

**Wytwarzanie granulatu z komunalnych
osadów ściekowych i popiołów lotnych w celu
ich przyrodniczego (nawozowego) odzysku**

**INSTITUTE OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING
OF THE POLISH ACADEMY OF SCIENCES**

**WORKS & STUDIES
PRACE I STUDIA**

No. 87

**Editor-in-Chief
Czesława Rosik-Dulewska**

INSTYTUT PODSTAW INŻYNIERII ŚRODOWISKA
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

**Czesława Rosik-Dulewska, Katarzyna Nocoń,
Urszula Karwaczyńska**

**Wytwarzanie granulatu z komunalnych
osadów ściekowych i popiołów lotnych w celu
ich przyrodniczego (nawozowego) odzysku**

ZABRZE 2016

Pracę opiniowali do druku:
Joanna Kyzioł-Komosińska, Marian Łączny

Redakcja WORKS & STUDIES – PRACE I STUDIA
Archives of Environmental Protection
Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska
Polskiej Akademii Nauk
ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze, Poland
Tel. : +48-32-271 64 81 Fax: +48-32-271 74 70
e-mail: ipis@ipis.zabrze.pl

Redakcja i korekta: dr inż. Katarzyna Panz

© Copyright by Institute of Environmental Engineering of the Polish Academy of Sciences,
Zabrze, Poland 2016

PL ISSN 0208-4112
ISBN 978-83-60877-25-8



Wojewódzki Fundusz Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej w Katowicach

Wydanie dotowane przez Wojewódzki Fundusz Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej w Katowicach

Treści zawarte w publikacji nie stanowią oficjalnego stanowiska organów
Wojewódzkiego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej w Katowicach

W pracy przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych w ramach projektu własnego
nr 2 P06S 005 26 pt. „Opracowanie technologii otrzymywania i ocena granulowanego
środka kondycjonującego glebę o właściwościach nawozowych, otrzymanego na bazie
komunalnych osadów ściekowych i mineralnych surowców odpadowych”,
sfinansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Skład, druk i oprawa: Oficyna Drukarska – Jacek Chmielewski
01-142 Warszawa, ul. Sokołowska 12A, tel. +48 22 632 83 52
info@oficyna-drukarska.pl, www.oficyna-drukarska.pl

SPIS TREŚCI

SPIS TABEL	7
SPIS RYSUNKÓW	11
I. WSTĘP	15
II. PRZEGLĄD LITERATURY	17
1. Regulacje prawne w zakresie przyrodniczego stosowania osadów ściekowych i popiołów lotnych w Polsce	17
2. Perspektywy przyrodniczego zagospodarowania osadów ściekowych	19
3. Charakterystyka komunalnych osadów ściekowych i popiołów lotnych	20
3.1. Właściwości komunalnych osadów ściekowych	20
3.2. Właściwości popiołów lotnych z węgla kamiennego i brunatnego	24
3.2.1. Właściwości fizyczne	24
3.2.2. Właściwości chemiczne	25
4. Przyrodnicze wykorzystanie komunalnych osadów ściekowych i popiołów lotnych	29
4.1. Wykorzystanie przyrodnicze (w tym rolnicze) komunalnych osadów ściekowych	29
4.2. Wykorzystanie rolnicze popiołów lotnych	31
4.3. Wspólne zagospodarowanie komunalnych osadów ściekowych i popiołów	32
4.3.1. Granulowane mieszanki osadowo-popiołowe	35
5. Granulowanie odpadów	37
III. ZAŁOŻENIA PRACY BADAWCZEJ	39
1. Teza i cel	39
2. Zakres merytoryczny badań	39
3. Metodyka badań	40
3.1. Przedmiot badań	40
3.2. Zakres badań	40
3.3. Warunki prowadzenia badań	41
3.3.1. Badania technologiczne	41
4.3.1. Badania wymywalności	42
3.4. Metodyka oznaczeń	43
3.4.1. Oznaczenia właściwości fizykochemicznych popiołu	43
3.4.2. Oznaczenia właściwości fizykochemicznych osadu ściekowego i granulatu	44

3.4.3. Oznaczenie wytrzymałości granulatu	46
3.4.4. Oznaczenie składu chemicznego wyciągów wodnych z granulatów i eluatów uzyskanych w badaniach lizymetrycznych	46
IV. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE	49
1. Charakterystyka wybranych do badań komponentów	49
1.1. Właściwości fizyczno-chemiczno-biologiczne osadów ściekowych ..	49
1.2. Właściwości fizyczne i chemiczne popiołów lotnych	52
2. I ETAP BADAŃ TECHNOLOGICZNYCH I FIZYCZNO-CHEMICZNYCH GRANULATÓW OSADOWO-POPIOŁOWYCH	55
2.1. Analiza problemu technologicznego	55
2.2. Technologiczne próby granulowania osadów ściekowych i popiołów lotnych. Określenie wytrzymałości mechanicznej granulatów	57
2.3. Określenie wartości nawozowej, zawartości metali ciężkich i podatności na wymywanie wybranych składników granulatów osadowo-popiołowych	59
2.4. Podsumowanie	68
3. II ETAP BADAŃ TECHNOLOGICZNYCH I FIZYCZNO-CHEMICZNYCH GRANULATÓW OSADOWO-POPIOŁOWYCH	69
3.1. Założenia badań technologicznych	69
3.2. Opracowanie receptury podstawowej mieszanki do granulowania ..	70
3.3. Optymalizacja zawartości wody w mieszance do granulowania	72
3.4. Zawartość biogenów i metali ciężkich w granulatach oraz określenie podatności na wymywanie wybranych zanieczyszczeń	73
3.5. Podsumowanie	79
4. III ETAP BADAŃ TECHNOLOGICZNYCH I FIZYCZNO-CHEMICZNYCH GRANULATÓW OSADOWO-POPIOŁOWYCH	80
4.1. Modyfikacja wartości nawozowej mieszanek osadowo-popiołowych ..	80
4.2. Zawartość biogenów i metali ciężkich w granulatach modyfikowanych oraz określenie podatności na wymywanie wybranych zanieczyszczeń	82
4.3. Procedura wytwarzania granulatu osadowo-popiołowego o walorach nawozowych	91
4.3.1. Surowce	91
4.3.2. Procedura wytwarzania granulatu	91
4.3.3. Obróbka końcowa granulatu surowego	92
4.4. Podsumowanie	92
5. Badania dynamiczne ługowania zanieczyszczeń z granulatów osadowo-popiołowych	94
V. DYSKUSJA	117
VI. WNIOSKI	129
VII. LITERATURA	133
ZAŁĄCZNIK 1	141
ZAŁĄCZNIK 2	172

SPIS TABEL

Tabela 1. Skład chemiczny osadów ściekowych	22
Tabela 2. Charakterystyka podstawowych rodzajów popiołów lotnych powstających w kotłach konwencjonalnych i kotłach fluidalnych ...	26
Tabela 3. Skład chemiczny wybranych popiołów lotnych z elektrowni krajowych spalających węgiel kamienny i brunatny	27
Tabela 4. Skład chemiczny popiołów lotnych występujących w energetyce zawodowej	27
Tabela 5. Rodzaje popiołów lotnych ze spalania węgla	28
Tabela 6. Skład chemiczny i biologiczny badanych komunalnych osadów ściekowych	50
Tabela 7. Zawartość szkodliwych związków organicznych w osadzie ściekowym	51
Tabela 8. Rozkład uziarnienia popiołów lotnych wytypowanych do badań ...	53
Tabela 9. Skład chemiczny popiołów lotnych wytypowanych do badań [%]	54
Tabela 10. Zawartość wybranych pierwiastków śladowych w popiołach lotnych [mg/kg]	54
Tabela 11. Stężenie radionuklidów w popiołach lotnych [Bq/kg]	54
Tabela 12. Hipotetyczny skład mieszanek osadowo-popiołowych w zależności od wyjściowego poziomu zawartości wody w osadzie ściekowym	57
Tabela 13. Zawartość substancji organicznej i biogenów w granulatach N9, N10, N14	60
Tabela 14. Zawartość metali ciężkich we frakcjach oraz całkowita w granulacie N9 w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi [mg/kg s.m.]	61
Tabela 15. Zawartość metali ciężkich we frakcjach oraz całkowita w granulacie N10 w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi [mg/kg s.m.] ...	62
Tabela 16. Zawartość metali ciężkich we frakcjach oraz całkowita w granulacie N14 w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi [mg/kg s.m.] ...	62
Tabela 17. Porównanie ładunków wymywanych składników z granulatów popiołowo-osadowych N9, N10 i N14 z testu jednostopniowego i trójstopniowego [mg/kg s.m.]	68
Tabela 18. Granulaty osadowo-popiołowe: receptury stosowane w badaniach technologicznych	71

Tabela 19. Wytrzymałość na ściskanie granulatów osadowo-popiołowych [kG/cm ²]	71
Tabela 20. Wartość nawozowa granulatów N39, N41, N42, N43	74
Tabela 21. Całkowita zawartość metali ciężkich [mg/kg s.m.], wg metodyki z wodą królewską, w granulach popiołowo-osadowych w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi	74
Tabela 22. Porównanie ładunków wymywanych składników z granulatów popiołowo-osadowych N39, N41, N42, N43 w teście jednostopniowym i trójstopniowym [mg/kg s.m.]	78
Tabela 23. Wytrzymałość na ściskanie granulatów osadowo-popiołowych modyfikowanych dodatkiem nawozu potasowego KCl	81
Tabela 24. Wartość nawozowa granulatów N39/m, N41/m, N42/m i N43/m	82
Tabela 25. Zawartość metali ciężkich we frakcjach oraz całkowita w granulacie N39/m w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi [mg/kg s.m.]	83
Tabela 26. Zawartość metali ciężkich we frakcjach oraz całkowita w granulacie N41/m w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi [mg/kg s.m.]	83
Tabela 27. Zawartość metali ciężkich we frakcjach oraz całkowita w granulacie N42/m w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi [mg/kg s.m.]	84
Tabela 28. Zawartość metali ciężkich we frakcjach oraz całkowita w granulacie N43/m w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi [mg/kg s.m.]	84
Tabela 29. Porównanie ładunków wymywanych wskaźników z granulatów popiołowo-osadowych N39/m, N41/m, N42/m, N43/m z testu jednostopniowego i trójstopniowego [mg/kg s.m.]	90
Tabela 30. Stężenia i ładunki ługowanych metali z granulatu osadowo-popiołowego N41 metodą dynamiczną	98
Tabela 31. Stężenia i ładunki ługowanych metali z granulatu osadowo-popiołowego N42 metodą dynamiczną	99
Tabela 32. Stężenia i ładunki ługowanych metali z granulatu osadowo-popiołowego N41/m metodą dynamiczną	106
Tabela 33. Stężenia i ładunki ługowanych metali z granulatu osadowo-popiołowego N42/m metodą dynamiczną	107
Tabela 34. Udział procentowy metali w poszczególnych frakcjach osadu ściekowego i granulatów	123
Załącznik 1:	
Tabela 35. Zawartość metali ciężkich w osadzie ściekowym (frakcje F1–F5) w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi wg Rozporządzenia (2015)	141
Tabela 36. Wartość nawozowa osadów ściekowych i nawozów organicznych (Bernacka 1994, Bień 2002)	141
Tabela 37. Granulaty osadowo-popiołowe: receptury stosowane w badaniach technologicznych	142–145

Tabela 38. Wyniki analiz chemicznych wyciągów wodnych (z testu jedno-stopniowego) granulatów popiołowo-osadowych N9, N10, N14 w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi w ściekach odprowadzanych do wód i ziemi wg Rozporządzenia (2008)	146–147
Tabela 39. Ładunki wymywanych wskaźników (z testu jednostopniowego) z granulatów popiołowo-osadowych N9, N10, N14 [mg/kg s.m.]	148
Tabela 40. Wyniki analiz chemicznych wyciągów wodnych (test trójstopniowy) granulatów popiołowo-osadowych N9, N10, N14	149
Tabela 41. Ładunki wymywanych wskaźników (test trójstopniowy) z granulatów popiołowo-osadowych N9, N10, N14 [mg/kg s.m.]	150
Tabela 42. Wyniki analiz chemicznych wyciągów wodnych (testu jedno-stopniowego) granulatów popiołowo-osadowych N39, N41, N42, N43, N39/m, N41/m, N42/m, N43/m	151
Tabela 43. Ładunki wymywanych wskaźników (test jednostopniowy) z granulatów popiołowo-osadowych N39, N41, N42, N43, N39/m, N41/m, N42/m [mg/kg s.m.]	152
Tabela 44. Wyniki analiz chemicznych wyciągów wodnych (test trójstopniowy) granulatów popiołowo-osadowych N39, N41, N42, N43.	153
Tabela 45. Ładunki wymywanych wskaźników (test trójstopniowy) z granulatów popiołowo-osadowych N39, N41, N42, N43 [mg/kg s.m.]	154
Tabela 46. Obliczenia optymalizacyjne: domieszka KCl do 1 kg suchej masy mieszanki N39	155
Tabela 47. Obliczenia optymalizacyjne: domieszka KCl do 1 kg suchej masy mieszanki N41	156
Tabela 48. Obliczenia optymalizacyjne: domieszka KCl do 1 kg suchej masy mieszanki N42	157
Tabela 49. Obliczenia optymalizacyjne: domieszka KCl do 1 kg suchej masy mieszanki N43	158
Tabela 50. Wyniki analiz chemicznych wyciągów wodnych (test trójstopniowy) granulatów popiołowo-osadowych N39/m, N41/m, N42/m, N43/m	159
Tabela 51. Ładunki wymywanych wskaźników (test trójstopniowy) z granulatów popiołowo-osadowych N39/m, N41/m, N42/m, N43/m [mg/kg s.m.]	160
Tabela 52. Wyniki analiz chemicznych eluatów (testy dynamiczne) z granulatu osadowo-popiołowego N41	161
Tabela 53. Zawartość wapnia, magnezu i potasu w eluatach z granulatu osadowo-popiołowego N41 i N42 [mg/dm ³]	162
Tabela 54. Wyniki analiz chemicznych eluatów (testy dynamiczne) z granulatu osadowo-popiołowego N42	163
Tabela 55. Ładunki ługowanych biogenów i zanieczyszczeń z granulatu osadowo-popiołowego N41 metodą dynamiczną [mg/kg s.m.]	164
Tabela 56. Ładunki ługowanych biogenów i zanieczyszczeń z granulatu osadowo-popiołowego N42 metodą dynamiczną	165
Tabela 57. Stężenia i ładunki ługowanych WWA z granulatu osadowo-popiołowego N41 metodą dynamiczną	166

Tabela 58. Stężenia i ładunki ługowanych WWA z granulatu osadowo-popiołowego N42 metodą dynamiczną	167
Tabela 59. Wyniki analiz chemicznych eluatów (testy dynamiczne) z granulatów osadowo-popiołowych N41/m	168
Tabela 60. Ładunki ługowanych biogenów i zanieczyszczeń z granulatu osadowo-popiołowego N41/m metodą dynamiczną [mg/kg s.m.] . . .	169
Tabela 61. Wyniki analiz chemicznych eluatów (testy dynamiczne) z granulatów osadowo-popiołowych N42/m	170
Tabela 62. Ładunki ługowanych biogenów i zanieczyszczeń z granulatu osadowo-popiołowego N42/m metodą dynamiczną [mg/kg s.m.] . . .	171
Tabela 63. Ładunki nadmiarowe ługowanych składników z granulatu osadowo-popiołowego N41 metodą dynamiczną [mg/kg s.m.]	172
Tabela 64. Ładunki nadmiarowe ługowanych składników z granulatu osadowo-popiołowego N42 metodą dynamiczną [mg/kg s.m.]	173
Tabela 65. Ładunki nadmiarowe ługowanych składników z granulatu osadowo-popiołowego N41/m metodą dynamiczną [mg/kg s.m.]	174
Tabela 66. Ładunki nadmiarowe ługowanych składników z granulatu osadowo-popiołowego N42/m metodą dynamiczną [mg/kg s.m.]	175

SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 1.	Prognoza wytwarzania komunalnych osadów ściekowych	19
Rysunek 2.	Strategia w gospodarce osadami ściekowymi wg założeń aktualizacji KPGO	20
Rysunek 3.	Suma ładunków nadmiarowych ługowanego azotu amonowego z granulatu N41 i N42 [mg/kg s.m]	100
Rysunek 4.	Suma ładunków nadmiarowych ługowanego azotu azotanowego z granulatu N41 i N42 [mg/kg s.m.]	100
Rysunek 5.	Suma ładunków nadmiarowych ługowanego potasu z granulatu N41 i N42 [mg/kg s.m.]	100
Rysunek 6.	Suma ładunków nadmiarowych ługowanych siarczanów z granulatu N41 i N42 [mg/kg s.m.]	101
Rysunek 7.	Suma ładunków nadmiarowych ługowanych chlorków z granulatu N41 i N42 [mg/kg s.m.]	101
Rysunek 8.	Suma ładunków nadmiarowych ługowanego ChZT z granulatu N41 i N42 [mg/kg s.m.]	101
Rysunek 9.	Suma ładunków nadmiarowych ługowanego cynku z granulatu N41 i N42 [mg/kg s.m.]	102
Rysunek 10.	Suma ładunków nadmiarowych ługowanej miedzi z granulatu N41 i N42 [mg/kg s.m.]	102
Rysunek 11.	Suma ładunków nadmiarowych ługowanego kadmu z granulatu N41 i N42 [mg/kg s.m.]	102
Rysunek 12.	Suma ładunków nadmiarowych ługowanego niklu z granulatu N41 i N42 [mg/kg s.m.]	103
Rysunek 13.	Suma ładunków nadmiarowych ługowanego azotu amonowego z granulatu N41/m i N42/m [mg/kg s.m.]	108
Rysunek 14.	Suma ładunków nadmiarowych ługowanego azotu azotanowego z granulatu N41/m i N42/m [mg/kg s.m.]	108
Rysunek 15.	Suma ładunków nadmiarowych ługowanego sodu z granulatu N41/m i N42/m [mg/kg s.m.]	108
Rysunek 16.	Suma ładunków nadmiarowych ługowanego potasu z granulatu N41/m i N42/m [mg/kg s.m.]	109
Rysunek 17.	Suma ładunków nadmiarowych ługowanych chlorków z granulatu N41/m i N42/m [mg/kg s.m.]	109
Rysunek 18.	Suma ładunków nadmiarowych ługowanego ChZT z granulatu N41/m i N42/m [mg/kg s.m.]	109

Rysunek 19. Suma ładunków nadmiarowych ługowanego cynku z granulatu N41/m i N42/m [mg/kg s.m.]	110
Rysunek 20. Suma ładunków nadmiarowych ługowanej miedzi z granulatu N41/m i N42/m [mg/kg s.m.]	110
Rysunek 21. Suma ładunków nadmiarowych ługowanego kadmu z granulatu N41/m i N42/m [mg/kg s.m.]	110
Rysunek 22. Suma ładunków nadmiarowych ługowanego niklu z granulatu N41/m i N42/m	111
Rysunek 23. Ładunki wymywanego azotu amonowego z granulatu N41 i N42 [mg/kg s.m.]	111
Rysunek 24. Ładunki wymywanego azotu amonowego z granulatu N41/m i N42/m [mg/kg s.m.]	111
Rysunek 25. Ładunki wymywanych fosforanów z granulatu N41 i N42 [mg/kg s.m.]	112
Rysunek 26. Ładunki wymywanych fosforanów z granulatu N41/m i N42/m [mg/kg s.m.]	112
Rysunek 27. Ładunki wymywanego potasu z granulatu N41 i N42 [mg/kg s.m.]	112
Rysunek 28. Ładunki wymywanego potasu z granulatu N41/m i N42/m [mg/kg s.m.]	113
Rysunek 29. Suma ładunków wymywanego azotu amonowego z granulatu N41/m i N42/m [mg/kg s.m.]	113
Rysunek 30. Suma ładunków wymywanych fosforanów z granulatu N41/m i N42/m [mg/kg s.m.]	113
Rysunek 31. Suma ładunków wymywanego potasu z granulatu N41/m i N42/m [mg/kg s.m.]	114
Rysunek 32. Suma ładunków wymywanego azotu amonowego z granulatu N41 i N42 [mg/kg s.m.]	114
Rysunek 33. Suma ładunków wymywanych fosforanów z granulatu N41 i N42 [mg/kg s.m.]	114
Rysunek 34. Suma ładunków wymywanego potasu z granulatu N41 i N42 [mg/kg s.m.]	115
Załącznik 2:	
Rysunek 35. Wymycie metali w stosunku do zawartości metali wyekstrahowanych w wodzie królewskiej (granulaty N9, N10, N14) [%]	177
Rysunek 36. Wymycie metali w stosunku do zawartości metali wyekstrahowanych wg Tessiera (granulaty N9, N10, N14) [%]	177
Rysunek 37. Wymycie metali w stosunku do zawartości metali wyekstrahowanych w wodzie królewskiej (granulaty N39, N41, N42, N43) [%]	178
Rysunek 38. Wymycie metali w stosunku do zawartości metali wyekstrahowanych w wodzie królewskiej (granulaty N39/m, N41/m, N42/m, N43/m) [%]	178
Rysunek 39. Wymycie metali w stosunku do zawartości metali wyekstrahowanych wg Tessiera (granulaty N39/m, N41/m, N42/m, N43/m) [%]	178
Rysunek 40. Porównanie wymycia metali w warunkach statycznych i dynamicznych w stosunku do ich zawartości wyekstrahowanej w wodzie królewskiej (granulaty N41, N42) [%]	179

Rysunek 41. Porównanie wymycia metali w warunkach statycznych i dynamicznych w stosunku do ich zawartości wyekstrahowanej w wodzie królewskiej (granulaty N41/m, N42/m) [%]	179
Rysunek 42. Porównanie wymycia metali w warunkach statycznych i dynamicznych w stosunku do ich zawartości wyekstrahowanej wg Tessiera (granulaty N41/m, N42/m) [%]	179
Rysunek 43. Karta technologii wytwarzania niemodyfikowanego granulowanego środka kondycjonującego glebę	180
Rysunek 44. Karta technologii wytwarzania modyfikowanego granulowanego środka kondycjonującego glebę	181
Rysunek 45. Schemat blokowy procesu wytwarzania niemodyfikowanego granulowanego środka kondycjonującego glebę	182
Rysunek 46. Schemat blokowy procesu wytwarzania modyfikowanego granulowanego środka kondycjonującego glebę	183
Rysunek 47. Schemat technologiczny instalacji wytwarzania granulowanych środków kondycjonujących glebę	185
Rysunek 48. Granulator z matrycą pierścieniową typ PD-1	186
Rysunek 49. Granulat wytworzony w granulatorze z matrycą pierścieniową	187

I. WSTĘP

Nieustanny rozwój gospodarczy na świecie i ciągle podnoszenie standardów życia powodują powstawanie ogromnej ilości odpadów wywołujących znaczne, negatywne skutki w środowisku. Zarówno polityka międzynarodowa, jak i działania podejmowane przez państwa na własnych terytoriach, coraz szerzej ukierunkowane są na opracowanie i wdrożenie takich mechanizmów działania, które pozwolą zmniejszyć ilość odpadów degradujących środowisko.

Do odpadów uciążliwych dla środowiska zalicza się m.in. odpady ze spalania węgla – popioły lotne i komunalne osady ściekowe. Wytwarzanie popiołów lotnych w przemyśle energetycznym, opierającym się na spalaniu węgla jest nieuniknione podobnie jak generowanie osadów ściekowych przez oczyszczalnie ścieków. Ponadto budowa nowoczesnych oczyszczalni ścieków o podwyższonym stopniu neutralizacji oraz modernizacja ciągów technologicznych w istniejących obiektach pociąga za sobą powstawanie coraz większej ilości osadów ściekowych. Według prognoz ilość suchej masy ustabilizowanych osadów ściekowych, które powstaną w komunalnych oczyszczalniach ścieków będzie sukcesywnie wzrastać.

Zgodnie z Krajowym Planem Gospodarki Odpadami w perspektywie do 2018 r. podstawowe cele w gospodarce komunalnymi osadami ściekowymi są następujące:

- ograniczenie składowania osadów ściekowych,
- zwiększenie ilości komunalnych osadów ściekowych przetwarzanych przed wprowadzeniem do środowiska oraz osadów przekształcanych metodami termicznymi,
- maksymalizacja stopnia wykorzystania substancji biogennych zawartych w osadach przy jednoczesnym spełnieniu wszystkich wymogów dotyczących bezpieczeństwa sanitarnego i chemicznego.

II. PRZEGLĄD LITERATURY

1. Regulacje prawne w zakresie przyrodniczego stosowania osadów ściekowych i popiołów lotnych w Polsce

W Polsce nadrzędnym aktem prawnym regulującym gospodarkę odpadami jest Ustawa o odpadach (Dz. U. z 2013 r. Nr 0, poz. 21 z późniejszymi zmianami Dz. U. z 2014 r. Nr 0, poz. 695 i Dz. U. z 2015 r. Nr 0, poz. 122), zbieżna z Dyrektywą 75/422/EWG. Zgodnie z Ustawą do podstawowych kierunków działań w postępowaniu z odpadami zaliczono: zapobieganie powstawaniu odpadów lub ograniczenie ich ilości i uciążliwości dla środowiska, zgodny z zasadami ochrony środowiska odzysk odpadów oraz zgodne z zasadami ochrony środowiska ich unieszkodliwianie.

Według ww. ustawy przez odzysk odpadów rozumie się jakikolwiek proces, którego głównym wynikiem jest to, aby odpady służyły użytecznemu zastosowaniu przez zastąpienie innych materiałów, które w przeciwnym przypadku zostałyby użyte do spełnienia danej funkcji, lub w wyniku którego odpady są przygotowywane do spełnienia takiej funkcji w danym zakładzie lub ogólnie w gospodarce.

Ustabilizowane komunalne osady ściekowe zostały zaklasyfikowane do odpadów organicznych i opatrzone kodem 19 08 05 w katalogu odpadów. Pojęcia „komunalnych osadów ściekowych” i „stosowania” tych osadów zostały zdefiniowane w rozdziale 2, art. 3 Ustawy. Zgodnie z tymi definicjami komunalne osady ściekowe to pochodzący z oczyszczalni ścieków osad z komór fermentacyjnych oraz innych instalacji służących do oczyszczania ścieków komunalnych, a także innych ścieków o składzie zbliżonym do składu ścieków komunalnych. Natomiast stosowanie komunalnych osadów ściekowych polega na rozprowadzaniu ich na powierzchni ziemi lub wprowadzaniu ich do gleby. Według obowiązującej Ustawy o odpadach oraz Rozporządzenia w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz. U. 2015 poz. 257), szczególne zasady gospodarowania komunalnymi osadami ściekowymi obejmują: stosowanie w rolnictwie, do rekultywacji terenów (w tym gruntów na cele rolne), do dostosowania gruntów do określonych potrzeb wynikających z planów

gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu oraz do uprawy roślin zarówno przeznaczonych do produkcji kompostu, jak i nieprzeznaczonych do spożycia i do produkcji pasz. Warto tu wspomnieć, że rolnictwo rozumiane jest jako uprawa wszystkich płodów rolnych wprowadzanych do obrotu handlowego, włączając w to uprawy przeznaczone do produkcji pasz. Prawnie ustalono także rodzaje wymaganej obróbki komunalnych osadów ściekowych przed ich zastosowaniem, przy czym muszą być tu zastosowane co najmniej dwa procesy. Zgodnie z tymi wymaganiami komunalne osady ściekowe mogą być stosowane, jeżeli są ustabilizowane oraz przygotowane odpowiednio do celu i sposobu ich stosowania, w szczególności przez poddanie ich obróbce biologicznej, chemicznej, termicznej lub innemu procesowi, który obniża ich podatność na zagniwanie i eliminuje zagrożenie dla środowiska lub zdrowia ludzi (Górski 2006). Warunki jakie muszą być spełnione przy wykorzystaniu przyrodniczym osadów sprecyzowano w Rozporządzeniu w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz. U. 2015, Nr 0, poz. 257) i dotyczą one konsystencji, zawartości metali ciężkich, zawartości bakterii chorobotwórczych (*salmonella*) i pasożytów (ATT), natomiast grunty (warstwa wierzchnia do 25 cm), na których mogą być stosowane osady muszą spełniać warunek w zakresie zawartości metali ciężkich. Ustabilizowane komunalne osady ściekowe, po łącznym spełnieniu warunków określonych w Ustawie i Rozporządzeniu, mogą być poddawane odzyskowi (obróbka na powierzchni ziemi przynosząca korzyści dla rolnictwa lub poprawę stanu środowiska) w kierunkach zaproponowanych w Rozporządzeniu w sprawie procesu odzysku R10 (Dz. U. z 2015 r. Nr 0, poz. 132).

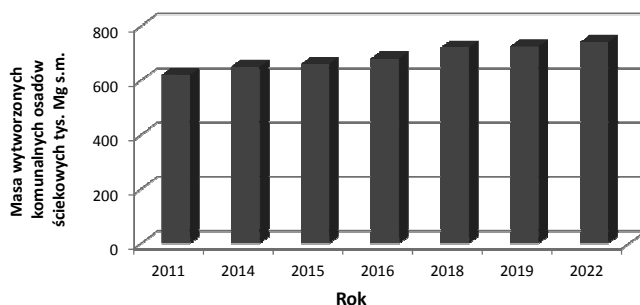
Popioły lotne pochodzące ze spalania węgla zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz. U. 2014 nr 0, poz. 1923) zostały zaliczone do grupy odpadów z procesów termicznych, podgrupy odpady z elektrowni i innych zakładów energetycznego spalania paliw i oznaczone kodem 10 01 02. Odpady te należą do grupy odpadów uciążliwych, nie stanowiących szczególnego zagrożenie dla środowiska i zdrowia ludzi.

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 11 maja 2015 r. w sprawie odzysku lub unieszkodliwiania odpadów poza instalacjami i urządzeniami (Dz. U. 2015 nr 0, poz. 796), popioły z węgla mogą być poddawane odzyskowi (R3 – Recykling lub odzysk substancji organicznych, które nie są stosowane jako rozpuszczalniki (w tym kompostowanie i inne biologiczne procesy przekształcania), a dokładniej stosowane do rekultywacji biologicznej zamkniętych obiektów unieszkodliwiania odpadów wydobywczych i zwałowisk skał płonnych pochodzących z górnictwa węgla kamiennego lub ich części (tak zwanej okrywy rekultywacyjnej)). Popioły przed wykorzystaniem powinny jednak zostać wymieszane proporcji 1:1 z odwodnionymi osadami ściekowymi (spełniającymi wymagania określone w Ustawie o odpadach i Rozporządzeniu

w sprawie komunalnych osadów ściekowych), a następnie stosowane w postaci warstwy o grubości maksymalnie 1 m w przypadku nasadzeń niskich lub 2 m w przypadku nasadzeń drzewiastych.

2. Perspektywy przyrodniczego zagospodarowania osadów ściekowych

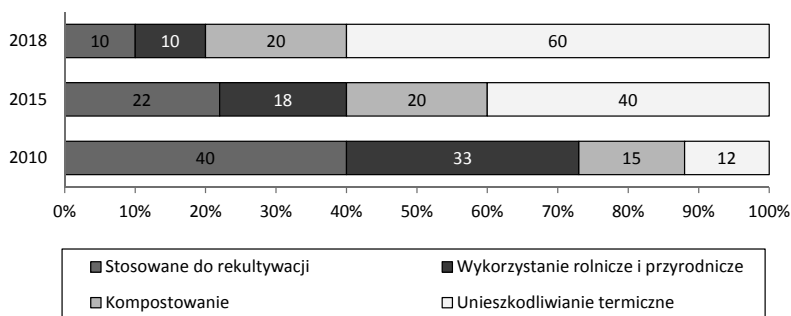
Systematyczny wzrost masy wytwarzanych osadów ściekowych oraz zakaz możliwości ich składowania po 1 stycznia 2016 roku sprawia, że zagospodarowanie komunalnych osadów ściekowych stało się bardzo ważnym problemem ekologicznym, technicznym i ekonomicznym. Krajowy Plan Gospodarki Odpadami zakłada dalszy systematyczny wzrost ilości powstających osadów ściekowych (rys. 1), przy czym największa ich ilość będzie powstawać w aglomeracjach o RLM powyżej 100 000.



