	-	2.02	1.01	0.19	0.14	1.50	0.27	0.62	***	***	***
K	g·kg ⁻¹ s.m.	337.97	292.43	1.20	-	-	89.81	53.19	117.35	156.58	246.79	1.70	1.95	1.82	0.72	1.06
Na		279.82	268.02	0.56	-	-	1.24	0.85	0.52	0.31	1.06	2.17	2.33	2.26	1.23	2.03
Mg		0.06	65.30	30.30	-	-	0.10	33.98	27.65	20.43	32.71	4.99	8.96	-	-	-
Ca		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17.52	44.79	8.94	5.17	22.28
Cd	mg·kg ⁻¹ s.m.	10.49	7.34	<0.14	0.3	n.o.	4.75	3.50	0.30	0.15	0.40	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
Co		1.69	5.04	-	-	12.84	5.55	5.40	9.74	8.34	12.40	-	-	-	-	-
Cr		-	-	11.74	15.09	-	-	-	-	-	-	16.74	73.50	70.86	113.41	67.94
Cu		51.02	102.95	118.78	136.6	48.26	30.28	56.91	31.58	24.37	792.93	97.16	470.24	112.65	67.48	341.72
Fe	g·kg ⁻¹ s.m.	0.74	6.55	-	-	32.21	12.04	18.73	41.76	41.68	79.37	10.61	20.02	11.47	7.12	24.83
Mn	mg·kg ⁻¹ s.m.	82.95	891.81	-	-	364.37	542.67	490.41	697.01	747.98	637.94	169.83	195.29	181.87	143.68	202.42
Ni		11.88	13.22	8.44	9.88	45.45	15.29	18.39	33.78	24.82	40.43	41.50	48.58	42.99	63.52	38.69
Pb		3.88	2.35	3.79	11.22	5.57	6.15	6.85	6.75	2.80	7.90	18.42	13.94	12.35	7.39	9.10
Zn		724.40	2973	214.57	319.96	75.96	535.52	1544.76	107.02	84.43	2862	174.98	237.95	234.98	165.09	230.91

* indeks dolny oznacza numer serii poboru próbki

n.o. – nie oznaczono

Wartość nawozowa mieszanek

Z uwagi na zagrożenia chemiczne, biologiczne oraz sanitarne mogące powstać podczas stosowania osadów ściekowych na glebach, powstała konieczność ustanowienia uwarunkowań prawnych użytkowania tych odpadów. Aktualnym aktem prawnym regulującym wykorzystanie osadów ściekowych jest Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych [6]. Jednak w przypadku stosowania osadów jako jeden ze składników nawozów organiczno-mineralnych, stosownym aktem prawnym jest Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [11]. Rozporządzenie określa m.in. minimalne wymagania jakie powinny spełniać nawozy oraz dopuszczalne rodzaje zanieczyszczeń występujących w nawozach i środkach wspomagających uprawę roślin. Analizując właściwości fizykochemiczne przygotowanych mieszanek osadowo-popiołowych (patrz tabela 4 i 5), jedynie 4 z nich spełniły wszystkie wymagania zawartości składników pokarmowych postawionych nawozom organiczno-mineralnym, co zobrazowane zostało na rysunku 10. Ustawa reguluje również maksymalne wartości zanieczyszczeń metalami ciężkimi, wyrażanymi w $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m., do których należą: chrom (100), kadm (5), nikiel (60), ołów (140) oraz rtęć (2) [11]. Pomimo spełnienia wymagań dotyczących zawartości składników pokarmowych, z uwagi na przekroczenie zawartości kadmu, oznaczonego w ilości $5.29 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. w mieszance OP1+K1 oraz $7.34 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. w mieszance OF+K2, nie mogą być one wykorzystane jako nawóz. Przekroczenia zawartości metali ciężkich oznaczono również w pozostałych mieszankach: OF+K1 – dwukrotne przekroczenie kadmu, wynoszące $10.49 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.; OZ₂+K5 – nieznaczne przekroczenie zawartości niklu, oznaczonego w ilości $64.814 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.; OB₂+K4 oraz OP₃+K4 – przekroczenie zawartości niklu oraz chromu, wynoszące odpowiednio $63.52 \text{ mg Ni}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m., $113.41 \text{ mg Cr}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. oraz $72.58 \text{ mg Ni}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m., $112.48 \text{ mg Cr}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.



Rysunek 10. Zestawienie zawartości składników pokarmowych w mieszankach osadowo-popiołowych z wartościami normowymi dla nawozów organiczno-mineralnych

Przeprowadzenie testów fitotoksyczności

Jako dodatkowe narzędzie, pozwalające określić przyrodnicze właściwości mieszanek osadowo-popiołowych, wykorzystano test fitotoksyczności. Badanie to określa toksyczny wpływ na rośliny, który może zachodzić w różnych stadiach rozwojowych. Toksyczność związków wykazywana może być po wchłonięciu przez liście, po przejściu przez system korzeniowy lub niezależnie od drogi przyjęcia. Substancje wchłonięte przez system korzeniowy przemieszczają się w roślinie przez ksylem (drewno) wraz z wodą, natomiast związki wchłonięte przez liście przez floem (łyko), wraz z produktami fotosyntezy. Ocena fitotoksyczności jest szczególnie istotna w przypadku substancji mających zastosowanie w rolnictwie [34].

W całym toku badawczym testy fitotoksyczności przeprowadzono w dwóch seriach, stosując dwie różne metody badawcze. W **pierwszej serii** korzystano z ogólnodostępnych narzędzi laboratoryjnych. Podobna metodologia wykorzystana została m.in. przez Czop i in. [35]. Badanie obejmowało 13 mieszanek przygotowanych na bazie osadów OP₁, OF, OE, oraz ubocznych produktów spalania węgla (K3, K4) oraz biomasy (K1, K2, K5). Ocena zdolności wschodów oraz wzrostu korzeni i łodyg roślin przeprowadzona została po 7 dniach wzrostu na mieszankach. Roślinami testowymi były nasiona *Hordeum vulgare* L. (jęczmień jary), *Sinapis alba* L. (gorczyca biała) oraz *Lepidium sativum* (pieprzyca siewna). Doświadczenie polegało na wysianiu po 25 nasion każdej z rośliny, w dwóch powtórzeniach, na 40 gramach każdej z mieszanek. Podkłady umieszczono na szalkach Petriego o średnicy 11.0 oraz 11.5 cm. Obiektami kontrolnymi były nasiona poszczególnych roślin wysiane na wodzie redestylowanej oraz na osadach OP₁, OF oraz OE. Badanie prowadzono w warunkach wilgotności powietrza na poziomie 35±5% oraz w temperaturze 22,5±2°C. Podkłady były regularnie spryskiwane wodą redestylowaną oraz przykrywane folią paroizolacyjną w celu utrzymania odpowiednich warunków do wzrostu roślin. Wyniki badań testu fitotoksyczności przeprowadzonego tą metodą na wybranych mieszankach opisane zostały w **I.1., I.5, I.6 oraz I.8.**

Druga seria badań fitotoksyczności przeprowadzona została z wykorzystaniem specjalistycznych mikrobiotestów diagnostycznych Phytotoxit. W celach porównawczych doświadczenie przeprowadzono przez 7 dni, w dwóch powtórzeniach, bez inkubacji próbek. Badania obejmowały wybrane komponenty mineralne oraz w pierwszym powtórzeniu mieszanki przygotowane na bazie osadów OP₂ oraz OB₁, natomiast w drugim osady OP₃ oraz OB₂. Zestaw Phytotoxit zawiera niezbędne elementy do przeprowadzenia kompletnego testu fitotoksyczności z jedną rośliną jednolistną (*Sorghum saccharatum*) i dwoma roślinami dwulistnymi (*Lepidium sativum*, *Sinapis alba*). Oznaczenie przeprowadza się w specjalnych przezroczystych płaskich płytkach, które umożliwiają bezpośrednią obserwację i pomiar długości metodą analizy obrazu na końcu trwania testu [36]. Warunki podczas pierwszego powtórzenia charakteryzowały się najmniejszą wilgotnością powietrza na poziomie 25.5±2.5% przy temperaturze 22.6±2.0°C. Najniższa średnia temperatura powietrza na poziomie 19.4°C odnotowana została w trakcie drugiego powtórzenia badań, przy średniej wilgotności 46%. Ze

względem na zamknięcie w specjalnych płytkach, fitotesty podczas II serii nie wymagały dodatkowego nawadniania ani przykrycia. Podkładem kontrolnym była gleba załączona do zestawu testowego. Wyniki drugiej serii testów fitotoksyczności opisane zostały w **I.8.**

Toksyczność mieszanek w obydwu seriach badań wyrażona została jako procent inhibicji lub stymulacji w odniesieniu do próby kontrolnej [37]:

$$I = \frac{(L_c - L_t) * 100}{L_c}$$

gdzie:

L_c – średnia długość korzenia dla próby kontrolnej [cm];

L_t – średnia długość korzenia dla próby testowej [cm].

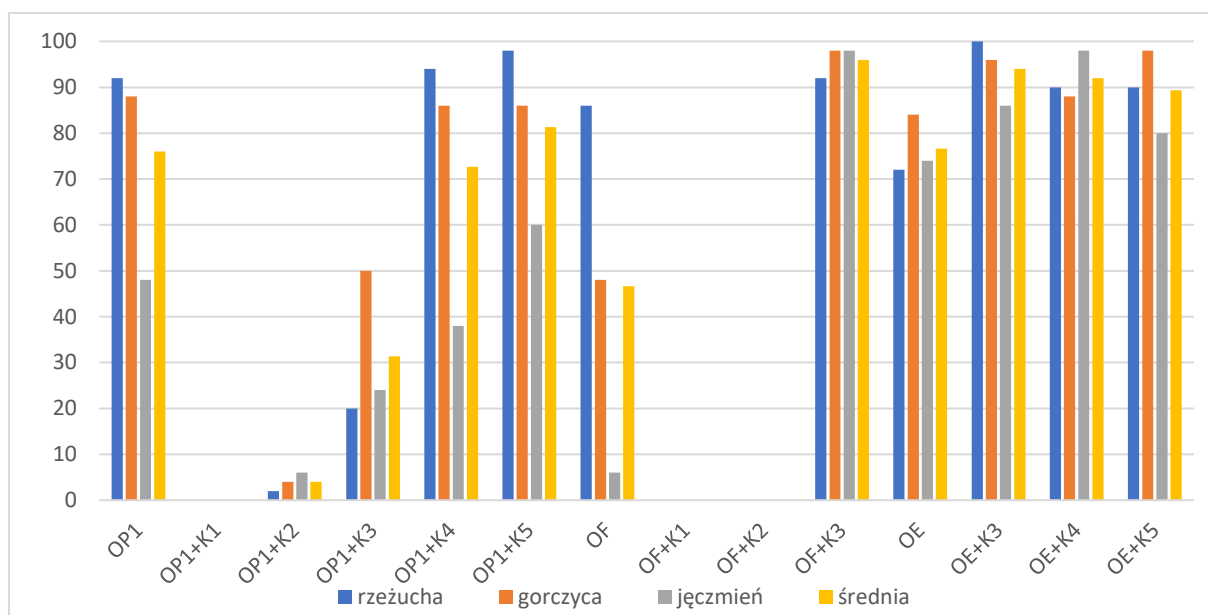
Do klasyfikacji toksyczności wykorzystano system oparty o wielkość obserwowanego efektu wywoływanego u wykorzystanych roślin wskaźnikowych (tabela 6) [38-41].

Tabela 6. System klasyfikacji toksyczności [38-41]

Efekt [%]	Klasa toksyczności
<25	nietoksyczna
25-50	niska toksyczność
50.1-75	toksyczna
>75.1	wysoka toksyczność

Pierwsza seria testów fitotoksyczności

Przedstawiona na rysunku 11 ilość wschodów roślin testowych na wybranych podkładach, wskazuje na całkowite lub prawie całkowite zahamowanie wzrostu na mieszankach zawierających odpady pochodzenia organicznego, tj. K1 – popiołu po spaleniu słomy oraz K2 – popiołu po spaleniu drewna. Analizując skład fizykochemiczny (patrz tabela 4 i 5) w mieszankach zawierających wymienione odpady oznaczono odbiegające od innych próbek, wyższe stężenia kadmu. Pierwiastek ten należy do mikroelementów o bardzo wysokim stopniu zagrożenia dla środowiska, a jego zawartość w glebach według danych literaturowych mieści się w granicach od 0.03 do 0.22 Cd·kg⁻¹ gleby. Dla gleb użytkowanych rolniczo ustalono dopuszczalną zawartość kadmu w wierzchniej warstwie gleby na poziomie 2-5 mg·kg⁻¹ [42], ale ze względu na jego łatwe przyswajanie przez rośliny, zaleca się obniżenie tego progu [43]. W przypadku wzrostu roślin na pozostałych mieszankach, zauważyć można korzystne działanie dodanych do osadów odpadów w postaci popiołów i żużli po spaleniu osadów ściekowych (K5) oraz węgla kamiennego (K3, K4). Średnia ilość wschodów roślin testowych na tych mieszankach była większa, niż na osadach OP₁, OF oraz OE, odpowiednio o 5% dla OP₁+K5, 49% dla OF+K3 oraz 17, 15 i 13% dla OE+K3, K4 i K5.



Rysunek 11. Wpływ mieszanek osadowo-popiołowych na wschody roślin testowych – pierwsza seria doświadczenia fitotoksyczności, [%] [I.1, I.5, I.6, I.8]

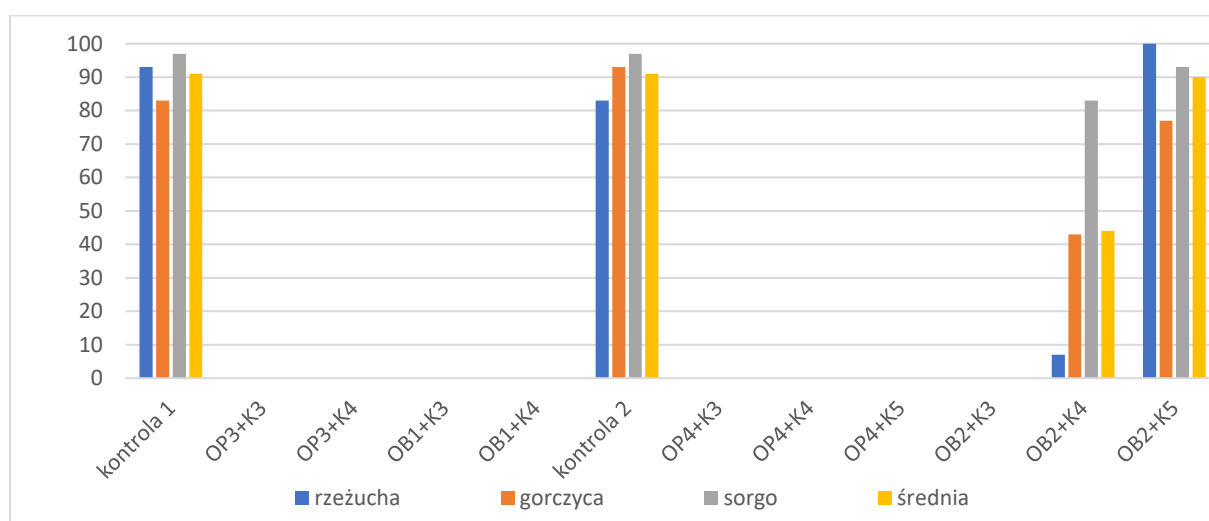
Toksyczność mieszanek określona metodą zawartą w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 13 maja 2004 r. w sprawie warunków, w których uznaje się, że odpady nie są niebezpieczne (Dz. U. 2004 nr 128 poz. 1347) [37] zestawiona została w tabeli 7. Zjawisko wydłużenia korzeni w stosunku do kontroli zaobserwowano jedynie w przypadku jęczmienia jarego, na podkładzie z osadem przemysłowym OF. Pozostałe mieszanki charakteryzowały się opóźnionym wzrostem roślin. Przeprowadzone badania pozwoliły stwierdzić, że najmniej podatny na toksyczne działanie mieszanek osadowo-popiołowych był jęczmień jary.

Tabela 7. Toksyczność dla wzrostu roślin testowych – pierwsza seria doświadczenia fitotoksyczności, [%] [I.1, I.5, I.6, I.8]

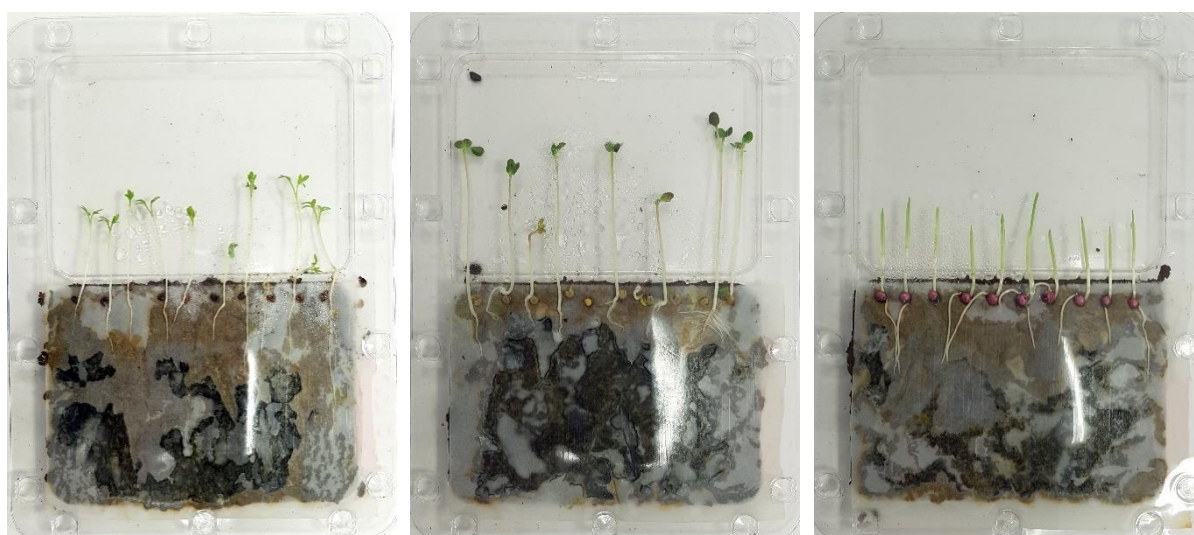
Roślina	Rzeżucha <i>Lepidium sativum</i>		Gorczyca <i>Sinapis alba</i> L		Jęczmień <i>Hordeum vulgare</i> L.	
	inhibicja	stymulacja	inhibicja	stymulacja	inhibicja	stymulacja
OP1	95.2	-	96.7	-	94.5	-
OP1+K1	-	-	-	-	-	-
OP1+K2	91.4	-	94.6	-	96.0	-
OP1+K3	97.1	-	94.6	-	87.1	-
OP1+K4	95.7	-	98.2	-	95.7	-
OP1+K5	95.8	-	93.9	-	66.8	-
OF	88.7	-	87.2	-	-	34.0
OF+K1	-	-	-	-	-	-
OF+K2	-	-	-	-	-	-
OF+K3	68.5	-	55.2	-	62.0	-
OE	96.7	-	83.8	-	90.6	-
OE+K3	77.5	-	74.5	-	84.4	-
OE+K4	77.3	-	56.3	-	74.0	-
OE+K5	74.8	-	53.8	-	31.6	-

Druka seria testów fitotoksyczności

Analizując przedstawiony na rysunku 12 wykres wpływu mieszanek na wschody roślin, stwierdzono całkowite zahamowanie wzrostu roślin podczas pierwszego powtórzenia. W drugim powtórzeniu odnotowano wzrost jedynie na osadzie pochodzącym z browaru „Bosman”, wymieszanym z komponentami K4 oraz K5 (rysunek 13). Możliwą przyczyną braku wschodu roślin była zwiększona zawartość azotu w formie amonowej w analizowanych podkładach oraz rozpoczęcie procesów zagniwania osadów. Obok metali ciężkich, azot amonowy jest jedną z głównych substancji toksycznych, co wykazały badania przeprowadzone przez El Fels i in., Tiquia i in. oraz Nóvoa-Muñoz i in. [44-46]. Brak kiełkowania nasion wiązać się może również ze zbyt małą, niewystarczającą stabilizacją osadów.



Rysunek 12. Wpływ mieszanek osadowo-popiołowych na wschody roślin testowych – druga seria doświadczenia fitotoksyczności, [%] [1.8]



Rysunek 13. Wzrost roślin testowych na podkładzie OB₂+K₅ w II serii badań (od lewej- *Lepidium sativum*, *Sinapis alba* L., *Sorghum saccharatum*) [1.8]

Podczas drugiej serii badań, wszystkie podkłady charakteryzowały się opóźnionym wzrostem roślin, z wyjątkiem podkładu przygotowanego w trzeciej serii badań, z osadu przemysłowego oraz odpadu po spaleniu osadów ściekowych (OB₂+K5), na którym wystąpiła stymulacja wzrostu korzeni *Lepidium sativum* na poziomie 7.4% (tabela 8). Posługując się przywołanym wcześniej systemem klasyfikacji toksyczności roślin (patrz tabela 6), większość podkładów wykazała wysoką toksyczność w stosunku do roślin testowych. Nietoksycznym działaniem w stosunku do *Sinapis alba* L. wynoszącym 9.6% charakteryzowała się mieszanka OB₂+K4. Niską toksyczność na poziomie 43.4% oraz 47.9% wykazała przygotowana na bazie tego samego osadu, mieszanka z komponentem K5 odpowiednio w stosunku do *Sinapis alba* L oraz *Sorghum saccharatum*. W odniesieniu do hamowania wzrostu korzeni roślin testowych, wyraźniejszy wpływ toksycznego działania mieszanek wystąpił w przypadku inhibicji wzrostu korzeni. Potwierdzają to badania przeprowadzone przez innych badaczy [47,48], wskazujące hamowanie wzrostu korzeni jako bardziej czuły wskaźnik fitotoksyczności.

Tabela 8. Toksyczność dla wzrostu roślin testowych – druga seria doświadczenia fitotoksyczności, [%] [1.8]

Roślina	Rzeżucha <i>Lepidium sativum</i>		Gorczyca <i>Sinapis alba</i> L		Sorgo <i>Sorghum saccharatum</i>	
	inhibicja	stymulacja	inhibicja	stymulacja	inhibicja	stymulacja
Mieszanka						
OP ₂ +K3	100	-	100	-	100	-
OP ₂ +K4	100	-	100	-	100	-
OB ₁ +K3	100	-	100	-	100	-
OB ₁ +K4	100	-	100	-	100	-
OP ₃ +K3	100	-	100	-	100	-
OP ₃ +K4	100	-	100	-	100	-
OP ₃ +K5	100	-	100	-	100	-
OB ₂ +K3	100	-	100	-	100	-
OB ₂ +K4	65.5	-	9.6	-	91.6	-
OB ₂ +K5	-	7.4	43.4	-	47.9	-

Samodzielne wykorzystanie popiołów po spaleniu osadów ściekowych do celów przyrodniczych lub jako materiał budowlany

Jednym z kierunków zagospodarowania osadów ściekowych jest poddanie ich termicznym metodom utylizacji. W omawianym cyklu prac przedstawione zostały nie tylko metody oraz badania nad zagospodarowaniem odwodnionych osadów ściekowych, ale też samodzielne zastosowanie popiołów i żużli powstających po spaleniu osadów ściekowych, określanych w literaturze jako SSA (*sewage sludge ash*). Uboczne produkty spalania osadów ściekowych charakteryzują się dużą zawartością wapnia, magnezu, a przede wszystkim fosforu – którego obecność wiąże się z przebiegiem usuwania tego pierwiastka ze ścieków [49]. Z uwagi na swój skład, odpady te mają potencjał do wykorzystania jako wtórne źródło fosforu oraz jako alternatywny komponent materiałów stosowanych w przemyśle budowlanym – do produkcji cementu, ceramiki budowlanej, lekkich kruszyw czy konstrukcji drogowych [50]. Z uwagi na właściwości pucolanowe, hydrauliczne oraz skład chemiczny SSA, wielu badaczy wykazuje jego podobieństwo do tradycyjnych dodatków mineralnych wykorzystywanych jako zamiennik części cementu portlandzkiego w betonach [51]. Poznanie właściwości SSA, opisywanych w publikacji 1.2., umożliwia skierowanie ich do zagospodarowania przyrodniczego [1.3] ale również do wykorzystania w przemyśle. W pracy przedstawione zostały również niepublikowane wyniki badań SSA, które przygotowywane są do publikacji w wysokopunktowanych czasopismach naukowych.

Wybór metod badawczych podyktowany został wykonaniem oceny przydatności SSA pod kątem jego wykorzystania jako surowca do produkcji materiałów budowlanych jak i innych zastosowań, określonych w art. 96 ust 1 (Dz.U.2020 poz. 797) [5]. Z uwagi na różnorodność występujących frakcji, wykonano badania właściwości geometrycznych oraz wyznaczono rozkład wielkości cząstek zgodnie z normą BS EN 933-1:2012:E, wyniki którego zobrazowano na rysunku 14. Przesiew wykonano w dwóch seriach. Odnotowano największą zawartość frakcji o wielkości do 0.5 mm, 1 mm oraz 2 mm, których sumaryczny udział stanowił średnio 64.8%. Udział frakcji 1 mm był największy, dla dwóch serii zawartość tej frakcji wyniosła średnio 33.1%, natomiast frakcją występującą w najmniejszej ilości była frakcja 0.125 mm – na sicie pozostało zaledwie 0.76%. Analizy fizykochemiczne przeprowadzone zostały z wykorzystaniem frakcji <0.5mm.



Rysunek 14. Wykres składu granulometrycznego SSA – przesiew przeprowadzony zgodnie z normą BS EN 933-1:2012:E

Tabela 9 przedstawia wyniki analiz właściwości fizykochemicznych oraz zawartości metali ciężkich oznaczonych w 4 próbkach, pobranych w latach 2011, 2013, 2015 (komponent K5) oraz 2019. Charakterystyka SSA pobranych w latach 2011-2015 przedstawiona została również w artykułach I.1, I.2, I.3., natomiast wyniki próbek pobranych w 2019 roku, nie zostały jeszcze opublikowane.

Pobrane w 2015 i 2019 roku próbki charakteryzowały się zbliżonymi właściwościami fizykochemicznymi takimi jak zasadowe pH, sucha masa na o średniej wartości 93.4% oraz zawartość substancji organicznych. Jedynie wartość przewodnictwa w ostatniej próbce była niemal o połowę mniejsza niż w SSA pobranym w 2015 roku. Zawartość oznaczonych form rozpuszczalnych P_2O_5 wahała się w przedziale od 16.29% do 23.15%, osiągając średnie stężenie fosforu całkowitego w ilości 20.19%, natomiast fosforu ogólnego 8.81%. Według Donatello i in. [52] średnia zawartość fosforanów w odpadzie powstającym w spalarniach z piecami fluidalnymi wynosi zwykle od 10 do 20%. Smol i in. oznaczyli zawartość fosforu ogólnego w popiołach po spaleniu osadów ściekowych, pobranych z 6 monospalarni w Polsce, na poziomie od 6,9 do 12,74%P [53]. Inne źródła literaturowe podają zbliżone zawartości fosforu w SSA, w przedziale od 4 do 9% według Franza [54], natomiast według Kleemanna [55] od 7,2 do 7,5%P.

Tabela 9. Właściwości fizykochemiczne oraz zawartość metali ciężkich w SSA [I.1, I.2, I.3]

Wyszczególnienie / Jednostka		SSA1 (2011)	SSA2 (2013)	SSA3 (2015-K5)	SSA4 (2019)
pH	-	-	-	8.03	8.20
Przewodnictwo	mS·cm ⁻¹	-	-	2.835	1.527
Sucha masa	%s.m.	-	-	93.50	93.31
Wilgotność	% s.m.	-	-	6.50	6.69
Substancja organiczna	%s.m.	-	-	1.27	0.33
Substancja mineralna	%s.m.	-	-	98.73	99.67
Fosfor ogólny	%s.m.	9.61	7.11	10.12	8.41
P ₂ O ₅	%s.m.	22.05	16.29	23.15	19.27
K	g·kg ⁻¹ s.m.	42.6	49.6	132.08 ÷ 264.17	1.12
Na		-	-	0.87	1.26
Mg		38.7	46.7	47.95	-
Ca		62.2	69.7	-	58.62
Cd	mg·kg ⁻¹ s.m.	4.16	2.39	0.30	n.d.
Cu		476.2	310.3	1592	389.67
Mn	mg·kg ⁻¹ s.m.	411.4	476.9	368.0	248.75
Ni		74.7	18	66.76	102.681
Pb		93	84.3	17.96	3.28
Zn		745.1	820.19	4210	238.57

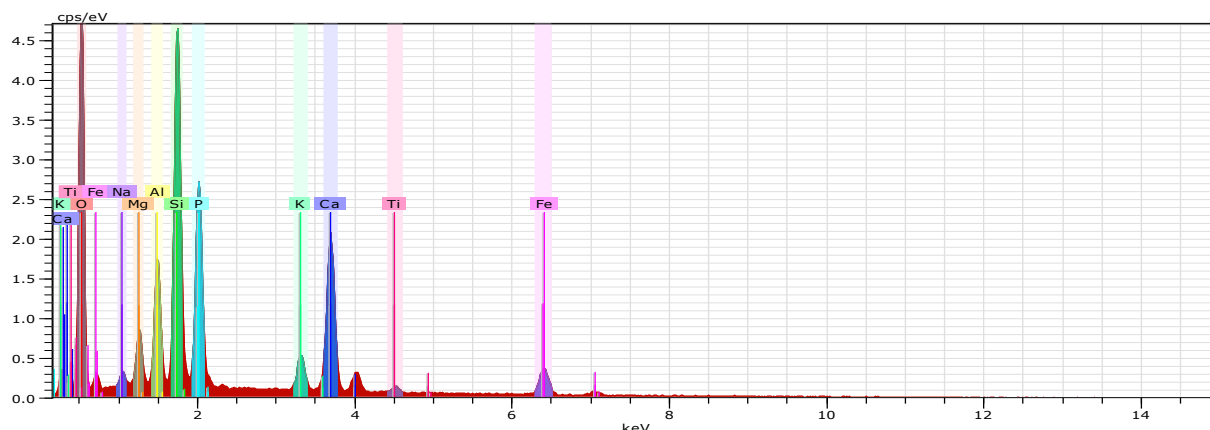
O ile duża zawartość obecnego w SSA fosforu wpływa korzystnie w przypadku jego przyrodniczego zagospodarowania, niekoniecznie jest tak w przypadku zastosowania go w przemyśle budowlanym. Ograniczeniem warunkującym możliwość wykorzystania SSA jako dodatek do cementu jest zawartość P₂O₅, której maksymalna wartość wynosić może 5%, co określone zostało w normie PN-EN 450-1 [56]. Przeprowadzone badania wykazały znaczne przekroczenia ilości P₂O₅ we wszystkich analizowanych próbkach. Tak duża zawartość fosforanów przyczyniać się może do tworzenia fosforanu (V) wapnia, opóźniającego procesy wiązania cementu oraz zmniejszającego wytrzymałość początkową materiałów [52]. Również według Czarneckiego [57] zawartość fosforanów powoduje duże opóźnienia w wiązaniu cementu, jak i obniżenie jego wytrzymałości, spowodowane strącaniem na powierzchni cementu słabo rozpuszczalnego w wodzie fosforanu trójwapniowego. Dopuszczalna zawartość P₂O₅ w przypadku klinkieru powinna wynosić maksymalnie 2% [57]. Potwierdzają to również badania Rodrigueza [58], gdzie zawartość P₂O₅ na poziomie 6.43% znacząco wpłynęła na opóźnienie krystalizacji alitu oraz zmniejszenie lepkości fazy międzywęzłowej. Obecność SSA w ilości 25% wagowych masy cementu, wpływa na opóźnienie procesu wiązania zaczynu oraz wolniejsze narastanie wytrzymałości na ściskanie zapraw i betonów w porównaniu do kompozytów bez dodatku SSA. Jednakże wydłużając czas ich dojrzewania możliwe jest uzyskanie wytrzymałości wymaganej dla betonów konstrukcyjnych [59]. Badania przeprowadzone przez Rutkowską i in. [51] wykazały pozytywny wpływ dodatku

SSA na wytrzymałość na ściskanie i mrozoodporność betonu zwykłego. Autorka wraz z innymi badaczami zalecają stosowanie SSA w materiałach cementowych w ilościach od 5 do 20%.

W przypadku przyrodniczego zagospodarowania SSA, poza fosforem, innymi niezbędnymi składnikami odżywczymi jest potas, wapń oraz magnez. Ilość oznaczonego potasu wahała się w dużym przedziale i wynosiła od $1.12 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. w SSA4, do $264.17 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. w próbce SSA3, podczas gdy Kępys [60] określił zawartość potasu w formie K_2O w popiołach lotnych po spaleniu osadów na poziomie 1.05-1.49% s.m. ($8.715\text{-}12.367 \text{ g K} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.). W przypadku magnezu oraz wapnia, w badanych próbkach oznaczono średnio $44.45 \text{ g Mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. oraz $63.51 \text{ g Ca} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.. Wierzbowska i in. [61] w badaniach nad wykorzystaniem popiołów ze spalania komunalnych osadów ściekowych do celów nawozowych, oznaczyli zawartość magnezu w popiołach po spaleniu osadów na poziomie $12.3 \pm 1.59 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. oraz wapnia w ilości $44.09 \pm 4.41 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.

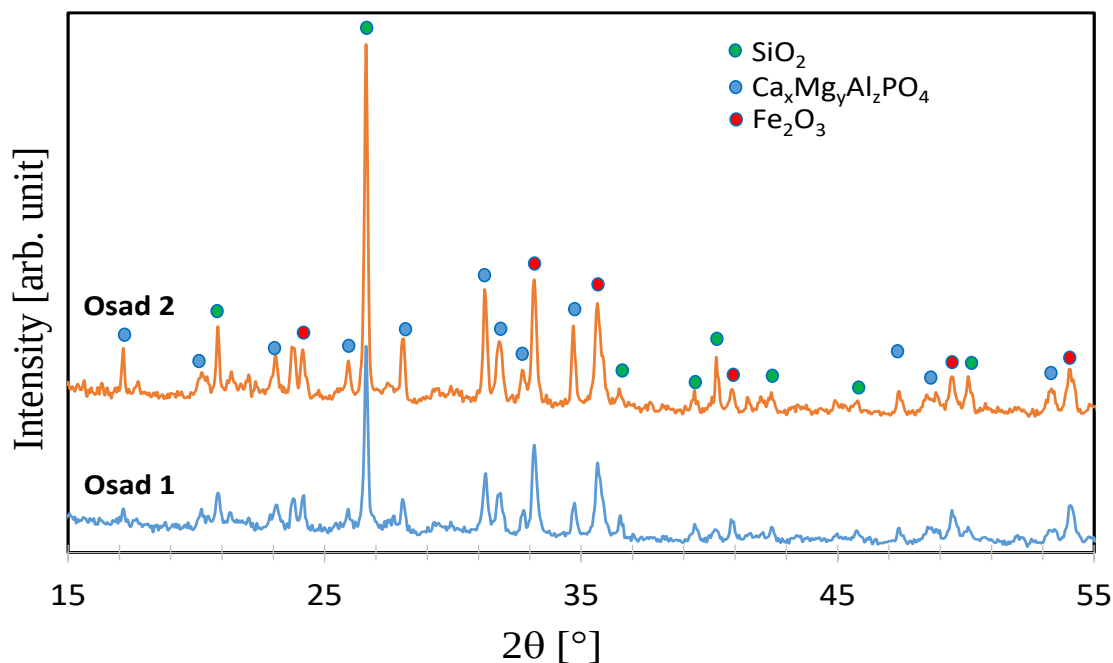
Popioły po spaleniu osadów ściekowych charakteryzują się zmiennością zawartości metali ciężkich, co zauważyć można analizując wyniki przedstawione w tabeli 9. Największe wahania wystąpiły w przypadku zawartości cynku, którego oznaczono w ilości od $238.57 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. w SSA4 do $4210 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. w próbce SSA3 oraz miedzi – obecnej w ilościach od 310.3 w SSA2, oraz podobnie jak w przypadku cynku – w próbce SSA4 oznaczono ilość miedzi równą $1592 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. Maksymalne zawartości omawianych pierwiastków oznaczone w próbce SSA4 nie odbiegają znacząco od przedstawionych w literaturze. Przykładowo, Kępys i in. [60] oznaczył w osadach ściekowych spalanych w kotłach fluidalnych $3567.01 \text{ mg Zn} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. oraz $886.97 \text{ mg Cu} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. Znacznie mniejszymi wahaniami charakteryzowały się zawartości manganu, niklu oraz ołowiu. Analizując sumaryczną zawartość omawianych pierwiastków (kadmu, miedzi, manganu, niklu, ołowiu oraz cynku), ich największa ilość ($6255 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m) oznaczona została w próbce SSA3, natomiast najmniejsza ($983 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m) w próbce SSA4. Próbkę SSA1 oraz SSA2 charakteryzowały się zarówno zbliżoną łączną zawartością wymienionych pierwiastków, jak i podobnym składem pierwiastkowym.

Podobnie jak w przypadku wysuszonych komunalnych osadów ściekowych [1.7], przeprowadzono obserwację widma stężeń pierwiastków obecnych w próbce SSA3, której wyniki przedstawione zostały w artykule 1.2. oraz na rysunku 15. Również w tym przypadku, na obserwowanej powierzchni nie stwierdzono obecności metali ciężkich. Obecni w największych ilościach pierwiastkami był krzem, wapń oraz fosfor, które stanowiły łącznie ponad połowę udziału zidentyfikowanych składników. Zawartość wszystkich zaobserwowanych pierwiastków układała się w malejącym szeregu wartości: $\text{Si} > \text{Ca} > \text{P} > \text{Fe} > \text{Al} > \text{Mg} > \text{K} > \text{Na} > \text{Ti}$.