Rys. 1. Masa wytworzonych oraz prognoza ilości komunalnych osadów ściekowych (KPGO, Bień i Neczaj 2013)

O ile to możliwe, osady po przetworzeniu powinny powracać do środowiska. Dla małych i średnich oczyszczalni zalecane jest ich rolnicze wykorzystanie. Jednak do tej pory tylko niewielki procent powstałych osadów jest w ten sposób zagospodarowywany. Dla dużych oczyszczalni droga do rolniczego wykorzystania jest praktycznie zamknięta. Wynika to z nieodpowiednich właściwości fizyczno-chemicznych osadów, głównie ponadnormatywnych stężeń metali ciężkich (Bień i Neczaj 2013). Osady ściekowe spełniające warunki dla pozostałych kierunków wykorzystania przyrodniczego mogą być zagospodarowane w stopniu zależnym od warunków lokalizacyjnych, które wskazuje Rozporządzenie (2015). Osady ściekowe nie spełniające tych wymagań powinny być przekształcane/unieszkodliwiane termicznie. Scenariusz gospodarowania osadami ściekowymi wg Krajowego Planu Gospodarki Odpadami przedstawiono na rys. 2. Prognozy zakładały, że w roku 2015 60% osadów ściekowych powróci

do środowiska na drodze wykorzystania rolniczego, do rekultywacji i w procesie kompostowania, a 40% będzie unieszkodliwiane termicznie. W roku 2018 proporcje te mają być odwrotne, aczkolwiek można stwierdzić, że przyrodnicze wykorzystanie osadów ściekowych (40% wytwarzanych osadów) nadal będzie miało istotne znaczenie w gospodarce tymi odpadami.



Rys. 2. Strategia w gospodarce osadami ściekowymi wg założeń aktualizacji KPGO (<http://proekologia.pl/content.phparticle.2364>)

3. Charakterystyka komunalnych osadów ściekowych i popiołów lotnych

3.1. Właściwości komunalnych osadów ściekowych

Za przyrodniczym zastosowaniem komunalnych osadów ściekowych przemawia ich wysoka wartość nawozowa i glebotwórcza. Decyduje o niej w głównej mierze zawartość substancji organicznej, zawartość substancji podatnych na tworzenie humusu, mikroelementy oraz składniki pokarmowe roślin (azot, fosfor, potas, magnez, wapń, siarka) (Siuta 1995, Bień 2002). Ww. składniki występują w osadach ściekowych w zróżnicowanych ilościach, zależnie zarówno od składu chemicznego oczyszczanych ścieków, technologii ich oczyszczania jak i przeróbki osadów.

Osady nieustabilizowane zawierają 75–85% substancji organicznej w przeliczeniu na suchą masę, natomiast osady ustabilizowane zawierają jej 30–50%.

W osadach surowych zawartość azotu wynosi powyżej 7%, natomiast w osadach przefermentowanych w zakresie 2,5–3,5% s.m., przy stosunku C:N jak 10–13:1 (Bień 2002). Azot w osadach ściekowych może występować w postaci azotu organicznego, jonów amonowych i azotanowych (Bernacka i Pawłowska 1994). Organiczne formy azotu są pożądane, gdy osady stosuje się w rekultywacji gruntów bezglebowych i melioracyjnym użyźnianiu gleby.

Mineralne formy azotu są natomiast korzystne przy ich nawozowym wykorzystaniu.

Fosfor występuje w osadach ściekowych w formie fosforu organicznego, polifosforanów i ortofosforanów (Bernacka i Pawłowska 1994), natomiast jego zawartość występuje w przedziale 0,6–9,2% s.m. (przeciętnie ok. 3%) w przeliczeniu na P_2O_5 (Rosik-Dulewska 2015).

Niska zawartość potasu w osadach ściekowych waha się w granicach 0,1–0,6% s.m., spowodowana jest dobrą rozpuszczalnością jego związków (głównie soli) (Rosik-Dulewska 2015).

W porównaniu z naturalnymi nawozami organicznymi (gnojowica, obornik) osady ściekowe zawierają zazwyczaj większe ilości związków azotu i fosforu. Zawartość potasu natomiast jest w osadach znacznie niższa, stąd w przypadku nawożenia osadami ściekowymi niezbędne jest nawożenie uzupełniające ten składnik pokarmowy.

Wapń występuje w osadach najczęściej w postaci soli węglanowej, siarczanowej i chlorkowej. Zawartość wapnia (w przeliczeniu na CaO) w osadach jest na ogół bardzo wysoka i waha się w granicach 1–10% s.m. (przeciętnie 2,5%), co jest konsekwencją udziału i charakteru ścieków przemysłowych (Rosik-Dulewska 2015).

Magnez zawarty w osadach pochodzi ze ścieków przemysłowych i substancji organicznych, a jego udział waha się w granicach 0,1–1,8% s.m. (Bień 2002).

W tabeli 1 przedstawiono wyniki składu chemicznego osadów ściekowych (60 próbek), zebranych w latach 2001–2004 z 43 oczyszczalni, przy czym trzydzieści dwie próbki osadów reprezentowało oczyszczalnie ścieków położone na terenie Górnego Śląska (Siebielec i Stuczyński 2008). Badania te potwierdziły duże zróżnicowanie składu chemicznego osadów ściekowych, w tym pierwiastków decydujących o wartości nawozowej.

Zależnie od stopnia uwodnienia, wyróżnia się osady płynne o zawartości 86–98% wody, osady maziste 75–85% wody, osady ziemiste 40–74% wody (Bernacka i in. 1991). W przyrodniczym użytkowaniu mogą być stosowane osady o dowolnej konsystencji, pod warunkiem spełnienia wymogu stabilizacji. Najodpowiedniejsza jest jednak konsystencja ziemista, pozwalająca na równomierne rozprowadzenie i wymieszanie osadu z wierzchnią warstwą ziemi podczas nawożenia. Konsystencja płynna osadu wymaga specjalistycznego sprzętu do wstrzykiwania cieczy, rozdeszczowania lub równomiernego rozlewania na powierzchnię gruntu. Konsystencja mazista sprawia poważne trudności w technice aplikacji oraz uniemożliwia pełne wykorzystanie ich glebotwórczego i nawozowego zasobu (Siuta 1999). W rolnictwie stosuje się głównie komunalne osady ściekowe w postaci ziemistej lub płynnej, a do pozostałych celów przyrodniczych również w postaci mazistej.

Analiza składników chemicznych osadów ściekowych wskazuje na występowanie szerokiej gamy pierwiastków śladowych, w tym metali ciężkich. Wśród

tych ostatnich można wyróżnić składniki pokarmowe, niezbędne dla organizmów żywych, takie jak: chrom, cyna, cynk, kobalt, mangan, miedź, molibden, wanad, jak również składniki uciążliwe dla środowiska, oddziałujące toksycznie na organizmy żywe (kadm, ołów, rtęć, arsen). Metale ciężkie w komunalnych osadach ściekowych występują w zróżnicowanych ilościach, determinowanych głównie jakością dopływających do oczyszczalni ścieków. Źródłem ich mogą być oczyszczane wraz ze ściekami bytowo-gospodarczymi ścieki przemysłowe (pochodzące z przemysłu m.in. maszynowego, metalurgicznego, chemicznego) oraz spływy powierzchniowe. Znajdujące się w ściekach metale ciężkie w około 80–90% gromadzone są w osadach ściekowych (Bernacka i Pawłowska 2000). Mimo obowiązującego ponownie wymogu podczyszczania ścieków przemysłowych, nadal obserwujemy jednak podwyższone zawartości niektórych metali.

Tabela 1. Skład chemiczny osadów ściekowych (Siebielec i Stuczyński 2008)

Parametr	Jednostka	Średnia (Mediana)	Zakres	Współczynnik zmienności [%]
Materia organiczna	%	42,2 (43,3)	13,6÷65,1	33
Azot		2,61 (2,48)	0,55÷5,64	49
Fosfor		1,83 (1,75)	0,14÷4,08	47
Potas		0,25 (0,21)	0,09÷0,87	57
Wapń		3,93 (3,82)	0,81÷19,9	62
Magnez		0,58 (0,55)	0,01÷1,70	73
Cu	mg/kg s.m	184 (154)	41÷449	55
Zn		2135 (1760)	541÷9824	68
Cd		10,5 (4,95)	1,1÷149,1	198
Ni		69,2 (39,1)	18÷1172	214
Pb		173 (132)	45÷953	85
Cr		320 (69,9)	24÷7544	315

Badania osadów ściekowych pochodzących z 43 oczyszczalni prowadzone przez Siebela i Stuczyńskiego (2008) wykazały po pierwsze duże zróżnicowanie w zawartości metali ciężkich, przy czym najwyższe dla chromu, niklu i kadmu (tabela 1), po drugie wzbogacenie osadów ściekowych pochodzących z uprzemysłowionego regionu (Górny Śląsk) w kadm i ołów w porównaniu z osadami z pozostałych obszarów kraju. 35 spośród 60 badanych osadów spełniało dopuszczalne normy zawartości metali śladowych do zastosowania ich w rolnictwie. Udział osadów spełniających wspomniane kryteria był bardzo zbliżony dla obu grup osadów: Górny Śląsk – 59% (19 z 32), pozostały obszar – 57% (16 z 28). Spośród analizowanych metali najwięcej przekroczeń dopuszczalnej zawartości autorzy odnotowali w przypadku cynku i kadmu.

Z kolei badania osadów ściekowych pochodzących z 15 komunalnych oczyszczalni ścieków prowadzone w latach 2001–2002 przez Bernacką i in. (2002) wykazały, że jedynie osady ściekowe z 3 obiektów spełniały kryteria ustalone w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych, w odniesieniu do zastosowania w rolnictwie. Okresowo warunki te były spełniane przez osady z 9 oczyszczalni, natomiast podobnie pierwiastkiem limitującym wykorzystanie przyrodnicze był w większości przypadków cynk i kadm.

Wprowadzanie do gleby osadów ściekowych zawierających nadmierne ilości metali (ze względu na ich właściwości toksyczne) może powodować zmiany w żyzności gleb, obniżać plonowanie roślin i jakość plonów, ale również stwarzać niebezpieczeństwo z powodu możliwości infiltrowania jonów tych pierwiastków do zbiorników wód powierzchniowych i podziemnych. Rzeczywiste niebezpieczeństwo ze strony metali ciężkich wprowadzanych do gleby z osadami ma związek z formami chemicznymi w jakich metale występują. W związku z tym w zależności od warunków panujących w środowisku glebowym, tj. odczynu, potencjału redox, a także typu gleby (kompleksu sorpcyjnego), metale charakteryzują się różnym stopniem mobilności, a tym samym dostępnością dla roślin. Bardziej ruchliwe, tj. przechodzące szybko do roztworu glebowego i pobierane przez rośliny, są metale śladowe występujące na pozycjach wymiennych oraz z węglanami. Frakcje metali silniej związane z fazą stałą osadu ściekowego, głównie z tlenkami żelaza i manganu oraz materią organiczną stanowią również potencjalne źródło metali dla roślin, ale ich uwalnianie z osadu zachodzi na ogół wolniej i w miarę równomiernie, natomiast metale związane z krzemianami uważane są za nierozpuszczalne w warunkach glebowych, a tym samym niedostępne dla roślin. Metale ciężkie obecne w osadach ściekowych występują przede wszystkim we frakcjach trudniej dostępnych dla roślin, a w przypadku ołowiu w powiązaniach niedostępnych dla roślin (Rosik-Dulewska 2015).

Niektóre osady ściekowe mogą zawierać podwyższone ilości toksycznych związków organicznych, tj. pestycydów, chloroformu, fenoli, węglowodorów aromatycznych (BTX), węglowodorów alifatycznych, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), polichlorowanych bifenyli (PCB), polichlorowanych dibenzodioskyn (PCDD), polichlorowanych dibenzofuranów (PCDF).

Głównym źródłem ww. związków organicznych w osadach ściekowych są ścieki deszczowe z terenów zanieczyszczonych i ścieki przemysłowe. PCDD i PCDF dopływają ze ściekami z przemysłu tekstylnego, skórzanego, metalowego, drzewnego i papierniczego, natomiast WWA głównie ze ściekami z zakładów koksowniczych, rafineryjnych, hut oraz zakładów przeróbki węgla (Bodzek 1999). W przeważającej części osadów ilość tych substancji jest jednak mała i nie stwarza realnego niebezpieczeństwa dla środowiska i zdrowia ludzi (Rosik-Dulewska 2015).

Z punktu widzenia przyrodniczego zagospodarowania osadów ściekowych istotne znaczenie mają także ich właściwości sanitarne, które mają charakter zmienny i są kształtowane przez wiele czynników takich jak np.: klimat, standard życia i stan zdrowotny mieszkańców na danym terenie, rodzaj oczyszczalni ścieków (w tym udział ścieków z rzeźni, handlu, składowisk czy rolnictwa) oraz stosowane metody przeróbki osadów (Budzińska 2001).

W składzie biocenozy osadowej występują: bakterie, wirusy, grzyby, pierwotniaki, helminty (dojrzałe organizmy, cysty oraz jaja). Wśród nich występują zarówno organizmy patogenne, groźne dla człowieka, jak i saprofityczne, obojętne z sanitarnego punktu widzenia (Budzińska 2001, Bień 2002).

Szczególną uwagę przywiązuje się do liczebności pałeczek *Salmonelli*, gdyż ich rola w patogenezie zakażeń wśród ludzi wzrosła w ostatnich latach (Bień 2002) oraz *Clostridium perfringens*, gdyż będąc bakterią przetrwalnikującą, może w postaci endospor przetrwać w osadach bardzo długo stanowiąc potencjalne zagrożenie (Hermann 1994).

Krajowe osady zawierające duże ilości żywych jaj helmintów, mogą stanowić bardzo poważny problem szczególnie, gdy są one wykorzystywane jako nawóz na polach, gdzie prowadzi się uprawę warzyw i owoców, oraz na łąkach, na których wypasane jest bydło. Jaja helmintów wykrywano w osadach składowanych przez okres 1–2 lat, natomiast nie wykryto ich w osadach starszych. Jaja te zaklasyfikowano do rodzaju *Ascaris* sp., *Toxocara* sp., *Parascaris* sp. oraz *Trichuris* sp. (Budzińska 2002). Stąd też wytyczne Rozporządzenia (2015) są w tym zakresie w miarę rygorystyczne. W osadach stosowanych rolniczo nie mogą być obecne żywe jaja ATT.

3.2. Właściwości popiołów lotnych z węgla kamiennego i brunatnego

3.2.1. Właściwości fizyczne

Do podstawowych właściwości fizycznych popiołów lotnych mających istotne znaczenie podczas oceny ich oddziaływania na środowisko oraz dla sposobu zagospodarowania należą m.in.: skład granulometryczny, struktura, porowatość, wilgotność, plastyczność, zdolność do zagęszczania, właściwości filtracyjne, wodoszczelność i wodochłonność, gęstość (właściwa i nasypowa) oraz właściwości fizyko-chemiczne.

Skład granulometryczny popiołów lotnych zależy od rodzaju węgla – geochemicznego pochodzenia oraz ilości zawartych w nim domieszek mineralnych, jego rozdrobnienia oraz miejsca pobierania z instalacji odpopielania (Kucowski 1993). Większe zróżnicowanie w uziarnieniu odpadów obserwowane jest przy spalaniu węgla brunatnego. Najniższe uziarnienie mają popioły z kotłów współpracujących z młynami kulowymi, natomiast popioły pochodzące z kotłów rusz-

towych współpracujących z cyklonami i multicyklonami charakteryzują cię wysoką zawartością frakcji gruboziarnistych (Skalmowski 2004). Wraz ze zmianą uziarnienia popiołów zmienia się ich gęstość pozorna w stanie luźnym i zagęszczonym, jak również wielkość powierzchni właściwej. Norma BN-79/6722-09 rozróżnia trzy sortymenty popiołów lotnych: popiół drobny, średni i gruby. Z kolei według podziałów stosowanych w gruntoznawstwie popioły należy zaliczać do piasków pylastych i pyłów piaszczystych. Popioły z węgla brunatnego zawierają największy udział frakcji drobnych (pyłowej średnio 80% i ilowej 8%), i większy niż popioły z węgla kamiennego (pyłowej średnio 70% i ilowej 5%). Od udziału frakcji pyłowych i ilowych zależą właściwości filtracyjne i pylące popiołów (Kucowski 1993).

Strukturę popiołów charakteryzuje budowa agregatowa, rozwinięta powierzchnia właściwa (rzędu 0,25–0,6 m²/g), zróżnicowana porowatość oraz wytrzymałość. Popioły lotne mają strukturę regularnych, otoczonych ziaren, jedynie wokół ujęć wody na mokrych składowiskach może występować struktura komórkowa. Cechują się dużą porowatością uzależnioną od uziarnienia oraz stanu zagęszczenia popiołów (np. porowatość popiołów z węgla kamiennego ze składowisk suchych luźno usypanych waha się w granicach 45–65%, a z węgla brunatnego 55–70%). Porowatość popiołów wpływa na ich stopień uwilgotnienia, a tym samym na właściwości pylące. Wilgotność popiołów suchych waha się w granicach 1–5%, natomiast w przypadku całkowitego wypełnienia porów wynosi 50–80%. Popioły o wilgotności 18–25% nie wykazują właściwości pylących (Skalmowski 2004, Rosik-Dulewska 2015).

Właściwości filtracyjne popiołów mają istotne znaczenie dla oceny ich potencjalnego wpływu na wody gruntowe. Popioły cechuje stosunkowa łatwa odsączalność. Przepuszczają wodę kilka razy szybciej niż grunty naturalne o tym samym uziarnieniu, co spowodowane jest kulistym kształtem ziarenek i równomiernym uziarnieniem.

Gęstość nasypowa popiołów w stanie luźnym wynosi 0,6–1,0 t/m³, w stanie zagęszczonym 0,8–1,3 t/m³, natomiast gęstość właściwa mieści się w granicach 2,2–2,6 t/m³. Mała gęstość przy braku spoistości popiołów jest powodem ich dużej podatności na pylenie (Skalmowski 2004).

3.2.2. Właściwości chemiczne

Skład chemiczny popiołów lotnych zależy od rodzaju spalonego węgla, a w szczególności od zawartych w nim mineralnych substancji nieulegających spalaniu, oraz także technologii spalania (typ kotła, technologiczne warunki spalania), miejsca pobierania (próbki) popiołu, rodzaju transportu, sposobu składowania. (Kucowski 1993). W tabeli 2 przedstawiono charakterystykę podstawowych rodzajów popiołów lotnych natomiast w tabeli 3 i 4 skład chemiczny popiołów lotnych.

Tabela 2. Charakterystyka podstawowych rodzajów popiołów lotnych powstających w kotłach konwencjonalnych i kotłach fluidalnych (Giergiczny i Gawlicki 2004)

Rodzaj popiołu	Charakterystyka popiołu
Krzemionkowy popiół lotny z kotłów konwencjonalnych	Popioły tego rodzaju powstają w wyniku spalania węgla kamiennego. Zawierają ponad 50% SiO_2 , około 20% Al_2O_3 i kilka procent Fe_2O_3 . W składzie fazowym dominuje szkliwo, krzemianowo-glinianowe, którego zawartość przekracza 70%. Obecne są również fazy krystaliczne: kwarc, mullit, hematyt, magnetyt. Cechą charakterystyczną jest kulisty kształt większości ziaren popiołu.
Wapniowy popiół lotny z kotłów konwencjonalnych	Popioły wapniowe są produktami spalania węgla brunatnego z rejonu Konina i Bełchatowa. Obok typowych dla popiołów tlenków: SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 zawierają znaczne ilości nie związanego CaO i MgO . Krzemianowo-glinianowa faza szklista wzbogacona jest w wapń, magnez. Wśród faz krystalicznych dominują: kwarc, anhydryt i CaO . Obecne są często także anortyt, gehlenit. Ich cechą charakterystyczną jest duża zmienność składu chemicznego i fazowego.
Popiół lotny z kotłów fluidalnych	Popioły stanowią mieszaninę semiamorficznych produktów dehydratacji i dehydroksylacji substancji ilastej, tworzącej skałę płoną, towarzyszącą złożom spalane go węgla, ziaren kwarcu, nie spalonego węgla, anhydrytu i nie związanego CaO o dużej aktywności, a także wtórnego węglanu wapnia. Popiół nie zawiera mullitu ani fazy szklistej. Ziarna popiołu mają nieregularne kształty o różnej wielkości.

Wieloletnie badania składu chemicznego pozwoliły wyróżnić w popiołach dwa typy składników: tzw. składniki główne, stanowiące 99,7–99,9% całkowitej masy odpadów, oraz mikroelementy – pierwiastki występujące w śladowych ilościach i stanowiące 0,1–0,3% ogólnej masy popiołów.

Podstawowymi makroskładnikami popiołów są: tlenek krzemu – SiO_2 , tlenek glinu – Al_2O_3 , tlenek wapnia – CaO oraz tlenek żelaza – Fe_2O_3 (tabela 3 i 4). W znacznie mniejszych ilościach występuje tlenek magnezu – MgO , manganu – Mn_3O_4 , sodu – Na_2O , potasu – K_2O , siarki – SO_3 , fosforu – P_2O_5 , a także tytanu – TiO_2 (tabela 4).

W zależności od procentowej zawartości podstawowych tlenków występujących w popiołach, tj. SiO_2 , Al_2O_3 , CaO i SO_3 , są one klasyfikowane jako krzemianowe, glinowe bądź wapniowe (tabela 4). Zdecydowana większość otrzymywanych obecnie popiołów lotnych w Polsce to popioły rodzaju krzemianowego k, wytwarzane w elektrowniach, gdzie spalane są węgle kamienne i wykorzystywane gospodarczo niemal w 100%. Z węgla kamiennego z reguły uzyskuje się popioły zasobne w SiO_2 i Al_2O_3 (rodzaj k i g wg normy BN-79/6722-09 – tabela 5), a z węgla brunatnego na ogół bogatsze w CaO (rodzaj w, tabela 5) (Galos i Uliasz-Bocheńczyk 2005).

Tabela 3. Skład chemiczny wybranych popiołów lotnych z elektrowni krajowych spalających węgiel kamienny i brunatny (Galos i Uliasz-Bocheńczyk 2005)

Składnik	Elektrownie bazujące na węglu kamiennym						Elektrownie bazujące na węglu brunatnym		
	Dolna Odra	Łaziska	Opole	Rybnik	Siekierki	Wrocław	Bełchatów	Pątnów	Turów
SiO ₂	51–55	54,6	52,3	49,6	52,3	51,0	41,0	38,5	51,0
Al ₂ O ₃	25–29	24,4	28,5	26,4	25,0	24,0	19,2	4,0	33,0
Fe ₂ O ₃	6,7–7,4	7,7	6,4	8,1	8,1	6,8	6,6	10,2	6,8
CaO	2,7–3,6	0,1	4,1	4,1	3,4	0,3	23,4	32,6	1,5
SO ₃	0,3–0,6	0,2	0,4	–	1,0	0,5	2,1	7,2	0,5
Strata prażenia	<5,0	2,8	–	5,9	2,6	2,2	2,9	0,4	2,2

Tabela 4. Skład chemiczny popiołów lotnych występujących w energetyce zawodowej (Jarema-Suchorowska 2010)

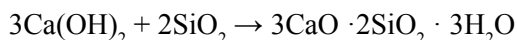
Oznaczenie	Jednostka	Popioły lotne						Popiół ze spalania fluidalnego – przykład
		krzemianowe		glinowe		wapniowe		
		Zakres zawartości	Przykład	Zakres zawartości	Przykład	Zakres zawartości	Przykład	
SiO ₂	%	38–58	56,1	40–50	47,37	25–56	39,44	36,0
Al ₂ O ₃	%	15–31	21,07	30–35	34,31	5–18	3,76	15,8
Fe ₂ O ₃	%	4,5–15	6,58	5–12	9,61	4,5–8	8,22	5,74
CaO	%	1,7–10	4,41	2–4	1,06	12–41	36,40	21,23
MgO	%	0,2–5	2,31	1–3	0,99	0,8–7	4,90	2,07
Na ₂ O	%	0,3–1,5	0,94	0,5–1,5	0,87	0,1–1,5	0,24	1,45
K ₂ O	%	0,3–3,7	2,45	1,5–3	2,75	0,25–3	0,16	1,89
SO ₃	%	0,2–2	0,49	0,4–1	0,77	3,1–10	7,64	7,21
Cr	mg/kg	80–240	138,6	80–110	–	100–110	45	84,7
Cd	mg/kg	0,2–0,7	1,32	0,8	–	< 2	5	0,55
Cu	mg/kg	80–190	79,71	55–75	–	40–100	–	139,05
Ni	mg/kg	30–200	57,10					118,6
Pb	mg/kg	20–380	27,29	50–80	–	25–45	43	73,0
Zn	mg/kg	30–1100	140,64	110–140	–	90–220	32	194
Straty prażenia	%	0,5–22,0	4,25	0,2–9,0	2,26	0,1–3,0	0,75	7,16

Tabela 5. Rodzaje popiołów lotnych ze spalania węgla

Rodzaj popiołu lotnego	Zawartość podstawowych składników (w%)				
	symbol	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SO ₃
krzemianowy	k	> 40	< 30	< 10	< 4
glinowy	g	> 40	≥ 30	< 10	< 3
wapniowy	w	> 30	< 30	> 10	≥ 3

Zawartość tlenków wapnia i innych metali (z grupy litowców i wapniowców) powoduje, że popioły wykazują odczyn alkaliczny, najczęściej pH 8–12.

Ważną właściwością popiołów lotnych są właściwości pucolanowe. Określane są one jako zdolność reagowania aktywnych składników popiołów (tj. aktywna krzemionka) z wapnem i wodą z wytworzeniem stałego związku chemicznego o właściwościach spoiwa hydraulicznego wg reakcji wiązania (Edwin 2011):



Zawartość wolnego tlenku wapnia waha się w granicach 0,1–10% w zależności od rodzaju popiołu. Popioły zawierające tlenek wapnia poniżej 3,5% są klasyfikowane jako nieaktywne, 3,5–14% – jako mało aktywne, a powyżej 14% – jako aktywne.

Właściwości pucolanowe są szczególnie istotne w takich kierunkach zastosowań, jak produkcja cementów, betonów czy spoiw nisko cementowych. Również mają one znaczenie w przypadku wykorzystania popiołów jako dodatków wiążących przy produkcji nawozów/środków do rekultywacji z odpadów takich jak osady ściekowe.

Fosfor obecny w popiołach występuje w formie dostępnej dla roślin ponadto nie odnotowuje się obecności azotu lub ilości śladowe, gdyż ulega on utlenieniu w procesie spalania. Niewielka obecność azotu ogólnego wynika z pozostałości niespalonego węgla (strat prażenia) (Rosik-Dulewska 2015).

Do mikropierwiastków obecnych w popiołach należą m.in.: ołów, kadm, cynk, miedź, chrom, nikiel, kobalt, oraz selen, stront, arsen, lit i molibden. W popiołach następuje wzrost zawartości tych składników w stosunku do węgla, z wyjątkiem rtęci, która utlenia się w palenisku. Węgiel kamienny jest bogatszy w pierwiastki śladowe niż węgiel brunatny, w konsekwencji popioły ze spalania tego pierwszego zawierają ich więcej.

Liczni autorzy wykazali związek pomiędzy zawartością wybranych pierwiastków śladowych, a składem ziarnowym popiołu lotnego. Uogólniając, stopień koncentracji pierwiastków toksycznych (zwłaszcza As, Pb, Cr, Ni) wzrasta wraz ze zmniejszaniem się ziaren, a tym samym wzrostem rozwiniętej powierzchni czynnej (Strzałkowska 2011).

Krajowe popioły lotne zawierają zróżnicowane ilości składników rozpuszczalnych w wodzie i w roztworach wodnych. Rozpuszczeniu może ulec od 0,5–2%

(popioły z węgla kamiennego) do 10% masy popiołów (popioły z węgla brunatnego) i więcej w zależności od ich rodzaju i pochodzenia (Rosik-Dulewska 2015).

Głównymi związkami rozpuszczającymi się w wodzie są wodorotlenki i siarczany wapnia, magnezu, potasu i sodu. Jednakże powolnemu procesowi rozpuszczania podlega również krzemianowa faza szklista, której głównymi składnikami są SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 . Roztwory o wysokim pH zmniejszają trwałość tej fazy, co powoduje uwalnianie do środowiska jonów, które wcześniej wbudowane były w fazę szklistą. Nieznacznemu ługowaniu ulegają również zawarte w odpadach metale ciężkie. Badania wymywania metali ciężkich do roztworu wodnego pokazały, że ich zawartość w wyciągach jest śladowa (na granicy oznaczalności). Świadczy to o tym, iż tworzą one, przy wysokim pH roztworu formy nierozpuszczalne lub trudno rozpuszczalne w wodzie (Łączny 2002).

Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna metali ciężkich zawartych w popiołach pochodzących ze spalania węgla kamiennego wykazała znaczny udział form wymiennych Zn i Mn (zaadsorbowanych na powierzchni), a także form węglanowych Cu, Zn i Mn (roztwarzanych w słabo kwaśnym środowisku) (Świetlik i Trojanowska 2009).

Niektóre popioły wykazują także promieniotwórczość, która zależy przede wszystkim od stężenia izotopów promieniotwórczych w węglu. W czasie spalania węgla następuje nawet kilkukrotne wzbogacenie stężeń izotopów promieniotwórczych w popiołach w stosunku do ich zawartości w paliwie. Popioły zawierają pierwiastki radioaktywne szeregu uranowego (^{238}U , ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{226}Ra) szeregu torowego ^{232}Th , izotop ^{40}K oraz rad ^{238}R , jako produkt rozpadu uranu. Stężenie naturalnych nuklidów jest zdecydowanie większe w popiołach pochodzących ze spalania węgla kamiennego niż w popiołach z węgla brunatnego. Radioaktywność popiołów wykazuje znaczne wahania. W Polsce stężenia izotopów promieniotwórczych w popiołach wynoszą: dla ^{238}U 8,5–17,5 Bq/kg, dla ^{232}Th 18,0–21,5 Bq/kg, dla ^{210}Pb 162,8–247,9 Bq/kg, dla ^{226}Ra 15,27–154,2 Bq/kg, dla ^{40}K 384,8–1776,0 Bq/kg (Rosik-Dulewska 2015, Skalmowski 2004). Kontrola radioaktywności popiołów jest konieczna z uwagi na ich wykorzystanie jako surowiec budowlany oraz na ich negatywne oddziaływanie na florę w otoczeniu zakładów energetycznych.

4. Przyrodnicze wykorzystanie komunalnych osadów ściekowych i popiołów lotnych

4.1. Wykorzystanie przyrodnicze (w tym rolnicze) komunalnych osadów ściekowych

W literaturze osady ściekowe często określane są mianem „niekonwencjonalnego” nawozu organicznego. Badania ich składu chemicznego wykazały, że zawierają one m.in. znaczną ilość składników pokarmowych dla roślin i fauny

glebowej oraz materię organiczną (Mazur 1996, Maćkowiak 2001, Mazur i Mokra 2011).

Liczne doświadczenia wazonowe i polowe z udziałem osadów ściekowych, a często również (w celach porównawczych) naturalnych nawozów, tj. np. obornika, wykazały ich korzystne oddziaływanie na żyzność gleb (wysoka zawartość próchnicy w glebie), w tym na: liczebność mikroorganizmów glebowych, ilość i dostępność makro i mikroskładników pokarmowych oraz plonowanie roślin (Czekała 2000, 2004, 2010, Gondek i Filipek-Mazur 2003, 2004, Gondek 2012). Wielu autorów zwraca uwagę na fakt ubożenia polskich lekkich gleb w substancję organiczną i jednocześnie niedostateczną ilość naturalnych nawozów organicznych. Stosowanie osadów ściekowych w bieżącej produkcji roślin przeznaczonych do konsumpcji i na paszę oraz na cele przemysłowe rozwiązuje do pewnego stopnia kwestię konieczności utrzymania wysokiej zawartości próchnicy w glebie oraz jednocześnie pozwala na racjonalne i stosunkowo tanie zagospodarowanie komunalnych osadów ściekowych.

Osadom przeznaczonym do nawozowego użytkowania ustawia się największe wymagania pod względem zawartości metali ciężkich, obecności organizmów chorobotwórczych oraz konsystencji warunkującej możliwość prawidłowego wprowadzenia do ziemi.

Coraz częściej zwraca się uwagę również na obecność i ilość toksycznych związków organicznych występujących w osadach przeznaczonych do użytkowania rolniczego (wymienionych w dokumencie roboczym do Dyrektywy o ochronie gleb) (Oleszczuk i Baran 2005).

Osady ściekowe, o odpowiednich parametrach chemicznych i biologicznych, znajdują zastosowanie w rekultywacji gleb i gruntów.

Wyróżnia się rekultywację: 1) techniczną – polegającą na ukształtowaniu glebotwórczego gruntu, 2) biologiczną – polegającą na ukształtowaniu biologicznie czynnej powierzchni gleby i szaty roślinnej, 3) chemiczną – polegającą na oczyszczeniu gleby lub gruntu, korekcie odczynu środowiska, odtworzeniu lub zwiększeniu żyzności gleby, w tym zawartości próchnicy i składników pokarmowych (Siuta 2007).