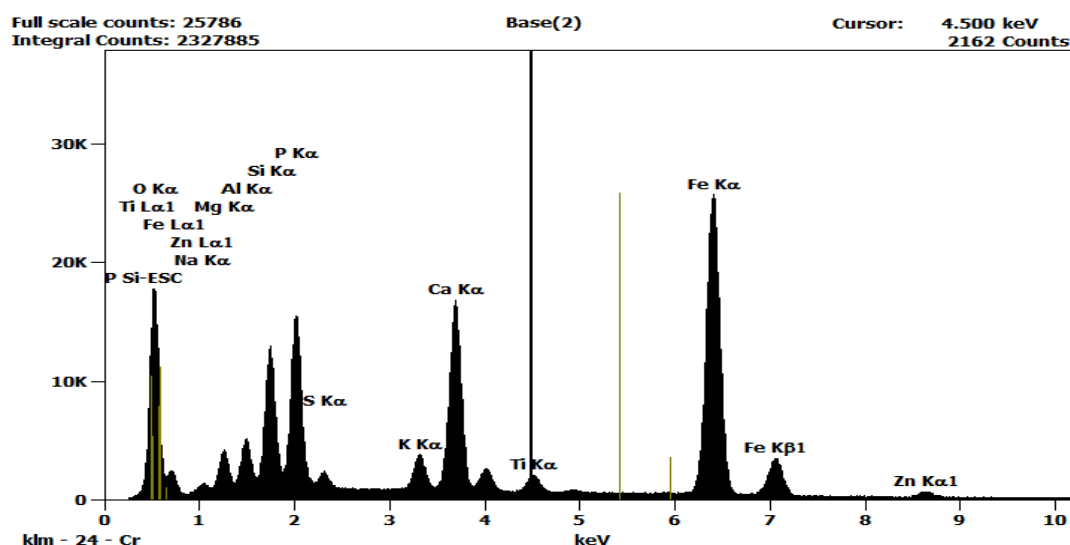


Rysunek 15. Widmo energetyczne pierwiastków zidentyfikowanych na obserwowanej powierzchni próbki SSA3 [1.2]

W kolejnych latach rozszerzono badania – na próbce SSA4 przeprowadzono: badania składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), której wyniki przedstawiono na rysunku 16, analizę EDS oraz analizę termogravimetryczną, sprzężoną ze spektrometrią mas (TG-MS) z analizą gazów wylotowych przy użyciu spektrometru masowego: sygnał pochodzący od wody ($m/z=18$) oraz od dwutlenku węgla ($m/z=44$). Z uwagi na niewykrywanie w badaniu XRD substancji amorficznych oraz źle wykrystalizowanych, złożoność dyfraktogramów oraz obecność innych faz, analiza ta traktowana jest jako przybliżona. W badanym odpadzie zaobserwowano niezidentyfikowane sygnały, odpowiadające fosforanom wapniowo magnezowym. Wyniki przedstawionej na rysunku 17 analizy EDS, potwierdzają obecność pierwiastków obserwowanych na powierzchni próbki SSA3 oraz udział fosforanów wapnia i magnezu, zaobserwowanych podczas analizy XRD.

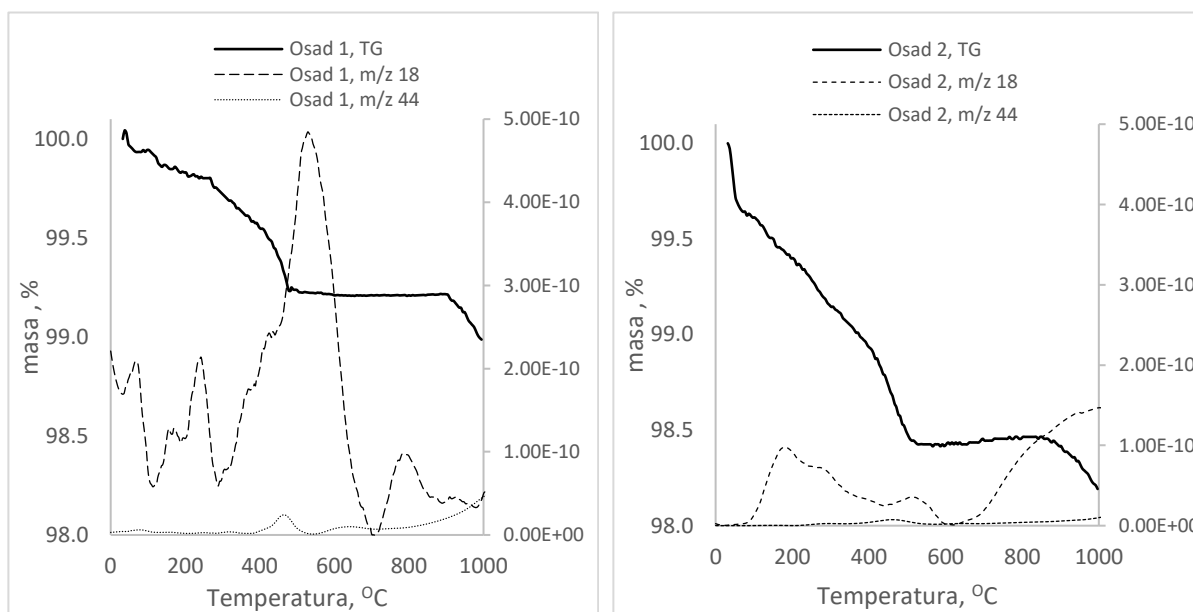


Rysunek 16. Wykres XRD analizowanej próbki SSA4



Rysunek 17. Wykres EDS analizowanej próbki SSA4

Wyniki przeprowadzonej analizy TG/MS (rysunek 18) wskazują na wysoką stabilność termiczną badanej próbki. Ubytek masy w dwóch powtórzeniach wyniósł 0.9 oraz 1.9%. Rozkład termiczny podzielić można na etap pierwszy, następujący w przedziale temperatur od ok. 30 do 450°C oraz drugi, następujący w końcowym etapie analizy w zakresie temperatur od 900 do 1000°C. Z uwagi na niewielką ilość produktów rozkładu, dane z analizy gazów wylotowych są niejednoznaczne. Sygnały widm masowych osiągały wartości na granicy detekcji aparatu, jednak stwierdzono ich pochodzenie od wody oraz dwutlenku węgla. Podczas pierwszego etapu rozkładu termicznego obserwowano desorpcję wody natomiast podczas drugiego etapu – duży pik pochodzący od dwutlenku węgla.



Rysunek 18. Wykresy analizy TG próbki SSA4 (w dwóch powtórzeniach – osad 1 oraz osad 2) wraz z odpowiadającymi jej wykresami desorpcji wody i dwutlenku węgla oraz porównanie dwóch analiz termogravimetrycznych

Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzony cykl badań osadów ściekowych pochodzących z oczyszczalni ścieków komunalnych i przemysłowych, przygotowanych na ich bazie mieszanek osadowo-popiołowych oraz popiołów i żużli powstałych po spaleniu osadów ściekowych (SSA) pozwolił sformułować następujące wnioski:

1. Zawartość makroskładników (N, P, K, Ca, Mg) w komunalnych i przemysłowych osadach ściekowych jest większa niż w nawozach naturalnych.
2. Osady ściekowe pochodzenia komunalnego charakteryzowały się średnią suchą masą oraz zawartością substancji organicznej na poziomie 20.38 oraz 68.44%, a przemysłowe na poziomie 24.87 oraz 44.42%. Wartość pH osadów komunalnych wyniosła 7.91, natomiast przemysłowych 7.85.
3. Badania fizykochemiczne osadów ściekowych, zarówno pochodzenia komunalnego jak i przemysłowego, nie przekraczają dopuszczalnych zawartości kadmu, miedzi, niklu, ołowiu, cynku i chromu i można je stosować: w rolnictwie oraz do rekultywacji gruntów na cele rolne, do rekultywacji terenów na cele nierolne, oraz przy dostosowaniu gruntów do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu, do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu, do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz (Dz. U. 2015 poz. 257).
4. Uboczne produkty spalania węgla kamiennego, słomy i drewna charakteryzowały się wartością pH w zakresie od 7.78 dla żużli po spaleniu węgla kamiennego (K4) do 12.80 dla popiołów po spaleniu drewna (K2). Odpad K2 odznaczał się również najniższą wśród komponentów mineralnych suchą masą wynoszącą 73.13%, natomiast największą zawartość suchej masy na poziomie 99.88% oznaczono w popiołach lotnych (K3). Największe stężenia kadmu na poziomie 8.64 oraz 7.25 mg·kg⁻¹ s.m. oznaczono w popiołach po spaleniu słomy (K1) i drewna (K2), natomiast w odpadach po spaleniu węgla kamiennego (K3 i K4), pierwiastek ten nie został wykryty. Stężenia miedzi wahały się w przedziale od 22.93 mg·kg⁻¹ s.m. w żużlu po spaleniu węgla (K4) do 98.46 mg·kg⁻¹ s.m. w popiołach po spaleniu drewna (K2), natomiast niklu od 8.24 mg·kg⁻¹ s.m. w popiołach po spaleniu słomy (K1) do 52.12 mg·kg⁻¹ s.m. w popiołach lotnych (K3). Maksymalne stężenie ołowiu w ilości 26.56 mg·kg⁻¹ s.m. oznaczono w popiołach lotnych (K3), a minimalną ilość na poziomie 7.19 mg·kg⁻¹ s.m. w żużlu po spaleniu węgla kamiennego (K4). Popiół po spaleniu drewna charakteryzował się największym stężeniem cynku, wynoszącym 2843.64 mg·kg⁻¹ s.m., podczas gdy w pozostałych odpadach ilość tego pierwiastka wynosiła od 29.62 do 281.60 mg·kg⁻¹ s.m.
5. Popioły i żużle powstałe po spaleniu osadów ściekowych charakteryzowały się średnią zawartością suchej masy na poziomie 93.41% oraz pH wynoszącym 8.12. Średnie zawartości kadmu, miedzi, niklu, ołowiu, cynku i chromu wyniosły odpowiednio: 2.28

mg Cd·kg⁻¹ s.m., 692.04 mg Cu·kg⁻¹ s.m., 65.54 mg Ni·kg⁻¹ s.m., 49.64 mg Pb·kg⁻¹ s.m., 1503.47 mg Zn·kg⁻¹ s.m. oraz 110.84 mg Cr·kg⁻¹ s.m.

6. Przygotowane na bazie osadów ściekowych mieszanki: OP₁+K5 (osad komunalny z OŚ Pomorzany + odpad po spaleniu osadów ściekowych), OF+K2 (osad pralniczy + popiół po spaleniu drewna) oraz OE+K5 (osad z instalacji odsiarczania spalin + odpad po spaleniu osadów ściekowych), z uwagi na przekroczenie zawartości cynku odpowiednio o 31, 19 i 14% nie spełniają wymagań (Dz. U. 2015 poz. 257) przy stosowaniu osadów w rolnictwie oraz do rekultywacji gruntów na cele rolne.
7. Dodatek ubocznych produktów spalania węgla oraz biomasy – w szczególności popiołów po spaleniu drewna (K2) o raz popiołów lotnych (K3) – przyczynia się do wzrostu pH mieszanek, co poprawia proces dalszej stabilizacji osadów ściekowych
8. Mieszanki przygotowane na podstawie komunalnych osadów ściekowych pochodzących z pierwszej serii poboru z Oczyszczalni Ścieków Pomorzany (OP₁) wraz z popiołami po spaleniu drewna (K2) oraz po spaleniu osadów ściekowych (K5) spełniają wymagania określone w Rozporządzeniu Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu, i mogą być stosowane jako nawóz organiczno-mineralny.
9. Z uwagi na zmienność składu i właściwości osadów ściekowych, przed ich każdorazowym zagospodarowaniem, niezależnie od przeznaczenia, należy przeprowadzić badania fizykochemiczne a wyniki porównać z obowiązującymi aktami prawnymi, regulującymi wykorzystanie tego odpadu.
10. Przeprowadzone badania oraz dane literaturowe wskazują na możliwość wykorzystania popiołów po spaleniu komunalnych osadów ściekowych (SSA) jako recyklat w przemyśle budowlanym.
11. Przeprowadzone badania wskazują, że badane odpady mogą być przetworzone w procesie R12 – wymiana odpadów w celu poddania ich któremukolwiek z procesów wymienionych w pozycji R1–R12 (Dz.U. 2013 poz. 21) na produkt odpadowy bądź też na produkt i mogą być wykorzystywane do produkcji nawozów organiczno-mineralnych lub materiałów budowlanych.

Plany badawcze

Przedstawione wnioski oraz uzyskane rezultaty pozwalają uznać słuszność postawionej hipotezy, zakładającej iż możliwe jest stworzenie mieszanek osadowo-popiołowych, których właściwości fizykochemiczne spełniać będą wymogi postawione w normach oraz rozporządzeniach dla materiałów przeznaczonych do wykorzystania na cele przyrodnicze lub jako materiał budowlany. Opisana w pracy metoda przygotowania mieszanek, pozwala na zagospodarowanie odpadów w postaci osadów ściekowych pochodzenia komunalnego oraz przemysłowego, wraz z ubocznymi produktami spalania węgla oraz biomasy, bez konieczności stosowania skomplikowanych i kosztownych technologii. Ponowne wykorzystanie odpadów wpisuje się w europejską koncepcję gospodarki o obiegu zamkniętym. Zaproponowana metoda przekształca odpady pochodzące z różnych gałęzi przemysłu w wysokojakościowe surowce wtórne, które ponownie mogą być wprowadzane do obiegu.

Przyszłe plany badawcze dotyczyć będą dalszych badań nad wykorzystaniem mieszanek osadowo-popiołowych zarówno do celów przyrodniczych, jak i przemysłowych – budowlanych. Badania obejmować będą poszukiwania materiałów mineralnych oraz prowadzone będą dalsze szczegółowe analizy odpadu powstałego po spaleniu osadów ściekowych (SSA). Ze względu na dużą zawartość fosforu oraz jego niekorzystny wpływ na procesy wiązania betonu, należy przeprowadzić badania nad możliwością odzysku tego pierwiastka, natomiast odpad poprocesowy będzie mógł być wykorzystany jako recyklat w budownictwie. Odzyskany fosfor stanowi również cenny makroskładnik wykorzystywany m.in. do produkcji nawozów.

Literatura własna

Lp.	Publikacja	IF ^{a)}	IF ^{b)}	Punktacja MNiSW ^{c)}	Punktacja MNiSW ^{d)}	Stanowiąca cykl publikacji
11	Kiper, J. (2017). The possibilities of natural development of ash-sludge blends. <i>Ecological Engineering & Environmental Technology (formerly: Inżynieria Ekologiczna)</i> , 18(3), 74-82.*	-	-	B 9	20	TAK
12	Głowacka, A., Rucińska, T., Kiper, J. (2017). The slag original from the process of sewage sludge incineration selected properties characteristic. In <i>E3S Web of Conferences</i> (Vol. 22, p. 00054). EDP Sciences	-	-	15	5	TAK
13	Głowacka, A., Tarnowski, K., Bering, S., Mazur, J., Kiper, J. , Wołoszyk, C. (2017). Energy crops cultivated on the slag from incineration of the sewage sludge energy value assessment. In <i>E3S Web of Conferences</i> (Vol. 22, p. 00055). EDP Sciences.	-	-	15	5	TAK
14	Tarnowski, K., Bering, S., Kiper, J. , Lendzion-Bieluń, Z., Mazur, J., Głowacka, A. (2017). Studies of phytoremediation of heavy metals-containing sewage sludge-ash mixtures with spring barley. <i>Przemysł Chemiczny</i> , 96(8), 1733-1735.	0.399	0.402	A 15	70	TAK
15	Kiper, J. , Głowacka, A., Bering, S., Tarnowski, K. (2017). Studies on the possibilities of environmental applicability of sludge from industrial laundry. <i>Przemysł Chemiczny</i> , 96(8), 1684-1686.	0.399	0.402	A 15	70	TAK
16	Kiper, J. , & Głowacka, A. (2018). Analiza osadów powstałych podczas oczyszczania spalin odlotowych i możliwości ich zagospodarowania. <i>Gaz, Woda i Technika Sanitarna</i> . *	-	-	A 11	20	TAK
17	Kiper, J. , Głowacka, A., Rucińska, T. (2019). Analysis of the Variability of the Composition of Sewage Sludge Before and After Drying Treatment–SEM Studies. <i>Journal of Ecological Engineering</i> , 20(7). *	-	-	70	70	TAK
18	Kiper, J. , & Głowacka, A. (2021). Assessment of the possibility of using sludge and ash mixtures for nature/reclamation purposes based on the PHYTOTOXKIT test. In <i>Advances in Environmental Engineering Research in Poland</i> (pp. 125-134). Routledge. *	-	-	50	50	TAK
9	Głowacka, A., Kiper, J. (2020). Management of sewage sludge ash (SSA) in the cultivation of <i>Miscanthus giganteus</i> . <i>DESALINATION AND WATER TREATMENT</i> , 189, 38-44.	1.254	1.553	100	100	NIE

10	Głowacka, A., Kiper, J. (2019). Osad granulowany. <i>Wodociągi-Kanalizacja</i> . *	-	-	5	5	NIE
11	Kiper J. , Przepiórski J., Wróbel R., Rakoczy R., Głowacka A., Charakterystyka popiołów ze spalania osadów ściekowych w kotłach rusztowych pod kątem wykorzystania w budownictwie, <i>Materials</i> *	Publikacja w trakcie recenzji				NIE
Razem		2.052	2.357	270	410	

a) sumaryczny Impact Factor (IF) wg bazy Journal Citation Reports (JCR) zgodny z rokiem ukazania się pracy

b) 5-letni Impact Factor (IF) wg bazy Journal Citation Reports (JCR) zgodny z rokiem, w którym przygotowano zestawienie

c) Punktacja MNiSW zgodna z rokiem ukazania się pracy

d) Punktacja MNiSW zgodna z rokiem w którym przygotowywano zestawienie

* autor korespondencyjny: Kiper Justyna

Literatura dodatkowa

1. Uchwała nr 88 Rady Ministrów z dnia 1 lipca 2016 r. w sprawie Krajowego planu gospodarki odpadami 2022.
2. Informacje i opracowania statystyczne Ochrona Środowiska 2021, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa, 2021.
3. European Statistical Office Eurostat <https://ec.europa.eu/eurostat/> dostęp 02.2022r.
4. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach, Dziennik Ustaw poz. 1277, Warszawa 2015. (Dz.U. 2015 poz. 1277)
5. Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz.U. 2013 poz. 21)
6. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz. U. 2015 poz. 257)
7. Sadecka, Z., Myszograj, S., Suchowska-Kisielewicz, M. (2011). Aspekty prawne przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych. *Zeszyty Naukowe. Inżynieria Środowiska/Uniwersytet Zielonogórski*, 5-17.
8. Poluszyńska, J. (2013). Możliwości zastosowania popiołów ze spalania biomasy w gospodarowaniu osadami ściekowymi. *Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych*, 6, 49-59.
9. Singh, R. P., Agrawal, M. (2008). Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. *Waste management*, 28(2), 347-358.
10. Lamastra, L., Suci, N. A., Trevisan, M. (2018). Sewage sludge for sustainable agriculture: contaminants' contents and potential use as fertilizer. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, 5(1), 1-6.
11. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz.U. 2008 nr 119 poz. 765)
12. Malej, J., Majewska, A., Boguski, A. (2002). Wybrane problemy oczyszczania wód osadowych. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 4, 11-48.
13. Bień, J., Wystalska, K. (2011). *Osady ściekowe: teoria i praktyka*. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej.
14. Podedworna, J., Umiejewska, K. (2008). *Technologia osadów ściekowych*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej.
15. Siuta, J. (2003). Uwarunkowania i sposoby przyrodniczego użytkowania osadów ściekowych. *Inżynieria ekologiczna*, 9, 7-42.
16. Komunikat Komisji Do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów, Zamknięcie obiegu - plan działania UE dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym, Bruksela 2015
17. Bridle, TR., Pritchard, D. (2004). Energy and nutrient recovery from sewage sludge via pyrolysis. *Water Science and Technology*, 50(9), 169-175.
18. Rulkens, W. (2008). Sewage sludge as a biomass resource for the production of energy: overview and assessment of the various options. *Energy & Fuels*, 22(1), 9-15.
19. Koc-Jurczyk, J., Jurczyk Ł. (2020). Gospodarka osadami ściekowymi jako narzędzie gospodarki o obiegu zamkniętym. *Międzynarodowa Konferencja Strategie wdrażania Zielonego Ładu: Woda i Surowce, Monografia pokonferencyjna*, 35-45.
20. Wilk, M., Gworek, B. (2009). Metale ciężkie w osadach ściekowych. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, (39), 40-59.

21. Ministerstwo Środowiska (2018). Strategia postępowania z komunalnymi osadami ściekowymi na lata 2019-2022.
22. Maćkowiak, Cz. (2001). Wartość nawozowa osadów ściekowych. *Inżynieria Ekologiczna*, (3), 135-145.
23. Mazur, Z., Mokra, O. (2011). Wartość próchnicotwórcza i zawartość makroskładników w osadach ściekowych województwa warmińsko-mazurskiego. *Inżynieria Ekologiczna*, 131-135.
24. Kazanowska, J., Szaciło, J. (2012). Analiza jakości osadów ściekowych oraz możliwości ich przyrodniczego wykorzystania. *Acta Agrophysica*, 19(2) 343–353.
25. Milik, J., Pasela, R., Szymczak, M., Chalamoński, M. (2016). Ocena składu fizyczno-chemicznego osadów ściekowych pochodzących z komunalnej oczyszczalni ścieków. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 18(2), 579-590.
26. Wydro U., Łoboda T. (2014) Główne problemy związane z przyrodniczym zagospodarowaniem komunalnych osadów ściekowych. *Inżynieria Środowiska – Młodym Okiem. Tom 5: Ścieki i osady ściekowe. Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej*. 97-120.
27. Nowak, M., Kacprzak, M., Grobelak, A. (2010). Osady ściekowe jako substytut glebowy w procesach remediacji i rekultywacji terenów skażonych metalami ciężkimi. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 13, 121-131.
28. Macherzyński, B., Włodarczyk-Makuła, M., Janosz-Rajczyk, M. (2014). Analiza zmian stężenia WWA podczas fermentacji osadów ze ścieków przemysłowych. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, (8), 325-329.
29. Błaszczak, K., Krzyśko-Łupicka, T. (2013). Microbiological and physico-chemical composition of sewage sludge derived from the food industry/Skład mikrobiologiczny i fizykochemiczny osadów ściekowych pochodzących z przemysłu spożywczego. *Chemistry-Didactics-Ecology-Metrology*, 18(1-2), 89-95.
30. Koc, J., Krefft, L., Mazur, T. (1976). Badania nad wartością nawozową osadów garbarskich. *Roczniki Gleboznawcze*, 27(1).
31. Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. 2020 poz. 10).
32. Iżewska, A., Wołoszyk, C., Sienkiewicz, S. (2013). Assessment of physical, chemical and energetic properties of sludge in industrial and municipal sewage treatment plant. *Zeszyty Naukowe. Inżynieria Środowiska/Uniwersytet Zielonogórski*. 94-104.
33. Siuta, J. (2005). Odpady czynnikiem degradacji i naprawy środowiska. Degradacja i rekultywacja gruntów–przyrodnicze użytkowanie odpadów, *Inżynieria Ekologiczna*, 10, 37-57.
34. Kvesitadze G., Khatisashvili G., Sadunishvili T., Ramsden J.J.(2006) *Biochemical Mechanisms of Detoxification in Higher Plants. Basis of Phytoremediation*, Springer- Verlag, Berlin.
35. Czop, M., Żorawik, K., Grochowska, S., Kulkińska, L., & Januszewska, W. (2016). Tests of phytotoxicity of mining wastes on selected group of plants. *Arch Waste Manage Environ Prot*, 18(4), 33-44.
36. Phytotoxicity test – phytotoxkit solid samples standard operating procedure https://www.microbiotests.com/wpcontent/uploads/2019/07/phytotoxicity-test_phytotoxkit-solid-samples_standard-operating-procedure.pdf dostęp 02.2022r.
37. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 maja 2004 r. w sprawie warunków, w których uznaje się, że odpady nie są niebezpieczne (Dz.U. 2004 nr 128 poz. 1347)
38. Ricco, G., Tomei, M. C., Ramadori, R., Laera, G. (2004). Toxicity assessment of common xenobiotic compounds on municipal activated sludge: comparison between respirometry and Microtox®. *Water Research*, 38(8), 2103-2110.

39. Antonopoulou, M., Hela, D., Konstantinou, I. (2016). Photocatalytic degradation kinetics, mechanism and ecotoxicity assessment of tramadol metabolites in aqueous TiO₂ suspensions. *Science of the Total Environment*, 545, 476-485.
40. Umar, M., Roddick, F., Fan, L. (2016). Impact of coagulation as a pre-treatment for UVC/H₂O₂-biological activated carbon treatment of a municipal wastewater reverse osmosis concentrate. *Water research*, 88, 12-19.
41. Dudziak, M., Kopańska, D. (2016) Phytotoxicological assessment of selected made rounds. *Proceedings of ECOpole*, 10(1), 121–127.
42. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz.U. 2016 poz. 1395)
43. Gorecki R.J., Grzesiuk R. (2002) *Fizjologia plonowania roślin*, Wydawnictwo Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego, Olsztyn.
44. El Fels, L., Zamama, M., El Asli, A., Hafidi, M. (2014). Assessment of biotransformation of organic matter during co-composting of sewage sludge-lignocellulosic waste by chemical, FTIR analyses, and phytotoxicity tests. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 87, 128–137.
45. Tiquia, S. M., Wan, H. C., Tam, N. F. (2002). Microbial population dynamics and enzyme activities during composting. *Compost science & utilization*, 10(2), 150-161.
46. Nóvoa-Muñoz, J. C., Simal-Gándara, J., Fernández-Calviño, D., López-Periago, E., Arias-Estévez, M. (2008). Changes in soil properties and in the growth of *Lolium multiflorum* in an acid soil amended with a solid waste from wineries. *Bioresource technology*, 99(15), 6771-6779.
47. Oleszczuk, P., Malara, A., Joško, I., Lesiuk, A. (2012). The phytotoxicity changes of sewage sludge-amended soils. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223(8), 4937-4948.
48. Fuentes, A., Lloréns, M., Saez, J., Aguilar, M. I., Pérez-Marín, A. B., Ortuño, J. F., Meseguer, V. F. (2006). Ecotoxicity, phytotoxicity and extractability of heavy metals from different stabilised sewage sludges. *Environmental pollution*, 143(2), 355-360.
49. Lin, K. L., Lin, C. Y. (2005). Hydration characteristics of waste sludge ash utilized as raw cement material. *Cement and Concrete Research*, 35(10), 1999-2007.
50. Smol, M., Kulczycka, J., Henclik, A., Gorazda, K., Wzorek, Z. (2015). Możliwości zastosowania odpadów po termicznym przekształceniu osadów ściekowych w materiałach budowlanych. *Interdyscyplinarne Zagadnienia w Inżynierii i Ochronie Środowiska*, Wrocław.
51. Rutkowska, G., Fronczyk, J., Filipchuk, S. (2020). Wpływ właściwości popiołu lotnego z termicznego przekształcania osadów ściekowych na parametry betonu zwykłego. *Acta Scientiarum Polonorum. Architectura*, 19(3).
52. Donatello, S., Freeman-Pask, A., Tyrer, M., Cheeseman, C. R. (2010). Effect of milling and acid washing on the pozzolanic activity of incinerator sewage sludge ash. *Cement and Concrete Composites*, 32(1), 54-61.
53. Smol, M., Adam, C., Kugler, S. A. (2020). Thermochemical Treatment of Sewage Sludge Ash (SSA)—Potential and Perspective in Poland. *Energies*, 13(20), 5461.
54. Franz, M. (2008). Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA). *Waste Management*, 28(10), 1809-1818.
55. Kleemann, R., Chenoweth, J., Clift, R., Morse, S., Pearce, P., Saroj, D. (2017). Comparison of phosphorus recovery from incinerated sewage sludge ash (ISSA) and pyrolysed sewage sludge char (PSSC). *Waste management*, 60, 201-210.
56. PN-EN 450-1:2012 Popiół lotny do betonu -- Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności
57. Czarnecki, L., Deja, J., Flaga, K., Jasiczak, J., Kurdowski, W., Małolepszy, J., Śliwiński, J. (2015). Mrozoodporność betonu w konstrukcjach mostowych. *Budownictwo, Technologie, Architektura*, (1), 66-69.

58. Rodríguez, N. H., Martínez-Ramírez, S., Blanco-Varela, M. T., Donatello, S., Guillem, M., Puig, J., Flores, J. (2013). The effect of using thermally dried sewage sludge as an alternative fuel on Portland cement clinker production. *Journal of Cleaner Production*, 52, 94-102.
59. Kosior-Kazberuk, M. (2011). Nowe dodatki mineralne do betonu. *Budownictwo i inżynieria środowiska*, 2(1), 47-55.
60. Kępys, W., Pomykała, R., Pietrzyk, J. (2013). Właściwości popiołów lotnych z termicznego przekształcania komunalnych osadów ściekowych. *Inżynieria Mineralna*, 14.
61. Wierzbowska, J., Sienkiewicz, S., Sternik, P., Busse, M. K. (2015). Using ash from incineration of municipal sewage sludge to fertilize Virginia Fanpetals. *Ecological Chemistry and Engineering*. A, 22(4).

Streszczenie

Rozwiązanie kwestii unieszkodliwienia osadów ściekowych stanowi jeden z poważniejszych problemów krajowej gospodarki odpadami. Obowiązujące od 1 stycznia 2016 roku Rozporządzenie Ministra Gospodarki (Dz.U. 2015 poz. 1277), zakazujące składowania tych odpadów wywarło wpływ na poszukiwanie nowych rozwiązań, mających na celu ich zagospodarowanie. Innowacyjne technologie przetwarzania stwarzają możliwości wykorzystania osadów jako produkt wykorzystywany w różnych gałęziach przemysłu. Przekształcenie osadu ściekowego w nawóz lub środek poprawiający właściwości gleby powoduje, że podlega on obrotowi handlowemu tak jak każdy nawóz produkowany przemysłowo, a co najważniejsze, traci status odpadu. Takie traktowanie odpadów jest szczególnie istotne w świetle komunikatów Komisji Europejskiej, dotyczących planów działania dążenia Unii Europejskiej do gospodarki o obiegu zamkniętym. Jednym z planowanych założeń jest całkowite uniknięcie problemu odpadów poprzez przekształcanie ich w wysokojakościowe surowce wtórne, które będą ponownie wprowadzane do obiegu.

Celem podjętych badań było opracowanie metody zagospodarowania osadów ściekowych oraz ubocznych produktów spalania węgla i biomasy do stworzenia produktu przeznaczonego do wykorzystania na cele przyrodnicze – rekultywację gleb antropogenicznych, zamykania składowisk odpadów lub jako materiał budowlany. Właściwości fizykochemiczne analizowanych produktów spełniać będą wymogi postawione w normach oraz rozporządzeniach a metoda ich przygotowania pozwalać będzie na zagospodarowanie odpadów bez konieczności stosowania skomplikowanych i kosztownych technologii.

Przygotowano mieszanki osadowo-popiołowe, poprzez wymieszanie osadów z komponentami mineralnymi w stosunku wagowym 1:1 w przeliczeniu na suchą masę osadu. Z uwagi na duże uwodnienie osadu przemysłowego pralniczego, został on połączony z wybranymi odpadami mineralnymi w stosunku objętościowym 1:2. W celu wybrania najbardziej wartościowych komponentów i przygotowanych na ich bazie mieszanek, ocenione zostały one pod kątem właściwości nawozowych – poprzez przeprowadzenie badań fizykochemicznych oraz testu fitotoksyczności. Przedstawiono również badania dotyczące samodzielnego zagospodarowania popiołów i żużli powstających po spaleniu osadów ściekowych (SSA) jako surowca do produkcji materiałów budowlanych jak i innych zastosowań, określonych w art. 96 ust 1 (Dz.U.2020 poz. 797). Metody badawcze obejmowały oznaczenie wybranych właściwości fizykochemicznych, zawartości metali ciężkich, badania właściwości geometrycznych oraz wyznaczenie rozkładu wielkości cząstek, obserwację widma stężeń pierwiastków, badania składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), analizę EDS oraz analizę termogravimetryczną, sprzężoną ze spektrometrią mas (TG-MS) z analizą gazów wylotowych przy użyciu spektrometru masowego.

Przeprowadzone badania wykazały możliwość zastosowania przygotowanych mieszanek jako produkt przeznaczony na cele przyrodnicze. Stężenia metali ciężkich (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Cr) oznaczonych w komunalnych i przemysłowych osadach ściekowych nie

przekraczały dopuszczalnych zawartości określonych w załączniku do Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. (Dz. U. 2015 poz. 257) i mogą być wykorzystywane w rolnictwie oraz do rekultywacji gruntów na cele rolne, do rekultywacji terenów na cele nierolne, oraz przy dostosowaniu gruntów do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu, do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu, do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz. Oznaczona zawartość makroskładników (N, P, K, Ca, Mg) we wszystkich analizowanych osadach ściekowych była większa, niż występująca w nawozach naturalnych, a mieszanki przygotowane na podstawie komunalnych osadów ściekowych pochodzących z pierwszej serii poboru z Oczyszczalni Ścieków Pomorzany wraz z popiołami po spaleniu drewna oraz po spaleniu osadów ściekowych spełniły wymagania określone w Rozporządzeniu Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi (Dz.U 2008 nr 119 poz. 765) i mogą być stosowane jako nawóz organiczno-mineralny. Przygotowanie mieszanek osadów z dodatkiem popiołów po spaleniu drewna oraz popiołów lotnych przyczynia się do wzrostu pH, co poprawia proces dalszej stabilizacji osadów ściekowych. Analizowane odpady z powodzeniem można przetwarzać w procesie R12 – wymiana odpadów w celu poddania ich któremukolwiek z procesów wymienionych w pozycji R1–R12 (Dz.U. 2013 poz. 21) na produkt odpadowy bądź też na produkt i mogą być wykorzystywane do produkcji nawozów organiczno-mineralnych lub materiałów budowlanych. Zaproponowana metoda przekształca odpady pochodzące z różnych gałęzi przemysłu w wysokojakościowe surowce wtórne, które ponownie mogą być wprowadzane do obiegu.

Przyszłe plany badawcze będą obejmować kontynuację prac nad metodą wykorzystania mieszanek osadowo-popiołowych zarówno do celów przyrodniczych jak i przemysłowych oraz badania nad możliwością odzysku fosforu obecnego w odpadach po spaleniu osadów ściekowych (SSA), wykorzystaniu odpadu poprocesowego jako recyklat w budownictwie, a fosforu jako składnik do produkcji nawozów.

Abstract

Solving the issue of neutralizing sewage sludge is one of the most serious problems of the national waste management. The Regulation of the Minister of Economy, effective from January 1, 2016 (Journal of Laws of 2015, item 1277), prohibiting the waste storage, had an impact on new solutions research, aimed at their management. Innovative processing technologies make it possible to use sludge as a product used in various industries. Converting sewage sludge into a fertilizer or soil conditioner causes that it is traded like any industrially produced fertilizer, and most importantly, it loses its status as a waste. Such treatment of waste is particularly important in the light of the communications of the European Commission on the European Union's roadmap towards a circular economy. One of the planned objectives is to completely avoid the problem of waste by transforming it into high-quality secondary raw materials that will be re-circulated.

The aim of the research was to develop a method of managing sewage sludge and by-products of coal and biomass combustion to create a product intended for use for natural purposes - reclamation of anthropological soils, closing waste landfills or as a building material. The physicochemical properties of the analyzed products will meet the requirements set out in standards and regulations, and the method of their preparation will allow waste management without the need to use complex and costly technologies.

Sludge-ash mixes were prepared by mixing the sludge with mineral components in a weight ratio of 1: 1 based on the dry mass of the sludge. Due to the high hydration of industrial laundry sludge, it was combined with selected mineral waste in a 1: 2 volume ratio. In order to select the most valuable components and the mixtures prepared on their basis, they were assessed in terms of fertilizing properties - by conducting physicochemical tests and a phytotoxicity test. The paper also presents research on the independent management of ashes and slags generated after sewage sludge incineration (ASS) as a raw material for the production of building materials as well as other applications specified in Art. 96 section 1 (Journal of Laws 2020, item 797). The research methods included the determination of selected physicochemical properties, heavy metal content, tests of geometric properties and determination of particle size distribution, observation of the element concentration spectrum, X-ray diffraction (XRD) phase composition tests, EDS analysis and thermogravimetric analysis coupled with mass spectrometry (TG-MS) with exhaust gas analysis using a mass spectrometer.

The conducted research showed the possibility of using the prepared mixtures as a product intended for natural purposes. The concentrations of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Cr) determined in municipal and industrial sewage sludge did not exceed the permissible content specified in the annex to the Regulation of the Minister of the Environment of February 6, 2015 (Journal of Laws of 2015, item 257) and can be used in agriculture and for land reclamation for agricultural purposes, for land reclamation for non-agricultural purposes, and for adapting the land to specific needs resulting from waste management plans, spatial

development plans or decisions on building conditions and land development, for plant cultivation intended for the production of compost, for the cultivation of plants not intended for consumption and for the production of fodder. The determined content of macronutrients (N, P, K, Ca, Mg) in all analyzed sewage sludge was higher than that present in natural fertilizers, and mixtures prepared on the basis of municipal sewage sludge from the first collection series from the Pomorzany Sewage Treatment Plant together with ashes after combustion wood and after incineration of sewage sludge, meet the requirements set out in the Regulation of the Minister of Agriculture and Rural Development (Journal of Laws 2008 No. 119 item 765) and can be used as an organic and mineral fertilizer. Preparation of sludge mixtures with the addition of ash after wood combustion and fly ash contributes to the increase of pH, which improves the process of further stabilization of sewage sludge. The analyzed waste can be successfully processed in the R12 process - waste exchange in order to undergo any of the processes listed in items R1-R12 (Journal of Laws of 2013, item 21) into a waste product or a product and can be used for the production of organic fertilizers - mineral or building materials. The proposed method transforms waste from various industries into high-quality secondary raw materials that can be recycled.

Future research plans will include the continuation of work on the method of using sludge-ash mixtures both for natural and industrial purposes, and research on the possibility of recovering phosphorus present in waste after sewage sludge incineration (SSA), using post-process waste as a recyclate in construction, and phosphorus as a component for the production of fertilizers.

Wykaz załączników

Załącznik nr I1 – Kiper, J. (2017). The possibilities of natural development of ash-sludge blends. *Ecological Engineering & Environmental Technology (formerly: Inżynieria Ekologiczna)*, 18(3), 74-82.

Załącznik nr I2 – Głowacka, A., Rucińska, T., Kiper, J. (2017). The slag original from the process of sewage sludge incineration selected properties characteristic. In *E3S Web of Conferences* (Vol. 22, p. 00054). EDP Sciences.

Załącznik nr I3 – Głowacka, A., Tarnowski, K., Bering, S., Mazur, J., Kiper, J., Wołoszyk, C. (2017). Energy crops cultivated on the slag from incineration of the sewage sludge energy value assessment. In *E3S Web of Conferences* (Vol. 22, p. 00055). EDP Sciences.

Załącznik nr I4 – Tarnowski, K., Bering, S., Kiper, J., Lendzion-Bieluń, Z., Mazur, J., Głowacka, A. (2017). Studies of phytoremediation of heavy metals-containing sewage sludge-ash mixtures with spring barley. *Przemysł Chemiczny*, 96(8), 1733-1735.

Załącznik nr I5 – Kiper, J., Głowacka, A., Bering, S., Tarnowski, K. (2017). Studies on the possibilities of environmental applicability of sludge from industrial laundry. *Przemysł Chemiczny*, 96(8), 1684-1686.

Załącznik nr I6 – Kiper, J., & Głowacka, A. (2018). Analiza osadów powstałych podczas oczyszczania spalin odlotowych i możliwości ich zagospodarowania. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*.

Załącznik nr I7 – Kiper, J., Głowacka, A., Rucińska, T. (2019). Analysis of the Variability of the Composition of Sewage Sludge Before and After Drying Treatment–SEM Studies. *Journal of Ecological Engineering*, 20(7).

Załącznik nr I8 – Kiper, J., & Głowacka, A. (2021). Assessment of the possibility of using sludge and ash mixtures for nature/reclamation purposes based on the PHYTOTOKIT test. In *Advances in Environmental Engineering Research in Poland* (pp. 125-134). Routledge.

Załącznik nr 9 – Oświadczenia o wkładzie procentowym autorów.

MOŻLIWOŚCI PRZYRODNICZEGO ZAGOSPODAROWANIA MIESZANEK OSADOWO-POPIOŁOWYCH

Justyna Kiper¹

¹ Wydział Budownictwa i Architektury, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, al. Piastów 50, 70-311 Szczecin, e-mail: justynakiper@gmail.com

STRESZCZENIE

Proces oczyszczania ścieków niesie ze sobą powstawanie produktów ubocznych, w postaci skratek, tłuszczu, piasku, oraz usuwanych z ciągu technologicznego w największej ilości – wstępnych i wtórnych osadów ściekowych. Rozwiązanie kwestii unieszkodliwienia tych odpadów stanowi jeden z poważniejszych problemów krajowej gospodarki odpadami. Obowiązujące od 1 stycznia 2016 roku Rozporządzenie Ministra Gospodarki (Dz.U. 2015 poz. 1277), zakazujące składowania osadów ściekowych, wywarło wpływ na poszukiwanie nowych rozwiązań, mających na celu zagospodarowanie osadów ściekowych. Prognozowany wzrost ilości powstających osadów oraz uwarunkowania prawne skutkują zwiększonym zainteresowaniem metodami ich wykorzystania, oraz przeprowadzanymi badaniami nad możliwościami zagospodarowania odpadów powstających w oczyszczalniach ścieków. W pracy przedstawiono przyrodnicze możliwości zagospodarowania komunalnych osadów ściekowych. Scharakteryzowano właściwości fizykochemiczne oraz przyrodnicze badanych materiałów. Przedmiotem badań były osady ściekowe pochodzące z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków komunalnych „Pomorzany” w Szczecinie. Wykorzystując komponenty w postaci ubocznych produktów spalania biomasy, przygotowano mieszanki osadowo-popiołowe. Oznaczenia właściwości fizykochemicznych przeprowadzono metodami referencyjnymi, zgodnie z aktualnymi normami i instrukcjami. Do określenia przyrodniczych wartości osadów oraz mieszanek, przeprowadzono test fitotoksyczności. Toksyczny wpływ podłoża na rośliny określony został na podstawie metody opisanej w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 13 maja 2004 r. w sprawie warunków, w których uznaje się, że odpady nie są niebezpieczne (Dz.U. 2004 nr 128 poz. 1347), „Oznaczanie aktywności cytotoksycznej na rzeźusze ogrodowej”. Przeprowadzone badania fizykochemiczne oraz test fitotoksyczności, wykazały możliwość zastosowania przygotowanych mieszanek w rolnictwie, remediacji gleb antropogenicznych oraz przy zamykaniu i rekultywacji składowisk odpadów.

Słowa kluczowe: komunalne osady ściekowe, mieszanki osadowo-popiołowe, rekultywacja gleb, test fitotoksyczności

THE POSSIBILITIES OF NATURAL DEVELOPMENT OF ASH-SLUDGE BLENDS

ABSTRACT

Treatment of sewage results in creation of by-products such as screenings, fats, sand and the primary and secondary sludges – the most disposed elements in the technological process. Disposal of hazardous wastes is one of the most important issues in waste management. Regulation of the Minister of Economy dated 1 January 2016 (Dz.U. 2015 item 1277 – Journal of Laws) which disallows the storage of sewage sludges, influenced the search for new solutions of their utilization. Forecasted increase in the amount of produced sludges and regulations in effect resulted in the increased interest in methods of utilization and studies on waste management. The study shows environmental possibilities of utilization of municipal sewage. The physicochemical and environmental properties of studied materials were determined. The studies were performed on sewer sludge obtained from mechanical biological municipal treatment plant “Pomorzany” in Szczecin. By-products of incineration biomass were used to prepare the sludge-ash mixes. Physicochemical properties were determined using reference methods according to current Standards and Instructions. To determine the environmental properties of sludge and mixes phytotoxicity test was used. The influence of soil's toxicity on the plants was determined based on a method provided by the Regulation of the Minister of Environment dated 13 May 2004 on conditions in which it is assumed that waste is not hazardous (Dz.U. 2004 no. 128, item 1347 – Journal of Laws), “Determination of cytotoxic activity in garden cress”. Performed physicochemical tests and phytotoxicity test proved the applicability of prepared mixes in agriculture, remediation of anthropogenic soils and shutting down and revegetation of old landfills.

Keywords: municipal sewage sludge, ash-sludge blends, remediation of soils, test phytotoxicity

WPROWADZENIE

Osady powstające w komunalnych oczyszczalniach ścieków charakteryzują się dużą zawartością substancji organicznych, obecnością pasożytów oraz drobnoustrojów chorobotwórczych. Dodatkowy udział ścieków przemysłowych wpłynąć może na zawartość specyficznych domieszek, co prowadzi do zmian właściwości fizykochemicznych osadu [Bień 2007].

Według danych Głównego Urzędu Statystycznego na rok 2016, w przeciągu ostatnich 15 lat, ilość miast obsługiwanych przez oczyszczalnie ścieków zwiększyła się o 114, natomiast produkowanych osadów komunalnych wzrosła o 158% i w 2015 roku wyniosła 568 tys. Mg s.m. Głównymi kierunkami zagospodarowania komunalnych osadów ściekowych w 2015 r. było ich wykorzystanie w rolnictwie (18,9%) oraz unieszkodliwienie termiczne (14,0%); 11,7% osadów zastosowano do rekultywacji terenów oraz do uprawy roślin przeznaczonych na kompost. Pomimo ograniczeń dotyczących składowania osadów, na składowiska odpadów skierowano 7,1% powstałych osadów [Ochrona Środowiska 2016].

Krajowy Plan Gospodarki Odpadami 2022 przewiduje coroczny wzrost powstających osadów o 2–3% w przeliczeniu na suchą masę. Jednym z celów KPGO jest odejście od składowania komunalnych osadów ściekowych, oraz maksymalizacja wykorzystania zawartych w nich makro- i mikroskładników (np. N, P, K, Ca, Mg, Cu, Zn, Mn, Mo) [KPGO 2022]. Całkowite zaniechanie składowania osadów wiąże się z obowiązującym od dnia 1 stycznia 2016 r. Rozporządzeniem Ministra Gospodarki [Dz.U. 2015 poz. 1277].

Wiąże się to z ciągłymi badaniami nad różnymi metodami ostatecznego unieszkodliwienia osadów [Bień i in. 2011, Szruba 2015]. Zagospodarowanie osadów ściekowych poprzez wykorzystanie ich nawozowych i glebotwórczych właściwości nie jest możliwe bez poznania zawartości metali ciężkich, substancji organicznej, związków szkodliwych dla środowiska, jaj pasożytów jelitowych oraz bakterii *Salmonella* w analizowanym osadzie [Bień 2007].

Przeprowadzone badania miały na celu określenie przyrodniczych możliwości wykorzystania mieszanek osadowo-popiołowych. Analizowane mieszanki przygotowano poprzez wymieszanie komunalnego osadu ściekowego oraz ubocznych produktów spalania biomasy. Oznaczono skład

oraz właściwości fizykochemiczne materiałów. Badania toksyczności przygotowanych na podstawie komponentów podłoży wykonano za pomocą fitotestu.

MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Charakterystyka wykorzystanych komponentów

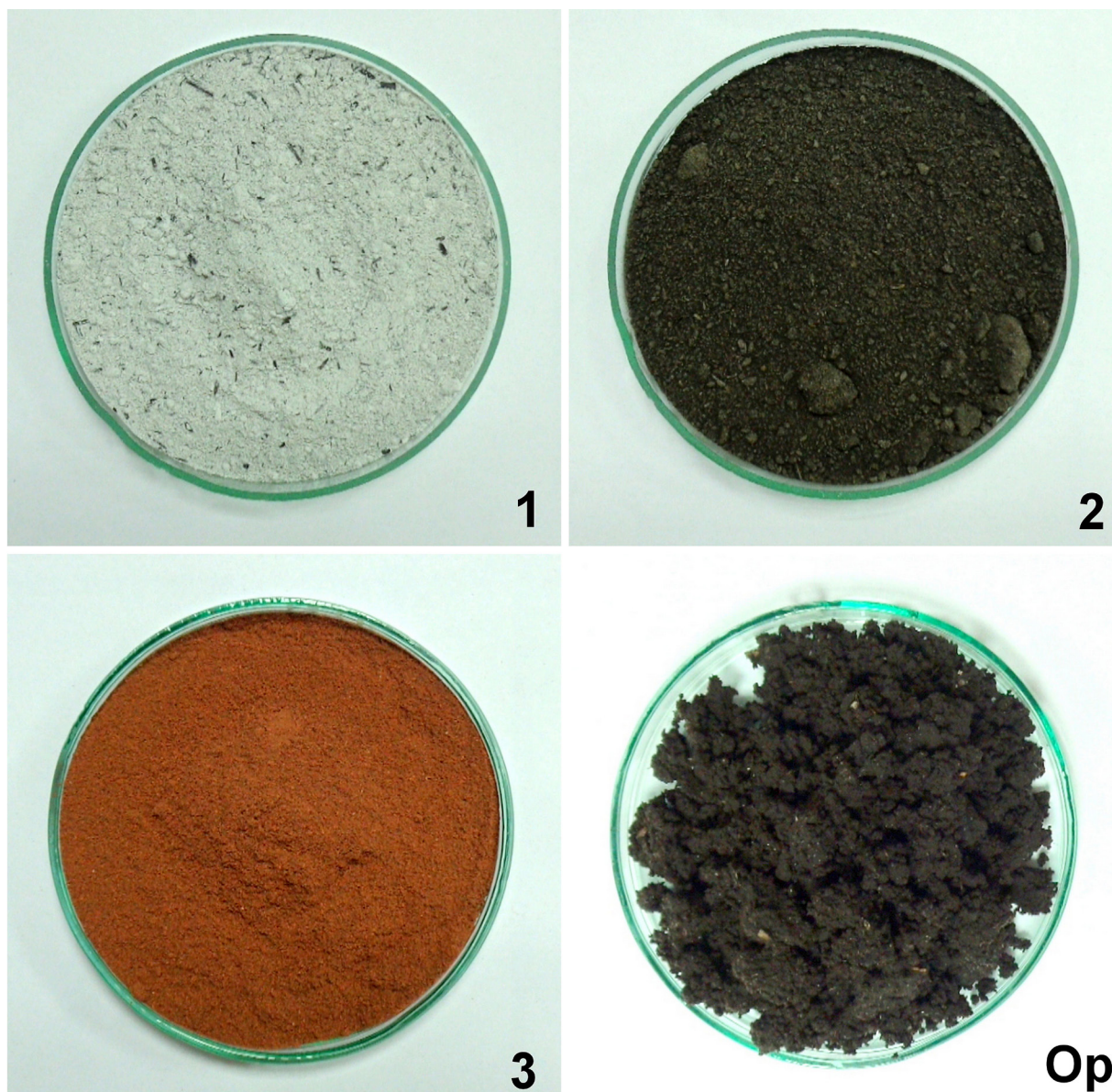
Mieszanki osadowo-popiołowe przygotowane zostały na bazie komunalnych osadów ściekowych oraz popiołów i żużli powstałych na skutek spalania biomasy (rysunek 1). Odpady te zostały wymieszane ze sobą, w stosunku wagowym 1:1, w przeliczeniu na suchą masę. Badania obejmowały mieszanki o numerach M1, M2 oraz M3. Materiały te stanowiły mieszaniny ustabilizowanego podczas procesu fermentacji metanowej, odwodnionego na prasach taśmowych osadu (Op), powstałego w oczyszczalni ścieków komunalnych „Pomorzany” w Szczecinie (kod odpadu 19 08 05) [Dz.U. 2014, 1923] oraz odpadów powstałych na skutek spalania biomasy, tj.:

- popiołu ze spalania słomy w kotłach fluidalnych – kod odpadu 10 01 99 – komponent nr 1
- popiołu pochodzącego ze spalania drewna w kotłach fluidalnych – kod odpadu 10 01 03 – komponent nr 2
- żużlu po spalaniu osadów ściekowych w Oczyszczalni Ścieków „Pomorzany” o frakcji poniżej 500 µm – kod odpadu 19 01 12 – komponent nr 3

Schemat technologiczny gospodarki osadami w Oczyszczalni Ścieków „Pomorzany” wraz z miejscami poboru żużla oraz odwodnionych osadów ściekowych przedstawiono na rysunku 2.

Oznaczenie właściwości fizykochemicznych, test fitotoksyczności

Analiza fizykochemiczna badanych materiałów określona została według metod referencyjnych, opisanych w aktualnych normach i instrukcjach. Oznaczono odczyn, zawartość mikro- i makroskładników: całkowity: azot i fosfor, potas, sód i magnez, metali ciężkich: kadmu, kobaltu, miedzi, żelaza, manganu, niklu ołowiu i cynku. Fizyczne właściwości komponentów scharakte-



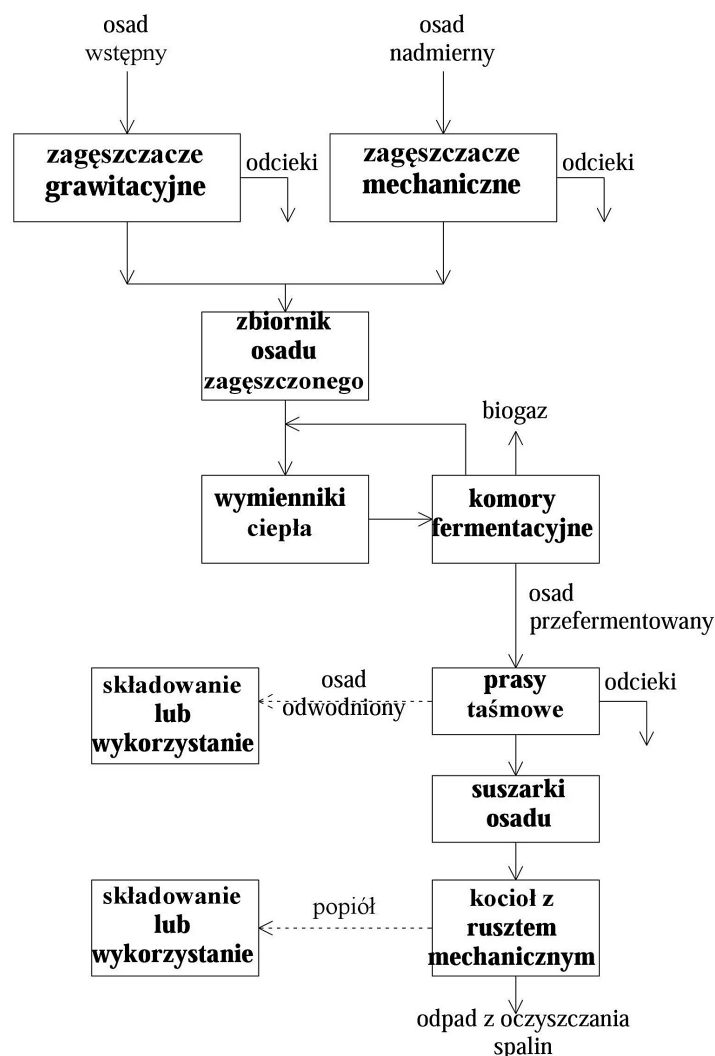
Rys. 1. Komponenty wykorzystane do przygotowania mieszanek osadowo-popiołowych (1 – popiół ze spalania słomy, 2 – popiół ze spalania drewna, 3 – żużel ze spalania osadów ściekowych frakcja < 500 μm , Op – osad komunalny)

Fig. 1. Products used to prepare the sludge-ash mixes (1- ash from the burning of straw, 2- ash from the burning of wood, 3- slag from the burning sewage sludge, Op – municipal sewage sludge)

ryzowano na podstawie wyników badań zawartości suchej masy, przewodnictwa oraz uwodnienia. Oznaczenie suchej pozostałości pozwoliło na określenie ilości związków mineralnych oraz organicznych zawartych w osadzie.

Określenie wybranych właściwości fizykochemicznych badanych komponentów oraz mieszanek wykonano zgodnie z normami:

- PN-EN 12176:2004 – Charakterystyka osadów ściekowych – Oznaczanie wartości pH;
- PN-EN 12880:2004 – Charakterystyka osadów ściekowych – Oznaczanie suchej pozostałości i zawartości wody;
- PN-EN 12879:2004 – Charakterystyka osadów ściekowych – Oznaczanie strat przy prażeniu suchej masy osadu;
- PN-EN 16169:2012 – Osady ściekowe, uzdatnione bioodpady oraz gleba – Oznaczanie azotu metodą Kjeldahla;
- PN-EN ISO 6878:2006 – Jakość wody – Oznaczanie fosforu – Metoda spektrometryczna z molibdenianem amonu;
- PN-EN ISO 13657:2006 – Charakteryzowanie odpadów – Roztworzenie do dalszego oznaczania części pierwiastków rozpuszczalnych w wodzie królewskiej.



Rys. 2. Schemat blokowy technologii gospodarki osadami (opracowano na podstawie [Szaflik i in. 2014])

Fig. 2. The block diagram of sludge management technology

W celu określenia toksycznego wpływu podłoża przeprowadzono Phytotestkit™ (test fitotoksyczności) zgodnie z metodą opisaną w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 13 maja 2004 r. [Dz.U. 2004 nr 128 poz. 1347], „Oznaczanie aktywności cytotoksycznej na rzeżusze ogrodowej”. Ocena wschodów oraz wzrostu łodyg i korzeni roślin, przeprowadzona została po 7 dniach wzrostu na mieszkach osadowo-popiołowych, podkładzie porównawczym z osadu komunalnego oraz na obiekcie kontrolnym – nasionach wysianych na wodzie redetylowanej. W doświadczeniu wykorzystano nasiona jęczmienia jarego (*Hordeum vulgare* L.), gorczycy białej (*Sinapis alba*) oraz rzeżuchy (*Lepidium sativum*) [Bering i in. 2016]. Analizowane materiały, w ilości 40 gram umieszczono na szalkach Petriego

o średnicy 11,0 oraz 11,5 cm. Na każdym z podkładów wysiano po 25 sztuk danej rośliny testowej. Temperatura otoczenia stanowiska badawczego wynosiła $22,5 \pm 2^\circ\text{C}$, a wilgotność powietrza kształtowała się na poziomie $35 \pm 5\%$. W celu utrzymania odpowiednich warunków do wzrostu roślin, podkłady regularnie spryskiwano wodą redetylowaną, oraz okrywano folią paraizolacyjną. Toksyczność mieszanek wyrażona została jako procent inhibicji (stymulacji) w odniesieniu do próby kontrolnej [Dz.U. 2004 nr 128 poz. 1347]:

$$I = \frac{(L_k - L_t) \cdot 100}{L_k} [\%] \quad (1)$$

gdzie: L_k – średnia długość korzenia dla próby kontrolnej [cm];

L_t – średnia długość korzenia dla próby testowej [cm].

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Właściwości fizykochemiczne komponentów

Szczegółowe warunki stosowania osadów komunalnych, kierunki jego wykorzystania oraz dawki dopuszczone do stosowania na gruntach określa Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 roku [Dz. U. 2015 poz. 257], w sprawie komunalnych osadów ściekowych. W tabeli 1 przedstawiono wyniki badań właściwości fizycznych oraz zawartość mikro- i makro- składników oznaczonych w badanych komponentach.

Wykorzystanie technologii mechanicznego odwodnienia osadów ściekowych, pozwoliło zwiększyć zawartość suchej masy do 20%, uzyskując przy tym gęstość na poziomie 704 kg/m³. Oznaczona wartość pH wyniosła 7,54. Materia organiczna zawarta w osadzie ukształtowała się na poziomie 67,14%. Analizowany materiał charakteryzował się dużą zawartością substancji biogennych – ilość oznaczonego azotu wyniosła 76,51 g·kg⁻¹ s.m., natomiast fosforu – 48,07 g·kg⁻¹ s.m. Ilość pozostałych pierwiastków, tj. sodu, potasu i magnezu wyniosła odpowiednio: 30,59, 0,78 oraz 0,13 g·kg⁻¹ s.m. Ze względu na dużą zawartość substancji organicznej jak i bio-

gennych, osad ten może znacząco przyczyniać się do wzrostu żyzności gleb [Nowak i in. 2010].

Analizując zawartość metali ciężkich, nie stwierdzono przekroczenia dopuszczalnych wartości określonych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie komunalnych osadów ściekowych [Dz. U. 2015 poz. 257]. Zawartość poszczególnych pierwiastków układała się w malejącym szeregu wartości: Fe>Zn>Cu>Mn>Ni>Pb>Co>Cd.

Komponenty mineralne (popioły i żużel) cechowały się odczynem zasadowym (pH popiołu z drewna wyniosło 12,80). Popioły powstałe w wyniku spalania drewna oraz słomy, charakteryzowały się dużą wartością przewodnictwa, wynoszącą odpowiednio 32,25 oraz 174,7 mS/cm. Wilgotność komponentów mineralnych wahała się w przedziale od 0,66% w przypadku popiołu po spalaniu słomy, do 26,88% dla popiołu po spalaniu drewna.. Ilość fosforu ogólnego w popiołach po spalaniu słomy oraz drewna wyniosła 1,64±0,24 g·kg⁻¹ s.m. Najbardziej zasobnym w ten pierwiastek był odpad powstały ze spalania osadów ściekowych (231,5 g P·kg⁻¹ s.m.). Komponent ten zawierał najmniejszą ilość potasu oraz sodu z pośród analizowanych ubocznych produktów spalania. Maksymalną wartość potasu oznaczono w komponencie 1 (189,57 g·kg⁻¹ s.m.).

Tabela 1. Charakterystyka badanych komponentów

Table 1. Characteristics of components

Wyszczególnienie	Jednostka	Osad komunalny	Popiół po spalaniu słomy	Popiół po spalaniu drewna	Żużel po spalaniu osadów ściekowych frakcja <500 µm
pH	-	7,54	8,19	12,80	8,03
Przewodnictwo	mS/cm	1,28	174,7	32,25	2,84
Gęstość	kg/m ³	704,0	n.o.	n.o.	n.o.
Wilgotność	% s.m	79,66	0,66	26,88	6,50
Sucha masa	% s.m	20,34	99,34	73,13	93,50
Substancja mineralna	% s.m	32,86	98,00	95,78	98,73
Substancja organiczna	% s.m	67,14	2,00	4,22	1,27
Azot ogólny	g·kg ⁻¹ s.m.	76,51	n.o.*	n.o.*	n.o.*
Fosfor ogólny		48,07	1,40	1,87	231,5
Potas		0,78	189,57	143,26	132,08
Sód		30,59	272,6	277,4	0,87
Magnez		0,13	0,04	60,45	47,95
Cd	mg·kg ⁻¹ s.m.	1,25	8,64	7,25	0,30
Co		5,89	0,65	4,00	13,97
Cu		271,5	29,91	98,46	1592
Fe	g·kg ⁻¹ s.m.	60,20	0,76	9,77	179,9
Mn	mg·kg ⁻¹ s.m.	115,5	60,23	9303	368,0
Ni		18,67	8,24	17,15	66,76
Pb		18,62	10,99	8,6	17,96
Zn		1548	281,6	2844	4210

*n.o. – nie oznaczano.

Popiół powstały na skutek spalania słomy charakteryzował się również minimalną zawartością magnezu, na poziomie $0,04 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$

Suma metali ciężkich oznaczonych w komponencie nr 3 wyniosła $186,6 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ Odpad ten zawierał najwięcej kobaltu ($13,97 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$), miedzi ($1592 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$), żelaza ($179,9 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$), niklu ($66,76 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$) oraz cynku ($4210 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$). Zawartość ołowiu ukształtowała się na podobnym poziomie jak w przypadku osadów komunalnych i wyniosła $17,96 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ Jednocześnie, odpad powstały na skutek spalania osadów ściekowych odznaczał się najmniejszą zawartością toksycznego kadmu, na poziomie $0,30 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$, podczas gdy w pozostałych komponentach jego ilość wyniosła $7,95\pm 0,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$

Właściwości fizykochemiczne mieszanek

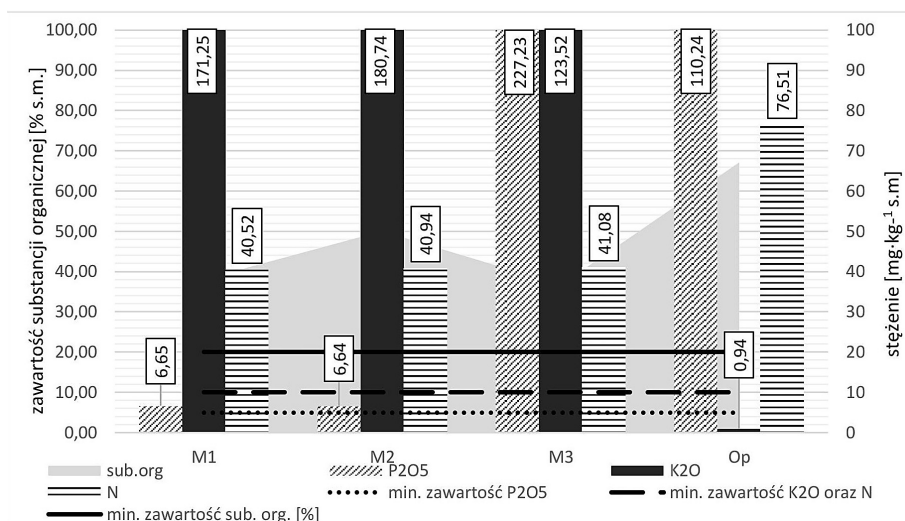
Możliwości zagospodarowania mieszanin osadowo-popiołowych jako nawozy organiczno-mineralne warunkują wymagania opisane w Rozporządzeniu Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz.U. 2008 nr 119 poz. 765]. Wymagania jakościowe dotyczące zawartości substancji organicznej oraz składników pokarmowych, określa również Rozporządzenie (WE)

nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 października 2003 r. w sprawie nawozów [WE 2003/2003]. Przed przeznaczeniem analizowanych materiałów na cele rekultywacyjne czy nawozowe, wyniki badań należy zestawić z dopuszczalnymi zawartościami i metali ciężkich w glebie lub ziemi, ustalonymi przez Ministra Środowiska w Rozporządzeniu z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi [Dz.U. 2016 poz. 1395].

W tabeli 2. przedstawiono wyniki analiz fizykochemicznych przygotowanych mieszanek osadowo-popiołowych. Porównanie zawartości poszczególnych składników pokarmowych obecnych w mieszanekach, z wartościami określonymi normowo dla nawozów organiczno-mineralnych przedstawiono na rysunku 3. Analizowane mieszanki charakteryzowały się dużą zawartością substancji organicznej oraz ogólnego azotu. Ze względu na znaczną ilość ogólnego fosforu, obecnego w odpadach powstałych ze spalania osadów ściekowych, przygotowana na jego bazie mieszanka osiągnęła maksymalną koncentrację fosforu, wynoszącą $99,07 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ W mieszanke tej oznaczono również największą ilość sodu ($42,33 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$). Mieszanki M1 oraz M2 odznaczały się dużą zawartością potasu, odpowiednio: $142,12$ i $149,99 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$, a w mieszanke 3 – $102,51 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$

Tabela 2. Właściwości badanych mieszanek
Table 2. Properties of the tested sludge-ash mixtures

Wyszczególnienie	Jednostka	M1	M2	M3
pH	-	8,48	10,32	7,96
Przewodnictwo	mS/cm	53,08	8,55	3,142
Gęstość	kg/m ³	751,0	608,0	713,0
Wilgotność	% s.m.	66,22	69,95	66,99
Sucha masa	% s.m.	33,78	30,05	33,01
Substancja mineralna	% s.m.	61,98	49,92	63,37
Substancja organiczna	% s.m.	38,02	50,08	36,63
Azot ogólny	g·kg ⁻¹ s.m.	40,52	40,94	41,08
Fosfor ogólny		2,90	2,89	99,07
Potas		142,12	149,99	102,51
Sód		0,94	0,80	42,33
Magnez		0,08	14,91	30,28
Cd	mg·kg ⁻¹ s.m.	5,29	3,64	0,75
Co		6,34	3,14	9,07
Cu		486,6	338,9	944,3
Fe	g·kg ⁻¹ s.m.	30,8	34,24	98,44
Mn	mg·kg ⁻¹ s.m.	97,27	76,87	235,3
Ni		19,07	20,00	39,72
Pb		6,99	14,42	14,26
Zn		1339	2368	3281



Rys. 3 Zestawienie zawartości składników pokarmowych w mieszankach osadowo-popiołowych z wartościami normowymi dla nawozów organiczno-mineralnych

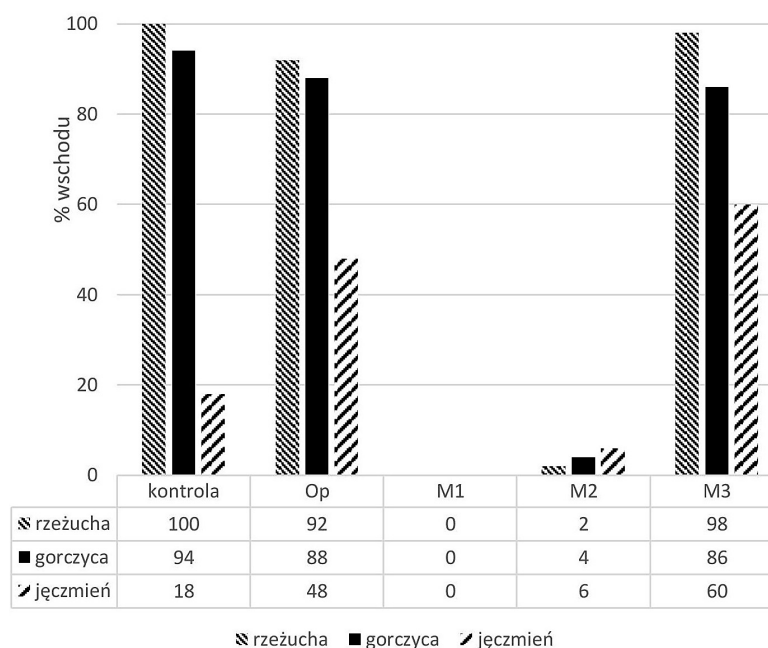
Fig. 3. Comparison between biogenic compounds in ash-sludge and values set out in Standards for mineral-organic fertilizers

Ocena fitotoksyczności

Wyniki przeprowadzonego Phytotestkit™ (testu fitotoksyczności) wskazują na różny stopień fitotoksyczności analizowanych mieszanek. Największym procentem wschodów odznaczała się mieszanka z żużlem powstałym po spalaniu osadów ściekowych (rysunek 4). Średnia długość korzeni zarówno rzeżuchy jak i gorczycy wyniosła 0,3 cm. Maksymalny wzrost łodyg roślin wyniósł odpowiednio 3,3 cm oraz 2,3 cm. Jęczmień

jary charakteryzował się dużą ilością korzeni, osiągającymi długość 6,7 cm. Wzrost łodyg wahał się w zakresie od 0,3 do 10 cm. Na podkładach M1 oraz M2 zaobserwowano zahamowanie wzrostu roślin, co świadczy o wyższej toksyczności wykorzystanych materiałów (rysunek 5).

Procent inhibicji roślin testowych zestawiono w tabeli 3. W żadnym z przypadków nie zaobserwowano zjawiska stymulacji – wydłużenia korzeni roślin testowych w stosunku do obiektu kontrolnego.



Rys. 4. Wpływ mieszanek osadowo-popiołowych na wschody roślin testowych
Fig. 4. Effect of sludge-ash mixtures on the germination of the tested plants



Rys. 5. Próbkki jęczmienia po 7 dniach wzrostu
Fig. 5 Barley samples after a 7-day growth period

Tabela 3. Toksyczność dla wzrostu korzeni roślin testowych, [%]

Table 3. Toxicity towards the roots growth of the tested plants, [%]

Podkład	Rzeżucha		Gorczyca		Jęczmień	
	inhibicja	stymulacja	inhibicja	stymulacja	inhibicja	stymulacja
O _p	95,2	-	96,7	-	94,5	-
M1	0	-	0	-	0	-
M2	91,4	-	94,6	-	96	-
M3	95,8	-	93,9	-	66,8	-

DYSKUSJA

Jednym z kryteriów określonych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska [Dz. U. 2015 poz. 257], oceniających przydatność przyrodniczego zagospodarowania osadów ściekowych jest stopień zanieczyszczenia metalami ciężkimi. Otrzymane wyniki badań nie wykazały przekroczenia wartości dopuszczalnych przy stosowaniu osadów w rolnictwie, do rekultywacji oraz przy dostosowywaniu gruntów do innych celów określonych w rozporządzeniu. Ze względu na przekroczenie zawartości cynku w próbce M3, mieszanka ta jako jedyna spośród badanych podkładów, nie może zostać przeznaczona do wykorzystania na gruntach rolnych.

Uproszczony test wschodów i wzrostu roślin testowych wykazał toksyczne działanie mieszanek zawierających popioły powstałe po spaleniu słomy oraz drewna. Przyczyną słabego wzrostu roślin mogła być duża zawartość potasu i kadmu. Kadm należy do metali ciężkich zagrażających środowisku. Średnia zawartość tego toksycznego pierwiastka w glebach mieści się w granicach 0,03–0,22 mg·kg⁻¹ gleby, a jego większe stężenia negatywnie oddziałują na rozwój roślin. Zawartość kadmu w glebach użytkowanych rolniczo nie powinna przekraczać 5 mg·kg⁻¹ [Gorecki 2002]. Gleby uprawne charakteryzują się zawartością potasu na poziomie od 2 do 40 g·kg⁻¹. Jego nadmiar prowadzi do zasolenia podłoża, pogor-

szenia jakości plonów oraz niedoboru magnezu, wapnia oraz boru występujących w roślinach [www.aurepio-kalij.pl].

Przeprowadzone przez Antonkiewicza [Antonkiewicz 2008] badania wskazują na zmniejszenie rozpuszczalności większości metali ciężkich w wytworzonym na skutek wprowadzenia do gleb odpadów paleniskowych, środowisku alkalicznym, co przyczynia się do ograniczonego ich poboru przez rośliny.

Znaczna zawartość substancji organicznej, azotu i fosforu umożliwia wykorzystanie mieszanek do użyźniania gleb zdegradowanych, ubogich w substancje pokarmowe.

WNIOSKI

Otrzymane wyniki badań, wskazują na możliwość przyrodniczego wykorzystania mieszanek osadowo popiołowych, między innymi jako:

- nawóz organiczno-mineralny (mieszanka M2)
- materiał do rekultywacji oraz zamykania składowisk odpadów komunalnych – jako podglebie lub też warstwy rekultywacyjne (mieszanki M1, M2, M3)
- materiał nawozowy pod uprawy pasz oraz roślin przeznaczonych na cele: energetyczne, celulozowo-papiernicze, rzemieślnicze, plantacje drzew choinkowych, produkcji drewna i inne (mieszanki M1, M2, M3).

Przedstawiona metoda pozwala na jednocześnie zagospodarowanie zarówno odpadów powstających w oczyszczalniach ścieków, jak i zakładach energetycznych. Przygotowanie mieszanin osadowo-popiołowych cechuje się prostotą wykonania, oraz nie wymaga dużych nakładów inwestycyjnych, wykorzystania skomplikowanych i kosztownych technologii.

Ponadto, dodawane do osadów ściekowych, odpady paleniskowe powodują ich stabilizację pozwalając na znaczne oszczędności w procesach przeróbki. Zawartość mikro- i makroskładników prowadzi do poprawy właściwości gleb oraz dostarcza roślinom niezbędnych składników pokarmowych [Antonkiewicz 2008].

Podziękowania

Autorka artykułu składa podziękowania Zarządowi Zakładu Wodociągów i Kanalizacji w Szczecinie za udostępnienie danych i materiałów do badań z Oczyszczalni Ścieków Pomorzany.

LITERATURA

- Antonkiewicz J. 2008. Wpływ komunalnego osadu ściekowego, popiołu paleniskowego, torfu i ich mieszanin na właściwości fizykochemiczne oraz zawartość metali ciężkich w glebie, *Roczniki Gleboznawcze*, nr 1, t. 59, 18–28.
- Bień J.B. 2007. Osady ściekowe teoria i praktyka, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa.
- Bień J.D., Neczaj E. i in. 2011. Kierunki zagospodarowania osadów w Polsce po roku 2013, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* nr 4, t. 14, 375–384.
- Bering S., Iżewska A., Mazur J., Tarnowski K. 2016. Badanie możliwości zagospodarowania osadów ściekowych z pralni przemysłowej *Przemysł Chemiczny* nr 95/8, 1000–1002.
- Gorecki R.J., Grzesiuk R. 2002. Fizjologia plonowania roślin, Wydawnictwo Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego, Olsztyn.
- Krajowy Plan Gospodarki Odpadami 2022 www.monitorpolski.gov.pl/mp/2016/784/M2016000078401.pdf – dostęp 14.02.2017r. [KPGO 2022].
- Nowak M., Kacprzak M., Grobelak A. 2010. Osady ściekowe jako substytut glebowy w procesach remediacji i rekultywacji terenów skażonych metalami ciężkimi, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* nr 2, t. 13, 121–131.
- Ochrona Środowiska 2016, Informacje i opracowania statystyczne, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa, 2016.
- Polska Norma. Charakterystyka osadów ściekowych. Oznaczanie wartości pH. PN-EN 12176:2004.
- Polska Norma. Charakterystyka osadów ściekowych. Oznaczanie strat przy prażeniu suchej masy osadu. PN-EN 12879:2004.
- Polska Norma. Charakterystyka osadów ściekowych. Oznaczanie suchej pozostałości i zawartości wody. PN-EN 12880:2004.
- Polska Norma. Jakość wody. Oznaczanie fosforu. Metoda spektrometryczna z molibdenianem amonu. PN-EN ISO 6878:2006.
- Polska Norma. Charakteryzowanie odpadów. Roztwieranie do dalszego oznaczania części pierwiastków rozpuszczalnych w wodzie królewskiej. PN-EN ISO 13657:2006.
- Polska Norma. Osady ściekowe, uzdatnione bioodpady oraz gleba. Oznaczanie azotu metodą Kjeldahla. PN-EN 16169:2012.
- Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczenia odpadów do składowania na składowiskach [Dz.U. 2015, 1277]
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi [Dz.U. 2016 poz. 1395].
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych [Dz.U. 2015 poz. 257].
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów [Dz.U. 2015, poz. 1923].
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 maja 2004 r. w sprawie warunków, w których uznaje się, że odpady nie są niebezpieczne [Dz.U. 2004 nr 128 poz. 1347].
- Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz.U. 2008 nr 119 poz. 765].
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady WE nr 2003/2003 z dnia 13 października 2003 r. w sprawie nawozów.
- Szaflik W., Iżewska A., Dominowska M. 2014. Chemical Energy Balance of Digested Sludge in Sewage Treatment Plant Pomorzany in Szczecin. *Annual Set The Environment Protection* Vol. 16, Part 1: 16–33.
- Szruba M. 2015. Zagospodarowanie osadów ściekowych Nowoczesne Budownictwo Inżynieryjne, nr 05/06, 54–59.
- Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach, *Dziennik Ustaw* poz. 21, Warszawa 2013.
- Zawartość potasu w glebach <http://www.aurepio-kalij.pl/dlaczego-potas/zawartosc-potasu-w-glebach-s239>, dostęp 14.02.2017.