Od wielu lat naukowcy prowadzą badania nad rekultywacją zarówno naturalnych gruntów bezglebowych np. terenów o zdegradowanej pokrywie glebowo-roślinnej lub pozbawionej pokrywy glebowej (wyrobiska) w wyniku eksploatacji surowców naturalnych, jak i antropogenicznych takich jak: tereny zdegradowane przez przemysł, składowiska odpadów przemysłowych i komunalnych. Wyniki badań laboratoryjnych i w skali technicznej wykazują, że po zastosowaniu odpowiednio wysokiej dawki osadu ściekowego zgodnie z Rozporządzeniem (2015), grunty takie uzyskują właściwości fizyczno-chemiczne takie jak gleby, tj.: odpowiednią porowatość, odczyn, zawartość substancji organicznej, biogenów i pierwiastków śladowych, korzystny stosunek C:N (Kozłowska 1995, Siuta 1997, 2005, 2008, Klimont 2011). Z osadami ściekowymi oprócz biogenów i koloidów organicznych wprowadzona zostaje także znacząca ilość

mikroorganizmów, które stymulują aktywność enzymów glebowych. Wspomniane korzystne zmiany właściwości fizyczno-chemiczno-biologicznych gleb lub gruntów po zastosowaniu osadów ściekowych stwarzają dogodne warunki do rozwoju roślin. Na terenach składowisk odpadów o właściwościach pyłących (np. popioły lotne), narażonych na erozję, osad może być наносzony jako hydro obsiew, tj. łącznie z nasionami roślin w celu biologicznego utrwalania powierzchni (Siuta 1995).

Badania prowadzone nad rekultywacją gleb lekkich, o słabej żyzności w celu nadania im wartości użytkowej (np. o kierunku rolniczym) dowiodły, że wprowadzenie osadu ściekowego spowodowało istotne i korzystne zmiany ich właściwości chemicznych i biologicznych (Bielińska 2009).

Do niekorzystnych zmian właściwości chemicznych po nawozowym zastosowaniu osadów ściekowych należy zaliczyć wzrost kwasowości hydrolytycznej oraz niewielki przyrost zawartości metali ciężkich w glebie (Jasiewicz i Antonkiewicz 2007).

Przyrodnicze użytkowanie osadów ściekowych polega również na stosowaniu ich do produkcji kompostu i preparatów nawozowych (Siuta 1995).

Kompostowanie osadów właściwie można potraktować jako proces przygotowujący je do wykorzystania przyrodniczego, gdyż prowadzi do zmiany jego konsystencji na ziemistą oraz biologicznej sanitacji.

Osady ściekowe można kompostować bez udziału masy roślinnej, jednak częściej stosuje się dodatki organiczne (np.: trociny, korę, odpady roślinne, frakcję organiczną odpadów komunalnych) (Jastrzębska 2000), a także nieorganiczne (np. wapno, popioły lotne, węglę mineralną) (Kalembasa 2004). Stosowanie kompostów z osadów ściekowych jest analogiczne jak osadów ściekowych, tj. mogą być wykorzystane do: rekultywacji nieużytków i gruntów zdegradowanych, nawożenia organicznego gleb na terenach rolnych, leśnych (szkółki leśne, produkcja drewna), miejskich (np. tereny zieleni miejskiej) i przemysłowych, melioracyjnego użyźniania gleb oraz do uprawy roślin z przeznaczeniem ich do kompostowania (Siuta 2008, Krzywy i in. 2002)

4.2. Wykorzystanie rolnicze popiołów lotnych

W nawożeniu gleb można stosować popioły zarówno z węgla brunatnego jak i kamiennego, przy czym większą wartość/skuteczność przypisuje się tym pierwszym z uwagi na większą zasobność w składniki odżywcze i alkaliczność (odczyn wyciągu wodnego).

Jedne z pierwszych badań nad stosowaniem popiołów z węgla brunatnego w nawożeniu prowadzone przez Nowosielskiego (1998) wskazują, że ich nawozowe oddziaływanie jest różnicowane w zależności od rodzaju gleb (lekka, średnia, ciężka). Jednak uogólniając można stwierdzić, że nawożenie gleb popiołem poprawia odczyn (alkalizuje) oraz zwiększa zawartość wapnia i magne-

zu, i rośliny rosnące na tak nawożonych glebach zawierają kilkakrotnie więcej magnezu niż rośliny nawożone nawozami wapniowymi (wapniak, wapno magnezowe, węglan wapnia) (Kalembasa i Tengler 2004).

Badania ukierunkowane na oddziaływanie popiołów na strukturę gleby, jej właściwości fizyczne, chemiczne i biologiczne a także plon roślin potwierdziły skuteczne właściwości odkwaszające/alkalizujące popiołów lotnych, istotny wzrost ilości wapnia i magnezu w glebie. Ponadto stwierdzono wzrost zasobności w fosfor przyswajalny (Gibczyńska i Meller 2005). Nawożenie gleb popiołem poprawiło ich właściwości fizyczne zwiększając pojemność kompleksu sorpcyjnego gleb lekkich, stopień wysycenia zasadami oraz poprawiło warunki powietrzno-wodne. Ponadto nawożenie popiołami korzystnie oddziałuje na mikroflorę glebową/liczebność mikroorganizmów w glebie (Michalcewicz 2008, 2011). Zaistniałe korzystne warunki środowiskowe niejednokrotnie sprzyjały prawidłowemu wzrostowi i rozwojowi roślin. Badano zarówno działanie pod uprawy na cele konsumpcyjne jak i użytki zielone oraz lasy.

Badania prowadzone przez Bielińską i Baran (2009) wskazały na możliwość wykorzystania popiołów fluidalnych ze spalania węgla kamiennego do celów nawozowych, bowiem ich zastosowanie wpłynęło na wzrost aktywności enzymów katalizujących najważniejsze procesy transformacji glebowej substancji organicznej, niezależnie od zastosowanej dawki popiołu i gatunku uprawianej rośliny. Zastosowanie wspomnianego popiołu nie wpłynęło na wzrost ilości badanych metali w glebie.

Zastosowany przez Waśniewskiego (2009) popiół lotny ze spalania węgla kamiennego poprawił zasobność gleby piaszczystej w makropierwiastki. Najwyższa dawka popiołu zwiększyła (w stosunku do kontroli) zasobność gleby w przyswajalne formy magnezu i potasu do bardzo wysokiej powodując jednocześnie zwiększenie zawartości metali ciężkich (Cd, Pb) do poziomu zawartości podwyższonej.

W wielu prowadzonych badaniach nad przydatnością rolniczą popiołu lotnego z węgla kamiennego analizowano również problem występowania pierwiastków śladowych (metali ciężkich) obecnych w glebie po zastosowaniu popiołu.

4.3. Wspólne zagospodarowanie komunalnych osadów ściekowych i popiołów

Praktycznym aspektem „łączenia” osadów i popiołów jest z jednej strony jednocześnie zagospodarowanie odpadów uciążliwych dla środowiska, z drugiej zaś złagodzenie lub zniwelowanie niekorzystnych z punktu widzenia stosowania przyrodniczego właściwości/cech oddzielnie każdego z odpadów.

Wymierne korzyści wynikające z „łączenia” omawianych grup odpadów dostrzegli już autorzy zajmujący się rekultywacją terenów składowisk odpadów

energetycznych i komunalnych z wykorzystaniem osadów ściekowych oraz problematyką higienizacji osadów przy użyciu popiołów lotnych.

Stosowane osady wymieszane z wierzchnią warstwą składowanych popiołów pozwoliły na stworzenie warunków dogodnych do rozwoju mikroorganizmów i roślinności bowiem same popioły ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne, w tym bardzo wysokie pH oraz brak substancji organicznej, nie są sprzyjającym środowiskiem dla produkcji roślinnej. Z drugiej strony alkaliczność popiołów wydatnie zmniejsza rozpuszczalność metali ciężkich wprowadzonych z osadem (Siuta 1995, 2005).

Prowadzono również badania nad stosowaniem mieszanki osadów ściekowych i popiołów lotnych do stabilizacji skarp składowisk odpadów i ich rekultywacji. Wykazano, że odpowiednio przygotowane do hydro obsiewu mieszanki pozwalają na uformowanie i umocowanie skarpy oraz uzyskanie dobrej jakości zadarnienia (Głazewski 1995, Koda i Głazewski 2007). Wynika to z faktu, że osady ściekowe stanowią bazę glebotwórczą i źródło składników nawozowych dla roślin, natomiast dodatek popiołów lotnych wpływa na stabilizację mieszaniny i w konsekwencji zmniejsza podatność na zmywanie erozyjne.

Popioły lotne, bogate w związki wapnia, wykorzystano jako substytut klasycznych środków stosowanych do higienizacji osadów ściekowych. Dodatek popiołu lotnego (w odpowiedniej proporcji/dawce) do osadu ściekowego spowodował na tyle skuteczną ich sanitację, że mieszanki osadowo-popiołowe wykazały wskaźniki mikrobiologiczne umożliwiające ich przyrodnicze wykorzystanie (Rosik-Dulewska 1999, Wydrzyński 2001).

Począwszy od lat 90 ubiegłego wieku badania laboratoryjne i terenowe ukierunkowano na ocenę właściwości nawozowych i glebotwórczych mieszanin osadów ściekowych i popiołów lotnych oraz efekt plonotwórczy stosowania ich w nawożeniu (Sajwan 1995, Wong 1996, Kalembasa 1999).

Sajwann (2003) w doświadczeniu wazonowym wykazał, że wykorzystanie nawozowe wszystkich badanych mieszanin osadu z popiołem przy dawce 50–100 Mg/akr, poprawiło wzrost roślin i plonowanie. Wong (1995) wykazał także, że dla optymalnego wzrostu roślin mieszanki osadowo-popiołowe należy przed aplikacją (do gleby gliniasto-piaszczystej) stabilizować 21 dni.

W doświadczeniu wazonowym prowadzonym przez Antonkiewicza (2007) dodatek do gleby mineralnej mieszanin popiołowo-osadowych w ilości do 30% w stosunku do ogólnej masy gleby, wpłynął istotnie na podwyższenie plonu mieszanek roślin z komonicą zwyczajną, przy czym najwyższy plon stwierdzono w trzecim roku badań.

W badaniach prowadzonych przez Tsadilasa i Samarasa (2002) na glebie kwaśnej dowiedziono, że mieszanki osadu i popiołu z węgla brunatnego wpłynęły na wzrost odczynu gleby, zawartość azotu amonowego i azotanowego oraz na plonowanie pszenicy.

Z kolei Kalembasa (1999, 2004) porównywał efekt stosowania mieszanin osadowo-popiołowych i osadowo-wapniowych dowodząc, że popiół z wę-

gła brunatnego jest „łagodniejszym” środkiem alkalizującym w porównaniu do CaO, czego efektem były mniejsze straty azotu z osadu, a tym samym wyższa wartość nawozowa higienizowanego odpadu. Ponadto na podstawie doświadczeń wazonowych autor wykazał lepsze wykorzystanie azotu i fosforu przez rośliny testowe (kukurydza, słonecznik) co skutkowało wyższym plonem roślin z obiektów nawożonych mieszaniną osadu ściekowego i popiołu z węgla brunatnego aniżeli mieszaniną osadu i CaO.

Stosowanie mieszanek osadu i popiołu wpływa również korzystnie na jakość biologiczną gleby. Według Lai i in. (1999) 10% dodatek mieszaniny osadu i popiołu do gleby piaskowej wpływa pozytywnie na wzrost aktywności mikroorganizmów glebowych (miarą były enzymy glebowe). Wzrost enzymów glebowych (dehydrogenaza, ureaza, katalaza) odnotowali również Masto i Sunar (2012) po tym, jak zaaplikowali do gleby osady ściekowe wymieszane z popiołem z węgla kamiennego lub brunatnego w ilości 10–30%

W badaniach nad możliwością przyrodniczego zastosowania osadu i popiołu wiele uwagi poświęcono również zagadnieniu zawartości metali śladowych w mieszaninie odpadów, w tym ich dostępności dla środowiska (głównie glebie nimi nawożonej) oraz plonie roślin.

W laboratoryjnym teście podatności na wymywanie pierwiastków śladowych stwierdzono ich niskie zawartości w wyciągach, przy czym zaobserwowano, że wraz ze wzrostem udziału popiołu do osadu uzyskano mieszaninę o malejącej podatności na wymywanie (Papadimitriou i Haritou 2008). Ponadto wykazano, że stosując mieszkankę popiołu i osadu (1:1) w dawce 148,2 Mg ha⁻¹ wymywanie metali było mniejsze w porównaniu do wymywania metali gdy stosowano osobno osad lub popiół w dawce o połowę mniejszej (Sajwan i Paramasivam 2003).

Dostępność występujących w mieszkankach osadowo-popiołowych metali dla środowiska analizowano również stosując metodę sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej.

Przeprowadzone badania osadów ściekowych i ich mieszanek z popiołami lotnymi z węgla kamiennego (w różnych proporcjach) wskazały, że najbardziej niebezpieczne dla środowiska metale ciężkie, takie jak: ołów, chrom, nikiel oraz kadm i cynk związane były w połączeniach słabo rozpuszczalnych, a tym samym słabo dostępnych dla ekosystemu. Dlatego wprowadzenie do gleby mieszanek komunalnego osadu ściekowego w dowolnej z zastosowanych proporcji popiołu do osadu nie spowoduje zwiększenia zagrożenia dla środowiska. (Rosik-Dulewska 2000).

Czechowska-Kosacka (2005) wykazała, że dodatek popiołów lotnych z węgla brunatnego do osadów ściekowych istotnie przyczynia się do unieruchamiania metali, a tym samym ograniczenia migracji w środowisku gruntowo-wodnym. Pierwiastkami, których udział procentowy w powiązaniach wymiennych (frakcja I i II) wzrósł były miedź i cynk. Podobne zależności zaobserwował Zhang (2011) wskazując, że mieszanie osadu z popiołem może zwiększyć mobilność

miedzi i cynku. Równocześnie w osadach stabilizowanych popiołem wzrastał udział niklu we frakcji rezydualnej wskazując na niskie ryzyko przy aplikacji.

Badania biodostępności metali po nawożeniu mieszaninami osadu i popiołu wskazały, że może ona ulec ograniczeniu. Eksperyment prowadzony przez Lai i in. (1999) wykazał, że 10% dodatek mieszaniny osadu i popiołu do gleby piaskowej wpłynął na zmniejszenie zawartości form rozpuszczalnych metali w nawożonej glebie. Podobnie korzystne zmiany w zawartości form biodostępnych cynku, miedzi i kobaltu przy wprowadzeniu mieszanki popiołu z węgla kamiennego i brunatnego z osadem ściekowym (w różnych proporcjach) do gleby zaobserwowali Masto i Sunar (2012).

Badania prowadzone przez Tsadilasa i Samarasa (2002) polegające na zastosowaniu mieszanki osadu i popiołu z węgla brunatnego na glebie kwaśnej wskazały zwiększenie całkowitej zawartości miedzi, ołowiu, niklu i cynku w glebie, ale nie ich form łatwo dostępnych.

Wyniki badań nad dostępnością pierwiastków śladowych dla roślin prowadzone w doświadczeniu wazonowym, przy zastosowaniu mieszanin osadu i popiołu na glebie piaskowej wykazały mniejszą dostępność cynku, kadmu, miedzi i manganu, w porównaniu z obiektem kontrolnym (Wong 1995).

W doświadczeniu wazonowym nad dostępnością metali dla roślin uprawianych na podłożu osadowo-popiołowym Antonkiewicz (2007a) wykazał, że w miarę wzrostu udziału procentowego mieszanin popiołowo-osadowych (w ilości do 30% w stosunku do ogólnej masy gleby) wzrastała systematycznie zawartość kadmu w mieszance roślin z komoniką zwyczajną, a malała zawartość cynku, ołowiu, miedzi i niklu, natomiast w kukurydzy wzrastała zawartość chromu, a malała zawartość cynku, ołowiu, kadmu i niklu. (Antonkiewicz 2007a, 2007b).

4.3.1. Granulowane mieszanki osadowo-popiołowe

W przypadku rolniczego stosowania odpadów takich jak: osady ściekowe, popioły lotne oraz ich mieszanki ważną jest ich konsystencja umożliwiającą najkorzystniejszą aplikację za pomocą typowego sprzętu rolniczego. Dlatego też coraz większą uwagę zwraca się na możliwość wykorzystania procesu granulowania w przygotowaniu tych odpadów poprzedzającym rolnicze wykorzystanie.

Do najistotniejszych zalet granulacji można zaliczyć:

- wyeliminowanie w dużym stopniu pylenia,
- uniknięcie kłopotliwego zbrylania się mieszanek osadowo-popiołowych,
- korzystniejsze warunki przy stosowaniu mieszanek zgranulowanych.

W literaturze można znaleźć przykłady zastosowania technologii granulacji w przygotowaniu zarówno osadów, popiołów, jak i ich mieszanek.

Osady ściekowe, będące podstawowym składnikiem granulatu, granulowano z takimi dodatkami jak np.: muły węglowe (Girczys 2001), wapno (Nastaj i Rusek 2001), nawozy mineralne (Wiater 2003). Do granulowania osadów z po-

piołami lotnymi wykorzystywano również m.in. dolomit, wapno hydratyzowane, nawozy mineralne.

Uzyskanie produktu-nawozu o odpowiednich parametrach fizyczno-mechanicznych, chemicznych i biologicznych jest wypadkową proporcji, składu i właściwości składników poddawanych granulacji oraz odpowiedniej techniki i metody granulacji. Zestawianie mieszanki poddawanej granulacji jest konsekwencją szeregu procesów fizycznych i reakcji chemicznych zachodzących podczas procesu granulacji.

Osady ściekowe w mieszankach poddawanych granulacji pełnią rolę podstawowego składnika o właściwościach nawozowych i glebotwórczych. Popioły lotne są zarówno źródłem makro jak i mikroelementów oraz pełnią rolę środka sanitującego osad ściekowy, regulującego odczyn mieszanki i spajającego/zestawiającego jego składniki (wolny tlenek wapnia i drobne uziarnienie).

W indywidualnie opracowywanych technologiach i recepturach wytwarzania nawozów osadowo-popiołowych stosowane są mineralne dodatki wiążące i aktywujące proces wiązania, jak również uzupełniające podstawowe składniki nawozowe. W technologii wytwarzania nawozów o przedłużonym działaniu opracowanej przez Nowosielskiego i Ornowskiego (1998) wykorzystano takie dodatki, jak potaż K_2CO_3 , dolomit, serpentynit, magnezyt. Z kolei w innej technologii (Robak i Kubica 2002) wykorzystano: wapno hydratyzowane, wapno pokarbidowe, siarczan glinu, metakrzemian glinu, węglan sodu, jako dodatki aktywujące wiązanie mieszanki osadu ściekowego i popiołu lotnego z węgla kamiennego. Krzywy i in. (2012) wykorzystywali ponadto pulpę poabsorpcyjną z procesu pochodzącego z produkcji nawozów fosforowych. W opracowanej technologii wytwarzania granulatów na bazie osadów ściekowych i popiołów z węgla brunatnego, aby zaliczyć je do grupy nawozów organiczno-mineralnych dodano od 5 do 10% nawozów mineralnych zawierających azot, fosfor i potas. Stwierdzono, że najkorzystniejsze jest dodawanie superfosfatu pylistego pojedynczego i siarczanu amonu, ponieważ usprawniają one proces granulacji mieszanin organiczno-mineralnych.

W publikowanych pracach (Jarema-Suchorowska 2002, Krzywy i in. 2012, Ram i Masto 2014) na temat granulatów osadowo-popiołowych niewiele jest jednak informacji o badaniach potencjalnego ich oddziaływania na środowisko, uzyskanych w oparciu o stosowane powszechnie metody laboratoryjne dla odpadów wprowadzanych do środowiska, tj. podatności na wymywanie składników (testy wymywania w statycznych i dynamicznych warunkach kontaktu faza stała : roztwór) oraz określenia biodostępności metali w oparciu o sekwencyjną ekstrakcję chemiczną. Odnośnie badań nad wymywaniem składników prowadzonych w oparciu o metodę batch Jarema-Suchorowska (2002) podaje jedynie, że ekstrakty uzyskane z wymywania granulatów i stabilizatów na bazie osadów ściekowych i popiołów lotnych z węgla kamiennego cechują się wielokrotnie niższymi wskaźnikami zanieczyszczeń niż ekstrakty otrzymane z wymywania samych osadów ściekowych.

5. Granulowanie odpadów

Pod pojęciem granulacji rozumie się wytwarzanie cząstek stałych o odpowiednim kształcie, wymiarach oraz własnościach fizyko-chemicznych. Wieloznaczność tej definicji powoduje, że mieszczą się w niej różne, często istotnie odmienne, sposoby otrzymywania takich produktów. Z tych powodów trudno jest przedstawić prostą klasyfikację, czy też podział metod granulacji (Heim 2005).

Ogólnie granulacja składa się z następujących operacji i procesów technologicznych: przygotowania surowców, dozowania i mieszania składników, właściwego tworzenia granulek, utrwalania struktury, wyodrębniania produktu (Klassien i Griszajew 1989).

Procesowo i aparaturowo granulowanie może być różnie realizowane. Często rozróżnia się w tym przypadku granulację bezciśnieniową i ciśnieniową.

Granulacja bezciśnieniowa może być prowadzona w złożu fluidalnym lub w swobodnie przesypującej się warstwie materiału granulowanego (aparaty bębnowe, talerzowe, wibracyjne). Granulatory talerzowe z powodu ich przystosowania do pracy ciągłej (klasyfikacja wielkościowa granul) są najbardziej popularne w praktyce przemysłowej. Są one wykorzystywane do granulacji różnego rodzaju odpadów, które można potem wykorzystać jako surowce wtórne lub nawozy (Heim 2005).

Granulacja ciśnieniowa (pastylkowanie, brykietowanie, prasowanie) wykorzystywana jest przede wszystkim w granulowaniu biomasy. Polega na zagęszczaniu poprzez ściśnięcie określonej porcji materiału ziarnistego w wyniku czego następuje wyparcie powietrza z przestrzeni międzyziarnowej, zbliżenie do siebie poszczególnych ziaren i wytworzenie w rezultacie sił łączących te ziarna. W celu zwiększenia sił spójności między ziarnami i w konsekwencji wytrzymałości aglomeratu często dodaje się płynnego środka wiążącego. Otrzymany w wyniku granulacji ciśnieniowej produkt charakteryzuje się ściśle określonym kształtem i wymiarami wynikającymi z geometrii komory roboczej urządzenia (Heim 2005).

Jeżeli granulacji podlegają surowce proszkowe, to niezależnie od tego, czy jest to granulacja ciśnieniowa, czy bezciśnieniowa, wykorzystuje się w procesie aglomeracji ciecz wiążącą. Może ona ułatwiać zbliżenie cząstek pierwotnych jedynie w czasie granulacji, albo też wywoływać trwałe siły spójności, zwiększające wytrzymałość połączeń między ziarnami pierwotnymi również po wysuszeniu produktu.

Wyjściowy materiał do granulacji może mieć różną postać, co determinuje zastosowanie odpowiedniej techniki i metody granulacji.

Wybór odpowiedniej metody granulacji umożliwia ocena zdolności materiału do granulowania. Tworzenie granul związane jest z zagęszczaniem struktury substancji proszkowej, dlatego jednym ze wskaźników zdolności granulowania jest podatność proszku do zwiększania gęstości pod działaniem określonego

ciśnienia, a także jej zdolnością do zachowania kształtu uzyskanego podczas procesu granulacji. Jeżeli substancja ma małą zdolność granulowania to do jej zagęszczenia potrzebne jest wyższe ciśnienie. W takim przypadku należy wymuszać zagęszczenie na przykład metodą prasowania lub przez otaczanie z dodatkiem składnika wiążącego. Zwiększenie wilgotności proszku lub temperatury powoduje wzrost plastyczności produktu. W tych przypadkach współczynniki zdolności granulowania wzrastają. Możliwa jest wówczas granulacja metodą otaczania, tabletkowania czy rozpryskiwania materiału w wolnej przestrzeni, wymagająca niższego ciśnienia (Klassien i Griszejew 1989).

Bez względu na stosowaną metodę granulacji tworzenie granul odbywa się w wyniku zagęszczania struktury substancji, uwarunkowanej siłami działającymi pomiędzy cząstkami lub kryształami. Może się to odbywać na sucho np. poprzez sprasowanie lub na mokro, gdzie lepiszczem jest faza ciekła. W pierwszym przypadku główną rolę odgrywają siły van der Waalsa i siły elektrostatyczne, w drugim – siły kapilarne (Klassien i Griszejew 1989).

Na proces granulacji wpływa zarówno konstrukcja granulatora, to znaczy jego średnica, długość, wysokość obrzeża, kąt nachylenia, jak również parametry jego pracy: współczynnik wypełnienia, częstość obrotów aparatu, czas przebywania materiału. Wielkości te odgrywają rolę w liczbie zderzeń cząstek tworzących granule, a im większa ich liczba, tym większa efektywność procesu granulacji (Klassien i Griszejew 1989).

W procesie granulacji oprócz konstrukcji aparatu i parametrów jego pracy istotną rolę odgrywają właściwości fizykochemiczne i reologiczne granulowanych materiałów. Podstawowym parametrem określającym je jest współczynnik tarcia wewnętrznego. Wpływa on na charakter ruchu i mieszanie w urządzeniach granulujących. Inne parametry takie jak sypkość czy właściwości adhezyjne proszków zależą od wilgotności materiału, jego składu granulometrycznego, gęstości, kształtu i stanu powierzchni cząstek. Plastyczność jest mechaniczną właściwością, określającą zdolność ciała do przeciwstawiania się odkształceniom i zniszczeniu pod działaniem sił zewnętrznych. Cecha ta zależy od budowy i dyspersji ciała i zmienia się wraz ze zmianą wilgotności i temperatury próbki. Na przebieg procesu granulacji ma wpływ również zwilżalność materiału. Zależy ona od intensywności wzajemnego oddziaływania powierzchni ciała stałego o cieczy (Klassien i Griszejew 1989).

III. ZAŁOŻENIA PRACY BADAWCZEJ

1. Teza i cel

Teza badawcza

Istnieje realna możliwość równoczesnego odzysku dwóch rodzajów odpadów, tj. organicznego – komunalnego osadu ściekowego oraz mineralnego – popiołu lotnego ze spalania węgla brunatnego i kamiennego, po przetworzeniu ich do postaci granulatu spełniającego wymagania w zakresie ochrony środowiska oraz Ustawy o nawozach i nawożeniu.

Cel badań

Celem naukowym badań jest określenie proporcji komponentów do wytwarzania granulatu osadowo-popiołowego wraz ze wskazaniem takiej techniki ich granulowania, aby uzyskany granulat spełniał wymagania w zakresie ochrony środowiska i Ustawy o nawozach i nawożeniu oraz stwarzał możliwie najmniejsze potencjalne zagrożenie dla środowiska.

Celem utylitarnym jest opracowanie optymalnej, z punktu widzenia techniki i ekonomii, receptury i technologii wytwarzania, granulowanego „środka kondycjonującego glebę”, z odpadów organicznych (komunalnych osadów ściekowych) i mineralnych (popiołów lotnych i odpadowych form wapna), o dobrych właściwościach nawozowych, łatwego do przechowywania, transportu i aplikacji.

2. Zakres merytoryczny badań

Zakres merytoryczny badań obejmował:

- charakterystykę mechaniczną, fizyczną i chemiczną granulatu z komunalnych osadów ściekowych, popiołów lotnych i dodatków mineralnych,
- określenie wpływu zaproponowanych dodatków mineralnych (popiołów lotnych, odpadowych form wapna, soli potasu) na właściwości kondycjonujące i nawozowe granulatu,

- określenie wpływu właściwości fizycznych i składu chemicznego mieszanek osadowo-mineralnych na efektywność proponowanych procesów ich kompaktowania,
- określenie stopnia wymywania wybranych składników rozpuszczalnych (w tym traktowanych jako zanieczyszczenia) z granulatu w warunkach statycznego i dynamicznego kontaktu faza stała: roztwór, w kontekście ich właściwości chemicznych i fizyko-mechanicznych,
- określenie potencjalnego oddziaływania granulatu na środowisko gruntowo-wodne,
- określenie najbardziej korzystnych proporcji komponentów oraz technologii granulowania mieszanki osadowo-popiołowej, pod kątem wymaganych właściwości chemicznych i ilości uwalnianych zanieczyszczeń.

3. Metodyka badań

3.1. Przedmiot badań

W badaniach zastosowano przefermentowane i odwodnione komunalne osady ściekowe z Oczyszczalni Zabrze-Śródmieście, pobrane jednorazowo w ilości ok. 5 ton, bezpośrednio z prasy taśmowej oraz popioły lotne ze spalania węgla kamiennego i brunatnego, wapno hydratyzowane, mielony dolomit i kamień wapienny.

Przy wyborze popiołów lotnych do badań założeniem było uwzględnienie popiołów ze spalania węgla kamiennego i brunatnego o dobrych właściwościach chemicznych i ponadto charakteryzujących się dobrymi właściwościami wiążącymi i zestalającymi. Popioły lotne z węgla brunatnego pozyskano z kotłów pyłowych, przepływowych Elektrowni Bełchatów, natomiast popioły lotne z węgla kamiennego pozyskano z kotłów pyłowych Elektrowni Łaziska oraz z kotłów fluidalnych Elektrociepłowni Katowice. Wymienione popioły lotne nie zawierały produktów odsiarczania spalin. Popioły sprowadzono do badań w ilości ok. 1 tony każdego z nich.

Docelowo badania przeprowadzono na mieszankach granulowanych ww. odpadów.

3.2. Zakres badań

Badania nad odzyskiem osadów ściekowych i popiołów lotnych w formie granulatu do kondycjonowania gleb, spełniającego wymagania w zakresie ochrony środowiska i Ustawy o nawozach i nawożeniu, podzielono na trzy etapy, z których każdy skoncentrowany był na następujących wzajemnie powiązanych zagadnieniach: technologii i procedurze wytwarzania granulatu, jego ocenie jakościowej oraz ocenie potencjalnego zagrożenia dla środowiska.

Pierwszym etapem pracy było scharakteryzowanie odpadów wybranych do przygotowania mieszanek podstawowych. Osady ściekowe poddano analizie obejmującej podstawowe właściwości biologiczne i chemiczne, w tym wartość nawozową, oraz zawartość szkodliwych i toksycznych metali ciężkich i substancji organicznych, m.in. fenoli, BTX, WWA oraz dioksyn. Popioły lotne z węgla brunatnego i kamiennego poddano analizie obejmującej oznaczenie składu chemicznego, w tym zawartości pierwiastków śladowych, radioaktywności oraz uziarnienia.

Ponadto przeprowadzono analizę teoretyczną, techniczno-technologiczną procesu granulowania oraz ustalono graniczne wartości parametrów fizycznych i chemicznych mieszanek przeznaczonych do granulowania. W efekcie opracowano receptury podstawowe mieszanek osadowo-popiołowych. Przygotowano 35 mieszanek, które poddano granulowaniu w skali wielkolaboratoryjnej. Gotowe granulaty analizowano na zawartość substancji organicznej, biogenów (N, P, K), metali ciężkich oraz oznaczono ich wytrzymałość mechaniczną. Przeprowadzono także badania wymywania z granulatów wybranych składników (potencjalnych zanieczyszczeń).

W drugim etapie badań zweryfikowano przyjęte założenia teoretyczne i zoptymalizowano receptury wytwarzania granulatów osadowo-popiołowych w celu uzyskania kompromisu między stabilnością mechaniczną, a ich wartością nawozową. Przygotowane mieszanki granulowano w skali wielkolaboratoryjnej, a następnie poddano badaniom analogicznym jak w etapie pierwszym.

W trzecim etapie badań przeprowadzono modyfikację potasem (solą chloru potasu) wartości nawozowej wybranych mieszanek osadowo-popiołowych (4 mieszanki). Gotowe granulaty poddano badaniom analogicznym jak w etapach poprzednich.

Opracowanie receptury wytwarzania granulatu osadowo-popiołowego od strony technicznej i ekonomicznej było przeprowadzone w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze.

3.3. Warunki prowadzenia badań

3.3.1. Badania technologiczne

W pierwszym etapie badań testy granulowania mieszanek osadowo-popiołowych prowadzono na wielkolaboratoryjnym stanowisku badawczym procesów granulacji, w którego skład – poza urządzeniami peryferyjnymi typu młynów, dezintegratorów, mieszalników – wchodziły: granulator talerzowy firmy Eirich z regulowaną prędkością obrotową i kątem nachylenia talerza o średnicy 1 m oraz granulator wibracyjny z regulowanym kątem nachylenia i amplitudą drgań rynny o długości 1,5 m.

W drugim i trzecim etapie badań, z uwagi na konieczność uzyskania granulatu o wyższej wytrzymałości mechanicznej i odpowiednim uziarnieniu, granulowanie mieszanek przeprowadzono z wykorzystaniem techniki aglomeracji ciśnieniowej. Badania prowadzono w granulatorze z matrycą pierścieniową typ PD-1 o wydajności nominalnej 0,4 do 1,2 t/h, produkcji Przedsiębiorstwa Produkcyjno-Usługowego Maszyn i Urządzeń Rolniczych TESTMER Warszawa S.A. (fot. 1). Granulator posiada zamkniętą komorę granulowania i układ zagęszczający składający się z cylindrycznej, perforowanej matrycy i rolek zagęszczających umożliwiających wprowadzenie i zagęszczenie materiału w jej otworkach. Zastosowano matrycę o średnicy otworków $d=8$ mm, noże tnące ustawiono na długość pelet 10 mm.