The slag original from the process of sewage sludge incineration selected properties characteristic

Anna Głowacka^{1,}, Teresa Rucińska², and Justyna Kiper¹*

¹EDP Department of Sanitary Engineering West Pomeranian University of Technology in Szczecin, al. Piastów 50, 70-311 Szczecin, Poland

²EDP Department of Building Physics and Building Materials West Pomeranian University of Technology in Szczecin, al. Piastów 50, 70-311 Szczecin, Poland

Abstract. This work characterizes the physical and chemical properties of slag from combustion of municipal sewage sludge in “Pomorzany” waste treatment plant in Szczecin. The technology of sludge management is based on drying the sludge in low-temperature belt driers, to a content level of at least 90%, dry mass., and then burning in a grate boiler with mobile grate. The research of the slag resulting from combustion of municipal sewage sludge was conducted using reference methods, presenting images from a scanning electron microscope. The tested waste contained from 16.300 to 23.150% P_2O_5 completely soluble in strong acids, pH 8.03, mineral substance 98.73% dry mass. The content of heavy metals did not exceed the permissible amount specified in the Regulation of the Minister of Agriculture and Rural Development of 18 June 2008 on the implementation of certain provisions of the Act on fertilizers and fertilization (Journal of Laws of 2008 No. 119, item. 765). The screening trials showed that 48.4% are fractions of 630 μm –1.25 mm. The results show that the waste code 19 01 12 may be used as: alternative source of phosphorus for direct application to soil treatment, for production of organic – mineral fertilizers and as construction aggregate for production of concrete mortars.

1 Introduction

In highly industrialized countries, management and disposal of sewage sludge is a logistical, economic and above all an environmental problem. Sewage sludge is characterized by a high organic load, chemical pollutions. It also constitutes a health risk, due to the presence of pathogenic bacteria, viruses and other pathogenic organisms [1–4]. The increase in the degree of sewage treatment increases the amount of sludge. Therefore, an appropriate manner of its disposal must be ensured, allowing for safe use that does not endanger people and the environment. Management and disposal of sewage sludge is achieved through a variety of processes, such as composting, drying, incineration,

* Corresponding author: anna.izewska@zut.edu.pl

pyrolysis and methane fermentation [1, 2, 5, 6]. The main areas of sewage sludge utilization are agriculture and land reclamation. Its disposal is most commonly performed by composting, incineration and storage.

In 2013 in Poland, 540.3 thousand Mg of dry mass of municipal sewage sludge was produced [7] of which approximately 41% was disposed of by storage and accumulation in treatment plants (in landfills, lagoons and sedimentation ponds). Further development trends were, among others, usage in agriculture (20%) and thermal conversion (14%). The basic technological processes of disposal of sewage sludge currently used in Polish waste treatment plants include: composting, drying, incineration, pyrolysis and methane fermentation [1, 8, 9].

In accordance with Annex 4 to the Regulation of the Minister of Economy of 16 July 2015 on admission of waste for storage in landfills, non-stabilized sludge cannot be stored as of 1st January 2016.

Therefore, one of the best methods of disposal of sewage sludge is the utilization of thermal methods [2, 5, 10,11]. Products resulting from the combustion of sewage sludge are not neutral to the environment. The quantity and quality of pollutants depend on the chemical composition of the deposits, the combustion technology and the exhaust gas treatment. In many countries, incineration of sewage sludge is common. Systems designed for this purpose are equipped with systems for control and removal of pollutants in exhaust gases [12].

The aim of the study was to characterize the physical and chemical properties of slag resulting from combustion of municipal sewage sludge in “Pomorzany” waste treatment plant in Szczecin and to determine the possibility of using it as: an alternative source of phosphorus for direct application to soil treatment, production of organic – mineral fertilizers and as construction aggregate for manufacturing concrete mortars .

2 Sludge management in the „Pomorzany” waste treatment plant in Szczecin

The “Pomorzany” Waste Treatment Plant in Szczecin ensures the required parameters of treated sewage. However, the greater the effectiveness of treatment, the more waste remains after the purification process.

Waste removed at the start of the mechanical treatment – the screenings – the residue of sifting via the gratings and sand - suspended mineral solids removed at the sand traps, are subjected only to rinsing to reduce the organic parts content, and their content of water is reduced – by compression in case of screenings or separation on a screw conveyor for sand. The main role of sludge processing is to minimize their amount and volume through draining part of the water and neutralization of the sludge – so that it does not pose a threat to the environment. The first phase of handling sludge is to drain part of the water in the process of compaction. Due to different properties of the initial and excessive sludge, compaction is carried out in different ways [13]. The initial sludge is periodically received from the sedimentary hoppers of primary settling tanks and then is gravitationally concentrated. The concentrated sludge from the bottom is periodically received and transported to the mixed sludge tank. The thickened excess sludge is also fed to this tank. The excess sludge is periodically received from the active sludge chambers. The biological structure of sludge means that most of the water contained in it is water bound in the cells. Before feeding the sludge into the compaction device, it is conditioned using polyelectrolytes. The general flow diagram of sludge management is shown in Figure 1.

The initial sludge is gravitationally pre-compacted up to about 5% of dry weight, the excessive sludge concentrated in mechanical compactors contains about 6% of dry

weight. The initial and excessive sludge, after concentration, is discharged to the concentrated sludge tank and from there, by means of pumps, it is forced into two closed septic tanks. Inside them, mesophilic fermentation is performed at a temperature of approx. 37°C. The biogas produced inside the chamber is stored in two double-shell tanks with a capacity of 1500 m³ each, and after desulfurization using the biosulfex method (the process results in elemental sulfur), is used as fuel in cogeneration units.

The Department of Water Supply and Sewage Ltd. in Szczecin has chosen a technology of thermal disposal of sewage sludge. This technology is based on dehydration of sludge by means of four conveyor presses, up to a dry weight content of about 20%, drying in contact dryers up to 90–92% dry weight and burning in two boilers of two steam boilers with power of 2460 kW.

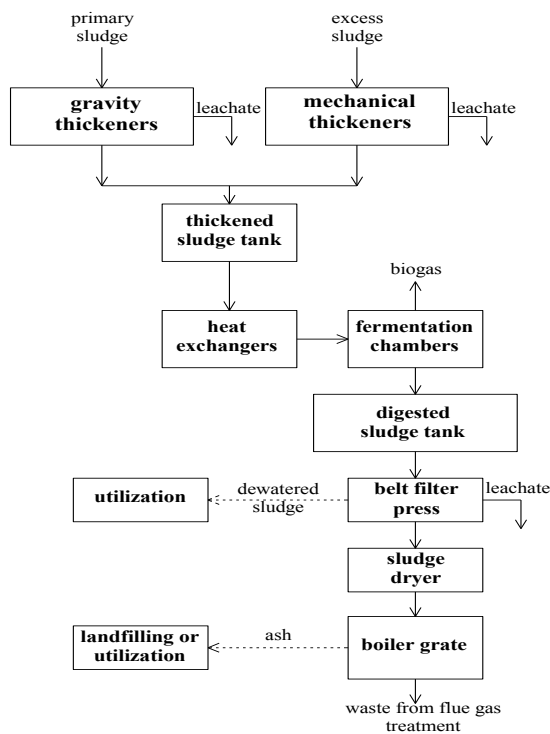


Fig 1. Block diagram of the sludge management technologies.

3 Research methods

The study used slag after combustion of municipal sewage sludge (waste code 19 08 05) in the "Pomorzany" Waste Treatment Plant, code 19 01 12.

The analytical physicochemical properties of the tested slag were performed using reference methods, in accordance with applicable standards and instructions pH - PN-EN 12176: 2004, dry weight - BS EN 12880: 2004, mineral and organic substances - PN-EN 12879:2004, phosphorus - PN-EN ISO 6878:2006, Ca, Co, Cu, Fe, K, Cd, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Zn - PN-EN 13657:2006.

4 Discussion of results

In 2016, 16485.3 Mg of sewage sludge was transferred for incineration in the “Pomorzany” waste treatment plant, with dry weight content of 20%, with a monthly average of 1498.7 Mg (table 1).

Table 1. Mass of municipal sewage sludge [in Mg] of average content 20% d.m. received in Pomorzany Sewage Treatment Plant in Szczecin in 2016

Specification	January	February	March	April	May	June	July	August	September	October	November	December
Mass [MG]	744.1	925.0	962.7	210.9	232.8	611.3	431.9	98.9	339.2	n.d.*	377.7	751.0
Sum	16485.3											
Average	1498.7											
Maksimum	2032.8											
Minimum	377.7											

n.d.* - no data

Slag is formed as a result of incineration of dehydrated sludge in a mechanical grid boiler.

This sludge was sifted on a vibrating shaker and fractions were separated. Table 2 lists the particle size of the slag fractions, with content of grains with individual diameters. Studies have shown that 29.2% was formed by the fraction of < 500 µm. and 0.3% was formed by fractions of 5 and 4 mm.

Figures 2 and 3 show the appearance and structure of the slag samples in crude form.



Fig. 2. Slag from the combustion of sewage sludge. fraction 800 µm.



Fig. 3. Slag from the combustion of municipal sewage sludge. fraction < 500 µm.

Figures 2 and 3 show the appearance and structure of the slag samples in crude form.

The chemical and physical properties of the test material are presented in Table 3 and Table 4. The total content of individual heavy metals in the material collected in 2015 forms a series of decreasing values of Zn > Cu > Mn > Fe > Ni > Pb > Co> Cd. Analyzing the amount of elements identified in previous years, we can see a large increase in the concentration of zinc and copper, respectively amounting to 1925.07 mg Zn kg⁻¹·dry weight and 1591.56 mg Cu kg⁻¹·dry weight. The content of lead, cadmium and

manganese has decreased. In 2015. the ashes from incineration of sewage sludge contained five times more potassium than in 2011-2013. Analyzing the standard deviations. the smallest variation of the chemical composition of ash may be observed in case of the amounts of soluble forms of phosphorus and total content of calcium. magnesium and cadmium.

Table 2. Granulation of slag from the combustion of municipal sewage sludge.

The diameter of the mesh sieve	Mass fraction of residua the sieve [g]	Percentage a fraction
< 6.3 mm	533.40	7.9
5.0 mm	17.75	0.3
4.0 mm	18.03	0.3
3.15 mm	66.77	1.0
2.5 mm	188.14	2.8
2.0 mm	280.16	4.1
1.25 mm	1210.56	17.8
800 µm	1362.58	20.1
630 µm	702.47	10.4
500 µm	412.87	6.1
< 500 µm	1977.19	29.2
Summ	6769.92	100.0

The chemical and physical properties of the test material are presented in Table 3 and Table 4. The total content of individual heavy metals in the material collected in 2015 forms a series of decreasing values of Zn > Cu > Mn > Fe> Ni > Pb > Co > Cd. Analyzing the amount of elements identified in previous years. we can see a large increase in the concentration of zinc and copper. respectively amounting to 1925.07 mg Zn kg⁻¹·dry weight and 1591.56 mg Cu kg⁻¹ · dry weight. The content of lead. cadmium and manganese has decreased. In 2015. the ashes from incineration of sewage sludge contained five times more potassium than in 2011–2013. Analyzing the standard deviations. the smallest variation of the chemical composition of ash may be observed in case of the amounts of soluble forms of phosphorus and total content of calcium. magnesium and cadmium.

Slag samples obtained for research was characterized with alkaline reaction. It had dry weight content of 95.50% and 1.27% of organic matter (Table 4).

Table 4. The physical characteristics of slag.

Specification	pH	Conductivity [mS/cm]	Humidity [% d.m]	Dry mass [% d.m]	Mineral substance [% d.m]	Organic matter [% d.m]
Slag	8.03	2.835	6.50	93.50	98.73	1.27

While searching for ways of utilizing sewage sludge in the form of slag. an attempt was made to evaluate slag’s suitability for being used as fine-grained aggregate for cementitious mortars. Hence. it was necessary to determine density of the waste and. for this purpose. pycnometer method was used in accordance with norm PN-88/B-04481. Due to conducted research. density result of 2.86 g/cm³ was obtained. This is a value higher compared to typical natural aggregate – quartz sand (2.65 g/cm³). Furthermore, a microscope evaluation was also conducted with the use of both stereo (Figure 4a) and electron (Figure 4b) microscopes.

Images on Figure 4 clearly indicate the porous structure of slag. From one side, this a positive trait due to the fact that it results in low volumetric density and provides an

advantage of convenient thermal insulation. On the other side however. it results in lower level of mechanical durability and increased water absorption.

Table 3. The chemical composition of ash from the incineration of municipal sewage sludge.

Year of sampling	The content of soluble forms P ₂ O ₅ [%]			The total content [%]			The total content								
							[mg·kg ⁻¹ d.m.]								
	in strong mineral acids	2% citric acid	in the water	K	Ca	Mg	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Co	Fe	
2011	22.050	12.080	7.640	4.260	6.220	3.870	4.160	476.200	411.400	74.700	93.000	745.100	-	-	
2013	16.300	9.980	5.140	4.960	6.970	4.670	2.390	310.300	476.900	18.000	84.300	820.190	-	-	
2015	23.150	-		26.417		4.795	0.300	1591.560	367.960	66.760	17.960	4209.920	13.970	179.880	
Średnia	20.500	11.030	6.390	11.879	6.595	4.445	2.283	792.687	418.753	53.153	65.087	1925.070	-	-	
Maksimum	23.150	2.080	7.640	26.417	6.970	4.795	4.160	1591.560	476.900	74.700	93.000	4209.920	-	-	
Minimum	16.300	9.980	5.140	4.260	6.220	3.870	0.300	310.300	367.960	18.000	17.960	745.100	-	-	
Standard deviation	3.679	1.485	1.768	12.595	0.530	0.502	1.932	696.800	54.841	30.701	41.044	1979.094	-	-	

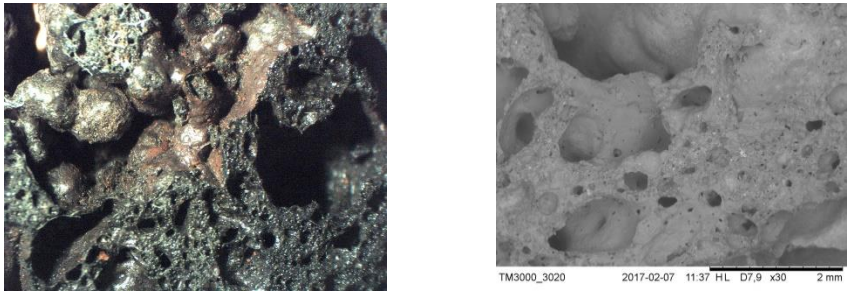


Fig. 4. Image of microstructure of slag enlarged: a) 10 x, b) 30 x.

In order to utilize this waste as a fine-grained aggregate for construction mortars. it is necessary to pass it through a set of sieves corresponding with mesh size for screening natural sand – Figure 5. which will allow slag to be combined into the mortar mixture.

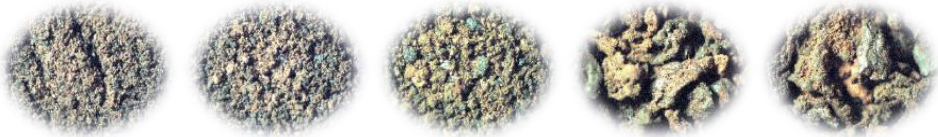


Fig. 5. Fine-grained recycling aggregate with fraction division. From left 0/0.063; 0.125/0.25; 0.25/0.5; 0.5/1; ½.

Nonetheless, it is worth remembering that slag’s porous structure would require a special procedure of regulating the amount of water dosed into the mortar mixture. This will comprise the sum of batched water and water added, which results from the aggregate’s absorption while the components are being mixed. This has both advantages and disadvantages. What is a positive aspect is the fact that water absorbed by the slag’s grains during maturing period encourages self-care in the grain-cementitious matrix contact area. As a consequence, it enhances the adhesion of both elements. Furthermore, one can also expect increase of tensile strength of the composite due to the added waste [14]. The disadvantage is the fact that an excessive amount of water, unused during the hydration reaction process, leaves microporous material while evaporating during the maturing period, which undermines the structure of the obtained composite. Nonetheless, bearing in mind different needs regarding the properties of cementitious mortars, the usage of slag allows for obtaining lower volumetric density compared to traditional mortars, more convenient thermal insulation properties as well as an interesting coloring. Furthermore, this also complies with expectations set out in Regulation no 305/2011 of European Parliament and Council (EU) of 9th March 2011, regarding the introduction of construction products manufactured with the use of secondary recycled and raw materials to the EU market.

Scanning electron microscope **Hitachi TM 3000** equipped with EDS unit was used in order to determine the elemental composition of the analyzed slag – Figure 6. This allowed to observe the elemental concentration spectrum (Figure 7).

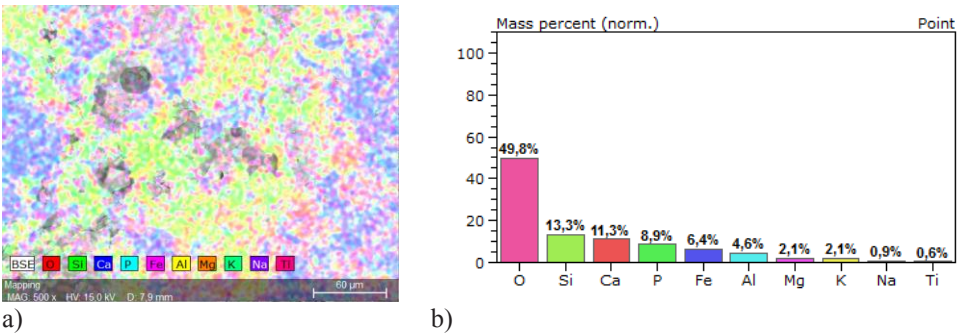


Fig. 6. a) Map of identified elements on the slag’s observed surface; (b) along with their percentage share.

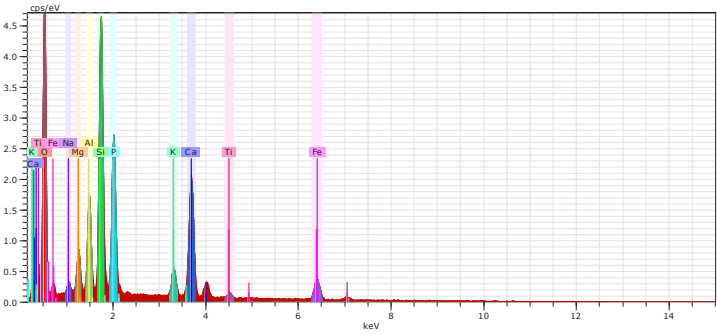


Fig. 7. Energy spectrum of elements identified on the slag’s observed surface.

As indicated by the presented summarizing of elements – Figure 6b), the analyzed slag either lacks heavy metals or their concentration is so low that it cannot be detected by EDS. This provides the guarantee of safe use of this waste in construction mortars as well

as floor and plaster coatings. Initial research in this matter has already been launched by the authors.

5 Conclusions

1. The slags resulting from the process of thermal treatment of sewage sludge in the "Pomorzany" waste treatment plant have a neutral reaction and contain 98.73% mineral matter.
2. The chemical composition of slag does not exceed the permissible norms contained in the Regulation of the Minister of Agriculture and Rural Development of 18 June 2008 on the implementation of certain provisions of the Act on fertilizers and fertilization. Journal of Laws 2008 No. 119. item. 765.
3. The content of phosphorus in the slag ranged from 16.300 to 23.150% P_2O_5 . This waste may be used as: alternative source of phosphorus for direct application to soil fertilization and for organic – mineral fertilizer production.
4. The obtaining of slag granulation corresponding to the grain size of the sand. without the necessity of further treatment. and the marked density and microscopic analysis. provide the basis for further research into the use of this recycled material in construction mortars. As already mentioned. such research is already under way. and the test results obtained so far for essential technical characteristics. including mechanical strength. confirm the usefulness of slag in cement composites technology.

References

1. I. Białobrzewski, M. Mikš-Krajnik, J. Dach, M. Markowski, W. Czekala, K. Głuchowska, *Waste Management*, **43** (2015)
2. J.B. Bień, *Sewage sludge. Theory and practice* (Częstochowa, 2002) (in Polish)
3. E. Iacovidou, D.G. Ohandja, N. Voulvoulis, *J. Env. Management*, **112** (2012)
4. J. Mata-Alvarez, J. Dosta, M.S. Romero-Güiza, X. Fonoll, M. Peces, S. Astals, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **36** (2014)
5. J.B. Bień, *Environmental Protection Engineering* **15**, 4 (2012) (in Polish)
6. P. Cornel, A. Meda, S. Bieker, *Wastewater as a source of energy. nutrients and service water. Treatise in Water Science* (Elsevier Verlag, 2011)
7. Environmental Protection 2014. Ochrona Środowiska 2014. Statistical yearbooks GUS (Warszawa, 2015) (in Polish)
8. J.B. Bień, E. Neczaj, M. Worwag, A. Grosser, D. Nowak, M. Milczarek, M. Janik, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* **14**, 4 (2011)
9. J.B. Bień, B. Bień, *Inżynieria Ekologiczna*, **45** (2015)
DOI: 10.12912/23920629/60592
10. B. Chefetz, Y. Hadar, Y. Chen, *Acta Hydrochimica et hydrobiologica* **26**, 3 (1998)
11. J. Perez, J. Munoz-Dorado, T. de la Rubia, *International Microbiology*, **5** (2002)
12. S.J. Balogh, L. Liang, *Water Air Soil Pollution*, **80** (1995)
13. Operating data wastewater treatment plant "Pomorzany". Received from Zakład Wodociągów i Kanalizacji Sp. z o.o. in Szczecin (2014)
14. A.M Neville, *Properties of Concrete*, (Polish Cement Association, 758–762, Kraków 2012)

Energy crops cultivated on the slag from incineration of the sewage sludge energy value assessment

Anna Głowacka^{1,}, Krzysztof Tarnowski¹, Sławomira Bering¹, Jacek Mazur¹, Justyna Kiper¹, and Czesław Wołoszyk¹*

¹Department of Sanitary Engineering, West Pomeranian University of Technology in Szczecin, al. Piastów 50, 70-311 Szczecin, Poland

²Department of Soil Science, Grassland and Environmental Chemistry, West Pomeranian University of Technology in Szczecin, al. Piastów 50, 70-311 Szczecin, Poland

Abstract. In 2011–2013, research on the fertilizer value of slag from the incineration of municipal sewage sludge as an alternative source of phosphorus was carried out. The research scheme included 5 variants (in 4 repetitions) fertilization cultivated for grain with mineral fertilizers and ash. (P1, P2 and P3 – consecutive doses of phosphorus from ash) from municipal sewage sludge combustion: NK, NPK, NK+P1, NK+P2 and NK+P3. The obtained results indicate that the average of the three years of research, the value for the straw spring rape heat of combustion was 15.99 MJ/kg d.m., corn straw 16.20 MJ/kg d.m., triticale straw 17.06 MJ/kg d.m. and Miscanthus 17.34 MJ/kg d.m. The highest value of combustion heat for spring rape straw and miscanthus performed for objects fertilized with NK + P3 – 16.08 MJ/kg d.m. (Spring rape) and 17.57 MJ/kg d.m. (Miscanthus); For corn straw objects fertilized with nitrogen and potassium – 16.35 MJ/kg d.m. and triticale straw objects fertilized with NPK and NK + P2 – 17.10 MJ/kg d.m. Straw calorific value of tested plants was lower than the combustion heat by an average of 6.97% (triticale) to 7.38% (spring rape).

1 Introduction

In accordance with the National Waste Management Plan 2014 [1], by 2022, as part of the municipal sewage sludge management, the mass of sludge processed thermally will be increased and the use of nutrients from the sludge will be maximized. Strategy for development of municipal sewage sludge by means of thermal processing according to [2] is fully valid; in some countries of the European Union (Switzerland) it covers almost 100% of weight, while in others (Germany) it exceeds 50%. Currently, 11 incineration

* Corresponding author: anna.izewska@zut.edu.pl

plants of municipal sewage sludge operate in Poland and the need to increase thermal processing in the sludge management strategy will force the construction of subsequent incineration plants, especially in large urban areas [3].

Combustion of municipal sewage sludge generates a new kind of waste e.g. ashes and slag and produces gases polluted by dust, oxides of carbon, nitrogen, sulphur, heavy metals and hydrocarbons [4].

Wzorek [5] stated that in accordance with “the principles of sustainable development”, the search for alternative sources of phosphorus, and in particular, the possibility of its recovery and recycling of waste should be classified as priority issues of the phosphoric industry. She points out the most important actions, such as recovery of phosphorus from urban and industrial waste water, sewage sludge, poultry manure and from meat industry waste. In order to avoid phosphorus deficit, some researchers propose to release soil phosphorus reserves unavailable to plants or from waste with phosphorus content e.g. by means of using appropriate microorganisms causing solubilisation of phosphorus compounds [6–8].

By analysing chemical composition, attention was drawn to the high content of phosphorus in ashes from the incineration of municipal sewage sludge, which can exceed even $9.61 \text{ gP} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ d.m.}$ [9].

The purpose of the research was to determine the influence of slag from the combustion of municipal sewage sludge on the contents of macronutrients in the straw, the calorific value and the heat of the combustion of plants.

2 Research material and methods

In the years 2011–2013, in the Agricultural Experimental Station in Lipnik near Stargard, tests have been carried out to fertilize plants using slag (fraction of less than 2 mm) from the combustion of municipal sewage sludge.

A field experiment was conducted on brown and red, incomplete soil produced from light, dusty clay sand, with average deep sediments of light clay. The scheme of the research covered five variants of fertilization with mineral fertilizers and slag from the combustion of municipal sewage sludge: NK, NPK, NK + P1 (P1 – 1 dose of ash – $50 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \cdot \text{ha}^{-1}$), NK+P2 (P2 – 2 dose of ash – $100 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \cdot \text{ha}^{-1}$), NK+P3 (P3 – 3 dose of ash – $150 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \cdot \text{ha}^{-1}$). The slag from the combustion of municipal sewage sludge came from the Sewage Treatment Plant “Pomorzany” in Szczecin. The waste code – 19 01 12. Direct soil application of slag as phosphorous fertilizer was conditioned by the fulfilment of the requirements defined in the Regulation of the Minister of Agriculture and Rural Development [10]. The slag contained from 16.30 to 22.05% of total P_2O_5 soluble in strong mineral acids and from 9.98 to 12.08% of P_2O_5 soluble in 2% citric acid (Table 1). This waste was applied under: grain maize (variety DKC-FAO 240), spring rape (variety Larissa – 2011, variety Markus – 2012, variety Clipper – 2013), spring triticale (variety Milkaro), and giant miscanthus. Plants were also fertilized with nitrogen and potassium, in accordance with the recommended doses.

The research scheme included 5 variants (in 4 repetitions) fertilization cultivated for grain with mineral fertilizers and ash. (P1, P2 and P3 – consecutive doses of phosphorus from ash) from municipal sewage sludge combustion: NK, NPK, NK+P1, NK+P2 and NK+P3. Nitrogen pre-sowingly was used in the form of ammonium sulphate (20% N and 24% S), and ammonium nitrate for top dressing (34% N). On the other hand, phosphorus in the dose of $21.80 \text{ kg P} \cdot \text{ha}^{-1}$ (enriched superphosphate 17.44% P) and potassium in the dose of $91.30 \text{ kg K} \cdot \text{ha}^{-1}$ (potassium salt 49.80% K) in mineral fertilizers were used only pre-sowingly annually. What is more, ash was also used pre-sowingly in the following doses:

P1 – 21.80, P2 – 43.60 and P3 – 65.40 kg·ha⁻¹ of phosphorus dissolvable in strong mineral acids.

The slag from the combustion of municipal sewage sludge, which provided a substitute for phosphorous fertilizer, came from Sewage Treatment Plant “Pomorzany” in Szczecin. The chemical composition is given in Table 1.

Table 1. Chemical composition of ash from municipal sewage sludge combustion [11].

Year of study	Content of forms soluble P [%]			Total content of [%]		
	in strong mineral acids	in 2 % citric acid	in water	K	Ca	Mg
2011–2012	9.613	5.266	3.331	4.260	6.220	3.870
2013	7.106	4.351	2.241	4.960	6.970	4.670
Total content of [mg·kg ⁻¹ d.m.]						
Year of study	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
2011–2012	4.160	476.2	411.4	74.70	93.00	745.1
2013	2.390	310.3	476.9	18.00	84.30	820.2

Total phosphorus content (P) soluble in strong mineral acids in the ash used in 2011–2012 was 9.61% and in 2013 – 7.11%. Moreover, ashes contained 4.26 and 4.96% of potassium, 6.22 and 6.97% of calcium and 3.87% of magnesium in 2011–2012 and 4.67% in 2013.

Heavy metals content did not exceed quantities established under the Regulation of the Minister of Environment (2010) on Municipal Sewage Sludge.

Test plants included: spring rape, maize, spring triticale and miscanthus. The mass of individual parts of the yield was defined, samples were taken and dried at 60°C. In such dry straw, after creating a medium-sized object samples, it was determined: the dry matter using the dry oven test (105°C); total N and S – using the CNS analyser manufactured by the Costeh company; P – using the Barton method; K, Ca and Mg using the ASA method, after mineralization of samples in the mixture (3:1) of nitric acid (V) and chloric acid (VII). Heat of combustion with the determined calorific value (according to PN-EN-ISO 9931:2005) was measured in the IKA 2004 calorimeter with uncertainty of measurement of the calorific value of 44 kJ/kg d.m. Multiple comparison of average values was conducted using the Tukey procedure, at p = 0.05. The standard deviation (SD) for the content of the macronutrients in a test plant was calculated according to STATISTICA 10 [12].

3 Results and discussion

Total macronutrients content in the straw (spring rape, maize, triticale and miscanthus) was presented as the average from the years of research (Table 2 and 3). The average nitrogen content (15.950 ± 1.161 gN·kg⁻¹ d.m.) in the spring rape straw from individual objects was not diverse and ranged from 14.110 to 17.330 gN·kg⁻¹ d.m. The average N content in the maize straw was 8.370 ± 0.559 gN·kg⁻¹ d.m., and ranged from 7.641 to 9.002 gN·kg⁻¹ d.m. In the spring triticale straw: 7.136 ± 0.160 gN·kg⁻¹ d.m., and in miscanthus: 8.450 ± 0.273 gN·kg⁻¹ d.m.

Small diversity of the nitrogen content in the plant straw is probably associated with the same dose of this component in all fertilizing variants. The research conducted by [13], shows that even a big difference in the dose of nitrogen or the type of the phosphorous fertilizer does not cause significant changes in the content of this nutrient in maize.

Greater differences were expected in the case of the phosphorus content in plant straw, as doses in individual objects were varied. In the plant straw from objects NK, NPK, NK+P1 and NK+P2, similar phosphorus content was found, which varied: in spring rape 4.240–4.580 gP·kg⁻¹ d.m., in maize 4.155–4.501 gP·kg⁻¹ d.m., in spring triticale 1.292–1.336 gP·kg⁻¹ d.m. and in miscanthus 3.740–4.420 gP·kg⁻¹ d.m. The same dose of potassium (91.30 kgK·ha⁻¹) was used in all objects in the form of potassium salt. However, in versions with the ashes from the combustion of sewage sludge, additional potassium was used (from 6.74 to 20.22 kgK·ha⁻¹ within a period of three years), which had no effect on its contents in the maize straw (12.211 ± 0.220 gK·kg⁻¹ d.m.) (Tab. 2). In conclusion, it was found that the test plants were well nourished with potassium [14].

The biggest average calcium content (Tab. 3) was found in the spring rape straw and amounted to 18.370 ± 1.192 gCa·kg⁻¹ d.m., and the smallest in the spring triticale straw 3.073 ± 10.416 gCa·kg⁻¹ d.m.

The content of macronutrients in plants depends on several factors, including climate, soil and variety. By analysing the chemical composition of four varieties of maize, [15] obtained smaller phosphorus content (2.010 g P·kg⁻¹ d.m.), potassium (1.980 gK·kg⁻¹ d.m.), calcium (0.300 gCa·kg⁻¹ d.m.), and magnesium (1.170 gMg·kg⁻¹ d.m.), more in the maize and miscanthus straw than in the presented studies.

The average sulphur content in the straw of the test plants (Tab. 3) was not significantly varied and amounted to: in spring rape 3.200–5.510 gS·kg⁻¹ d.m., in maize 0.820–1.050 gS·kg⁻¹ d.m., in spring triticale 1.003–1.376 gS·kg⁻¹ d.m. and in miscanthus 0.709–0.958 gS·kg⁻¹ d.m.

Table 2. The average of the three-year content of macronutrients in the straw of test plants.

Objects	N				P				K			
	Spring rape	Maize	Spring triticale	Miscanthus	Spring rape	Maize	Spring triticale	Miscanthus	Spring rape	Maize	Spring triticale	Miscanthus
NK	14.110	8.401	7.172	8.100	4.090	3.821	1.349	3.670	12.000	12.155	9.272	10.570
NPK	15.150	7.855	7.421	8.850	4.240	4.286	1.363	3.900	14.780	11.866	9.360	10.060
NK + P1	16.600	8.946	6.946	8.240	4.580	4.155	1.336	4.420	14.210	12.441	8.776	9.680
NK + P2	16.570	7.629	7.057	8.660	4.120	4.287	1.363	3.740	13.450	12.135	8.801	8.870
NK + P3	17.330	8.963	7.083	8.400	4.330	4.501	1.292	3.970	13.450	12.457	9.885	9.510
Average	15.950	8.359	7.136	8.450	4.270	4.210	1.340	3.940	13.580	12.211	9.219	9.740
Standard deviation	1.161	0.547	0.160	0.273	0.176	0.224	0.026	0.263	0.935	0.220	0.409	0.567

Table 3. The average of the three-year content of macronutrients in the straw of test plants.

Objects	Ca				Mg				S			
	Sprin g rape	Ma ize	Spri ng triti cale	Misca nthus	Sprin g rape	Ma ize	Spri ng triti cale	Misca nthus	Sprin g rape	Ma ize	Spri ng triti cale	Misca nthus
NK	18.280	9.0 40	3.18 7	5.536	0.640	10. 870	0.20 7	1.265	3.200	0.8 80	1.37 6	0.832
NPK	16.750	11. 220	3.37 3	5.719	0.680	10. 040	0.20 7	1.370	4.760	0.8 20	1.15 0	0.928
NK + P1	19.350	12. 210	3.50 0	6.535	0.660	11. 080	0.20 7	1.429	4.690	0.8 70	1.17 6	0.958
NK + P2	17.480	11. 100	2.98 8	5.321	0.770	10. 970	0.18 2	1.382	5.480	0.8 50	1.09 4	0.885
NK + P3	20.020	9.9 40	2.31 7	5.552	0.810	10. 160	0.16 8	1.345	5.510	1.0 50	1.00 3	0.709
Average	18.370	10. 700	3.07 3	5.733	0.710	10. 620	0.19 4	1.358	4.730	0.8 90	1.16 0	0.862
Standard deviation	1.192	1.0 99	0.41 6	0.421	0.066	0.4 35	0.01 6	0.054	0.838	0.0 81	0.12 3	0.088

The obtained results indicate that the average value from three years of research for heat of combustion from spring rape straw was 15.99 MJ/kg d.m., from maize straw 16.20 MJ/kg d.m., from spring triticales straw 17.06 MJ/kg d.m., and from miscanthus 17.34 MJ/kg d.m. The biggest value of the heat of combustion from spring rape and miscanthus straw occurred for objects fertilized with NK+P3 – 16.08 MJ/kg d.m. (spring rape) and 17.57 MJ/kg d.m. (miscanthus). For maize straw objects fertilized with nitrogen and potassium – 16.35 MJ/kg d.m., and spring triticales straw for objects fertilized with NPK and NK+P2 – 17.10 MJ/kg d.m. The calorific value of straw from test plants was smaller than the heat of combustion by 6.97% (spring triticales) –7.38% (spring rape) (Table 4).

Table 4. The average of three years of burning heat and calorific value of straw test plants.

Objects	Heat of combustion				Calorific value			
	Spring rape	Maiz e	Spring tritica le	Miscanth us	Spring rape	Maiz e	Spring tritica le	Miscanth us
NK	15.93	16.35	17.06	17.21	14.82	15.17	15.86	15.98
NPK	15.96	16.27	17.10	17.31	14.60	15.09	15.91	16.08
NK + P1	15.98	16.25	17.09	17.19	14.59	15.06	15.89	15.97
NK + P2	16.02	16.24	17.11	17.41	14.62	15.06	15.91	16.19
NK + P3	16.08	15.89	16.97	17.57	14.90	14.71	15.78	16.35
Average	15.99	16.20	17.07	17.34	14.70	15.02	15.87	16.11
Standard deviation	0.052	0.160	0.051	0.140	0.129	0.159	0.049	0.142

4 Conclusions

1. The average yield of grain and straw in particular years and for from three years of research was not significantly different between the objects fertilized with mineral fertilizers (NK and NPK) and with mineral fertilizers including the ash from the combustion of municipal sewage sludge.
2. The average content of N, K, Mg, and S in the straw of the test plants was not diverse. Only the highest dose of the ash from the combustion of sludge increased the total phosphorus content in the straw by 6.18%, compared with NPK.
3. The average value from three years of research for heat of combustion from spring rape straw was 15.99 MJ/kg d.m., from maize straw 16.20 MJ/kg d.m., from spring triticale straw 17.06 MJ/kg d.m., and from miscanthus 17.34 MJ/kg d.m. The biggest value of the heat of combustion from spring rape and miscanthus straw occurred in objects fertilized with NK+P3 – 16.08 MJ/kg d.m. (spring rape) and 17.57 MJ/kg d.m. (miscanthus).
4. The use of slag resulting from thermal processing of sewage sludge as phosphorous fertilizer does not affect the contents of macronutrients in the test plants. In most cases, fertilization with raw slag improved energy performance of the plant straw.

The research was financed from the Ministry of Science and Higher Education under the research Project No: NN 305 1723 40

References

1. The Monitor Polish 2010 National Waste Management Plan 2014. M.P. No 101, item.1183 (in Polish)
2. T. Pająk, Eng. and Prot. of Env. **13**, 1 (2010) (in Polish)
3. J. Bień, Eng. and Prot. of Env. **15**, 4 (2012) (in Polish)
4. Ł.Fukas-Płonka,
http://www.osady.pl/artykuly/termiczne_metody_przerobki_osadow.pdf (access 28.05.2013.) (2013) (in Polish)
5. Z. Wzorek, *Monograph/Cracow University of Technology. Chemical Engineering and Technology* **356**, (2008) (in Polish)
6. H. Rodriguez, R. Fraga, Biotech. Adv. **17**, (1999)
7. B. Sundara, V. Natarajan, K. Hari, F.C. Res. **77**, (2002)
8. A. Saeid, M. Labuda, K. Chojnacka, H. Górecki, Chem. Ind. **91**, 5 (2012) (in Polish)
9. A. Iżewska, Cz. Wołoszyk, Eco. Chem. and Eng. **20**, 9 (2013) (in Polish)
10. Regulation of the Minister of Agriculture and Rural Development of 18 June 2008 on exercising some provisions of the Act on Fertilisers and Fertilisation, Journal of Laws of 2008 No 119, item 765, (2008) (in Polish)
11. A. Iżewska, Cz. Wołoszyk, J. Elementology **20**, 2 (2015)
12. Statistical Yearbook Of The Republic Of Polish 2013, Central Statistical Office, (Warszawa, 2014) (in Polish)
13. J. Potarzycki, Agricultura **8**, 3 (2009) (in Polish)
14. W. Szczepaniak, W. Grzebisz, J. Potarzycki, J. Elementology **2**, 533–548 (2014) (in Polish)
15. B. Gąsiorowska, A. Makarewicz, A. Nowosielska, F. Agronomica, **28**, 3 (2011) (in Polish)

Studies of phytoremediation of heavy metals-containing sewage sludge-ash mixtures with spring barley

Badanie fitoremediacji zawierających metale ciężkie mieszanin osadów ściekowych i popiołów przy użyciu jęczmienia jarego

DOI: 10.15199/62.2017.8.25

Sludges from laundry wastewater treatment and from municipal sewage treatment plant were mixed with furnace ashes (1:1 by mass), studied for Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and B contents and used for growing spring barley. The heavy metals were well absorbed by the spring barley recommended for phytoremediation.

Przedstawiono wyniki badań możliwości zagospodarowania osadów powstających podczas oczyszczania ścieków przemysłowych pralniczych, na przykładzie pralni przemysłowej Fliegel Textilservice w Nowym Czarnowie. Stwierdzono podobieństwo badanych osadów przemysłowych do osadów komunalnych, tym samym wskazano na możliwość stosowania analogicznych metod zagospodarowania osadów. Wskazują na to zarówno skład fizykochemiczny powstających osadów, jak i zawartość metali ciężkich dopuszczalna obowiązującym prawodawstwem.

Wraz z rozwojem technizacji, nie tylko w przemyśle, usługach, ale także w gospodarstwie domowym, zwiększa się ilość i zakres używanych związków metali ciężkich. Część z nich w postaci odpadów przechodzi do ścieków, a następnie jest kumulowana w osadach ściekowych, ograniczając możliwości ich przyrodniczego i rolniczego wykorzystania¹⁾. Do najbardziej niepożądanych toksycznych dla organizmów żywych metali ciężkich występujących w osadach ściekowych

zalicza się kadm, ołów, chrom, nikiel i rtęć, gdyż wykazują (poza niklem) znaczną podatność na biokumulację²⁾.

Zawartość metali ciężkich uzależniona jest głównie od udziału ścieków przemysłowych (głównie przemysł galwanizerski, górniczy, garbarski, papierniczy, nawozowy oraz baterijny) w całej ilości ścieków komunalnych poddawanych oczyszczeniu³⁾. Źródłem metali ciężkich (np. Cd, Cu, Zn i As) w ściekach komunalnych mogą być również detergenty lub proszki do prania odprowadzane z gospodarstw domowych⁴⁻⁷⁾. W przypadku zakładów pralniczych źródłem metali ciężkich w ściekach mogą być też dywany i wykładziny podłogowe niewiadomego pochodzenia, które mogą zawierać związki rtęci, ołowiu i chromu⁸⁾.

Biorąc pod uwagę, że przemysł pralniczy jest jednym z największych konsumentów wody – przeciętne zużycie wynosi 15 L wody na 1 kg prania⁹⁾ – w przypadku odprowadzania ścieków z dużej pralni przemysłowej może ona stanowić znaczne źródło metali ciężkich odprowadzanych do środowiska. Metale ciężkie zawarte w środkach piorących nie mają wprawdzie negatywnego wpływu na prany asortyment ani na urządzenia pralnicze¹⁰⁾, to jednak w przypadku oczyszczania ścieków pralniczych w oczyszczalni ścieków mogą mieć istotne implikacje dla możliwości zagospodarowania powstających osadów ściekowych.

Pralnia Fliegel Textilservice w Nowym Czarnowie jest dużą pralnią przemysłową, w której dzienny przerób wynosi ok. 70 t prania. Ilość powstających ścieków przemysłowych pralniczych wynosi ok. 500 m³/d. Prany asortyment to głównie bielizna hotelowa. Stosowane środki piorące są w większości biodegradowalne. Przeprowadzone badania miały na celu ocenę powstających osadów ściekowych pod kątem prawnych możliwości ich zagospodarowania.

Dr inż. Krzysztof TARNOWSKI w roku 1994 ukończył studia na Wydziale Budownictwa i Architektury Politechniki Szczecińskiej (obecnie Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie). Jest adiunktem w Katedrze Inżynierii Sanitarnej Wydziału Budownictwa i Architektury tej uczelni. Specjalność – inżynieria środowiska.

* Autor do korespondencji:

Katedra Inżynierii Sanitarnej, Wydział Budownictwa i Architektury, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, al. Piastów 50, 70-310 Szczecin, tel.: (91) 449-47-11, e-mail: krzysztof.tarnowski@zut.edu.pl

Dr inż. Sławomira BERING w roku 1996 ukończyła studia na Wydziale Budownictwa i Architektury Politechniki Szczecińskiej (obecnie Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie). Jest adiunktem w Katedrze Inżynierii Sanitarnej Wydziału Budownictwa i Architektury tej uczelni. W 2002 r. uzyskała uprawnienia do projektowania w specjalności instalacyjnej w zakresie sieci, instalacji i urządzeń wodociągowych i kanalizacyjnych, ciepłych, wentylacyjnych i gazowych bez ograniczeń. Specjalność – inżynieria środowiska.

Część doświadczalna

Materiały

Badaniu poddano osady przemysłowe powstałe podczas pracy pilotowej oczyszczalni ścieków, oczyszczającej ścieki pralnicze z pralni Fliegel Textilservice w Nowym Czarnowie (odpad o kodzie 19 08 12¹¹⁾, schemat technologiczny badanej instalacji przedstawiono na rysunku oraz osady komunalne niestabilizowane z komunalnej oczyszczalni ścieków w Gryfinie, które pobierano z leja osadnika wtórnego (odpad o kodzie 19 08 05¹¹⁾).

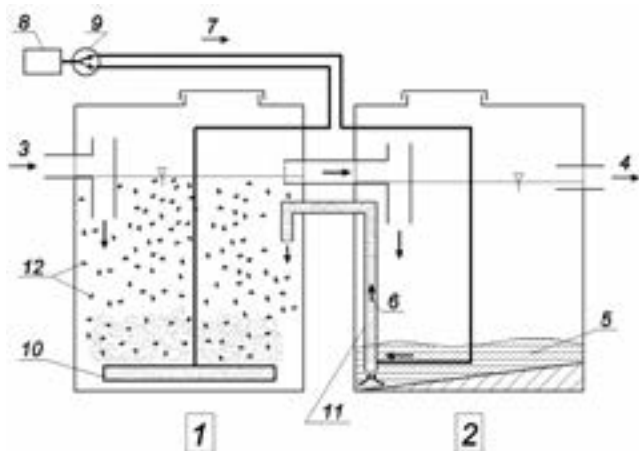


Fig. Diagram of laundry wastewater treatment plant; 1) bioreactor with fluid bed, 2) secondary settling tank, 3) raw wastewater inflow, 4) purified wastewater outflow, 5) sludge, 6) recirculation of activated sludge, 7) compressed air, 8) blower, 9) three-way valve, 10) pipe diffuser, 11) air lift recirculation pump, 12) moving bed Picobells

Rys. Schemat oczyszczalni ścieków pralniczych Ecol Unicon; 1) bioreaktor ze złożem zawieszonym, 2) osadnik wtórny, 3) dopływ ścieków surowych, 4) odpływ ścieków oczyszczonych, 5) osady, 6) recyrkulacja osadu, 7) sprężone powietrze, 8) dmuchawa, 9) zawór trójdrogowy, 10) dyfuzor rurowy, 11) pompa typu mamut do recyrkulacji osadów, 12) kształtki Picobells

Osady ściekowe mieszano z odpadami paleniskowymi pozyskanymi z Elektrowni Dolna Odra w Nowym Czarnowie. Był to popiół lotny wylapywany w elektrofiltrach (odpad o kodzie 10 01 02¹¹⁾) oraz popioło-żużel wylapywany w odżużlaczach i transportowany hydrotransportem na składowisko odpadów paleniskowych (odpad o kodzie 10 01 80¹¹⁾).

Skład fizykochemiczny komponentów użytych do przygotowania mieszanek osadowo-popiołowych zaprezentowano w pracy¹²⁾.

Metodyka badań

Pobrano osad ściekowy przemysłowy z osadnika wtórnego pilotowej instalacji był wstępnie zagęszczany w leju Imhoffa do zawartości suchej masy ok. 1%, a osad komunalny do ok. 2%. Osady i popioły posłużyły do przygotowania mieszanek osadowo-popiołowych (tabela 1). Komponenty w mieszanekach wymieszano w stosunku masowym 1:1 w przeliczeniu na suchą masę osadów.

Mieszanki osadowo-popiołowe były badane na zawartość metali ciężkich Cd, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn, pod kątem spełniania wymagań określonych w rozporządzeniach^{13, 14)}. Zbadano również zawartość metali ciężkich w części nadziemnej jęczmienia jarego zebranego po 14 dniach wegetacji. Jęczmień jary stanowił roślinę testową w teście

Table 1. Sludge-ash mixtures

Tabela 1. Mieszanki osadowo-popiołowe

Mieszanka	Skład
M1	osad przemysłowy + popiół lotny
M2	osad przemysłowy + popioło-żużel
M3	osad komunalny + popiół lotny
M4	osad komunalny + popioło-żużel

fitotoksyczności¹²⁾. Obiektem kontrolnym w teście fitotoksyczności było podłoże z komunalnego osadu ściekowego.

W komponentach, w mieszanekach osadowo-popiołowych oraz w roślinie testowej wykonano oznaczenia metali ciężkich (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn) oraz B wg¹⁵⁾. Oznaczenia wykonano metodą ICP-OES przy użyciu spektrometru Perkin Elmer typ Optima 5300DV, po uprzedniej mineralizacji próbek w mieszaninie kwasu azotowego(V) i chlorowego(VII) (w proporcjach 1:1 dla komponentów i mieszanek osadowo-popiołowych oraz 3:1 w roślinie testowej).

Omówienie wyników

Wyniki badań zawartości metali ciężkich w badanych komponentach mieszanek osadowo-popiołowych zestawiono w tabelach 2 i 3. W tabeli 2 dodatkowo podano dopuszczalne zawartości metali ciężkich

Table 2. The content of heavy metals in sludge, mg/kg of dry mass

Tabela 2. Zawartość metali ciężkich osadach ściekowych, mg/kg s.m.

Pierwiastek	Osad przemysłowy	Osad komunalny	Wymagania wg ¹³⁾ przy stosowaniu		
			1*	2*	3*
B	4,48	33,78	n.o.	n.o.	n.o.
Cd	<0,14	<0,14	20	25	50
Cr	1,90	13,44	500	1000	2500
Cu	149,02	233,23	1000	1200	2000
Ni	9,68	10,39	300	400	500
Pb	5,39	12,59	750	1000	1500
Zn	252,50	392,10	2500	3500	5000

1* – w rolnictwie oraz do rekultywacji gruntów na cele rolne,

2* – do rekultywacji terenów na cele nierolne,

3* – przy dostosowaniu gruntów do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu, do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu, do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz
n.o. – nie określa się

w komunalnych osadach ściekowych, zestawione w zależności od planowanego zastosowania. W tabeli 4 zestawiono zawartość metali ciężkich w otrzymanych mieszanekach osadowo-popiołowych. Podano również dopuszczalne wartości poszczególnych metali w organiczno-mineralnych nawozach i środkach wspomagających uprawę roślin¹⁴⁾. W tabeli 5 zestawiono zawartość metali ciężkich w części nadziemnej jęczmienia jarego uprawianego przez 14 dni na mieszanekach osadowo-popiołowych.

Dr hab. inż. Zofia LENDZION-BIEŁUŃ, prof. nadzw. ZUT, w roku 1997 obroniła doktorat na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej (obecnie Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie). W 2013 r. uzyskała stopień doktora habilitowanego na tym samym wydziale. Pracuje na stanowisku profesora nadzwyczajnego ZUT w Instytucie Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska. Specjalność – technologia chemiczna nieorganiczna.

Mgr inż. Justyna KIPER notkę biograficzną Autorki drukujemy w bieżącym numerze na str. 1684.

Table 3. The content of heavy metals in combustion wastes, mg/kg of dry mass

Tabela 3. Zawartość metali ciężkich w komponentach mieszanek – odpadach paleniskowych, mg/kg s.m.

Pierwiastek	Popiół lotny	Popioło-żużel
B	106,72	84,38
Cd	poniżej 0,14	poniżej 0,14
Cr	42,83	29,43
Cu	56,24	34,87
Ni	51,53	28,93
Pb	28,62	11,94
Zn	65,95	58,50

Table 4. The content of heavy metals in tested sludge-ash mixtures, mg/kg of dry mass

Tabela 4. Zawartość metali ciężkich w badanych mieszkach osadowo-popiołowych, mg/kg s.m.

Pierwiastek	M1	M2	M3	M4	Wymagania wg ¹⁴⁾
B	34,51	29,23	64,91	70,76	n.o.
Cd	0,14*	0,30	0,14*	0,14*	5
Cr	11,74	15,09	28,49	22,31	100
Cu	118,78	136,60	109,69	111,39	n.o.
Ni	8,44	9,88	26,05	18,97	60
Pb	3,79	11,22	5,44	14,77	140
Zn	214,57	319,96	252,89	271,04	n.o.

*na granicy wykrywalności urządzenia pomiarowego

n.o. - nie określa się

Zawartość wszystkich badanych metali ciężkich w badanych osadach przemysłowych mieściła się w granicach określonych w rozporządzeniu dotyczącym możliwości stosowania osadów ściekowych i klasyfikuje je w najwyższej grupie z możliwością stosowania w rolnictwie¹³⁾. Co więcej, zawartość metali ciężkich w osadach przemysłowych była mniejsza niż w porównywanych osadach komunalnych o 7% w przypadku niklu i aż o 86% w przypadku chromu. Wynika to ze składu oczyszczanych ścieków, na który wpływ miał zarówno prany asortyment (głównie bielizna hotelowa), jak i stosowane środki piorące, niezawierające metali ciężkich.

Table 5. The content of heavy metals in barley spring, mg/kg of dry mass

Tabela 5. Zawartość metali ciężkich w jęczmieniu jarym uprawianym na badanych mieszkach osadowo-popiołowych, mg/kg s.m.

Pierwiastek	M1	M2	M3	M4
B	55,87	41,58	41,15	74,61
Cd	1,92	2,90	poniżej 0,84*	poniżej 0,52*
Cr	14,49	30,67	7,68	5,91
Cu	36,47	40,26	25,48	20,48
Ni	poniżej 1,07*	poniżej 1,61*	poniżej 0,47*	poniżej 0,29*
Pb	2,85	45,06	13,12	8,10
Zn	647,84	218,86	133,98	551,87

*na granicy wykrywalności urządzenia pomiarowego

Dr inż. Jacek MAZUR w roku 1986 ukończył studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej (obecnie Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie). W 1999 r. uzyskał stopień doktora nauk technicznych na tym samym wydziale. Obecnie jest zatrudniony w Katedrze Inżynierii Sanitarnej na Wydziale Budownictwa i Architektury ZUT. Specjalność – technologia oczyszczania ścieków i uzdatniania wody.

Dr hab. inż. Anna GŁOWACKA – notkę biograficzną Autorki drukujemy w bieżącym numerze na str. 1684.

W popiołach będących komponentem strukturotwórczym mieszanek stwierdzono podwyższoną zawartość boru, jednak pierwiastek ten, podobnie jak miedź i cynk, nie normowany rozporządzeniem¹⁴⁾ jest jednocześnie niezbędny dla prawidłowego wzrostu i rozwoju roślin.

Różnice w zawartości metali ciężkich w przygotowanych mieszkach osadowo-popiołowych nie były tak znaczące, jak w przypadku osadów, a nawet zawartość miedzi w mieszkach M1 i M2 (przygotowanych z osadu przemysłowego) była nieznacznie większa niż w mieszkach M3 i M4 (przygotowanych z osadu komunalnego). Dla cynku większą zawartość stwierdzono tylko w mieszkach M2 w porównaniu z mieszką M4. Głównym źródłem metali ciężkich w mieszkach były strukturotwórcze popioły i popioło-żużle, a nie stosowane osady, jednak mimo to w żadnym przypadku nie stwierdzono ponadnormatywnych ilości metali ciężkich, normowanych w rozporządzeniu¹⁴⁾ co do nawozów organiczno-mineralnych.

Część nadziemna jęczmienia jarego zebranego po 14 dniach wegetacji zawierała stosunkowo duże ilości metali ciężkich (np. w porównaniu z badaniami¹⁶⁾). Zwiększenie zawartości metali ciężkich wynikało z dużej przyswajalności tych pierwiastków przez rośliny w początkowej fazie rozwojowej. Szczególnie dużą przyswajalność zaobserwowano dla kadmu (we wszystkich mieszkach), a ponadto dla chromu i ołowiu w mieszkach M2 i cynku w mieszkach M1.

Podsumowanie

Zbadano zawartość metali ciężkich w osadach powstałych podczas oczyszczania ścieków przemysłowych pralniczych. Zbadano również sporządzone mieszkach osadowo-popiołowe. Ocenę osadów i mieszanek przeprowadzono przez porównanie z komunalnymi osadami ściekowymi. Otrzymane wyniki wskazują na możliwość stosowania dla badanych osadów przemysłowych metod zagospodarowania analogicznych do tych stosowanych dla osadów komunalnych: zarówno do rekultywacji terenów zdegradowanych, co opisano w¹¹⁾, ale również, z uwagi na niewielką zawartość metali ciężkich, w rolnictwie.

Duża zawartość metali ciężkich w jęczmieniu jarym wskazuje na możliwość wykorzystania go jako rośliny do fitoremediacji terenów skażonych metalami ciężkimi.

Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach Programu Badań Stosowanych (projekt nr PBS/2/B9/23/2013).

Otrzymano: 29-06-2017

LITERATURA

- [1] M. Kołodziej, S. Mazur, H. Wisz, Mat. II Konf. Naukowo-Technicznej, Puławy-Lublin-Jeziorko, 26–28 maja 1997 r.
- [2] J. Czekala, *Wodociągi Kanalizacja* 2009, 1, 30.
- [3] E. Bazrafshan, L. Mohammadi, A. Ansari-Moghaddam, A.H. Mahvi, *J. Environ. Health Sci. Eng.* 2015, 13, 1.
- [4] C.N. Aonghusa, N.F. Gray, *J. Environ. Sci. Health, Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* 2002, 37, nr 1, 1.
- [5] D. Jenkins, L.L. Russell, *Water Environ. Res.* 1994, 66, nr 6, 805.
- [6] D. Jenkins, *Water Environ. Res.* 1998, 70, nr 5, 980.
- [7] K. Moriyama, T. Mori, H. Arayashiki, H. Saito, M. Chino, *Water Sci. Technol.* 1989, 21, nr 12, 1913.
- [8] K. Szymański, B. Janowska, P. Jastrzębski, *Ann. Set Environ. Protection* 2011, 13, 83.
- [9] C. Nicolaidis, I. Vyrides, *Conserv. Recycl.* 2014, 92, 128.
- [10] T.T.N. Pham, B. Mainali, H.H. Ngo, W. Guo, A. Listowski, K. O'Halloran, C. Michel, N. Corby, *Desalin. Water Treat.* 2015, 54, 178.
- [11] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów, *Dz. U.* 2014, poz. 1923.
- [12] S. Bering, A. Iżewska, J. Mazur, K. Tarnowski, *Przem. Chem.* 2016, 95, nr 8, 1469.
- [13] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych, *Dz. U.* 2015, poz. 257.
- [14] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu, *Dz. U.* 2008, nr 119, poz. 765.
- [15] PN-ISO 02/8288, *Jakość wody. Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu. Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu.*
- [16] A. Kabata-Pendias, H. Pendias, *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, PWN, Warszawa 1999.

Studies on the possibilities of environmental applicability of sludge from industrial laundry

Badania nad możliwością przyrodniczego zagospodarowania osadów powstających w procesie oczyszczania ścieków pralniczych

DOI: 10.15199/62.2017.8.11

Three ash-sludge blends were prepd. by mixing laundry wastewater sludge with straw or wood-burning ashes or fly ash and studied for chem. compn., phys. properties and phytotoxicity against cress, mustard and barley. Phytotoxicity test proved the applicability of both the sludge and the blends in some areas of waste management including the agriculture (remediation and adaptation of soil).

Przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych, przeprowadzonych w celu oceny możliwości przyrodniczego zagospodarowania osadu przemysłowego. Przedmiotem badań był osad ściekowy pobrany z bioreaktora pilotowej oczyszczalni ścieków pralniczych zakładu Fliegel Textilservice, oraz przygotowane na jego bazie mieszaniny osadowo-popiołowe. Metodę badań właściwości fizykochemicznych oparto na aktualnie obowiązujących normach i instrukcjach. Określenie przyrodniczych wartości mieszanek osadowo-popiołowych przeprowadzono na podstawie testu fitotoksyczności¹⁾. Otrzymane wyniki badań fizykochemicznych osadu przemysłowego oraz mieszanek osadowo-popiołowych spełniły

urzędowe kryteria stawiane osadom przeznaczonym do wykorzystania rolniczego, rekultywacji oraz przy dostosowaniu gruntów do innych celów²⁾. Test fitotoksyczności wykazał możliwość zastosowania osadu przemysłowego oraz mieszanin osadowo-popiołowych w różnych kierunkach gospodarki odpadami.

W krajach wysoko uprzemysłowionych zagospodarowanie i unieszkodliwienie osadów ściekowych jest problemem logistycznym i ekonomicznym a przede wszystkim stanowi problem dla środowiska. Osady ściekowe charakteryzują się wysokim ładunkiem organicznym, zanieczyszczeniami chemicznymi. Stanowią one również zagrożenie sanitarne ze względu na obecność bakterii chorobotwórczych, wirusów i innych organizmów patogennych³⁻⁶⁾. Głównymi procesami utylizacji osadów jest zagospodarowanie rolnicze i rekultywacja terenów a do ich unieszkodliwiania najczęściej stosuje się kompostowanie, spalanie i składowanie.

Możliwości zagospodarowania mieszanin osadowo-popiołowych jako nawozów organiczno-mineralnych warunkują wymagania opisane w Rozporządzeniu⁷⁾. Wymagania jakościowe dotyczące zawartości substancji organicznej oraz składników pokarmowych, określa również Rozporządzenie⁸⁾.

Zgodnie z Rozporządzeniem⁹⁾ od 1 stycznia 2016 r. osady ściekowe niestabilizowane nie mogą być składowane. W związku z tym jedną

Dr hab. inż. Anna GŁOWACKA w roku 1996 ukończyła studia na Wydziale Kształtowania Środowiska i Rolnictwa Akademii Rolniczej w Szczecinie (obecnie Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny). W 2001 r. uzyskała stopień doktora w dziedzinie nauk rolniczych na tym samym wydziale, a w 2010 r. stopień doktora habilitowanego na Wydziale Kształtowania Środowiska i Rolnictwa Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie. Od 2010 r. jest pracownikiem naukowo-dydaktycznym w Katedrze Inżynierii Sanitarnej Wydziału Budownictwa i Architektury ZUT w Szczecinie, a od 2015 r. pełni funkcję kierownika tej katedry. Specjalność – ochrona i kształtowanie środowiska, gospodarka odpadowa, chemia środowiska, technologia ścieków.

* Autor do korespondencji:

Wydział Budownictwa i Architektury, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, al. Piastów 50, 70-311 Szczecin, tel.: (91) 449-48-02, e-mail: anna.glowacka@zut.edu.pl

Mgr inż. Justyna KIPER w roku 2016 ukończyła studia na Wydziale Budownictwa i Architektury Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Obecnie jest uczestnikiem studiów doktoranckich w Katedrze Inżynierii Sanitarnej tej uczelni. Specjalność – inżynieria środowiska, budownictwo.

z metod utylizacji osadów ściekowych jest ich zagospodarowanie poprzez kompostowanie lub produkcję mieszanek osadów z dodatkiem ubocznych produktów spalania. Otrzymane w tych procesach produkty można wykorzystać jako nawozy organiczne lub organiczno-mineralne.

Celem pracy było scharakteryzowanie właściwości fizycznych i chemicznych przemysłowego osadu ściekowego, ubocznych produktów spalania oraz otrzymanych na ich bazie mieszanek osadowo-popiołowych.

Część doświadczalna

Materiały

Do badań wykorzystano osad ściekowy o kodzie 19 08 12¹⁰, pobrany z bioreaktora pilotowej oczyszczalni ścieków pralniczych zakładu Fliegel Textilservice. Osad ten został grawitacyjnie zagęszczony w lejach Imhoffa do zawartości suchej masy 1,3%. Schemat technologiczny instalacji przedstawiono na rys. 1. Wykorzystano też popioły o kodzie 10 01 99¹⁰ powstałe po spalaniu słomy w kotłach fluidalnych, popioły o kodzie 10 01 03¹⁰ pochodzące ze spalania drewna w kotłach fluidalnych oraz popiół lotny o kodzie 10 01 02¹⁰ po spalaniu węgla kamiennego, wylapywany w elektrofiltrach w Elektrowni Dolna Odra. Charakterystykę osadu i popiołów przedstawiono w tabeli 1.

Metodyka badań

Przygotowano 3 mieszanki osadowo-popiołowe numer M1, M2 oraz M3. Ze względu na duże uwodnienie osadu ściekowego został on wymieszany w stosunku objętościowym 1:2 z popiołami po spalaniu słomy (mieszanka M1), drewna (mieszanka M2) oraz z popiołem lotnym (mieszanka M3), rys. 2.

Metody analityczne

Analizę fizykochemiczną stosowanych materiałów i mieszanek osadowo-popiołowych prowadzono wg norm¹¹⁻¹⁶. Oznaczono zawartość azotu, fosforu, potasu, sodu i magnezu, kadmu, kobaltu, miedzi, żelaza, manganu, niklu, ołowiu i cynku. Fizyczne właściwości kompo-

Table 1. Characteristics of raw materials

Tabela 1. Charakterystyka materiałów

Wyszczególnienie	Jednostka	Osad ściekowy	Popiół po spalaniu słomy	Popiół po spalaniu drewna	Popiół lotny
pH	-	7,43	8,19	12,80	10,99
Przewodnictwo	mS/cm	2,06	174,7	32,25	2,78
Gęstość	kg/m ³	982,0	n.o.*	n.o.*	n.o.*
Sucha masa	% (s.m.)	1,28	99,34	73,13	99,88
Substancja organiczna	% (s.m.)	72,56	2,00	4,22	3,16
Azot ogólny	g/kg (s.m.)	77,54	br.*	br.*	br.*
Fosfor ogólny		1,64	1,40	1,87	0,29
Potas ogólny		0,91	151,66	71,63	1,83
Sód ogólny		647,46	272,6	277,4	0,78
Magnez ogólny		0,11	0,04	60,45	33,66

n.o. – nie oznaczono

br. – brak

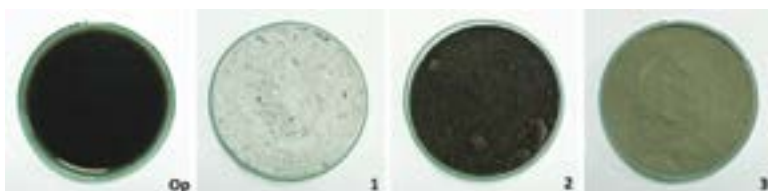


Fig. 2. Products used to prepare ash-sludge blends (Op – wastewater sludge, 1 – ash from the burning of straw, 2 – ash from the burning of wood, 3 – fly ash)

Rys. 2. Komponenty wykorzystane do przygotowania mieszanek osadowo-popiołowych (Op – osad ściekowy, 1 – popiół ze spalania słomy, 2 – popiół ze spalania drewna, 3 – popiół lotny)

nentów i mieszanek scharakteryzowano na podstawie wyników badań zawartości suchej masy, wartości pH, przewodnictwa, uwodnienia oraz oznaczenia suchej pozostałości.

W celu określenia wartości przyrodniczej mieszanek osadowo-popiołowych wykonano test fitotoksyczności (PhytotestkitTM) zgodnie z metodą opisaną w¹⁾. Ocenę wschodów oraz wzrostu łodyg i korzeni roślin przeprowadzono po 7 dniach wzrostu na mieszanekach osadowo-popiołowych i podkładzie porównawczym z osadem. W doświadczeniu wykorzystano nasiona jęczmienia jarego (*Hordeum vulgare* L.), gorczycy białej (*Sinapis alba*) oraz rzeżuchy (*Lepidium sativum*). Analizowane materiały, w ilości 40 g umieszczono na szalkach Petriego o średnicy 11,0 cm oraz 11,5 cm. Na każdym z podkładów wysiano po 25 szt. danej rośliny testowej.

Temperatura otoczenia stanowiska badawczego wynosiła $22,5 \pm 2^\circ\text{C}$, a wilgotność powietrza kształtowała się na poziomie $35 \pm 5\%$. W celu utrzymania odpowiednich warunków wzrostu roślin, podkłady regularnie spryskiwano wodą redestylowaną, oraz okrywano folią paraizolacyjną.

Toksyczność mieszanek wyrażona

została wzorem (1) jako stopień inhibicji (stymulacji) I , %, w odniesieniu do próby kontrolnej:

$$I = \frac{(L_K - L_i) \cdot 100}{L_K} \quad (1)$$

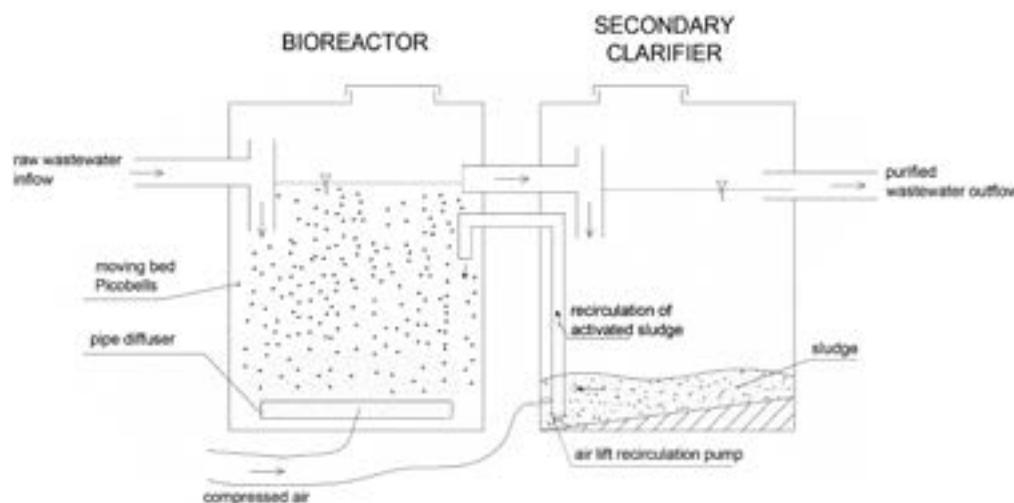


Fig. 1. Pilot wastewater treatment plant in the laundry Fliegel Textilservice

Rys. 1. Schemat pilotowej oczyszczalni ścieków w pralni Fliegel Textilservice

Dr inż. Sławomira BERING – notkę biograficzną Autorki drukujemy w bieżącym numerze na str. 1733.

Dr inż. Krzysztof TARNOWSKI – notkę biograficzną Autora drukujemy w bieżącym numerze na str. 1733.

w którym L_k oznacza średnią długość korzenia dla próby kontrolnej, cm, a L_t średnią długość korzenia dla próby testowej, cm.

Omówienie wyników

W tabeli 2 przedstawiono wyniki fizykochemicznych analiz przygotowanych mieszanek osadowo-popiołowych. Mieszanek M2 charakteryzowała się dużą zawartością substancji organicznej (23,70%) oraz azotu ogólnego (2,16 g/kg s.m.). Ze względu na znaczną zawartość fosforu ogólnego, obecnego w odpadach powstałych po spalaniu drewna (1,87 g/kg s.m.), przygotowana na jego bazie mieszanek osiągnęła maksymalną zawartość fosforu, wynoszącą 1,91 g/kg s.m. W mieszanek tej stwierdzono również największą zawartość magnezu, wynoszącą 65,30 g/kg s.m. Mieszanek M1 oraz M2 odznaczały się dużą zawartością potasu (337,97 oraz 292,43 g/kg s.m.). Zawartość tego pierwiastka oznaczona w mieszanek M3 wyniosła jedynie 1,20 g/kg s.m.

Table 2. Characteristics of tested ash-sludge blends

Tabela 2. Charakterystyka badanych mieszanek osadowo-popiołowych

Wyszczególnienie	Jednostka	Mieszanki		
		M 1	M 2	M 3
pH	-	8,68	12,33	11,9
Przewodnictwo	mS/cm	79,75	16,94	1,992
Gęstość	kg/m ³	1386	1251	1412
Sucha masa	% (s.m.)	44,00	40,30	63,66
Substancja organiczna	% (s.m.)	3,75	23,70	3,90
Azot	g/kg (s.m.)	1,39	2,16	1,15
Fosfor		1,59	1,91	0,29
Potas		337,97	292,43	1,20
Sód		279,82	268,02	0,56
Magnez		0,06	65,30	30,3

Wyniki przeprowadzonego fitotestu wskazały na różny stopień toksyczności analizowanych mieszanek. Największą ilością wschodów odznaczała się mieszanek z popiołem lotnym (rys. 4). Stopień wschodów dla gorczycy i jęczmienia jarego wyniósł 98%, a dla rzęchuchy 92%. Na podkładach M1 oraz M2 zaobserwowano zahamowanie wzrostu roślin, co świadczyło o wyższej toksyczności tych materiałów (rys. 3).

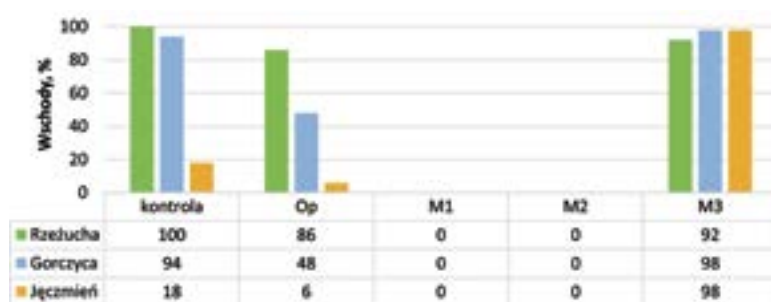


Fig. 3. Effect of ash-sludge blends on the germination of the tested plants, %

Rys. 3. Wpływ mieszanek osadowo-popiołowych na wschody roślin testowych, %

Table 3. Toxicity towards the roots growth of the tested plants, %

Tabela 3. Toksyczność dla wzrostu korzeni roślin testowych, %

Podkład	Rzeżucha		Gorczyca		Jęczmień	
	inhibicja	stymulacja	inhibicja	stymulacja	inhibicja	stymulacja
O _F	88,7	-	87,2	-	-	-34
M1	0	-	0	-	0	-
M2	0	-	0	-	0	-
M3	68,5	-	55,2	-	62,0	-

Stopień inhibicji roślin testowych zestawiono w tabeli 3. W przypadku mieszanek osadu ściekowego z popiołem lotnym zaobserwowano zjawiska stymulacji, obejmujące wydłużenie korzeni roślin testowych w stosunku do obiektu kontrolnego. Mieszanekami odznaczającymi się największą zawartością sodu i potasu były podkłady M1 oraz M2. Również ze względu na wysoką zawartość kadmu, znacznie przekraczającą dopuszczalną zawartość dla nawozów oraz gleb użytkowanych rolniczo, nie doszło do wzrostu żadnej z roślin.

Podsumowanie

Uproszczony test wschodów i wzrostu roślin testowych wykazał toksyczne działanie mieszanek zawierających popioły powstałe po spalaniu słomy oraz drewna. Analizując skład próbek, odpowiedzialnymi za brak (lub minimalne plonowanie) były duże stężenia takich pierwiastków, jak potas. Gleby uprawne charakteryzują się zawartością potasu 2–40 g/kg. Jego nadmiar prowadzi do zasolenia podłoża, pogorszenia jakości plonów oraz niedoborów magnezu, wapnia i boru występujących w roślinach. Znaczna zawartość substancji organicznych, azotu i fosforu umożliwia jednak wykorzystanie mieszanek do użyzniania gleb zdegradowanych, ubogich w substancje pokarmowe^[7].

Otrzymane wyniki badań wskazują, że możliwe jest przyrodnicze wykorzystanie mieszanek osadowo-popiołowych, m.in. jako nawozów organiczno-mineralnych (mieszanek M2), materiału do rekultywacji oraz zamykania składowisk odpadów komunalnych (podglebie lub warstwy rekultywacyjne) lub jako materiału nawozowego pod uprawy pasz oraz roślin przeznaczonych na cele energetyczne.

Metoda otrzymywania mieszanek osadowo-popiołowych pozwala na jednoczesne zagospodarowanie zarówno odpadów powstających w oczyszczalniach ścieków, jak i w zakładach energetycznych. Przygotowanie mieszanek osadowo-popiołowych cechuje się prostotą wykonania, oraz nie wymaga dużych nakładów inwestycyjnych, wykorzystania skomplikowanych i kosztownych technologii.

Odpady paleniskowe dodawane do osadów ściekowych powodują ponadto ich stabilizację, pozwalając na znaczne oszczędności w procesach przeróbki.