3.3.2. Badania wymywalności

Badania wymywania wybranych potencjalnych zanieczyszczeń z granulatów osadowo-popiołowych prowadzono w statycznych i dynamicznych warunkach kontaktu faza stała:roztwór.

W statycznych badaniach wymywania zastosowano dwie procedury sporządzania wyciągu wodnego:

- wg Rozporządzenia Rady Ministrów z dnia 21 grudnia 1999 r. zmieniającego rozporządzenie w sprawie opłat za składowanie odpadów (Dz. U. z 1999 r., Nr 110, poz. 1263 – obecnie zawieszone),
- wg normy PN-Z-15009:1997. Odpady stałe. Przygotowanie wyciągu wodnego.

Zgodnie z ww. Rozporządzeniem przeprowadzono test 1-stopniowy. Próbkę granulatu zalano wodą destylowaną w stosunku 1:10, a następnie wytrząsano w czasie 4 h, po czym poddano sedymentacji. Próbkę ponownie wytrząsano przez 2 h i ponownie poddano sedymentacji. Czas kontaktu granulatu z wodą wynosił łącznie 18 h. Proces wymywania prowadzono w temperaturze pokojowej.

Zgodnie z ww. normą przeprowadzono test 3-stopniowy. Próbkę granulatu zalano wodą destylowaną w stosunku 1:10 masy suchego materiału do wody i pozostawiono w spoczynku przez okres 1 h. Każdy z trzech stopni ekstrakcji przeprowadzono w następujący sposób: próbki wytrząsano przez okres 4 h po czym poddawano sedymentacji, ponownie wytrząsano przez 4 h i ponownie poddawano sedymentacji. Czas ekstrakcji każdego ze stopni wynosił 26 godzin (trzy stopnie łącznie 78 h). Proces ekstrakcji prowadzono w temperaturze pokojowej.

Roztwory uzyskane w 1- i 3-stopniowym teście wymywalności sączono przez sączek bibułowy, a następnie poddawano badaniom analitycznym zgodnie z metodykami podanymi w pkt 3.4.4.

Badania wymywania zanieczyszczeń z granulatu metodą dynamiczną prowadzono w skali laboratoryjnej w lizymetrach, symulując warunki 2-letnich opadów atmosferycznych.

metodą fotometrii płomieniowej na spektrometrze AFP 100 firmy BIOTECH Management.

Całkowitą zawartość metali ciężkich w popiołach oznaczono metodą ASA zgodnie z PN-92/C-04570/01 po uprzedniej mineralizacji próbek na podstawie PN-EN13656:2006 Charakteryzowanie odpadów. Wspomagane mikrofalowo roztwarzanie mieszaniną kwasów fluorowodorowego (HF), azotowego(V) (HNO_3) i chlorowodorowego (HCl) do dalszego oznaczania pierwiastków.

3.4.2. Oznaczenia właściwości fizykochemicznych osadu ściekowego i granulatu

Zawartość wody, suchej masy i substancji organicznych oznaczono wg PN-75/C-04616.01 „Woda i ścieki. Badania specjalne osadów. Oznaczanie zawartości wody, suchej masy, substancji organicznych i substancji mineralnych w osadach ściekowych”.

Azot ogólny Kjeldahla oznaczono wg PN-75/C-04576.17 „Woda i ścieki. Badania zawartości związków azotu. Oznaczanie azotu ogólnego Kjeldahla w osadach ściekowych”.

Fosforany oznaczono wg PN-75/C-04537/14 „Woda i ścieki. Badanie zawartości związków fosforu. Oznaczanie fosforanów ogólnych w osadach ściekowych metodą miareczkową”.

Potas oznaczono wg PN-75/C-04591.05 „Woda i ścieki. Badania zawartości jonu potasowego. Oznaczanie jonu potasowego w osadach ściekowych metodą wagową”.

Całkowitą zawartość metali: miedzi, cynku, niklu, ołowiu, kadmu, chromu, wapnia, magnezu i potasu w osadzie i granulacie oznaczono metodą absorpcyjnej spektroskopii atomowej (ASA) przy użyciu spektrometru model PU 9100 X firmy UNICAM – PHILIPS, ekstrahując uprzednio próbki w wodzie królewskiej, zgodnie z metodą referencyjną wg Rozporządzenia w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz. U. z 2010 r., Nr 137, poz. 924).

Zawartości rtęci oznaczono w próbkach powietrznie suchych wg metodyki zalecanej przez Państwowy Instytut Geologiczny przy użyciu analizatora rtęci AMA 254.

Formy chemicznie związane metali ciężkich w badanych materiałach wykonano metodą sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej według Tessiera (1979). Badania wykonano na wysuszonych w temperaturze 105°C próbkach o masie 1 g. Wydzielono pięć frakcji metali ciężkich:

- frakcja I (F1) – metale na pozycjach wymiennych (ekstrahent – 1 M MgCl_2 o pH=7, czas mieszania – 1 h, temperatura – pokojowa, sposób mieszania – ciągły),

- frakcja II (F2) – metale związane z węglanami (ekstrahent – 8 ml 1 M CH_3COONa zakwaszony do $\text{pH}=5$ za pomocą CH_3COOH , czas mieszania – 5 h, temperatura – pokojowa, sposób mieszania – ciągły),
- frakcja III (F3) – metale związane z tlenkami żelaza i manganu (ekstrahent – 20 ml 0,04 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ w 25% CH_3COOH , czas mieszania – 6 h, temperatura – 96°C , sposób mieszania – okresowy),
- frakcja IV (F4) – metale związane z materia organiczną (ekstrahent – 6 ml {3 ml + 3 ml} 30% H_2O_2 zakwaszony do $\text{pH}=2$ za pomocą HNO_3 , czas mieszania – 5h {2h + 3h}, temperatura – 85°C , sposób mieszania – okresowy; po oziębieniu dodano 5 ml 3,2 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ w 20% HNO_3 i ekstrahowano przez 30 minut w sposób ciągły),
- frakcja V (F5) – pozostałość związana z krzemianami (mineralizacja próbek za pomocą mieszaniny stężonych kwasów: I etap – 10 ml HF i 2 ml HClO_4 , II etap – 10 ml HF i 1 ml HClO_4 . Pozostałość rozpuszczono w 10 ml stężonego HCl i rozcieńczono do 50 ml).

Po każdej ekstrakcji osad oddzielano od roztworu przez 30 minutowe wirowanie, przemywano wodą i powtórnie odwirowywano. W przesączach oznaczono zawartość metali ciężkich metodą absorpcyjnej spektroskopii atomowej (ASA) przy użyciu spektrometru model PU 9100 X firmy UNICAM – PHILIPS.

Metodyka oznaczania zawartości szkodliwych związków organicznych w osadach ściekowych składała się z następujących etapów:

- Wydzielanie całkowitej substancji organicznej ekstrahowalnej dichlorometanem. Uśrednioną próbkę osadów ściekowych poddano ekstrakcji ultradźwiękowej dichlorometanem. Ekstrakt, połączony z porcją dichlorometanu użytego do końcowego płukania osadu, odwodniono za pomocą bezwodnego siarczanu sodowego, a następnie – po przesączeniu – odparowano w wyparce do stałej masy. Masa ta stanowiła całkowitą substancję organiczną ekstrahowalną dichlorometanem;
- Oznaczanie zawartości benzenu i jego metylowych pochodnych (BTX) oraz fenolu i jego pochodnych. Całkowitą substancję organiczną ekstrahowalną dichlorometanem poddano analizie chromatograficznej na zawartość związków z grupy BTX i fenoli. Analizy dokonano na chromatografie gazowym GC-8160 firmy Fisons z kolumną kapilarną DB-624 i detekcją płomieniowo-jonizacyjną FID, metodą wzorca zewnętrznego;
- Wydzielenie związków alifatycznych i aromatycznych z całkowitej substancji organicznej ekstrahowalnej dichlorometanem.

Próbkę wydzielonej wcześniej (punkt a) całkowitej substancji organicznej ekstrahowalnej dichlorometanem poddano rozdzielowi metodą chromatografii kolumnowej na kolumnie wypełnionej ditlenkiem krzemu SiO_2 . W efekcie elucji pentanem otrzymano frakcję związków alifatycznych zawierających 12 lub więcej atomów węgla. Następnie prowadzono wymywanie mieszaniną dichlorometanu i pentanu w proporcjach objętościowych 4:6, uzyskana frakcja zawiera-

ła związki aromatyczne, w tym wyższe węglowodory aromatyczne. Otrzymane eluaty zagęszczono do stałej masy i zważono, uzyskując udział frakcji alifatycznej i aromatycznej w badanej próbce.

Zagęszczoną frakcję aromatyczną poddano zmydlaniu 13,5% roztworem NaOH, a następnie ponownej ekstrakcji dichlorometanem i zatężeniu.

d. Oznaczanie zawartości 16 wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych (WWA).

Przygotowaną, jak w punkcie c, frakcję aromatyczną poddano analizie chromatograficznej na chromatografie gazowym GC-8160 firmy Fisons, wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny oraz kolumnę kapilarną DB-5.625. Analizę ilościową prowadzono metodą wzorca wewnętrznego.

3.4.3. Oznaczenie wytrzymałości granulatu

Wytrzymałość mechaniczną granulatu na uderzenie (tzw. test Shattera) oznaczono wg. normy PN-84/C-87012.05 „Nawozy sztuczne. Metody badań własności fizycznych nawozów granulowanych. Oznaczanie wytrzymałości na uderzenie”. Metoda polega na uderzeniu badanych granul o stalową płytę pod wpływem sprężonego powietrza o ciśnieniu 0,1 MPa i oznaczeniu masy granul, które nie uległy rozkruszeniu do ziarna poniżej 1 mm.

Wytrzymałość granulatu na uderzenie (W_u) obliczono w procentach wg wzoru:

$$W_u = \frac{m_1}{m} 100$$

m_1 – masa pozostałości na sicie, [g]

m – masa próbki granulatu.

Oznaczenie wytrzymałości mechanicznej granulatu na ściskanie przeprowadzono w oparciu o procedurę akredytowanego Laboratorium Karbochemii IChPW, polegającą na pomiarze siły, która wywarta osiowo na górną powierzchnię warstwy granulatu o wysokości $H = 270$ mm, spowoduje zmniejszenie tej wysokości o 20 mm i odniesieniu tej siły do pola przekroju poprzecznego warstwy granulatu.

3.4.4. Oznaczenie składu chemicznego wyciągów wodnych z granulatów i eluatów uzyskanych w badaniach lizymetrycznych

Odczyn oznaczono wg PN-90/C-04540/01 „Woda i ścieki. Badanie pH, kwasowości i zasadowości. Oznaczanie pH wód i ścieków o przewodności elektrolitycznej właściwej 10 μ S/cm i powyżej metodą elektrometryczną”.

Przewodność oznaczono wg PN-77/C-04542 „Woda i ścieki. Oznaczanie przewodności elektrolitycznej właściwej”.

Azot amonowy oznaczono wg PN-C-04576-4:1994 „Woda i ścieki. Badanie zawartości związków azotu. Oznaczanie azotu amonowego metodą bezpośredniej nessleryzacji”.

Azot azotynowy oznaczono wg PN-73/C04576/06 „Woda i ścieki. Badanie zawartości związków azotu. Oznaczanie azotu azotynowego metodą kolorymetryczną z kwasem sulfanilowym i 1-naftyloaminą”.

Azot azotanowy oznaczono wg PN-82/C-04576/08 „Woda i ścieki. Badanie zawartości związków azotu. Oznaczanie azotu azotanowego metodą kolorymetryczną z salicylanem sodowym”.

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu oznaczono wg PN-74/C-04578/03 „Woda i ścieki. Badanie zapotrzebowania tlenu i zawartości węgla organicznego. Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) metodą dwuchromianową”.

Ortofosforany oznaczono wg PN-89/C-04537/02 „Woda i ścieki. Badanie zawartości związków fosforu. Oznaczanie rozpuszczonych ortofosforanów kolorymetryczną metodą molibdenianową z chlorkiem cynawym jako reduktorem”.

Magnez oznaczono wg PN-75/C-04562/01 „Woda i ścieki. Badanie zawartości magnezu. Oznaczanie magnezu metodą wersenianową”.

Wapń oznaczono wg PN-91/C-04551/01 „Woda i ścieki. Badanie zawartości wapnia. Oznaczanie wapnia (twardości wapniowej) metodą wersenianową”.

Siarczany oznaczono wg PN-74/C-04566/09 „Woda i ścieki. Badanie zawartości siarki i jej związków. Oznaczanie siarczanów metodą wagową”.

Chlorki oznaczono wg PN-78/C-04617/03 „Woda i ścieki. Badanie zawartości chlorków. Oznaczanie chlorków w wodzie i ściekach metodą merkurymetrycznego miareczkowania”.

Żelazo oznaczono wg PN-73/C-04586/09 „Woda i ścieki. Badanie zawartości żelaza. Oznaczanie żelaza metodą kalorymetryczną z 2,2'-dwupirydylem”.

Sód i potas oznaczona metodą potencjometryczną z użyciem elektrod jonoselektywnych zgodnie z instrukcją producenta.

Metale: Zn, Cu, Cd, Ni, Mn, Pb, Co, Fe K, Ca, Mg oznaczono wg PN-92/C-04570/01 „Woda i ścieki. Badanie zawartości metali metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej” po uprzednim przygotowaniu próbki wg Ostrowskiej i in. (1991)

Do analiz kolorymetrycznych zastosowano spektrofotometr firmy PHILIPS PU 8620.

Oznaczenie zawartości WWA w wyciągach wodnych i eluatach przeprowadzono w następujący sposób: do próbek dodano po 50 ml metanolu i przeprowadzono ekstrakcję typu ciecz-ciecz za pomocą heksanu. Następnie próbki zatężono poprzez odparowanie i oczyszczono na kolumnie z obojętnym tlenkiem glinu. Ponownie próbki zatężono, po czym oznaczono w nich zawartość WWA metodą GC-FID.

IV. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

1. Charakterystyka wybranych do badań komponentów

1.1. Właściwości fizyczno-chemiczno-biologiczne osadów ściekowych

Osady ściekowe z komunalnej Oczyszczalni Ścieków „Śródmieście” w Zabrzu poddano analizie obejmującej podstawowe właściwości biologiczne i chemiczne, w tym wartość nawozową, zawartość szkodliwych i toksycznych metali ciężkich i substancji organicznych, tj.: fenoli, benzenu i jego metylo- wych pochodnych (BTX), węglowodorów alifatycznych i aromatycznych, w tym wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) oraz dioksyn.

W tabeli 6 przedstawiono skład chemiczny i biologiczny komunalnych osadów ściekowych.

Osady ściekowe charakteryzowały się wysoką zawartością wody na poziomie 86%. Z punktu widzenia ich dalszej przeróbki w procesach kompaktowania jest to bardzo istotna, a na oznaczonym poziomie, niekorzystna zawartość badanego komponentu.

Osady ściekowe były zasobne w substancję organiczną, jej zawartość wynosiła 58% s.m. Zawartość azotu i fosforu w badanym osadzie wynosiła odpowiednio 3,6% s.m. i 2,9% s.m. Zawartość potasu, co jest charakterystyczne dla komunalnych osadów ściekowych, była niska i wynosiła 0,2% s.m.

Zgodnie z obowiązującym Rozporządzeniem w sprawie komunalnych osadów ściekowych (2015), czynnikami warunkującymi możliwość wprowadzenia osadu ściekowego do środowiska przyrodniczego (w rolnictwie lub rekultywacji rolniczej), jest zawartość wybranych metali ciężkich, ilość bakterii z rodzaju *Salmonella* oraz żywych jaj pasożytów jelitowych (ATT). W analizowanym osadzie nie stwierdzono obecności wymienionych bakterii ani jaj pasożytów, a zawartość metali ciężkich, za wyjątkiem cynku, była na poziomie umożliwiającym ich rolnicze zagospodarowanie.