Otrzymano: 20-06-2017

LITERATURA

- [1] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 maja 2004 r. w sprawie oznaczania aktywności cytotoksycznej na rzeżusze ogrodowej, *Dz. U.* 2004, nr 128, poz. 1347.
- [2] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych, *Dz. U.* 2015, poz. 257.
- [3] I. Białobrzewski, M. Miks-Krajnik, J. Dach, M. Markowski, W. Czekala, K. Gluchowska, *Waste Manage.* 2015, **43**, 72.
- [4] J.B. Bień, *Sewage sludge. Theory and practice (in Polish)*, Częstochowa 2002.
- [5] E. Iacovidou, D.G. Ohandja, N. Voulvoulis, *J. Environ. Manage.* 2012, **112**, 267.
- [6] J. Mata-Alvarez, J. Dosta, M.S. Romero-Güiza, X. Fonoll, M. Peces, S. Astals, *Renew. Sustainable Energy Rev.* 2014, **36**, 412.
- [7] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu, *Dz. U.* 2008, nr 119, poz. 765.
- [8] Rozporządzenie (WE) nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 października 2003 r. w sprawie nawozów.
- [9] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczenia odpadów do składowania na składowiskach, *Dz. U.* 2015, poz. 1277.
- [10] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów, *Dz. U.* 2014, poz. 1923.
- [11] PN-EN 12176:2004, *Charakterystyka osadów ściekowych. Oznaczanie wartości pH.*
- [12] PN-EN 12880:2004, *Charakterystyka osadów ściekowych. Oznaczanie suchej pozostałości i zawartości wody.*
- [13] PN-EN 12879:2004, *Charakterystyka osadów ściekowych. Oznaczanie strat przy prażeniu suchej masy osadu.*
- [14] PN-EN 16169:2012, *Osady ściekowe, uzdatnione bioodpady oraz gleba. Oznaczanie azotu metodą Kjeldahla.*
- [15] PN-EN ISO 6878:2006, *Jakość wody. Oznaczanie fosforu. Metoda spektrometryczna z molibdenianem amonu.*
- [16] PN-EN ISO 13657:2006, *Charakteryzowanie odpadów. Roztworzenie do dalszego oznaczania części pierwiastków rozpuszczalnych w wodzie królewskiej.*
- [17] S. Bering, A. Iżewska, J. Mazur, K. Tarnowski, *Przem. Chem.* 2016, **95**, nr 8, 1000.

Analiza osadów powstałych podczas oczyszczania spalin odlotowych i możliwości ich zagospodarowania

Analysis and methods of waste management of sludges obtained from exhaust gas treatment plant

Justyna Kiper, Anna Głowacka^{*)}

Słowa kluczowe: osad ściekowy przemysłowy, gospodarka osadami, uboczne produkty spalania, fitotesty

Streszczenie

W artykule przedstawiono możliwości zagospodarowania przemysłowych osadów ściekowych z mechaniczno-chemicznej oczyszczalni ścieków, powstałych w instalacji odsiarczania spalin w elektrowni „Dolna Odra” w Nowym Czarnowie. Przedmiot badań stanowiły również popioły i żużle powstałe na skutek spalania węgla kamiennego, oraz przygotowane na ich bazie mieszanki. Przeprowadzono badania fizykochemiczne w oparciu o aktualne normy oraz instrukcje oraz określono wartości przyrodnicze mieszanek, wykorzystując test fitotoksyczności.

Celem badań było określenie możliwości zagospodarowania osadów ściekowych przemysłowych powstających w zakładach energetycznych oraz ubocznych produktów spalania jakimi były popioły lotne wylapywane w elektrofiltrach, popioło-żużel z odżuźlaczy, oraz żużel (frakcja poniżej 500 µm) po spalaniu osadów ściekowych w kotłach z rusztem mechanicznym.

Przeprowadzone badania wskazały możliwość zagospodarowania tych odpadów metodami stosowanymi przy unieszkodliwianiu komunalnych osadów ściekowych. Badane komponenty zawierały małą ilość składników pokarmowych ($N = 0,48 \pm 1,00$; $P = 0,20 \pm 1,50$, $K = 0,67 \pm 3238 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$) wobec czego nie zaleca się stosowania ich jako nawozy mineralne czy też organo-mineralne. Analizowane materiały nie zawierały też ponad normatywnych ilości metali ciężkich takich jak kadm, miedź, nikiel, ołów oraz cynk [16]. Przeprowadzony test fitotoksyczności dla przygotowanych mieszanek z odpadów wykazał korzystne warunki siedliskowe dla roślin testowych, występujące na podkładach przygotowanych z dodatkiem odpadów po spalaniu węgla kamiennego oraz osadu ściekowego przemysłowego.

Keywords: xxxxxxxxxxxxxxxx

Summary

The study shows utilization possibilities of industrial sludge formed as a by-product of mechanical and chemical sewage treatment which were created inside flue gas desulphurization system of “Dolna Odra” power plant in Nowe Czarnowo. The studies were performed also on ashes and slags which result from hard coal combustion. Including blends which are based on them as well. Physiochemical tests were carried out according to current standards and instructions. Environmental properties of blends were determined by phytotoxicity test.

The purpose of the study was to determine the environmental properties of industrial sludge produced in power plant and side combustion products: fly ash from electrostatic precipitators, ash-slag from slag trap and slag (fraction below 500 µm) from combustion of municipal sewage sludge in boiler with mechanical grate. The research shows possibilities of management of side products by methods used to dispose of municipal sewage sludge.

The components contained a small amount of nutrients ($N = 0,48 \pm 1,00$; $P = 0,20 \pm 1,50$, $K = 0,67 \pm 3238 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$), thus use them as mineral or organo-mineral fertilizer is not recommended. Analyzed materials did not contain excessive quantities of heavy metals like cadmium, copper, nickel, lead and zinc [16]. Performed phytotoxicity test for prepared waste blends has proved the favorable habitat conditions for tested plants which were developed on special prepared base in combination with coal combustion wastes and industrial sewage sludge.

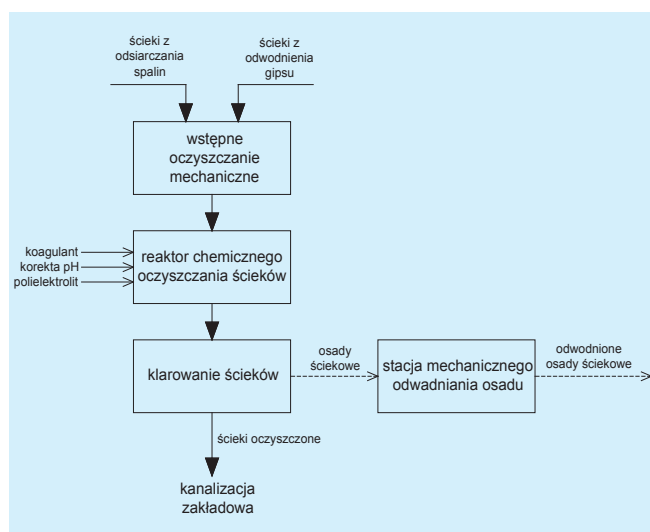
1. Wprowadzenie

Proces spalania paliw generuje produkty uboczne do których zalicza się m.in. gazy spalinowe oraz odpady paleniskowe w postaci popiołów i żużli. Ścieki powstałe podczas odsiarczania gazów odlotowych wymagają oczyszczenia przed odprowadzeniem ich do kanalizacji [13]. Odpadem powstałym podczas tego procesu są przemysłowe osady ściekowe, które należy unieszkodliwić lub przeznaczyć do ostatecznego zagospodarowania. Obowiązują-

ce prawo określa warunki stosowania komunalnych osadów ściekowych, jednak nie reguluje postępowania z odpadami powstałymi w oczyszczalniach ścieków przemysłowych. [16]. Problem zagospodarowania osadów ściekowych wymaga indywidualnego podejścia, ze względu na skład i właściwości, które są specyficzne w zależności od charakteru zakładu w którym powstają. Według danych Głównego Urzędu Statystycznego, w 2015 r. wyprodukowano 951,5 tys. ton s.m. osadów ściekowych z czego 40,3% pochodziło z oczyszczalni ścieków przemysłowych [6]. Do za-

^{*)} Justyna Kiper, mgr inż. – Katedra Inżynierii Sanitarnej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, al. Piastów 50, 70-311 Szczecin, tel.: +48 91 449 48 02, e-mail: justynakiper@gmail.com

Anna Iżewska, dr hab. inż. – Katedra Inżynierii Sanitarnej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, al. Piastów 50, 70-311 Szczecin, tel.: +48 91 449 48 02, e-mail: anna.izewska@zut.edu.pl



Rys. 1. Schemat technologiczny oczyszczalni IOS w Elektrowni „Dolna Odra”

Fig. 1. Process diagram (flow chart of the FGD treatment plant in “Dolna Odra” power plant

kładów tych zalicza się m.in. oczyszczalnie działające na terenie elektrowni, do których trafiają ścieki powstałe podczas procesów odsiarczania spalin czy z odwodnienia gipsu. Schemat technologiczny mechaniczno-chemicznej oczyszczalni IOS przedstawiono na rys. 1.

Celem badań było określenie możliwości zagospodarowania osadów ściekowych przemysłowych powstających w zakładach energetycznych oraz ubocznych produktów spalania: popiołów lotnych wyłapywanych w elektrofiltrach, popioło-żużli z odżuźlaczy, oraz żużelu (frakcja poniżej 500 μm) po spaleniu osadów ściekowych w kotłach z rusztem mechanicznym.

2. Materiał i metodyka badań

W badaniach wykorzystano odpady powstałe na terenie elektrowni „Dolna Odra” oraz oczyszczalni ścieków „Pomorzany”. Należały do nich: odwodniony osad ściekowy przemysłowy, jako uboczny produkt oczyszczania ścieków odpływających z instalacji odsiarczania spalin (kod odpadu 10 02 14), popioły lotne (kod odpadu 10 01 02) wyłapywane w elektrofiltrach, popioło-żużle z odżuźlaczy (kod odpadu 10 01 80), oraz żużel (frakcja poniżej 500 μm) po spaleniu osadów ściekowych w kotłach z rusztem mechanicznym (kod odpadu 19 01 12) [17]. Wymienione komponenty (rys. 2) posłużyły do przygotowania trzech mieszanek osadowo-popiołowych.

Osad ściekowy przemysłowy (O_{CH}) wymieszano z popiołem lotnym (1), popioło-żużlem (2) oraz żużlem powstałym po spaleniu komunalnych osadów ściekowych (3) w stosunku wagowym 1:1, w przeliczeniu na suchą masę. W tab. 1 przedstawiono przyjęte oznaczenia badanych komponentów oraz przygotowanych na ich bazie mieszanek.

Tabela 1. Przyjęte oznaczenia wykorzystanych materiałów

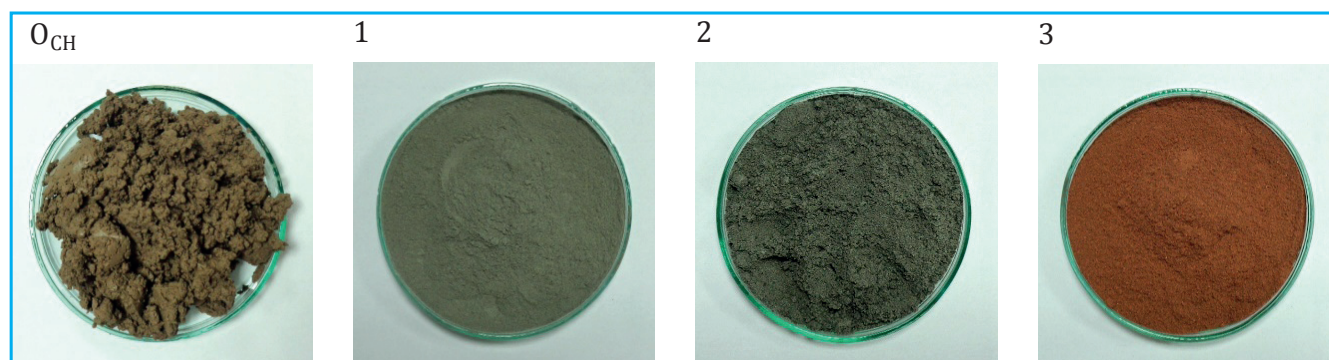
Table 1. Assumed designations of products used

Komponent/mieszaneczka	Przyjęte oznaczenie
Odwodniony osad ściekowy przemysłowy	O_{CH}
Popiół lotny z elektrowni Dolna Odra	1
Popioło-żużel z elektrowni Dolna Odra	2
Żużel ze spalania osadów ściekowych z Oczyszczalni Ścieków „Pomorzany” (frakcja < 500 μm)	3
Osad ściekowy przemysłowy + popiół lotny	M1
Osad ściekowy przemysłowy + popioło-żużel	M2
Osad ściekowy przemysłowy + żużel po spaleniu osadów	M3

Wykonane analizy pozwoliły określić skład materiałów: całkowitą zawartość azotu, fosforu, potasu, sodu, magnezu, oraz ilości metali ciężkich – kadmu, kobaltu, miedzi, żelaza, manganu, niklu, ołowiu oraz cynku. W trakcie badań oznaczono również parametry fizyczne takie jak: odczyn, przewodnictwo, gęstość, wilgotność, procentowy udział suchej masy oraz substancji organicznych.

Oznaczenia analityczne właściwości fizykochemicznych badanych komponentów oraz mieszanek wykonano metodami referencyjnymi, zgodnie z obowiązującymi normami oraz instrukcjami: PN-EN 12176:2004, PN-EN 12880:2004, PN-EN 12879:2004, PN-EN 16169:2012, PN-EN ISO 6878:2006, PN-EN ISO 13657:2006.

Określenie właściwości mieszanek osadowo-popiołowych przeprowadzono zgodnie z metodą opisaną w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 13 maja 2004 r. [18] “Oznaczanie aktywności cytotoksycznej na rzeźusze ogrodowej”. Test fitotoksyczności (Phytotestkit™) wykazuje toksyczny wpływ zastosowanego podłoża na rośliny, zachodzący w różnych stadiach rozwojowych. Jako rośliny testowe wykorzystano nasiona rzeżuchy (*Lepidium sativum*), gorczycy białej (*Sinapis alba*) oraz jęczmienia jarego (*Hordeum vulgare* L.) [2][3]. Testowaniu poddano trzy mieszaneczki osadowo-popiołowe. Dodatkowo przygotowano podłoże porównawcze składające się z osadu ściekowego przemysłowego oraz obiekt kontrolny w postaci wody redestylowanej. Poszczególne podkłady umieszczono na szalkach Petriego w ilości 40 gram, a następnie wysiano po 25 nasion każdej z roślin testowej. Doświadczenie przeprowadzono w dwóch powtórzeniach, utrzymując stałą temperaturę oto-



Rys. 2. Komponenty wykorzystane do przygotowania mieszanek osadowo-popiołowych (O_{CH} – osad ściekowy przemysłowy, 1 – popiół lotny, 2 – popioło-żużel, 3 – żużel ze spalania osadów ściekowych)

Fig. 2. Products used to prepare ash-sludge blends (O_{CH} – chemical wastewater sludge, 1 – fly ash, 2 – slag-ash, 3 – ash from the burning of wastewater sludge)

czenia $22,5 \pm 2^\circ\text{C}$ oraz wilgotność powietrza na poziomie $35 \pm 5\%$. Wynik doświadczenia wyrażono jako procent inhibicji/stymulacji odniesiony do próby kontrolnej:

$$I = \frac{(L_k - L_t) \cdot 100}{L_k} [\%] \quad (1)$$

gdzie:

L_k – średnia długość korzenia dla próby kontrolnej [cm];

L_t – średnia długość korzenia dla próby testowej [cm].

3. Omówienie wyników

Właściwości fizykochemiczne

Przed skierowaniem osadów do zagospodarowania niezbędne jest poznanie ich właściwości fizykochemicznych. Wyniki badań analizowanych komponentów oraz mieszanek osadowo-popiołowych przedstawiono w tab. 2.

Materiały charakteryzowały się odczynem zasadowym, wynoszącym od 7,8 do 11,0. Przewodnictwo elektryczne popiołów i żużli wyniosło od 0,31 do 2,84 mS/cm, natomiast osadu przemysłowego – 5,54 mS/cm.

Osad ściekowy przemysłowy charakteryzował się uwodnieniem – 41,84%. Zawartość suchej masy na poziomie ok. 58% oraz bardzo duży udział substancji nieorganicznej wynoszący 95,95% świadczył o mineralnym pochodzeniu osadu [1]. Wskazuje na to również oznaczona zawartość całkowitego azotu i fosforu – stężenie pierwiastków wyniosło jedynie 0,48 g N·kg⁻¹ s.m. oraz 0,20 g P·kg⁻¹ s.m. Maksymalną zawartością substancji organicznych na poziomie 9,5% s.m. odznaczał się popióło-żużel. W komponencie tym ozna-

czono najmniejsze stężenie magnezu, wynoszące 0,16 g·kg⁻¹ s.m, sodu – 0,31 g·kg⁻¹ s.m, oraz potasu – 0,67 g·kg⁻¹ s.m. Żużel powstały na skutek spalania osadów ściekowych zawierał jedynie 1,27% substancji organicznych – jest to wartość najmniejsza spośród analizowanych komponentów. Jednakże, w odpadzie tym oznaczono maksymalną zawartość fosforu ogólnego (231,5 g·kg⁻¹ s.m.), magnezu (47,95 g·kg⁻¹ s.m.), sodu (0,87 g·kg⁻¹ s.m) oraz duże stężenie potasu (132,08 g·kg⁻¹ s.m).

Przewodnictwo mieszanek osadowo-popiołowych wyniosło 3,36±0,4 mS/cm, natomiast ich pH mieściło się w przedziale od 8,6 do 10. Wymieszanie komponentów w stosunku wagowym 1:1 w przeliczeniu na suchą masę pozwoliło uzyskać zbliżone wartości uwodnienia poszczególnych kompozycji. Mieszanki z osadem przemysłowym cechowały się zawartością suchej masy rzędu 70±3,5%. Największa zawartość substancji organicznej oznaczona została w mieszanke z popioło-żużlem i wynosiła 4,32% s.m.

Ilość pierwiastków biogennych, takich jak azot i fosfor, była największa w mieszanke M3, w której oznaczono odpowiednio 1,04 g N·kg⁻¹ s.m. oraz 1,50 g P·kg⁻¹ s.m. Stężenie azotu ogólnego dla pozostałych dwóch mieszanek wyniosło ok. 0,52 g·kg⁻¹ s.m, natomiast fosforu ogólnego ok. 0,16 g·kg⁻¹ s.m. Mieszanina osadu przemysłowego oraz odpadu powstałego na skutek spalania osadów komunalnych cechowała się również największym stężeniem potasu rzędu 246,79 g·kg⁻¹ s.m., sodu – 1,06 g·kg⁻¹ s.m. oraz magnezu na poziomie 32,71 g·kg⁻¹ s.m.

Zawartość metali ciężkich

Analizowane komponenty nie przekroczyły wymagań opisanych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie komunalnych

Tabela 2. Właściwości fizyczne oraz zawartość makroskładników w testowanych komponentach oraz mieszkankach osadowo-popiołowych

Table 2. Characteristics and content of macronutrients of tested ash-sludge blends and products

Wskaźnik	Jednostka	O _{CH}	1	2	3	M1	M2	M3
pH	-	8,96	10,99	7,78	8,03	9,98	8,85	8,59
Przewodnictwo	mS/cm	5,54	2,78	0,31	2,84	2,96	3,35	3,77
Gęstość	kg/m ³	1638	n.o.*	n.o.*	n.o.*	950	918	954
Wilgotność	% s.m.	41,84	0,12	13,35	6,5	27,07	31,58	27,81
Sucha masa		58,16	99,88	86,65	93,5	72,93	68,43	72,2
Substancja organiczna		4,05	3,16	9,52	1,27	4,17	4,32	2,72
Azot ogólny	g·kg ⁻¹ s.m.	0,48	n.o.*	n.o.*	n.o.*	0,55	0,49	1,04
Fosfor ogólny		0,20	0,29	1,50	231,5	0,19	0,14	1,50
Potas ogólny		323,8	1,83	0,67	132,08	117,35	156,58	246,79
Sód ogólny		0,34	0,78	0,31	0,87	0,52	0,31	1,06
Magnez ogólny		17,93	33,66	0,16	47,95	27,65	20,43	32,71

*n.o. – nie oznaczano

Tabela 3. Zawartość metali ciężkich

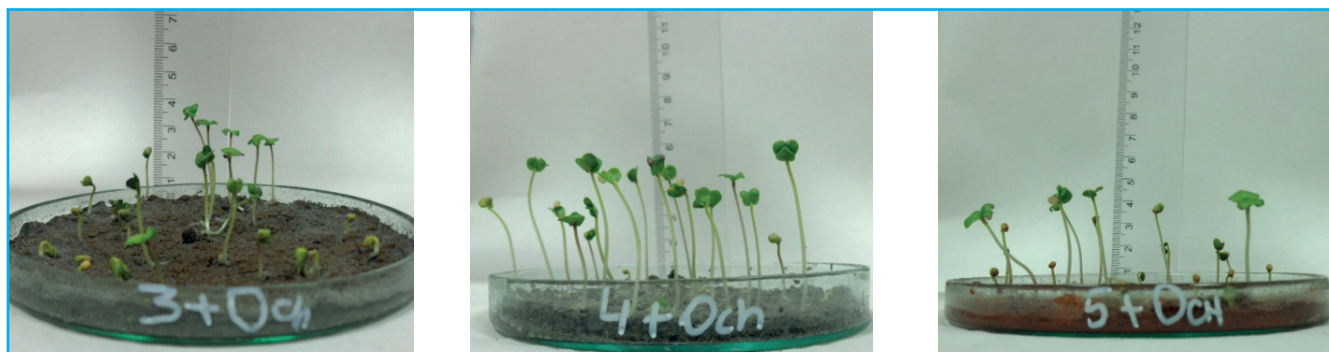
Table 3. The content of heavy metals

Metale ciężkie:	Jednostka	O _{CH}	1	2	3	M1	M2	M3
Cd	mg·kg ⁻¹ s.m.	0,80	0,0	0,0	0,30	0,30	0,15	0,40
Co		8,14	13,10	7,14	13,97	9,74	8,34	12,40
Cu		28,16	43,11	22,93	1591,56	31,58	24,37	792,93
Fe	g·kg ⁻¹ s.m.	17,83	47,73	35,03	179,88	41,76	41,68	79,37
Mn	mg·kg ⁻¹ s.m.	2406	359,3	323,5	368,0	697,0	748,0	637,9
Ni		19,42	52,12	22,23	66,76	33,78	24,82	40,43
Pb		13,83	26,56	7,19	17,96	6,75	2,80	7,90
Zn		131,74	72,17	29,62	4210	107,0	84,43	2862

Tabela 4. Toksyczność dla wzrostu korzeni roślin testowych, [%]

Table 4. Toxicity towards the roots growth of the tested plants [%]

Podkład	Rzeżucha		Gorczyca		Jęczmień	
	inhibicja	stymulacja	inhibicja	stymulacja	inhibicja	stymulacja
O _{CH}	96,7	-	83,8	-	90,6	-
M1	77,5	-	74,5	-	84,4	-
M2	77,3	-	53,3	-	74,0	-
M3	74,8	-	53,8	-	31,6	-



Rys. 3. Próbkę gorczycy po 7 dniach wzrostu na podkładach M1, M2 oraz M3

Fig. 3. Mustard seeds samples after a 7-day growth period on blends M1, M2 and M3

osadów ściekowych [16] odnośnie zawartości metali ciężkich takich jak kadm, miedź, nikiel, ołów oraz cynk.

Pierwiastkiem występującym w największej ilości było żelazo. Minimalna wartość oznaczona została w osadzie przemysłowym (17,83 g·kg⁻¹ s.m.), natomiast maksymalna w komponencie trzecim, pochodzącym z oczyszczalni ścieków „Pomorzany” (179,9 g·kg⁻¹ s.m.). Zawartość żelaza w mieszankach M1 oraz M2 wyniosła ok. 41,7 g·kg⁻¹ s.m., natomiast w mieszance M3 – 79,4 g·kg⁻¹ s.m.

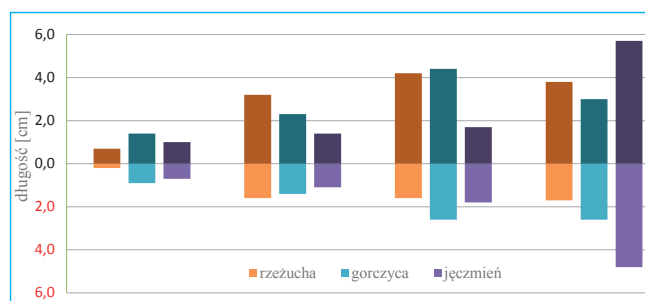
Ubożne produkty spalania węgla cechowały się zbliżoną zawartością poszczególnych pierwiastków. Zawartość miedzi ukształtowała się na poziomie 22,93 oraz 43,11 mg·kg⁻¹ s.m., podczas gdy w odpadzie po spalaniu osadów ściekowych wynosiła 1591,56 mg·kg⁻¹ s.m.. Podobna tendencja wystąpiła również w przypadku cynku, którego stężenie w komponencie trzecim osiągnęła wartość 4210 mg·kg⁻¹ s.m., podczas gdy w pozostałych materiałach nie przekroczyła 131,74 mg·kg⁻¹ s.m. Przygotowana na bazie odpadu

powstałego po spalaniu osadów ściekowych mieszanka M3 zawierała 792,93 mg Cu·kg⁻¹ s.m. oraz 2862 mg Zn·kg⁻¹ s.m. Maksymalne stężenie niklu na poziomie 66,76 mg·kg⁻¹ s.m. oznaczono w komponencie trzecim, minimalne w osadzie przemysłowym (19,42 mg·kg⁻¹ s.m.). Zawartość ołowiu w analizowanych komponentach wynosiła od 7,19 mg·kg⁻¹ s.m. dla popiołu-żużla, do 26,56 mg·kg⁻¹ s.m. w popiele lotnym.

Fitotoksyczność

W tab. 4 przedstawiono wyniki toksyczności mieszanek oraz podkładów osadowych, wyrażone jako procent inhibicji lub stymulacji roślin w odniesieniu do obiektu kontrolnego. Zjawisko stymulacji – wydłużenia korzeni w stosunku do kontroli nie wystąpiło na żadnym z badanych podkładów. Rośliną najbardziej podatną na toksyczne działanie podłoży była gorczyca, której próbki przedstawia rys. 3. Zahamowanie wzrostu korzeni w tym przypadku wyniosło odpowiednio średnio 53,5% dla podkładu M2 i M3 oraz 74,5% dla podkładu M1.

Średnia długość korzeni rzeżuchy wyrosłej na podkładach osadowo-popiołowych wynosiła 1,63 cm. Łodygi osiągnęły średnio 3,73 cm długości. Największy wzrost korzeni jak i łodyg gorczycy zaobserwowano na obiekcie M2 – mieszaninie z popioło-żużlem. W przypadku jęczmienia jarego na mieszance trzeciej, średnia długość korzeni wyniosła 4,8 cm, natomiast części nadziemnej – 5,7 cm. Oceniając wpływ analizowanych podkładów na wschody roślin testowych, najkorzystniej wypadła mieszanka osadu z popiołem lotnym (M1), na której wyrosło 100% nasion rzeżuchy, 96% gorczycy oraz 86% jęczmienia jarego (rys. 4).



Rys. 4. Długość łodyg oraz korzeni roślin testowych oraz procent wschodów na testowanych podkładach

Fig. 4. Plant height, length of roots and percent emergence of tested plants

	OCH	M1	M2	M3
rzeżucha	72%	100%	90%	90%
gorczyca	84%	96%	88%	98%
jęczmień	74%	86%	98%	80%

4. Dyskusja

Przygotowane mieszanki wykorzystać można w celach określonych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska [16], a mianowicie:

- przy dostosowywaniu gruntów do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu, do uprawy roślin przeznaczonych do

- produkcji kompostu oraz roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz,
- do rekultywacji terenów na cele nierolne,
- w rolnictwie oraz do rekultywacji gruntów na cele rolne – z wyjątkiem mieszaniny M3, w której przekroczone zostało dopuszczalne stężenie cynku.

Ze względu na małą zawartość składników pokarmowych, nie zaleca się stosowania analizowanych komponentów jako nawozy mineralne czy też organiczno-mineralne [19].

Badany przemysłowy osad ściekowy wykorzystać można przy zamykaniu i rekultywacji składowisk odpadów komunalnych oraz na złożach odpadów paleniskowych. Substancje organiczne zawarte w osadach ściekowych posiadają zdolność do buforowania odczynu i zasolenia gleb. Dzięki tym właściwościom doskonale nadają się do zazieleniania składowisk odpadów paleniskowych, charakteryzujących się alkalicznym odczynem [21]. Wieleletnie badania dowiodły, że metoda osadowa jest najprostszą i najskuteczniejszą metodą zazieleniania składowisk odpadów paleniskowych [22].

W przypadku rekultywacji składowisk odpadów komunalnych, stosować można mieszanki osadów zarówno z gruntami mineralnymi, jak i z ubocznymi produktami spalania węgla czy biomasy. Odpowiedni dodatek popiołów lotnych pochodzących ze spalania węgla kamiennego przekształca maź osadową w postać ziemistą, o strukturze gruzełkowatej. Mieszaniny osadowo-popiołowe o takiej konsystencji mogą być bezpośrednio wykorzystywane do rekultywacji gruntów, składowisk odpadów komunalnych, oraz nawożenia gleb [21].

Wykorzystanie odpadów mineralnych prowadzi do uzdatnienia osadów ściekowych. Zasadowy odczyn stosowanych popiołów stanowić może czynnik ograniczający wzrost roślin oraz rozwój szaty roślinnej, jednak zapewnia alkaliczną stabilizację osadów [21]. W przypadku rekultywacji terenów innych niż rolne oraz w celach unieszkodliwienia szkodliwych patogenów obecnych w osadach, wykorzystać można mieszaninę M1 której odczyn wyniósł 9,98.

Przeprowadzony test fitotoksyczności wykazał korzystne warunki siedliskowe dla roślin, występujące na podkładach przygotowanych z dodatkiem odpadów po spalaniu węgla kamiennego oraz osadu ściekowego przemysłowego. Mieszanki osadowo-popiołowe wykorzystać można m.in. do użytkowania gruntów antropogenicznych, rekultywacji składowisk odpadów komunalnych i paleniskowych czy tworzenia warstw rekultywacyjnych podczas zamykania składowisk odpadów.

W świetle nowych wymogów określanych przez Unię Europejską, zakazujących deponowania osadów na składowiskach, przyrodnicze zagospodarowanie stanowi prostą, tanią i przyjazną środowisku metodę ich unieszkodliwiania.

Problemem związanym z wykorzystaniem kompozytów organiczno-mineralnych są obowiązujące przepisy prawne, które nie tworzą podstaw do ich przyrodniczego zagospodarowania. Ze względu na niesprecyzowanie treści i wiele niejasności zawartych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska o komunalnych osadach ściekowych [16] realizacja tych działań oraz uzyskanie odpowiednich decyzji administracyjnych są utrudnione. Aktualne rozporządzenie nie precyzuje również możliwości przyrodniczego wykorzystania odpadów powstających w oczyszczalniach ścieków przemysłowych.

Uzyskane wyniki badań potwierdziły możliwość przyrodniczego zagospodarowania zarówno osadów przemysłowych, jak i mieszanin osadowo-popiołowych do celów określonych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska [16].

5. Wnioski

1. Powstające w zakładach energetycznych osady ściekowe uboczne produkty spalania oraz powstałe na ich bazie mieszanki wykorzystać można w celach nieprzemysłowych.

2. Przeprowadzone badania wskazały możliwość zagospodarowania tych odpadów metodami stosowanymi przy unieszkodliwianiu komunalnych osadów ściekowych.
3. Badane komponenty zawierały małą ilość składników pokarmowych ($N = 0,48 \pm 1,00$; $P = 0,20 \pm 1,50$; $K = 0,67 \pm 3238 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$). Nie zaleca się stosowania analizowanych komponentów jako nawozy mineralne czy też organiczno-mineralne.
3. Analizowane komponenty nie zawierały ponad normatywnych ilości metali ciężkich takich jak kadm, miedź, nikiel, ołów oraz cynk [Dz. U. 2015 poz. 257].
4. Przeprowadzony test fitotoksyczności wykazał korzystne warunki siedliskowe dla roślin testowych, występujące na podkładach przygotowanych z dodatkiem odpadów po spalaniu węgla kamiennego oraz osadu ściekowego przemysłowego.
5. Osad ściekowy przemysłowy powstający w zakładach energetycznych wykorzystać można przy zamykaniu i rekultywacji składowisk odpadów komunalnych oraz na złożach odpadów paleniskowych.

LITERATURA

- [1] Bień J.B. 2007. *Osady ściekowe teoria i praktyka*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa.
- [2] Bering S., A. Iżewska, J. Mazur, K. Tarnowski. 2016. „Badanie możliwości zagospodarowania osadów ściekowych z palni przemysłowej” *Przemysł Chemiczny* 95(8):1000-1002.
- [3] Kiper J. 2017. „Możliwości przyrodniczego zagospodarowania Mieszanek osadowo-popiołowych” *Inżynieria Ekologiczna* (18):74-82.
- [4] Kvesitadze G., G. Khatishvili, T. Sadunishvili., J.J. Ramsden. 2006. *Biochemical Mechanisms of Detoxification in Higher Plants. Basis of Phytoremediation*, Springer-Verlag, Berlin.
- [5] Krajowy Plan Gospodarki Odpadami 2022 www.monitorpolski.gov.pl/mp/2016/784/M2016000078401.pdf – dostęp 14.02.2017 r.
- [6] Ochrona Środowiska. 2016. *Informacje i opracowania statystyczne*, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa.
- [7] Polska Norma. *Charakterystyka osadów ściekowych. Oznaczanie wartości pH*. PN-EN 12176:2004.
- [8] Polska Norma. *Charakterystyka osadów ściekowych. Oznaczanie strat przy prążeniu suchej masy osadu*. PN-EN 12879:2004.
- [9] Polska Norma. *Charakterystyka osadów ściekowych. Oznaczanie suchej pozostałości i zawartości wody*. PN-EN 12880:2004.
- [10] Polska Norma. *Jakość wody. Oznaczanie fosforu. Metoda spektrometryczna z molibdenianem amonu*. PN-EN ISO 6878:2006.
- [11] Polska Norma. *Charakteryzowanie odpadów. Roztwieranie do dalszego oznaczania części pierwiastków rozpuszczalnych w wodzie królewskiej*. PN-EN ISO 13657:2006.
- [12] Polska Norma. *Osady ściekowe, uzdatnione bioodpady oraz gleba. Oznaczanie azotu metodą Kjeldahla*. PN-EN 16169:2012.
- [13] Rozporządzenie Ministra Budownictwa z dnia 14 lipca 2006 r. w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych [Dz.U. 2006 nr 136 poz. 964].
- [14] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczenia odpadów do składowania na składowiskach [Dz.U. 2015, 1277].
- [15] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi [Dz.U. 2016 poz. 1395].
- [16] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych [Dz.U. 2015 poz. 257].
- [17] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów [Dz.U. 2015, poz. 1923].
- [18] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 maja 2004 r. w sprawie warunków, w których uznaje się, że odpady nie są niebezpieczne [Dz.U. 2004 nr 128 poz. 1347].
- [19] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz.U. 2008 nr 119 poz. 765].
- [20] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady WE nr 2003/2003 z dnia 13 października 2003 r. w sprawie nawozów.
- [21] Siuta J. 2005. „Odpady czynnikiem degradacji i naprawy środowiska” *Inżynieria Ekologiczna* (10):37-57.
- [22] Siuta J., G. Kutla. 2005. „Rekultywacyjne działanie osadów ściekowych na złożach odpadów paleniskowych energetyki węglowej” *Inżynieria Ekologiczna* (10):58-69.

Analysis of the Variability of the Composition of Sewage Sludge Before and After Drying Treatment – SEM Studies

Justyna Kiper^{1*}, Anna Głowacka¹, Teresa Rucińska²

¹ Department of Sanitary Engineering, West Pomeranian University of Technology in Szczecin, al. Piastów 50, 70-311 Szczecin, Poland

² Department of Building Physics and Building Materials, West Pomeranian University of Technology in Szczecin, al. Piastów 50, 70-311 Szczecin, Poland

* Corresponding author's e-mail: justynakiper@gmail.com

ABSTRACT

The aim of the study was to determine the physical and chemical properties of the sewage sludge from “Pomorzany” and “Zdroje” municipal wastewater treatment plants located in Szczecin, Poland. The paper presents the outcomes of SEM observation of dried and stabilized sewage sludge. The research on the obtained materials was conducted using reference methods; the images from a scanning electron microscope were used. The amount of sewage sludge produced with the methods of its management was presented. The technology of sludge management is based on its dehydration up to dry weight content of roughly 20% and then drying in contact dryers up to 90–92% dry weight, separately in both plants. Dried sewage sludge is subsequently burned in mechanical grid boilers at “Pomorzany” WWTP. The analyzed materials were characterized by the pH of 7.90–8.42, dry mass and average organic matter content were 18.949% and 68.903%, respectively. The elements identified in the largest amount on the surface of analyzed materials included calcium, iron, phosphorus, sulphur and silicon. The amount of phosphorus ranging from 1.82 to 3.44% indicates the possibility of using sewage sludge as organic fertilizer product or an alternative source of phosphorus.

Keywords: sewage sludge, sewage sludge management, SEM observation

INTRODUCTION

Improving the municipal sewage sludge management is one of the most important environmental goals in the European Union. Since 1st January 2016, storing the municipal sewage sludge in municipal landfill is forbidden by the Polish law. It obliges searching for new solutions or improving the currently used methods of management. Most importantly, it encourages taking ecological, economical and technical aspects under consideration.

“The National Program of the Waste Management 2022” is an ongoing management plan, which constitutes the main practice followed by the members of the European Union. One of the points of the Program is focused on the increasing amount of wastage [including sewage sludges] subjected to thermal transformation.

In 2016, the municipal wastewater treatment plants in Poland generated 568 329 Mg d.m. of sewage sludge. The percentage of their thermal transformation amounted to 18%, improved from 11% reached in 2012 [Eurostat]. The increase of the degree in a wastewater treatment also cause increases in the total amount of sewage sludge. “National Program of the Waste Management 2022” forecasts the annual increase of the sludge amount by 2–3% in recalculation into a dry matter [Resolution No. 88 of the Council of Ministers of 1 July 2016].

Thermal sewage sludge utilization is achieved through a variety of processes. Sewage sludge which stabilizes during aerobic or anaerobic stabilization processes is dehydrated to about 18–20% of a dry matter. Then the sludge is subjected to drying, where the dry mass reaches more than 90%.

Final sludge decomposition takes place via combustion in grate or fluidal furnace [Cornel 2011]. Presently in Poland, there are 11 municipal sewage sludge combustion plants [with grate or fluidized bed furnaces], 17 thermal and 12 solar dryers [The Ministry of the Environment 2018, Henclik et al. 2014, Niesler and Nadziakiewicz 2013].

Depending on the chemical composition of wastewater, as well as the technical solutions employed in its treatment, the sludge with different content of micro- and macroelements, including heavy metals, is obtained. Additionally, the physical characteristics of sewage sludge are linked with the technology used [machines and installations] and the method of conducting the removal process. The presence of pathogenic bacteria, viruses and other pathogenic organisms in the sewage sludge constitutes a health risk [Schröder et al. 2007, Lu et al. 2009, Zorpas 2011, Ju et al. 2016].

The aim of the study was to characterize the physical and chemical properties of the municipal sewage sludge from “Pomorzany” and “Zdroje” wastewater treatment plant in Szczecin. The SEM observation of the samples of dried and dewatered sewage sludge was conducted. The possibility of employing methods for utilizing the sewage sludge was determined based on the results of this study.

MATERIALS AND METHODS

The analyzed materials were obtained from two municipal wastewater treatment plants in Szczecin (Poland). The material was collected in two repetitions in the first quarter of 2019. The studies included determination of dry matter content, pH, organic and mineral matter in stabilized, dewatered sewage sludge. The analysis of the physicochemical properties was performed using reference methods, in accordance with the applicable standards: BS EN 12880: 2004, PN-EN 12879:2004, PN-EN 12176: 2004.

Scanning electron microscope Hitachi TM 3000 equipped with EDS unit was used in order to observe the elemental concentration spectrum and determine the elemental composition of the analyzed dried and dewatered sewage. The presented analysis results are the average of 2 replicates. The standard deviation and the coefficient of variation were calculated.

Sludge management in the “Pomorzany” and “Zdroje” wastewater treatment plants

The “Zdroje” wastewater treatment plant treats the wastewater in the right bank – one of four districts of the city. The wastewater from other districts is directed to the “Pomorzany” wastewater treatment plant. Municipal sewage and rainwater in right bank are mainly collected into separate sanitary sewer systems and storm drain. The wastewater flowing into the “Pomorzany” WWTP may include stormwater or an urban runoff.

The wastewater influent to the “Zdroje” WWTP is characterized by a large load of pollution. The average daily inflow of sewage is about 15 000 m³. The capacity of the “Pomorzany” plant is 66 000 m³/d. The designed PE was 177 000 and 417 000 PE, respectively.

The main wastes generated in wastewater treatment plants include screenings, sand (preliminary treatment), initial (primary) sludge and excess sludge. The waste from bar screens and grit chambers are subjected to rinsing to reduce the organic parts content. The content of water is reduced by compression or separation. The dewatered primary and excess sludge are pumped to the plant sludge handling facilities for further processing: thickening, digesting and dewatering. Compaction of sludge is carried out in both plants alike. Receiving and transporting of thickened initial and excess sludge occurs periodically. The initial sludge is periodically received from primary settling tanks. Gravitationally concentrated up to about 5% of dry weight, the sludge from the bottom of gravity thickening tanks is received and transported to the mixed sludge tank.

The biological structure of excess sludge received from the second settling tank, means that most of the water contained in it is the water bound in the cells. It requires using polyelectrolytes for conducting the conditioning processes. The excessive sludge concentrated in mechanical compactors contains about 5–6% of dry weight.

After concentration, the mixed sludge is discharged to the digestion tanks, where it is mixed and heated up to 37–41°C. The biogas, produced during mesophilic fermentation is stored in the double-shell tanks. After desulfurization, the biogas is used as a fuel for the electrical and thermal energy production. Discharged sludge cake can reach the dry solids contents of 18–30%, depending on the dewatering technology and

polyelectrolyte applied. Four conveyor presses and two centrifuges are used in “Pomorzany” and “Zdroje” wastewater treatment plants.

The technology of thermal disposal of sewage sludge was chosen by the Department of Water Supply and Sewage Ltd. in Szczecin. The sewage sludge dehydrated up to a dry weight content of roughly 20% dries in contact dryers up to 90–92% dry weight, separately in both plants. The dried material from “Zdroje” WWTP is transferred and burned in two mechanical grid boilers with power of 2460 kW, in “Pomorzany” WWTP.

The general flow diagram of sludge treatment is shown in Figure 1.

RESULTS AND DISCUSSION

In 2018, 19528.27 Mg of sewage sludge was transferred for a desiccation in the “Pomorzany” WWTP, whereas in “Zdroje” it was 2853.23 Mg

(table 1). As a result of incinerating 4836.74 Mg of dried sewage sludge, 1425.58 Mg of ash and slag were produced. According to [Kelessidis and Stasinakis 2012], Poland was the greatest sludge producer in EU-12 countries. The mean specific sludge production expressed as kg DS per p.e. and year, in 2005 was 12,73, whereas in 2015 it reached the value of 14.78 kg DS per p.e. [Eurostat 2019]. The selected properties characteristic of the slag formed were included in the research conducted in 2016 by Głowacka et al. [Głowacka et al. 2017].

The physical properties of the municipal sewage sludge are presented in Table 2. The average dry mass of the sludge obtained from “Pomorzany” WWTP was in range of $18.570 \pm 0.423\%$. The dehydrated sludge from “Zdroje” WWTP has reached the content of dry mass from 18.518% to 20.286%. The organic matter content as well as pH of sewage sludge may vary considerably [Singh and Agrawal 2008]. The pH value was

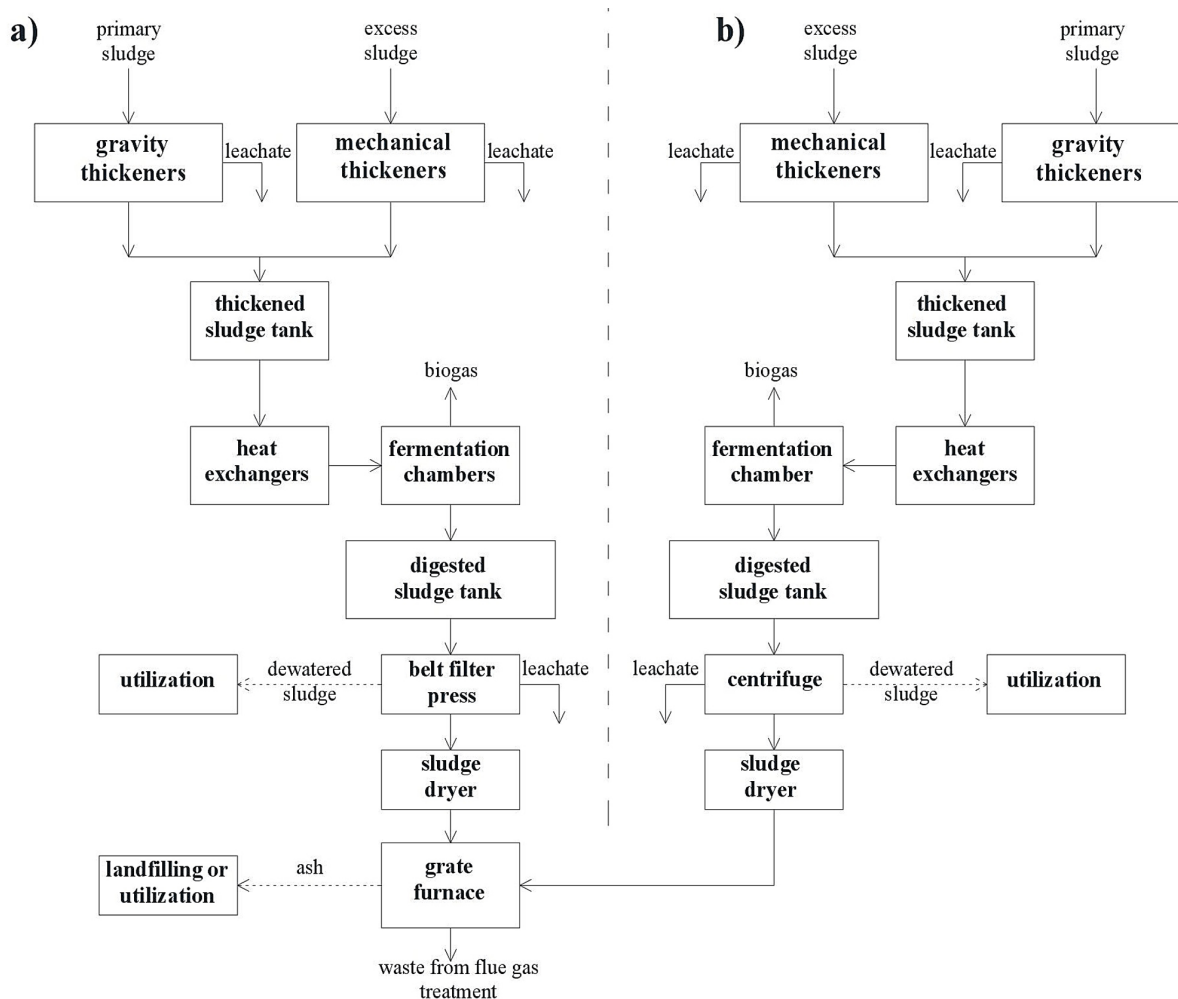


Figure 1. Flow diagram of sewage sludge management at Wastewater Treatment Plant
a) “Pomorzany”, b) “Zdroje”

Table 1. Mass of dehydrated, dried and incinerated sewage sludge in wastewater treatment plants in Szczecin in 2018 (in Mg)

Month	Dehydrated sewage sludge (19% d.m.)		Sewage sludge subjected to desiccation (19% d.m.)		Dried sewage sludge of average content (92±2%d.m.)		Sewage sludge ash (ssa)
	Zdroje	Pomorzany	Zdroje	Pomorzany	Zdroje	Pomorzany	
January	434.25	2 166.8	287.57	1 834.9	60.54	365.00	130.60
February	389.45	1 639.5	187.82	1 244.0	39.54	266.57	89.140
March	101.01	1 978.0	233.70	1 925.0	49.20	397.55	141.80
April	383.10	1 769.2	242.73	1 177.7	51.10	239.22	94.760
May	463.11	1 638.7	240.92	1 490.0	50.72	322.84	100.86
June	432.02	1 930.0	261.16	1 684.6	54.98	367.39	138.26
July	524.56	1 708.4	379.81	1 526.6	79.96	351.75	126.42
August	377.86	1 677.4	320.53	1 653.9	67.48	409.04	137.38
September	426.36	1 646.7	43.040	1 439.0	9.060	351.75	97.420
October	441.87	1 982.4	265.53	1 982.4	55.90	412.99	135.04
November	371.46	1 842.0	341.91	1 842.0	71.98	391.92	130.82
December	375.10	1 728.2	48.550	1 728.2	10.22	360.04	103.08
sum	4 720.15	21 707.30	2 853.3	19 528.3	600.68	4 236.06	1 425.6
average	393.35	1 808.94	237.77	1 627.36	50.06	353.01	118.80
max	524.56	2 166.80	379.81	1 982.40	79.96	412.99	141.80
min	101.01	1 638.70	43.04	1 177.70	9.06	239.22	89.14

Table 2. Characteristic of dehydrated sludge [average±standard deviation]

Sample	Dry mass [% d.m.]	Humidity [% d.m.]	Organic matter [% d.m.]	Mineral substance [% d.m.]	pH
P1'	18.965 ± 0.025	81.035 ± 0.025	69.12 ± 0.10	30.88 ± 0.10	7.90
P2'	18.179 ± 0.059	81.824 ± 0.059	68.56 ± 0.12	31.44 ± 0.12	8.26
Z1'	18.832 ± 0.283	81.168 ± 0.283	69.43 ± 0.07	30.57 ± 0.07	8.05
Z2'	19.820 ± 0.578	80.180 ± 0.578	68.50 ± 0.06	31.50 ± 0.06	8.42
mean	18.949	81.052	68.903	31.098	-
SD	0.6747	0.6758	0.4490	0.4490	-
CV	0.0356	0.0083	0.0065	0.0144	-

7.9–8.26 and 8.05–8.42, respectively. An increase in the alkalinity of the samples taken in the second term (P2, Z2) was noted. The content of organic matter and mineral substance in the various samples did not vary significantly. The average content of organic matter in the collected materials was 68.903 ± 0.675 %. Higher organic matter in sewage sludge enhances the activities of soil enzymes, as well as the soil microbial activity [Singh and Agrawal 2008].

A microscopic evaluation was conducted with the use of electron microscope. The samples of dehydrated sewage sludge were previously dried on a moisture analyzer. Figure 2 and 3 show the structure of both sewage sludge samples after dehydration and desiccation. The structure of sewage sludges after thermal treatment was porous and irregular. According to Głowacka et al., the porous structure of slag results in low volumetric density and provides an advantage of convenient

thermal insulation; however, it contributes to an increased water absorption and lower level of mechanical strength [Głowacka et al. 2017]. As in the reports of other researchers [Rio et al. 2005], the structure of the dehydrated sludges is mainly macroporous. Singh and Agrawal [Singh and Agrawal 2008], conducted studies which indicate that sludge improves the physical properties of the soil such as porosity, bulk density, water retention and aggregate stability.

Hitachi TM 3000 Scanning electron microscope equipped with EDS unit was used in order to determine the elemental composition of the analyzed slag – see Figure 4.

The heavy metals occurring in sewage sludge include iron, zinc, copper, nickel, chromium, as well as the elements considered toxic such as lead, cadmium, mercury [Singh and Agrawal 2008]. Toxic elements are highly harmful to humans, animals, growth and development of plants

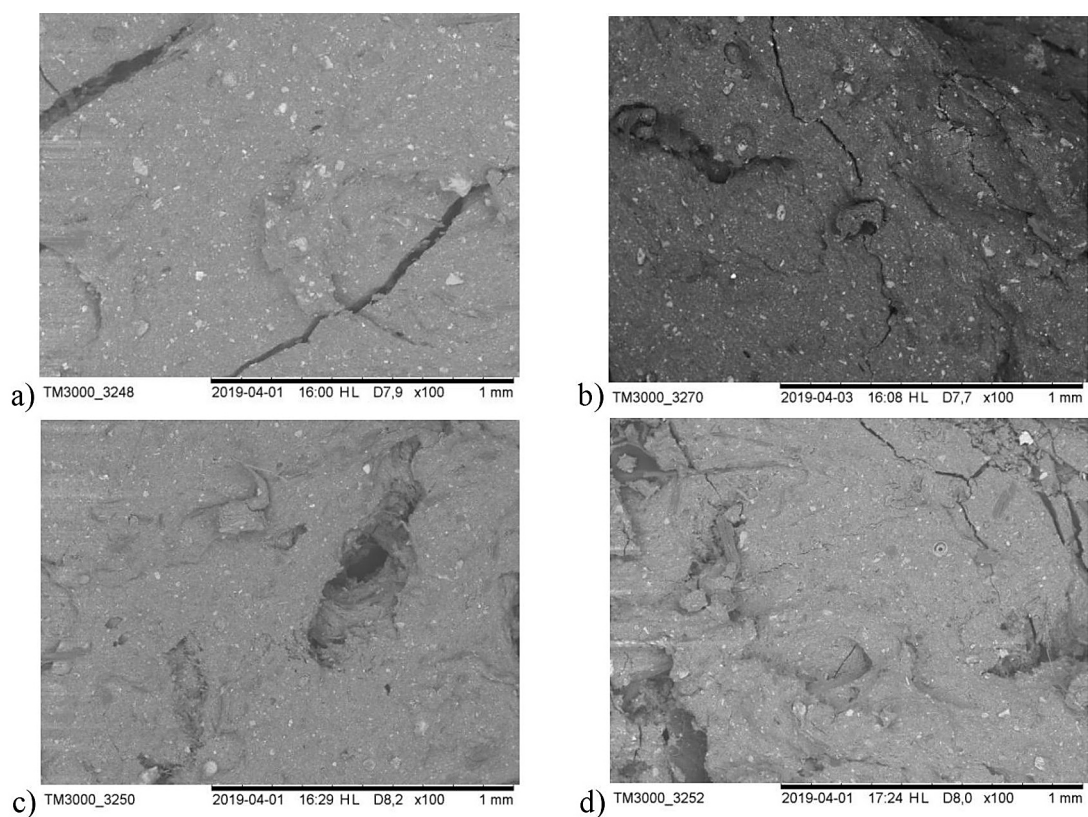


Figure 2. Image of microstructure of dehydrated sewage sludge from “Pomorzany” [a,b] and “Zdroje” [c,d] wastewater treatment plants, 100x magnification

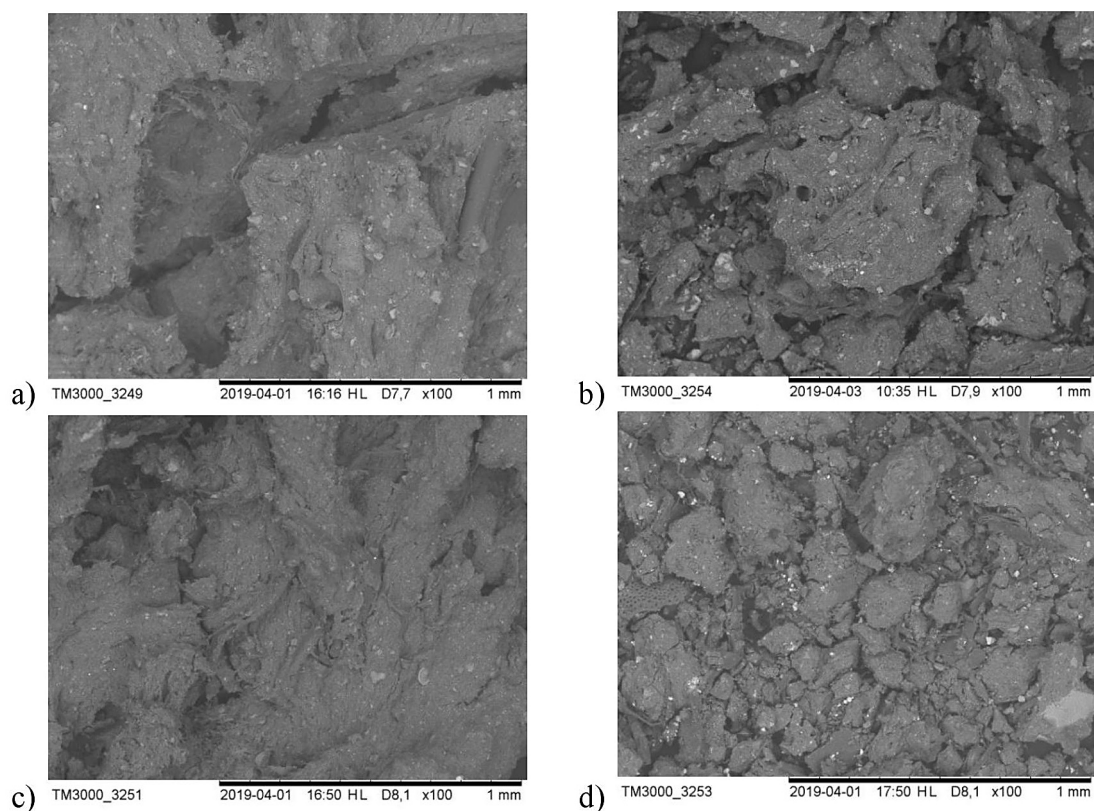


Figure 3. Image of microstructure of dried sewage sludge from “Pomorzany” [a,b] and “Zdroje” [c,d] wastewater treatment plants, 100x magnification

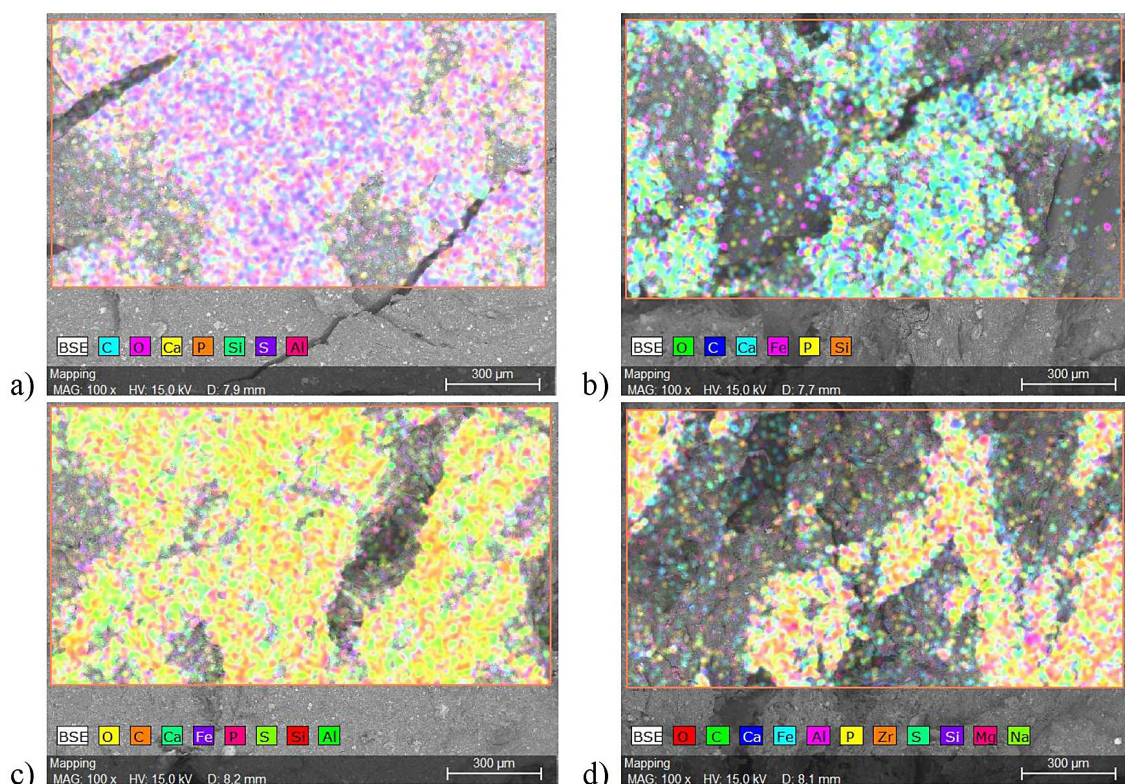


Figure 4. Map of the elements identified on the sewage sludge surface (a) dehydrated and (b) dried sewage sludge from “Pomorzany”, (c) dehydrated and (d) dried sewage sludge from “Zdroje”

even in small concentrations [Wang et al. 2003, Pueyo et al. 2004]. As indicated by the presented summarizing of elements – figure 3, table 3, mass percent (wt.%) of iron observed on the surface of the analyzed material ranged from 1.95 to 5.58%. Due to its strong, non-toxic reducing properties, iron is used for the reclamation of the environment, as well as the soil contaminated with trace metals. Iron effectively participates in the coprecipitating and sorption of inorganic pollutants [Ju et al. 2016]. In the Z2' sample, cadmium was determined at 0.29%. It is believed that major anthropogenic sources of Cd in soils are atmospheric deposition and P-fertilizers. However, the deposition rate of Cd in the industrialized countries should be further reduced due to the decreased production and strict environmental regulations. The EU regulations and national policies permit the use of compost materials for agricultural purposes when the Cd content in composts varies between 0.2 and 1.3 mg·kg⁻¹ [Ociepa-Kubicka and Ociepa 2012, Eckel et al. 2008, Beavington et al. 2004]. The concentration of other heavy metals was so low that it cannot be detected by EDS.

Calcium, iron, phosphorus, sulphur and silicon in varying proportions amounted to 85.9% of the total content of the observed micro and macro

elements. Nearly a twice higher percentage of sulfur (1.94%) was observed in the municipal sludge from the “Zdroje” WWTP in comparison with the sludge from “Pomorzany” (1.00%). The sulfur present in the sewage sludge for thermal disposal, affects the occurrence of an unfavorable corrosion of structural elements of boilers. Additionally, it contributes to the formation of organic and inorganic contaminants [Skawińska and Kuklis 2014]. The materials from both treatment plants are characterized by a similar occurrence of phosphorus – 2.88% and 2.32% on average, respectively. The phosphorus present in sewage sludge is a valuable element that can be recovered as well as used directly for fertilizing or reclamation purposes. However, due to heavy metal contamination, sewage sludge management is subject to strict regulations (e.g. Regulation (EC) No. 2003/2003 of the European Parliament and Council of 13th October 2003) [Cieślik et al. 2015]. The studies carried out by the authors in previous years indicate the content of phosphorus in municipal sewage sludge is from 12.3 to 48.1 g·kg⁻¹ d.m. [Iżewska et al. 2007, Kiper 2017]. According to Parés Viader, the concentration of phosphorus in the sewage sludge ash depends on the combustion technology and might occur in

Table 3. Percentage share of elements identified on the sewage sludge surface

	WWTP Pomorzany					WWTP Zdroje					Total	
	dried on a moisture analyzer		dried sewage sludge dryer		mean	dried on a moisture analyzer		dried sewage sludge dryer		mean	mean	standard deviation
	P1'	P2'	P1"	P2"		Z1'	Z2'	Z1"	Z2"			
Ca	3.59	2.81	4.58	3.35	3.58	5.31	4.79	4.20	4.93	4.81	4.19	0.87
Fe	2.80	1.94	2.79	2.20	2.43	5.59	5.68	2.35	4.37	4.50	3.46	1.53
Si	2.39	1.89	1.67	2.56	2.13	1.49	1.17	1.53	1.37	1.39	1.76	0.49
P	2.29	1.82	2.97	2.23	2.32	3.44	3.06	2.83	2.20	2.88	2.60	0.55
S	1.08	1.11	n.d.*	0.82	1.00	1.85	1.51	1.61	2.80	1.94	1.54	0.66
Al	0.86	0.78	0.59	0.70	0.73	0.99	0.84	1.80	1.03	1.16	0.95	0.37
Mg	0.61	0.60	0.62	0.50	0.58	0.51	0.58	0.55	0.49	0.53	0.56	0.05
Ti	0.21	n.d.*	n.d.*	n.d.*	0.21	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	0.21	-
K	n.d.*	n.d.*	n.d.*	0.22	0.22	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	0.22	-
Cd	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	0.29	n.d.*	n.d.*	0.29	0.29	-

*not detected

the range of $88.4 \pm 21 - 96.0 \pm 15 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ d.m.}$ [Parés Viader et al. 2017].

The average content of magnesium did not vary considerably and amounted to 0.56%. The remaining elements observed on the surface of some of the materials studied included titanium (0.21% – P1' sample) and potassium (0.22% – P2" sample).

CONCLUSIONS

- The analyzed sewage sludges were characterized by slightly alkaline pH in the range of 7.90–8.42 and a high content of organic matter in the range of 68.50 to 69.43%.
- Iron, calcium and phosphorus were the most abundant elements observed on the surface of dried and dehydrated sewage sludge.
- The percentage of phosphorus observed on the surface of analyzed materials was from 1.82 to 3.44%; due to the presence of this element, the sewage sludge can be used as an organic fertilizer product or alternative source of phosphorus.
- The sewage sludge from the "Zdroje" WWTP contained higher concentrations of sulfur, whereas a greater amount of silicon was determined in the material from "Pomorzany" WWTP.
- The structure of the dehydrated sludge was mainly macroporous,
- Among potentially toxic heavy metals, cadmium was detected in the sample from Zdroje" WWTP.

REFERENCES

1. Beavington F, Cawse PA, Wakenshaw A (2004) Comparative studies of atmospheric trace elements: improvements in air quality near a copper smelter. *Science of Total Environment* 332, 39–49, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2004.04.016.
2. Cieřlik, B. M., Namieřnik, J., & Konieczka, P. (2015). Review of sewage sludge management: standards, regulations and analytical methods. *Journal of Cleaner Production*, 90, 1–15. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.11.031.
3. Cornel, P., Meda, A. & Bieker, S. (2011) Wastewater as a source of energy, nutrients, and service water. *Treatise on Water Science* (P. Wilderer, ed.). Elsevier, Oxford, 337–375.
4. European Statistical Office Eurostat (2019) (<https://ec.europa.eu/eurostat/> (07.05.2019)).
5. Eckel, H., Roth, U., Döhler, H., & Schultheis, U. (2008). Assessment and reduction of heavy metal input into agro-ecosystems. *Trace elements in animal production systems*, 33–43.
6. Głowacka, A., Rucińska, T., Kiper, J. (2017). The slag original from the process of sewage sludge incineration selected properties characteristic. *E3S Web of Conferences* 22, 00054–00058. EDP Sciences. DOI: 10.1051/e3sconf/20172200054.
7. Henclik, A., Kulczycka, J., Gorazda, K., Wzorek, Z. (2014). Conditions of sewage sludge management in Poland and Germany. *Engineering and Protection of Environment*, 17, 185–198 (in Polish).
8. Izewska, A., Krzywy, E., & Balcer, K. (2007). Impact of sewage sludge and composts prepared from sewage sludge on the content and uptake of macronutrients by straw of miscanthus sacchariflorus. *Polish Journal of Chemical Technology*, 9(3), 56–59.

9. Ju, F., Li, B., Ma, L., Wang, Y., Huang, D., & Zhang, T. (2016). Antibiotic resistance genes and human bacterial pathogens: co-occurrence, removal, and enrichment in municipal sewage sludge digesters. *Water research*, 91, 1–10. DOI: 10.1016/j.watres.2015.11.071.
10. Kaplan, D. I., Knox, A. S. (2004). Enhanced contaminant desorption induced by phosphate mineral additions to sediment. *Environmental science & technology*, 38(11), 3153–3160, DOI 10.1021/es035112f.
11. Kelessidis, A.; Stasinakis, A. S. (2012) Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries. *Waste management*, 32(6), 1186–1195, DOI: 10.1016/j.wasman.2012.01.012.
12. Kiper, J. (2017). The possibilities of natural development of ash-sludge blends. *Inżynieria Ekologiczna*, 18(3), 74–82. DOI: 10.12912/23920629/70260.
13. Lu, Y., Wu, X., & Guo, J. (2009). Characteristics of municipal solid waste and sewage sludge co-composting. *Waste Management*, 29(3), 1152–1157. DOI: 10.1016/j.wasman.2008.06.030.
14. Niesler, J., Nadziakiewicz, J. (2013). Evaluating possibilities for co-combustion of municipal waste and sewage sludge in the Silesian agglomeration. *Piece Przemysłowe & Kotły*, (9–10), 29–41 (in Polish).
15. Ociepa-Kubicka A., Ociepa E. (2012) Toxic effects of heavy metals on plants, animals and humans, *Engineering and Protection of Environment*, 15(12), 169–180.
16. Parés Viader, R., Jensen, P. E., Ottosen, L. M., Thomsen, T. P., Ahrenfeldt, J., & Hauggaard-Nielsen, H. (2017). Comparison of phosphorus recovery from incineration and gasification sewage sludge ash. *Water Science and Technology*, 75(5), 1251–1260. DOI: 10.2166/wst.2016.620.
17. Pueyo, M., Lopez-Sanchez, J. F., Rauret, G. (2004). Assessment of CaCl_2 , NaNO_3 and NH_4NO_3 extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils. *Analytica chimica acta*, 504 (2), 217–226. DOI: 10.1016/j.aca.2003.10.047.
18. Resolution No. 88 of the Council of Ministers of 1 July 2016 on the National Waste Management Plan 2022; (Monitor Polski No. 88, item 784).
19. Rio, S., Faur-Brasquet, C., Le Coq, L., Le Cloirec, P. (2005). Structure characterization and adsorption properties of pyrolyzed sewage sludge. *Environmental science & technology*, 39(11), 4249–4257. DOI: 10.1021/es0497532.
20. Schröder, P., Navarro-Aviñó, J., Azaiz, H., Goldhirsh, A. G., DiGregorio, S., Komives, T., Ranalli, A. (2007). Using phytoremediation technologies to upgrade waste water treatment in Europe. *Environmental Science and Pollution Research-International*, 14(7), 490–497.
21. Singh, R. P., Agrawal, M. (2008). Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. *Waste management*, 28(2), 347–358. DOI: 10.1016/j.wasman.2006.12.010.
22. Skawińska, A., Kuklis, I. (2014). Evaluation of energy usefulness of the municipal sewage sludge based on the analysis of physico-chemical parameters. *Przegląd Górniczy*, 70(12), 74–77.
23. The Ministry of the Environment (2018). Strategy of proceeding with municipal sewage sludge for the years 2019–2022. (https://www.gov.pl/documents/1379842/1381036/Strategia_postepowania_z_komunalnymi_osadami_sciekowymi_na_lata_2019-2022.pdf/7ce1630d-5dec-e0ef-2083-074e06dc2d16 (07.05.2019)) (in Polish).
24. Wang, Q. R., Cui, Y. S., Liu, X. M., Dong, Y. T., Christie, P. (2003). Soil contamination and plant uptake of heavy metals at polluted sites in China. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 38(5), 823–838. DOI: 10.1081/ESE-120018594.
25. Zorpas, A. A., Coumi, C., Drtil, M., & Voukalli, I. (2011). Municipal sewage sludge characteristics and waste water treatment plant effectiveness under warm climate conditions. *Desalination and Water Treatment*, 36(1–3), 319–333. DOI: 10.5004/dwt.2011.2773.

CHAPTER 13

Assessment of the possibility of using sludge and ash mixtures for nature/reclamation purposes based on the PHYTOTOXKIT test

J. Kiper & A. Głowacka

Department of Sanitary Engineering, West Pomeranian University of Technology in Szczecin, Szczecin, Poland

ABSTRACT: The implementation of innovative technologies for the processing of sewage sludge, improves the energy balance of the entire treatment plant and creates the possibility of using sludge as a valuable raw material in other industries. The aim of the study was to assess the toxicity of substances contained in municipal and industrial sewage sludge. The phytotoxicity degree is particularly important in the case of the waste utilized for natural purposes. The subsoils for growing the test plants were prepared on the basis of sewage sludge and by-products of coal and biomass combustion. The assessment of the germination capacity as well as the growth of plant roots and stems was carried out. The study was conducted on *Hordeum vulgare* L., *Sinapis alba* L., *Lepidium sativum*, using typical lab equipment as well as PHYTOTOXKIT test. The study allowed determining the usefulness of sludges as well as ash and sludge blends for the natural purposes.

13.1 INTRODUCTION

At the end of 2015, the European Commission addressed a communication: Closing the loop - An EU action plan for the Circular Economy, to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. The biological waste is used in many branches of the industry as a valuable raw material with renewable, biodegradable and compostable properties (Union 2014).

An integral part of the closed-loop economy is the municipal sewage sludge generated in wastewater treatment plants. The implementation of innovative solutions for sewage sludge processing will improve the energy balance of the entire plant and create the opportunities for using the sludge as a valuable raw material in other industries.

The main directions of municipal sewage sludge management include thermal transformation and natural use, which includes the application of sludge in agriculture, land reclamation and cultivation of plants intended for production of compost. Despite the significant increase in the share of thermal sludge processing (from 3% in 2003 to 41% in 2018), most sewage sludge is still being managed in nature (Figure 13.1) (Eurostat 2019).

Traditionally, the sludge intended for thermal disposal is analysed only in terms of the fuel parameters and hydration. However, the natural use of sewage sludge is required to meet the standards set out in the Regulation of the Minister of the Environment of 6 February 2015 on municipal sewage sludge. This Regulation also defines the permissible amounts of heavy metals present in the top layers of land on which the municipal sewage sludge is to be applied. The Regulation of the Minister of Agriculture and Rural Development of 18 June 2008 on the implementation of certain provisions of the Act on fertilizers and fertilization provides the information on the permissible contents of pollutants and the required content of biogenic substances in fertilizers or plant cultivation aids. Both documents regulate the presence of heavy metals, which include: cadmium (Cd), copper (Cu), nickel (Ni), lead (Pb), zinc (Zn), mercury (Hg), chromium (Cr), live eggs of intestinal parasites such as *Ascaris* sp., *Trichuris* sp., *Toxocara* sp., as well as *Salmonella* bacteria.

The limitations in the use of sewage sludge for natural purposes also consider the presence of toxic compounds that have a direct impact on the plant growth. The study was conducted on higher

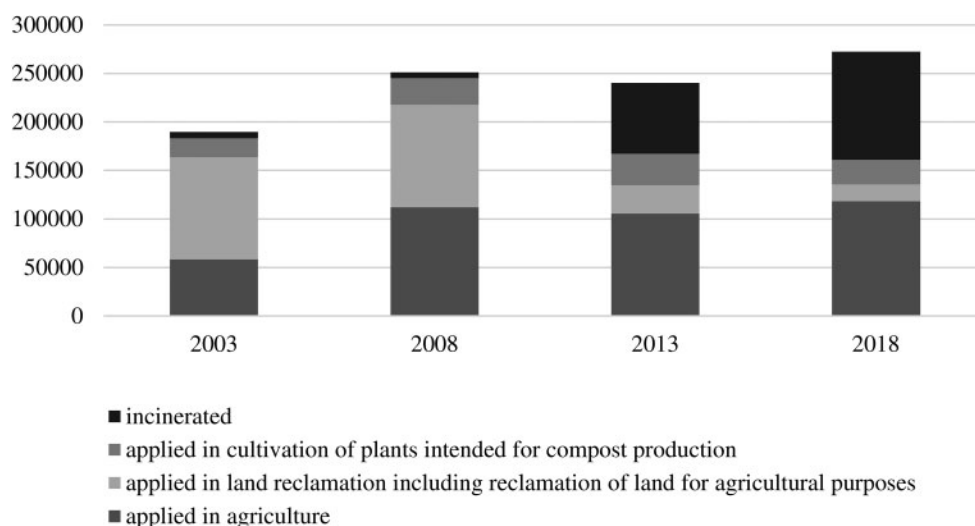
126 *Sewage sludge management*

Figure 13.1. The amount and methods of municipal sewage sludge management in Poland (Eurostat 2019).

plants. The determination of the influence of toxicity of the sludge and subsoils prepared on its basis was performed. The tests were conducted in three series in November 2016, April and September 2019.

The use of phytotests allows to easily determine the degree of toxicity of the tested substrate to plant growth, and the result can be obtained after just 3 days. The experiment enables direct observation and measurement of the length of the roots and stems. The preparation of the experiment does not require the use of complicated devices and materials. Determination of the phytotoxicity of the substrate, along with the analysis of the physicochemical composition, allows for a complete assessment of materials intended for natural use, and helps in choosing the way of their management.

Using fast germination seeds can extend the typical range of tests performed for the sludges used for nature.

13.2 MATERIAL AND METHOD

For the purpose of the study, the samples of sludge-ash blends were prepared. The specimens were created based on the municipal and industrial sewage sludges as well as by-products of coal and biomass combustion (Table 13.1).

Sludge-ash mixtures were prepared by mixing organic materials (sewage sludge) and inorganic materials (ashes and slags) in a ratio of 1: 1 in terms of dry mass.

Ashes and slags are characterized by a high content of micro- and macroelements, improving the nutritional status of plants. The management of this waste together with sewage sludge allows, among others to get rid of problems related to combustion waste landfills and the management of sewage sludge. Additionally, the alkaline reaction of the ashes supports the stabilization of sewage sludge (Antonkiewicz 2004).

The first series of tests was performed on the sludge taken from “Pomorzany” Municipal Wastewater Treatment Plant in Szczecin. The second and third series of tests utilized the same sludge with the addition of the sludge generated in the Bosman brewery and by-products of municipal sludge combustion.

The screening of the prepared sludge-ash mixes was performed using PHYTOTOXKIT™. The setup is used to determine the influence of toxic compounds on the growth of plants in different stages. The toxins can either be detected after being absorbed by leaves, root system or regardless

Assessment of the possibility of using sludge and ash mixtures 127

Table 13.1. Components of the sludge-ash blends and their designation.

series	organic components		mineral components				
	municipal sewage sludge	industrial sewage sludge	straw ash	wood ash	fly ash	ash-slag	SSA
I series	P1	–	S	W	F1	A1	SSA1
II series	P2	B2	–	–	F2	A2	–
III series	P3	B3	–	–	F3	A3	SSA3

Table 13.2. Characteristic of materials used in the first series of tests in 2016 (Głowacka 2017; Kiper 2017; Kiper 2018; Tarnowski 2017).

		P1	S	W	F1	A1	SSA1
pH	–	7.54	8.19	12.80	10.99	7.78	8.03
Conductivity	mS/cm	1.275	174.66	32.25	2.78	0.31	2.84
Dry mass	% d.m.	20.34	99.34	73.13	99.88	86.65	93.50
Humidity	% d.m.	79.66	0.66	26.88	0.12	13.35	6.50
Organic matter	% d.m.	67.14	2.00	4.22	3.16	9.52	1.27
Mineral substance	% d.m.	32.86	98.00	95.78	96.84	90.48	98.73
Cd		1.25	8.64	7.25	0.0	0	0.30
Co		5.89	0.65	4.00	13.1	7.14	13.97
Cu		271.53	29.91	98.46	28.16	22.93	1591.56
Mn	mg/kg d.m.	115.50	60.23	9303.43	359.3	323.5	367.96
Ni		18.67	8.24	17.15	52.12	22.23	66.76
Pb		18.62	10.99	8.60	26.56	7.19	17.96
Zn		1548.21	281.60	2843.64	72.17	29.62	4209.92
Fe	g/kg d.m.	60.20	0.76	9.77	17.83	35.03	179.88
K		0.78	189.57	143.26	1.83	0.67	132.8
Na	mg/kg d.m.	30.59	272.59	277.44	0.78	0.31	0.87
Mg		0.13	0.04	60.45	33.66	0.16	47.95
P	% d.m.	4.81	1.40	1.87	0.29	1.5	10.12
N		7.65	–	–	–	–	–

of the absorption method. The substances absorbed by the root system will travel through xylem along with water to the upper parts of the plants. The compounds absorbed by leaves are transported by phloem to other parts of the plant, along with the products of photosynthesis. The toxicity screening is particularly important in the case of substances used in agriculture (Kvesitadze 2006).

13.2.1 *The first series*

The first series of tests was carried out using typical laboratory equipment. A similar methodology was used by Czop et al. (Czop 2016). The general characteristics of sludge and combustion by-products used in the first series of tests are presented in Table 13.2.

The assessment of the germination and growth of plant roots and stems was carried out after 7 days of growth on the prepared subsoil mixes. The tests were conducted on seeds of *Hordeum vulgare* L. (spring barley), *Sinapis alba* L. (white mustard) and *Lepidium sativum* (pepper). The experiment was performed in two sets, by planting 25 of the prepared seeds on 40 grams of the sludge-ash mixes. The subsoils were placed on petri dishes with a diameter of 11.0 and 11.5 cm. The reference specimen was made by placing seeds in redistilled water.

128 *Sewage sludge management*

Table 13.3. The classification system for toxicity.

Effect [%]	Toxicity class
<25	non-toxic
25–50	low toxicity
50–75	toxic
>75	high toxicity

The toxicity was determined based on a method provided by the Regulation of the Minister of Environment dated 13 May 2004 on conditions in which it is assumed that waste is not hazardous (Dz.U. 2004 no. 128, item 1347 – Journal of Laws), “Determination of cytotoxic activity in garden cress” (Ordinance of the Minister of the Environment of May 13, 2004)

13.2.2 *The second and third series*

The second and third series of tests were carried out using specialized diagnostic microbiotests Phytotoxkit™. The kit contains the necessary elements to perform a complete phytotoxicity test with one monoecious plant (*Sorghum saccharatum*) and two dioecious plants (*Lepidium sativum*, *Sinapis alba*). The determination is carried out using special transparent plates which enable to directly observe and perform measurement using image analysis at the end of the test (Phytotoxicity test 2019). For the comparison purposes, the experiment was carried out for 7 days, in three repetitions, without incubating the samples. The control sample was prepared using the soil attached to the test set.

Toxicity was expressed as a percentage of inhibition (or stimulation) of seed germination and root growth in relation to the control:

$$I = \frac{(L_c - L_t) * 100}{L_c} \quad (13.1)$$

L_c – average seed germination and root length in the control. [cm]

L_t – average seed germination and root length in the test. [cm].

The results of the tests were compared by means of a 4-step classification system reflecting the strength of the effect observed in samples (Table 13.3) (Antonopoulou 2016; Dudziak 2016; Ricco 2004; Umar 2016).

13.3 RESULTS AND DISCUSSION

The recorded ambient temperature and humidity during the three series of tests is shown in Figure 13.2. The first series of tests was carried out at $38 \pm 3\%$ relative humidity and $23.7 \pm 1.2^\circ\text{C}$.

The soils were regularly sprayed with redistilled water and covered with a film to maintain appropriate conditions for the plant growth. The second series of tests was conducted at the lowest $\text{RH} = 25.5 \pm 2.5\%$ at $22.6 \pm 2.0^\circ\text{C}$. The lowest average air temperature was recorded during the third series of tests (19.4°C), with an average humidity of 46% – the highest in all series. Due to being enclosed within the plates, the samples in the last series did not require additional watering or covering. Due to the slight differences in temperature and degree of humidity, their effect on the growth of the test plants cannot be determined. During the following series of experiments, efforts were made to maintain constant environmental conditions.

The results of seed germination rate evaluation are presented in Table 13.5. The soils with the best average germination rate were observed in the first series: P1+A1 (73%), P1+SSA1 (81%) and in the third series: B3+SSA3 (90%). The results for the remaining samples ranged from 4% in the case of the cress growth on P1+W to 83% in the case of the sorghum growth on B3+SSA3 (Figure 13.3).

No plant growth was observed in nine of the 15 analysed samples. None of the samples in the second series exhibited germination. A possible reason for the lack of plant growth is the increased ammonia

Assessment of the possibility of using sludge and ash mixtures 129

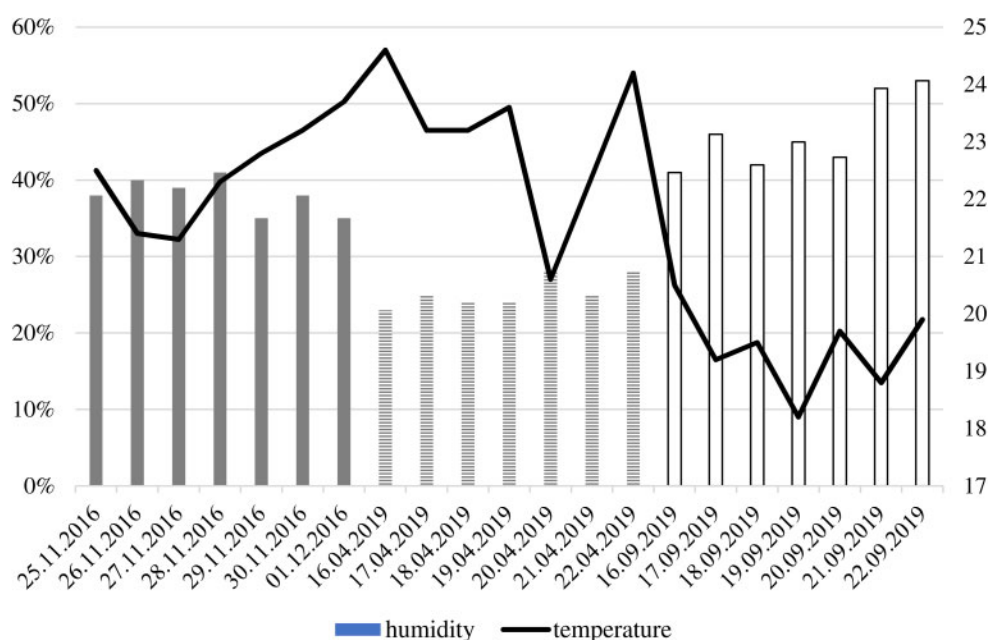


Figure 13.2. Measurements of air temperature and humidity during three series of test.

Table 13.5. Percentage of germination of test plants.

series	component	<i>Lepidium sativum</i>	<i>Sinapis alba L.</i>	<i>Hordeum vulgare L. / Sorghum saccharatum</i>	mean
I	control	92%	88%	52%	77%
	P1 + S	0%	0%	0%	0%
	P1 + W	4%	4%	6%	5%
	P1 + F1	20%	50%	24%	31%
	P1 + A1	94%	86%	38%	73%
	P1 + SSA1	94%	86%	62%	81%
II	control	93%	83%	97%	91%
	P2 + F2	0%	0%	0%	0%
	P2 + A2	0%	0%	0%	0%
	B2 + F2	0%	0%	0%	0%
	B2 + A2	0%	0%	0%	0%
	control	83%	93%	97%	91%
III	P3 + F3	0%	0%	0%	0%
	P3 + A3	0%	0%	0%	0%
	P3 + SSA3	0%	0%	0%	0%
	B3 + F3	0%	0%	0%	0%
	B3 + A3	7%	43%	83%	44%
	B3 + SSA3	100%	77%	93%	90%
mean		33%	34%	31%	32%
mean (without control)		21%	23%	20%	22%
SD		0,441	0,404	0,391	0,395

content in the analysed subsoils and the beginning of putrefaction. Apart from heavy metals, ammonia is one of the main toxic substances, as shown by the studies conducted by (El Fels 2014; Nóvoa-Muñoz 2008; Tiquia 2002). The lack of seed germination may also be associated with insufficient sludge stabilisation. The results of the analysis pertaining to the physicochemical composition of the collected samples (Table 13.2) indicate insufficient stabilisation of municipal sewage sludge.

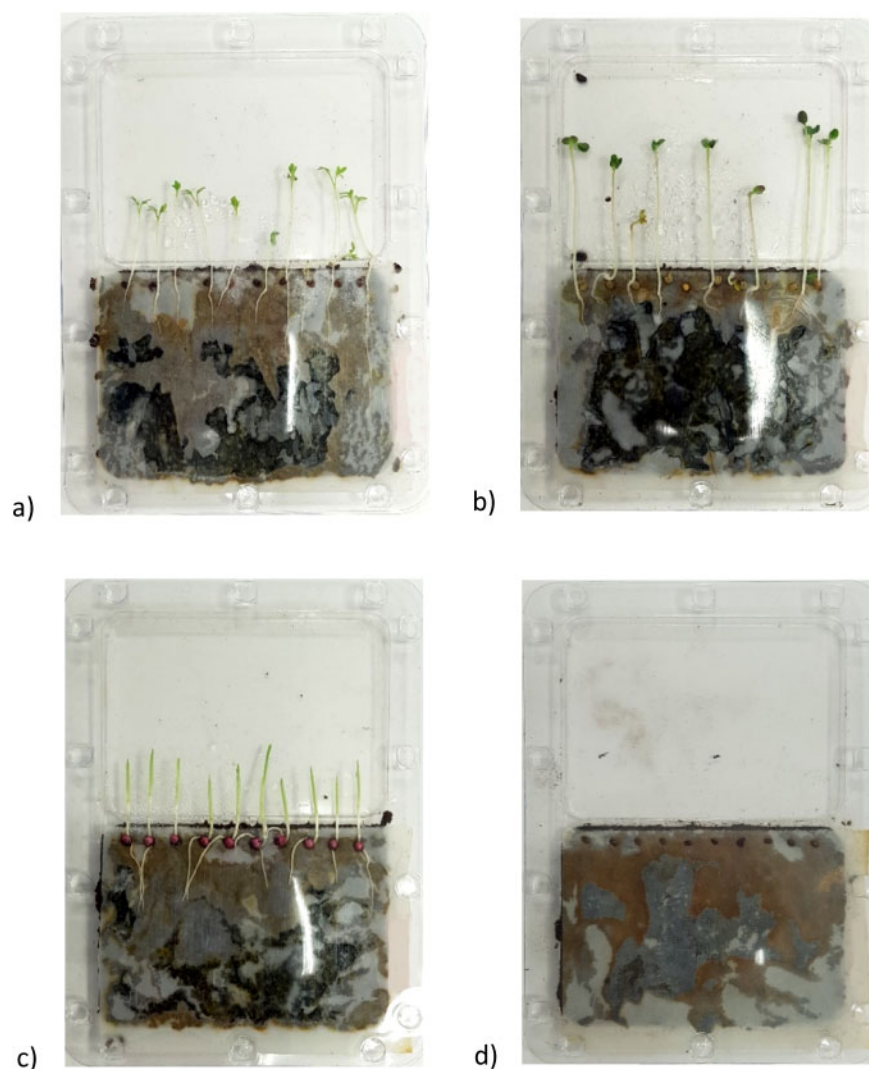
130 *Sewage sludge management*

Figure 13.3. The growth of tested seeds on the B3+SSA3 subsoil in third series of tests (a-*Lepidium sativum*, b-*Sinapis alba* L., c-*Sorghum saccharatum*) and inhibition of germination of *Lepidium sativum* on P3+SSA3 subsoil (d).

The content of organic matter in the second and third series of tests was 70.08 and 77.06% d.m., respectively.

Corrêa Martins et al. (Martins 2016) carried out a study on the effect of sludge on the growth of common onion (*A.Cepa*). The researchers did not find any significant differences between the concentration of most heavy metals and the toxicity of the analysed materials. However, the results of the study suggest a large influence of the degree of sludge stabilisation, which may have a greater impact on the toxicity than the pollutants level.

Only a miniscule growth and lack of seedling emergence on the P1+S and P1+W soil blends is probably associated with a high sodium and potassium content. Precipitated salt crystals were observed on the specimen. The straw ash contained 189.57 mg K/d.m. and 272.59 mg Na/d.m., while coal ash contained 143.26 mg K/d.m. and 277.44 mg Na/d.m. Increased salt and potassium depositions

Table 13.6. Toxicity of test plant root growth [%].

series	component	<i>Lepidium sativum</i>		<i>Sinapis alba L.</i>		<i>Hordeum vulgare L. / Sorghum saccharatum</i>	
		inhibition	stimulation	inhibition	stimulation	inhibition	stimulation
I	P1 + S	0,0	–	0.0	–	0.0	–
	P1 + W	91.4	–	94.6	—	96.0	–
	P1 + F1	97.1	–	94.6	–	87.1	–
	P1 + A1	95.7	–	98.2	–	95.7	–
II	P1 + SSA1	95.8	–	93.9	–	66.8	–
III	P2 + F2	100	–	100	–	100	–
	P2 + A2	100	–	100	–	100	–
	B2 + F2	100	–	100	–	100	–
	B2 + A2	100	–	100	–	100	–
	P3 + F3	100	–	100	–	100	–
	P3 + A3	100	–	100	–	100	–
	P3 + SSA3	100	–	100	–	100	–
	B3 + F3	100	–	100	–	100	–
	B3 + A3	65.5	–	9.6	–	91.6	–
	B3 + SSA3	–	7.4	43.4	–	47.9	–

deteriorate the soil structure and limit the water uptake by plants (Lakhdar 2010; Siyal 2002; Widłak 2016).

Table 13.6 shows the results of toxicity screening in the subsoils from the first and third series of tests. The results were expressed as a percentage of growth inhibition or stimulation of the plants in relation to the control sample. Except for the third test series subsoil made from industrial sludge mixed with sewage sludge incineration waste (B3+SSA) and *Lepidium sativum* seeds (7.4%), all other soil blends exhibited a delayed plant growth. Using the previously mentioned plant toxicity classification system used by many researchers (Antonopoulou 2016; Dudziak 2016; Umar 2016), most subsoils showed high toxicity to the test plants. Lower toxicity was exhibited by:

P1+SSA – toxic effect on *Hordeum vulgare L.* (inhibition of 66.8%),

B3+A3 – toxic effect on *Lepidium sativum* (inhibition of 65.5%) and non-toxic to *Sinapis alba L.* (9.6%),

B3+SSA3 – toxic effect on *Sinapis alba L.* (43.4%) and *Sorghum saccharatum* (47.9).

Other studies concur the observation (Fuentes 2006; Oleszczuk 2012), proving that the root growth inhibition is a more precise measure of phytotoxicity.

Satisfactory plant growth and low toxicity of subsoils prepared with industrial sludge (B) confirm the applicability of the food industry generated sludges. Those sludges tend to have lower content of heavy metals and much lower number of microorganisms, including the pathogenic ones (Nowak 2010).

The research conducted by Oleszczuk et al. (Oleszczuk 2012) indicated an increase in the phytotoxicity of subsoils with an addition of a sewage sludge. The research indicates how important it is to take other parameters influencing the utilization of sewage sludge into account.

13.4 CONCLUSIONS

The conducted tests proved the necessity of evaluating the sewage sludge (physicochemical, microbiological, phytotoxic properties) before its application for the natural purposes, which concurs with other studies (Adamcová 2016; Oleszczuk 2012). The obtained results do not allow to unequivocally state which of the plants is the most susceptible to the toxic effects of the sludge-ash soil blend. The Phytotoxkit™ microbiotest proved to be an effective tool in the phytotoxicity determination.

132 *Sewage sludge management*

REFERENCES

- Adamcová, D., Vavrková, M. D., & Břoušková, E. 2016. The toxicity of two types of sewage sludge from waste-water treatment plant for plants. *Journal of Ecological Engineering*, 17(2). DOI: 10.12911/22998993/62283
- Antonkiewicz, J., Jasiewicz C., 2004. Effect of various sludge-ash and peat-ash mixtures on the yield and quality of a mixture of grasses with trefoil. *Bulletin of the Plant Breeding and Acclimatization Institute*, 234, 227–236. (in Polish).
- Antonopoulou, M., Hela, D., & Konstantinou, I. 2016. Photocatalytic degradation kinetics, mechanism and ecotoxicity assessment of tramadol metabolites in aqueous TiO₂ suspensions. *Science of the Total Environment*, 545, 476–485. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.12.088
- Czop, M., Żorawik, K., Grochowska, S., Kulkińska, L., & Januszewska, W. 2016. Tests of phytotoxicity of mining wastes on selected group of plants. *Archives of Journal of Waste Management and Environmental Protection*, 18(4). (in Polish).
- Dudziak, M., & Kopańska, D. 2016. Phytotoxicological assessment of selected made grounds. *Proceedings of ECOpole*, 10(1), 121–127. DOI: 10.2429/proc.2016.10(1)014
- El Fels, L., Zamama, M., El Asli, A., & Hafidi, M. 2014. Assessment of biotransformation of organic matter during co-composting of sewage sludge-lignocellulosic waste by chemical, FTIR analyses, and phytotoxicity tests. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 87, 128–137. DOI: 10.1016/j.ibiod.2013.09.024
- European Statistical Office Eurostat (2019) (<https://ec.europa.eu/eurostat/> (19.03.2019)).
- Fuentes, A., Llorens, M., Saez, J., Aguilar, M. I., Pérez-Marín, A. B., Ortuño, J. F., & Meseguer, V. F. 2006. Ecotoxicity, phytotoxicity and extractability of heavy metals from different stabilised sewage sludges. *Environmental pollution*, 143(2), 355–360. DOI: 10.1016/j.envpol.2005.11.035
- Głowacka, A., Rucińska, T., & Kiper, J. 2017. The slag original from the process of sewage sludge incineration selected properties characteristic. In *E3S Web of Conferences* (Vol. 22). EDP Sciences. DOI: 10.1051/e3sconf/20172200054.
- Kiper, J. 2017. The possibilities of natural development of ash-sludge blends. *Ecological Engineering*, 18(3), 74–82. DOI: 10.12912/23920629/70260 (in Polish).
- Kiper, J., & Głowacka, A. 2018. Analysis and methods of waste management of sludges obtained from exhaust gas treatment plant. *Gas, Water and Sanitary Technology*, 20–24. DOI 10.15199/17.2018.1.5
- Kvesitadze, G., Khatisashvili, G., Sadunishvili, T., & Ramsden, J. J. 2006. *Biochemical mechanisms of detoxification in higher plants: basis of phytoremediation*. Berlin: Springer Science & Business Media.
- Lakhdar, A., Scelza, R., Scotti, R., Rao, M. A., Jedidi, N., Gianfreda, L., & Abdelly, C. 2010. The effect of compost and sewage sludge on soil biologic activities in salt affected soil. *Revista de la ciencia del suelo y nutrición vegetal*, 10(1), 40–47. DOI: 10.4067/S0718-27912010000100005
- Martins, M. N. C., de Souza, V. V., & da Silva Souza, T. 2016. Cytotoxic, genotoxic and mutagenic effects of sewage sludge on *Allium cepa*. *Chemosphere*, 148, 481–486. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.01.071
- Nowak, M., Kacprzak, M., & Grobelak, A. 2010. Sewage sludge as a substitute of soil in the process of remediation and reclamation of sites contaminated with heavy metals. *Engineering and Protection of Environment*, 13, 121–131. DOI: 10.7862/rb.2014.4 (in Polish).
- Nóvoa-Muñoz, J. C., Simal-Gándara, J., Fernández-Calviño, D., López-Periago, E., & Arias-Estévez, M. 2008. Changes in soil properties and in the growth of *Lolium multiflorum* in an acid soil amended with a solid waste from wineries. *Bioresource technology*, 99(15), 6771–6779. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.01.035
- Oleszczuk, P., Malara, A., Joško, I., & Lesiuk, A. 2012. The phytotoxicity changes of sewage sludge-amended soils. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223(8), 4937–4948. DOI: 10.1007/s11270-012-1248-8
- Ordinance of the Minister of the Environment of May 13, 2004 on conditions in which waste is considered not to be hazardous, *Journal of Laws*, Dz.U. 2004 no. 128, item 1347 (in Polish).
- Phytotoxicity test – phytotoxkit solid samples standard operating procedure https://www.microbiotests.com/wp-content/uploads/2019/07/phytotoxicity-test_phytotoxkit-solid-samples_standard-operating-procedure.pdf
- Ricco, G., Tomei, M. C., Ramadori, R., & Laera, G. 2004. Toxicity assessment of common xenobiotic compounds on municipal activated sludge: comparison between respirometry and Microtox®. *Water Research*, 38(8), 2103–2110. DOI: 10.1016/j.watres.2004.01.020.
- Siyal, A. A., Siyal, A. G., & Abro, Z. A. 2002. Salt affected soils their identification and reclamation. *Pakistan Journal of Applied Sciences*, 2(5), 537–540. DOI: 10.3923/jas.2002.537.540
- Tarnowski, K., Bering, S., Kiper, J., Lendzion-Bielun, Z., Mazur, J., & Głowacka, A. 2017. Studies of phytoremediation of heavy metals-containing sewage sludge-ash mixtures with spring barley. *Przemysł Chemiczny*, 96(8), 1733–1735. (in Polish).
- Tiquia, S. M., Wan, H. C., & Tam, N. F. 2002. Microbial population dynamics and enzyme activities during composting. *Compost science & utilization*, 10(2), 150–161. DOI: 10.1080/1065657X.2002.10702075

Assessment of the possibility of using sludge and ash mixtures 133

- Umar, M., Roddick, F., & Fan, L. 2016. Impact of coagulation as a pre-treatment for UVC/H₂O₂-biological activated carbon treatment of a municipal wastewater reverse osmosis concentrate. *Water research*, 88, 12–19. DOI: 10.1016/j.watres.2015.09.047
- Union, I. 2014. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. *A new skills agenda for europe. Brussels*.
- Widłak, M. 2016. Natural indicator of soil salinity. *Proceedings of ECOpole*, 10(1), 359–365. DOI: 10.2429/proc.2016.10(1)039 (in Polish).

Justyna Kiper
nazwisko i imię doktoranta

Szczecin, dnia 09.05.2022✓

O Ś W I A D C Z E N I E
o wkładzie procentowym autorów

Tytuł publikacji: *The slag original from the process of sewage sludge incineration selected properties characteristic*

Wykaz autorów	Procentowy wkład	Podpis
Anna Głowacka	33,3	Anna Głowacka
Teresa Rucińska	33,3	Teresa Rucińska
Justyna Kiper	33,3	Justyna Kiper

Justyna Kiper
nazwisko i imię doktoranta

Szczecin, dnia 09.05.2022 ✓

OŚWIADCZENIE
o wkładzie procentowym autorów

Tytuł publikacji: *Energy crops cultivated on the slag from incineration of the sewage sludge energy value assessment*

Wykaz autorów	Procentowy wkład	Podpis
Anna Głowacka	16,7	Anna Głowacka
Krzysztof Tarnowski	16,7	Krzysztof Tarnowski
Sławomira Bering	16,7	Sławomira Bering
Jacek Mazur	16,7	Jacek Mazur
Justyna Kiper	16,7	Justyna Kiper
Czesław Wołoszyk	16,7	Czesław Wołoszyk

Justyna Kiper
nazwisko i imię doktoranta

Szczecin, dnia 09.05.2022 /

O Ś W I A D C Z E N I E
o wkładzie procentowym autorów

Tytuł publikacji: *Studies of phytoremediation of heavy metals-containing sewage sludge-ash mixtures with spring barley*

Wykaz autorów	Procentowy wkład	Podpis
Krzysztof Tarnowski	16,7	Krzysztof Tarnowski
Sławomira Bering	16,7	Sławomira Bering
Justyna Kiper	16,7	Justyna Kiper
Z. Lendzion-Bielun	16,7	
Jacek Mazur	16,7	
Anna Głowacka	16,7	Anna Głowacka

Justyna Kiper
nazwisko i imię doktoranta

Szczecin, dnia 09.05.2022 ✓

OŚWIADCZENIE
o wkładzie procentowym autorów

Tytuł publikacji: *Studies on the possibilities of environmental applicability of sludge from industrial laundry*

Wykaz autorów	Procentowy wkład	Podpis
Justyna Kiper	25,0	Justyna Kiper
Anna Głowacka	25,0	Anna Głowacka
Sławomira Bering	25,0	Sławomira Bering
Krzysztof Tarnowski	25,0	Krzysztof Tarnowski

Justyna Kiper
nazwisko i imię doktoranta

Szczecin, dnia 09.05.2022 ✓

O Ś W I A D C Z E N I E
o wkładzie procentowym autorów

Tytuł publikacji: ***Analiza osadów powstałych podczas oczyszczania spalin odlotowych i możliwości ich zagospodarowania***

Wykaz autorów	Procentowy wkład	Podpis
Justyna Kiper	60,0	Justyna Kiper
Anna Głowacka	40,0	Anna Głowacka

Justyna Kiper
nazwisko i imię doktoranta

Szczecin, dnia 09.05.2022 ✓

O ŚWIADCZENIE
o wkładzie procentowym autorów

Tytuł publikacji: *Analysis of the Variability of the Composition of Sewage Sludge Before and After Drying Treatment-SEM Studies*

Wykaz autorów	Procentowy wkład	Podpis
Anna Głowacka	33,3	Anna Głowacka
Justyna Kiper	33,3	Justyna Kiper
Teresa Rucińska	33,3	Teresa Rucińska

Justyna Kiper
nazwisko i imię doktoranta

Szczecin, dnia 09.05.2022 ✓

OŚWIADCZENIE
o wkładzie procentowym autorów

Tytuł publikacji: *Assessment of the possibility of using sludge and ash mixtures for nature/reclamation purposes based on the PHYTOTOKIT test*

Wykaz autorów	Procentowy wkład	Podpis
Justyna Kiper	60,0	Justyna Kiper
Anna Głowacka	40,0	Anna Głowacka

Justyna Kiper
nazwisko i imię doktoranta

Szczecin, dnia 09.05.2022 r

OŚWIADCZENIE
o wkładzie procentowym autorów

Tytuł publikacji: *Management of sewage sludge ash (SSA) in the cultivation of Miscanthus giganteus*

Wykaz autorów	Procentowy wkład	Podpis
Anna Głowacka	50,0	Anna Głowacka
Justyna Kiper	50,0	Justyna Kiper



Zachodniopomorski
Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie



Wydział
Budownictwa
i Inżynierii Środowiska

Autoreferat

dotyczący informacji o dorobku naukowym oraz życiorysie

mgr inż. Justyna Kiper

Katedra Inżynierii Środowiska

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska

Szczecin, 2022

1. Imię i nazwisko

Justyna Kiper

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

Dyplom ukończenia studiów magisterskich na kierunku Inżynieria Środowiska, specjalizacja: wodociągi i kanalizacje, 2016, Wydział Budownictwa i Architektury, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie; uzyskana ocena: **bardzo dobry, z wyróżnieniem**.

Dyplom ukończenia studiów inżynierskich na kierunku Inżynieria Środowiska, 2014, Wydział Budownictwa i Architektury, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie; uzyskana ocena: **bardzo dobry, z wyróżnieniem**.

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu

03.2022 – obecnie	Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, stanowisko: nauczyciel akademicki, umowa zlecenie
12.2018 – obecnie	Zakład Wodociągów i Kanalizacji Sp. z o.o. w Szczecinie, stanowisko: specjalista do spraw technologicznych w Oczyszczalni Ścieków „Zdroje” w Szczecinie, umowa o pracę.
06.2018 – obecnie	Zakład Usług Komunalnych S.C. Ryszard Miluniec, Jacek Szczypiński, stanowisko: wykonawca rysunków projektowych z zakresu branży wodno-kanalizacyjnej, umowa o dzieło.
09.2017 – 11.2018	Zakład Wodociągów i Kanalizacji Sp. z o.o. w Szczecinie, stanowisko: inspektor wydziału gospodarki sanitarnej, umowa o pracę
09.2016 – 08.2017	Pracownia Projektowa Progaz-PP S.C., stanowisko: asystent projektanta, umowa o pracę.
06.2016 – 09.2016	Narodowa Fundacja Ochrony Środowiska, Zakład Technicznych Usług Komunalnych, stanowisko: asystent projektanta, staż zawodowy.
11.2015 – 02.2016	Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Wydział Budownictwa i Architektury, Katedra Inżynierii Sanitarnej, stanowisko: asystent stażysta.

4. Udział w konferencjach naukowych

- 1) IV Interdyscyplinarna Akademicka Konferencja Ochrony Środowiska 5-7 kwietnia 2019, Gdańsk – plakat naukowy pt. „Ocena stopnia fitotoksyczności mieszanek osadowo-popiołowych na wybranej grupie roślin jedno- i dwuliściennych”.
- 2) XX Konferencja Naukowo-Techniczna „Zapobieganie zanieczyszczeniu, przekształcaniu i degradacji środowiska” 29-30 listopad 2018, Szczyrk – plakat naukowy pt. „Przyrodnicze wykorzystanie popiołów po spaleniu osadów ściekowych w uprawie roślin energetycznych”.
- 3) XX Konferencja Naukowo-Techniczna „Zapobieganie zanieczyszczeniu, przekształcaniu i degradacji środowiska” 29-30 listopad 2018, Szczyrk – plakat naukowy pt. „Badania laboratoryjne nad możliwością przyrodniczego zagospodarowania komunalnych oraz przemysłowych osadów ściekowych”.
- 4) XX Konferencja Naukowo-Techniczna „Zapobieganie zanieczyszczeniu, przekształcaniu i degradacji środowiska” 29-30 listopad 2018, Szczyrk – plakat naukowy pt. „Ocena możliwości zagospodarowania osadów oraz popiołów po spaleniu osadów ściekowych”.
- 5) III Interdyscyplinarna Akademicka Konferencja Ochrony Środowiska, 13-15 kwiecień 2018, Gdańsk – plakat naukowy pt. „Analiza właściwości fizykochemicznych ubocznych produktów spalania węgla oraz biomasy pod kątem przyrodniczego zagospodarowania”.
- 6) I Ogólnopolska Konferencja „Młodzi dla Inżynierii Środowiska”, 8-9 czerwiec 2017, Warszawa – plakat naukowy pt. „Możliwości zagospodarowania osadów ściekowych powstałych po procesie spalania paliw stałych” (wyróżnienie za najlepszy poster).
- 7) VI Międzynarodowa Konferencja Naukowa „Inżynieria Środowiska – Młodym okiem”, 26.05.2017, Białystok – komunikat ustny pt. „Możliwości przyrodniczego zagospodarowania mieszanek osadowo-popiołowych”
- 8) II Interdyscyplinarna Akademicka Konferencja Ochrony Środowiska, 17-20 marzec 2017, Gdańsk – plakat naukowy pt. „Badania nad możliwością przyrodniczego zagospodarowania osadów powstających w procesie oczyszczania ścieków pralniczych”.

5. Wykaz publikacji

Lp.	Publikacja	IF ^{a)}	IF ^{b)}	Punktacja MNiSW ^{c)}	Punktacja MNiSW ^{d)}	Stanowiąca cykl publikacji
1	Kiper, J. (2017). The possibilities of natural development of ash-sludge blends. <i>Ecological Engineering & Environmental Technology (formerly: Inżynieria Ekologiczna)</i> , 18(3), 74-82.*	-	-	B 9	20	TAK
2	Głowacka, A., Rucińska, T., Kiper, J. (2017). The slag original from the process of sewage sludge incineration selected properties characteristic. In <i>E3S Web of Conferences</i> (Vol. 22, p. 00054). EDP Sciences	-	-	15	5	TAK
3	Głowacka, A., Tarnowski, K., Bering, S., Mazur, J., Kiper, J. , Wołoszyk, C. (2017). Energy crops cultivated on the slag from incineration of the sewage sludge energy value assessment. In <i>E3S Web of Conferences</i> (Vol. 22, p. 00055). EDP Sciences.	-	-	15	5	TAK
4	Tarnowski, K., Bering, S., Kiper, J. , Lendzion-Bieluń, Z., Mazur, J., Głowacka, A. (2017). Studies of phytoremediation of heavy metals-containing sewage sludge-ash mixtures with spring barley. <i>Przemysł Chemiczny</i> , 96(8), 1733-1735.	0.399	0.402	A 15	70	TAK
5	Kiper, J. , Głowacka, A., Bering, S., Tarnowski, K. (2017). Studies on the possibilities of environmental applicability of sludge from industrial laundry. <i>Przemysł Chemiczny</i> , 96(8), 1684-1686.	0.399	0.402	A 15	70	TAK
6	Kiper, J. , & Głowacka, A. (2018). Analiza osadów powstałych podczas oczyszczania spalin odlotowych i możliwości ich zagospodarowania. <i>Gaz, Woda i Technika Sanitarna</i> . *	-	-	A 11	20	TAK
7	Kiper, J. , Głowacka, A., Rucińska, T. (2019). Analysis of the Variability of the Composition of Sewage Sludge Before and After Drying Treatment–SEM Studies. <i>Journal of Ecological Engineering</i> , 20(7). *	-	-	70	70	TAK
8	Kiper, J. , & Głowacka, A. (2021). Assessment of the possibility of using sludge and ash mixtures for nature/reclamation purposes based on the PHYTOTOKKIT test. In <i>Advances in Environmental Engineering Research in Poland</i> (pp. 125-134). Routledge. *	-	-	50	50	TAK
9	Głowacka, A., Kiper, J. (2020). Management of sewage sludge ash (SSA) in the cultivation of <i>Miscanthus giganteus</i> . <i>DESALINATION AND WATER TREATMENT</i> , 189, 38-44.	1.254	1.553	100	100	NIE

10	Głowacka, A., Kiper, J. (2019). Osad granulowany. <i>Wodociągi-Kanalizacja</i> .	-	-	5	5	NIE
11	Kiper J., Przepiórski J., Wróbel R., Rakoczy R., Głowacka A., Charakterystyka popiołów ze spalania osadów ściekowych w kotłach rusztowych pod kątem wykorzystania w budownictwie, <i>Materials</i>	Publikacja w trakcie recenzji				NIE
Razem		2.052	2.357	270	410	

a) sumaryczny Impact Factor (IF) wg bazy Journal Citation Reports (JCR) zgodny z rokiem ukazania się pracy

b) 5-letni Impact Factor (IF) wg bazy Journal Citation Reports (JCR) zgodny z rokiem, w którym przygotowano zestawienie

c) Punktacja MNiSW zgodna z rokiem ukazania się pracy

d) Punktacja MNiSW zgodna z rokiem w którym przygotowywano zestawienie

* autor korespondencyjny: Kiper Justyna

6. Pozostałe osiągnięcia

- 1) Dwukrotne uzyskanie Dziekańskiego Grantu dla Młodych Naukowców .
- 2) Opracowanie projektu wynalazczego (Głowacka A., Kiper J., Bering S, Tarnowski K., Mazur J., Zalewska P.), „Zastosowanie komunalnego osadu ściekowego i ubocznych produktów spalania do produkcji nawozów organiczno-mineralnych” – nr zgłoszenia patentowego: 12-s-17-1, 2017.
- 3) Opracowanie ekspertyzy (Głowacka A., Kiper J.) dotyczącej zastosowania procesu R3 oraz zakresu tego procesu przy przetwarzaniu komunalnych osadów ściekowych.

7. Wybrane projekty wykonane w ramach pracy zawodowej

- 1) Projekt wykonawczy – sieć kanalizacji sanitarnej i wodociągowej w ul. Szantowej w Świnoujściu.
- 2) Projekt wykonawczy – posadowienie separatora na terenie Kapitanatu Portu w Szczecinie.
- 3) Projekt wykonawczy – rozbudowa cmentarza w Gryfinie – projekt wodno-kanalizacyjny.
- 4) Projekt budowlany wodociągu dn50PE wraz z dwoma przyłączami dn32PE do budynku nr VI w Szczecinie, ul. Tama Pomorzańska, dz. nr 1/54.
- 5) Projekt budowlany gazociągu średniego ciśnienia dn40PE w m. Tanowo ul. Wiosenna, na terenie dz. 127, 144/23.
- 6) Projekt budowlany gazociągu niskiego ciśnienia dn90PE w m. Wolin ul. Mostowa dz. nr 56/59, 56/43, 56/33, 119, 56/25, wraz z przyłączami gazowymi niskiego ciśnienia dn63PE do dz. nr 56/44
- 7) Projekt budowlany gazociągu średniego ciśnienia dn40PE w m. Tanowo ul. Wiosenna, dz. nr 127 i 144/23 wraz przyłączem gazowym średniego ciśnienia dn25PE do dz. nr 144/22.
- 8) Projekt budowlany gazociągu średniego ciśnienia dn63PE w m. Szczecin ul. Tatarakowa, dz. nr 62/13, 62/4 wraz z przyłączami gazowymi średniego ciśnienia dn25PE do budynku mieszkalnego do dz. nr 62/14.
- 9) Projekt budowlany gazociągu niskiego ciśnienia dn90PE w m. Gryfino ul. Letnia/Wiosenna wraz z dwoma przyłączami gazowymi do dz. 176/25, 176/32
- 10) Projekt budowlany gazociągu niskiego ciśnienia dn90PE w m. Stepnica ul. Anny Jagiellonki, dz. nr 250/14, 249 wraz z przyłączami gazowymi niskiego ciśnienia dn40PE do budynku mieszkalnego do dz. nr 250/13.