Tabela 6. Skład chemiczny i biologiczny badanych komunalnych osadów ściekowych

Lp.	Oznaczany wskaźnik	Jednostka	Wartość oznaczenia	Wartość dopuszczalna przy stosowaniu w rolnictwie i rekultywacji gruntów na cele rolne wg Rozporządzenia*
1.	Zawartość suchej masy	% wag.	14,0	Nie dotyczy
2.	Zawartość wody	% wag.	86,0	
3.	Zawartość substancji mineralnych	% s.m.	41,9	
4.	Zawartość substancji organicznych	% s.m.	58,1	
5.	Azot ogólny	% s.m.	3,6	
6.	Fosfor	% s.m.	2,9	
7.	Potas	% s.m.	0,2	
8.	Magnez	% s.m.	4,3	
9.	Wapń	% s.m.	2,3	
10.	Zawartość metali ciężkich: Cu Zn Cd Ni Pb Cr Hg	mg/kg s.m.	155,7 3569,4 3,1 20,7 187,1 36,9 2,0	1000 2500 20 300 750 500 16
11.	Obecność bakterii chorobotwórczych z rodzaju Salmonella	–	Nie wykryto	Nie wykryto
12.	Liczba żywych jaj pasożytów jelitowych (wykorzystanie rolnicze)	<i>Ascaris</i> sp.	Liczba żywych jaj pasożytów jelitowych	0
		<i>Trichuris</i> sp.		0
		<i>Toxocara</i> sp.		0

* Rozporządzenie w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz.U. 2015 poz. 257)

Próbki osadu poddano sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej. Wyniki zawartości metali w poszczególnych frakcjach i ich udziały procentowe przedstawiono w tabeli 35 (załącznik 1).

Cynk w osadzie ściekowym w największych ilościach (2 500 mg/kg) związany był z frakcją organiczną (F4), co stanowiło 45,3% sumy pięciu frakcji. Metale związane z tą frakcją mogą być czasowo unieruchomione. Ich uwalnianie następuje na skutek naturalnie postępującej mineralizacji substancji organicznej w glebie. Znaczny udział cynku oznaczono również we frakcji związanej z tlen-

kami żelaza i manganu (F3), tj. 37,7%. Udział cynku we frakcjach najbardziej mobilnych (F1 i F2) był niski i wynosił odpowiednio 1,1% i 10,1%.

Wyniki badań zawartości szkodliwych dla środowiska związków organicznych w osadach ściekowych przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Zawartość szkodliwych związków organicznych w osadzie ściekowym

Oznaczana grupa związków	Jednostka	Zawartość
Całkowita substancja organiczna ekstrahowalna dichlorometanem	g/kg suchej masy	3,36
Benzen i metylowe pochodne benzenu w tym: – benzen – toluen – ksyleny	mg/kg suchej masy	30,15 12,85 16,74 0,54
Fenol i pochodne fenolu w tym: – fenol – trimetylo pochodne i 4-etylofenol – 2,3,5,6-tetrametylofenol	mg/kg suchej masy	2,96 1,01 0,51 1,43
Związki alifatyczne ($\geq C_{12}$)	g/kg suchej masy	0,72
Związki aromatyczne w tym: – 16 WWA wg EPA (1985) – 11 WWA wg propozycji zmian Dyrektywy 86/278/EWG	g/kg suchej masy mg/kg suchej masy mg/kg suchej masy	1,55 21,70 13,37
Związki polarne (z bilansu)	g/kg suchej masy	1,05
Dioksyny (polichlorowane dibenzodioksyny PCDDs i dibenzofurany PCDFs) w tym kontenery: 2,3,7,8-TeCDD 1,2,3,7,8-PeCDD 1,2,3,4,7,8,-HxCDD 1,2,3,6,7,8,- HxCDD 1,2,3,7,8,9- HxCDD 1,2,3,4,6,7,8,-HpCDD OCDD 2,3,7,8,-TeCDF 1,2,3,7,8-PeCDF 2,3,4,7,8- PeCDF 1,2,3,4,7,8-HxCDF 1,2,3,6,7,8- HxCDF 1,2,3,7,8,9- HxCDF 2,3,4,6,7,8- HxCDF 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 1,2,3,4,7,8,9- HpCDF OCDF	ng WHO-PCDD/ /F-TEQ/kg ng- TEQ/kg	11,6 \pm 0,2 0,52 0,82 0,28 0,43 0,24 1,38 0,11 0,50 0,28 4,11 0,54 1,08 0,68 0,11 0,44 0,05 0,01

Badany osad zawierał 3,36 g substancji organicznej ekstrahowalnej dichlorometanem, z tego około 21% stanowiły związki alifatyczne o zawartości co najmniej 12 atomów węgla, a ok. 46% związki aromatyczne, w tym również wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Sumaryczny udział benzenu i jego metylowych pochodnych oraz fenolu i jego pochodnych wynosił około 1% całkowitej substancji organicznej.

Zawartość 16 WWA (wg EPA 1985) w badanym osadzie ściekowym wynosiła 21,71 mg/kg suchej masy. Spośród 16 WWA największy udział (sumarycznie powyżej 84%) w zidentyfikowanych związkach miały: fenantren (ok. 26,5%), naftalen (ok. 22,9%), acenaften (ok. 15,8%), benzo (b+k) fluoranten (ok. 10,7%) i acenaftylen (ok. 8,2%). Autorzy badający osady z krajowych komunalnych i komunalno-przemysłowych oczyszczalni podają zawartości 16 WWA na poziomie 2,0–36,0 (dla Polski płd.-wsch.) (Baran, Oleszczuk 2003, 2004) oraz 32,7–114,3 (dla Polski centralnej i płd.-zach.) (Bodzek 1999) podkreślając przy tym sezonową zmienność zawartości WWA w osadach ściekowych.

Prawo polskie nie reguluje zawartości szkodliwych związków organicznych w komunalnych osadach ściekowych przeznaczonych do zastosowań rolniczych. Jedną z inicjatyw Unii Europejskiej jest modyfikacja obowiązujących zapisów Dyrektywy 86/278/EWG, tzw. Dyrektywy Osadowej (Directive 1986), zmierzająca w kierunku określenia dopuszczalnej ilości substancji niebezpiecznych, w tym WWA, w osadach ściekowych stosowanych w rolnictwie.

Zgodnie z proponowanymi zmianami, dopuszczalna zawartość WWA, definiowanych jako suma zawartości acenaftenu, fenantrenu, fluorenu, fluorantenu, pirenu, benzo(b+j+k)fluorantenu, benzo(a)pirenu, benzo(g)peryleny oraz indeno(1,2,3-c,d)pirenu nie powinna przekraczać 6 mg/kg suchej masy osadów ściekowych (Draft 27/04/2000). W analizowanych osadach ściekowych zawartość wymienionych związków była wyższa i wynosiła 13,37 mg/kg suchej masy, przy czym największy udział w tej grupie związków miały: fenantren (ok. 43%), acenaften (ok. 25,6%) i benzo (b+k)fluoranten (ok. 17,3%).

Zawartość dioksyn w próbkach osadów nie była wysoka i wynosiła średnio 11,6 ng TEQ/kg, jakkolwiek wszystkie kongenery były wyraźnie oznaczalne. Obraz kongenerowy był typowy dla osadu ściekowego. Zgodnie z proponowanymi zmianami w Dyrektywie Osadowej (Draft 27/04/2000) wartość dopuszczalna dla dioksyn miałyby wynosi 100 ng TEQ/kg s.m.

1.2. Właściwości fizyczne i chemiczne popiołów lotnych

Popioły lotne z węgla brunatnego i z węgla kamiennego poddano analizie obejmującej oznaczenie uziarnienia i powierzchni właściwej, a także składu chemicznego, zawartości pierwiastków śladowych i radioaktywności.

Wyniki wykonanych oznaczeń przedstawiono w tabelach 8 i 9.

Tabela 8. Rozkład uziarnienia popiołów lotnych wytypowanych do badań

Oznaczenie	Jednostka	Popiół Bełchatów	Popiół Łaziska	Popiół Katowice
Frakcja:				
564 – 312 μm	% m/m	0,5	1,2	7,0
312 – 111 μm	% m/m	39,6	23,3	1,1
111 – 61,6 μm	% m/m	23,0	21,0	0,4
< 61,6 μm	% m/m	36,9	54,5	91,5
Powierzchnia właściwa	m^2/cm^3	0,1814	0,3139	0,8506

Wszystkie badane popioły lotne miały charakter pyłowy (tabela 8), a ich uziarnienie było niższe niż 564 μm . Różnice pomiędzy badanymi próbkami popiołów wystąpiły w rozkładzie uziarnienia. Największy udział we frakcji ziarnowej w zakresie od 564 do 111 μm miał popiół lotny z Bełchatowa (40,1%). Cechą charakterystyczną popiołu z Elektrociepłowni Katowice był z kolei minimalny udział frakcji 111 do 61,6 μm , natomiast frakcja o uziarnieniu poniżej 61,6 μm stanowiła aż 91,5% masowych próbki. Obliczona dla badanych próbek popiołów powierzchnia właściwa była proporcjonalna do stopnia rozdrobnienia próbki i była najwyższa dla popiołu z Elektrociepłowni Katowice, a najniższa dla popiołu z Elektrowni Bełchatów.

Popiół lotny z węgla brunatnego z Elektrowni Bełchatów, zgodnie z klasyfikacją przyjętą jeszcze w normie branżowej BN-79/6722-09, jest popiołem wapniowym. Podstawowymi składnikami tego typu popiołów są glinokrzemiany. Zawarte w nich składniki (np. kwarc, CaO, gliniany wapniowe, anhydryt) są reaktywne i nadają popiołom właściwości wiążące (tabela 9).

Popioły lotne z węgla kamiennego z Elektrowni Łaziska i Elektrociepłowni Katowice należą do popiołów krzemianowych. Mimo, iż uzyskano je z dwóch różnych systemów kotłowych (odpowiednio z kotłów pyłowych i fluidalnych), nie wykazywały one zasadniczych różnic w składzie tlenkowym, jedynie popiół z kotłów fluidalnych zawierał nieco więcej związków wapnia (CaO) i siarki (SO_3). Zawartość popiołu w popiołach z kotłów fluidalnych i pyłowych jest analogiczna, jedynie w kotłach fluidalnych starego typu jest znacznie niższa, niż w kotłach pyłowych (tabela 9).

Zawartość pierwiastków śladowych (za wyjątkiem miedzi) była wyższa w popiele z Elektrowni Łaziska (kocioł pyłowy) niż w popiele z Elektrowni Bełchatów (kocioł pyłowy przepływowy) (tabela 10).

Popiół z węgla kamiennego z Elektrowni Łaziska charakteryzował się wyższą zawartością pierwiastków radioaktywnych niż popiół z węgla brunatnego z Bełchatowa (tabela 11). Stężenia oznaczonych radionuklidów, w obydwu próbkach popiołów, były wyższe od ich wartości naturalnej występującej w litosferze.

Tabela 9. Skład chemiczny popiołów lotnych wytypowanych do badań [%]

Symbol	Wartość oznaczona		
	Popiół Bełchatów	Popiół Łaziska	Popiół Katowice
SiO₂	50,36	50,14	48,00
Al₂O₃	22,92	26,96	26,84
Fe₂O₃	4,48	5,58	7,76
CaO	12,88	3,71	4,97
MgO	1,52	1,97	2,28
K₂O	0,21	3,06	2,71
P₄O₁₀ (P₂O₅)	0,26	0,67	0,26
SO₃	4,03	0,63	3,07
Mn₃O₄	0,03	0,06	0,08
TiO₂	1,16	1,06	1,14
Na₂O	0,11	0,78	1,20
popiół	98,2	96,1	97,1

Tabela 10. Zawartość wybranych pierwiastków śladowych w popiołach lotnych [mg/kg]

Lp.	Metal	Popiół Łaziska	Popiół Bełchatów
1.	Cu	78	96
2.	Zn	208	125
3.	Cd	<2	<2
4.	Ni	107	48
5.	Pb	151	113
6.	Cr	163	126
7.	Mn	417	147

Tabela 11. Stężenie radionuklidów w popiołach lotnych [Bq/kg]

Lp.	Występowanie	Stężenie radionuklidów			
		²²⁶ Ra	²²⁸ Ra	²²⁴ Ra	⁴⁰ K
1.	Popiół Łaziska	134±6	119±3	120±4	764±26
2.	Popiół Bełchatów	112±6	103±3	108±4	683±26
3.	Zakres typowych wartości występujących w sposób naturalny z skorupie ziemskiej	10–50	7–50	7–50	100–700
4.	Wartości występujące w glebach na terenie Polski	4,8–118	–	–	111–967

Biorąc pod uwagę główne przeznaczenie badanych popiołów lotnych, jakim jest zestalanie osadów ściekowych stwierdzono, że najkorzystniejsze właściwości wykazuje popiół lotny z węgla brunatnego pozyskany w Elektrowni Bełchatów, ale jednocześnie popiół ten charakteryzował się najmniej rozwiniętą powierzchnią właściwą, która w procesach wiązania spoiw mineralnych odgrywa dużą rolę.

2. I etap badań technologicznych i fizyczno-chemicznych granulatów osadowo-popiołowych

2.1. Analiza problemu technologicznego

Aspekt użytkowy badań dotyczył opracowania receptury wytwarzania stabilnego mechanicznie środka kondycjonującego glebę o właściwościach nawozowych na bazie komunalnych osadów ściekowych i popiołów lotnych. Badania w tym kierunku rozpoczęto od przeanalizowania zagadnień techniczno-technologicznych związanych z przygotowaniem i granulowaniem mieszanek ww. odpadów.

O właściwościach granulatu osadowo-popiołowego decyduje skład jakościowy i ilościowy komponentów oraz technika i parametry procesu granulowania. O właściwościach nawozowych mieszanki osad ściekowy + popiół lotny decyduje zawartość osadu ściekowego, natomiast o właściwościach mechanicznych ilość spoiwa i jego siła wiązania. Z punktu widzenia potrzeby uzyskania produktu o najkorzystniejszych właściwościach, zarówno nawozowych jak i mechanicznych, należałoby przyjąć dwa wzajemnie wykluczające się założenia dotyczące receptury jego wytwarzania, a mianowicie: maksymalizacja udziału osadu ściekowego w mieszance do granulowania oraz maksymalizacja udziału spoiwa. Jednocześnie istnieją ograniczenia co do minimalnego udziału każdego ze składników mieszanki, podyktowane tym, że gotowy produkt powinien charakteryzować się określonymi minimalnymi parametrami nawozowymi i wytrzymałościowymi. Zgodnie z Rozporządzeniem wykonawczym do Ustawy o nawozach i nawożeniu (2008) zawartość substancji organicznej w nawozach organiczno-mineralnych powinna wynosić co najmniej 30% s.m. Z doświadczeń w zakresie zestalania osadów ściekowych spoiwami mineralnymi zawierającymi popioły wynika, że optymalny z punktu widzenia właściwości mechanicznych udział spoiw w granulowanej mieszance wynosi około 60% (Robak 2003, 2004).

Z punktu widzenia procesu granulacji istotnym parametrem mieszanki poddawanej granulacji jest jej wilgotność. Optymalna zawartość wody w granulowanych mieszankach powinna wynosić ok. 18%, ale nie powinna przekraczać 26% ze względu na pojawiające się problemy techniczne (oklejanie urządzenia, brak kontroli nad uziarnieniem produktu).

Biorąc pod uwagę powyższe, przeprowadzono symulacyjne obliczenia dotyczące hipotetycznej zawartości wody, substancji organicznych i mineralnych w mieszance przeznaczonej do granulowania w zależności od udziału w niej (procent wagowy) osadu ściekowego i popiołu. Obliczenia przeprowadzono w pierwszej kolejności dla osadu ściekowego o zawartości wody 86%, tj. takiego jaki pobrany został do badań. Stwierdzono, że nie istnieje możliwość osiągnięcia optimum, zapewniającego jednocześnie odpowiednią zawartość wody w granulowanej mieszance, ilość spoiwa wystarczającą do osiągnięcia odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej produktu oraz ilość osadu ściekowego zapewniającą jego odpowiednie walory nawozowe. W związku z tym przyjęto założenie, że wilgotność osadów ściekowych używanych do wytwarzania granulatu będzie niższa. W tabeli 12 przedstawiono hipotetyczny skład mieszanek osadowo-popiołowych w zależności od wyjściowego poziomu zawartości wody w osadzie ściekowym. Dla rozpatrywanych wyjściowych poziomów zawartości wody w osadzie ściekowym, tj. 70, 60 i 50% wyróżniono mieszanki osadowo-popiołowe, które spełniają warunek o zawartości wody i spoiwa. Zawartość substancji organicznej w tych mieszankach w stanie suchym była jednak niższa niż 30%.

2.2. Technologiczne próby granulowania osadów ściekowych i popiołów lotnych. Określenie wytrzymałości mechanicznej granulatów

Zgodnie z rozważaniami przeprowadzonymi w punkcie 2.1. osad ściekowy przed komponowaniem mieszanek wysuszono w warunkach naturalnych do uzyskania zawartości wody ok. 76%. Część osadu wysuszonego w warunkach naturalnych dosuszono mechanicznie do uzyskania zawartości wody ok. 50%. Spowodowało to jednak wytworzenie twardych grudek, które wymagały mechanicznego rozdrobnienia przed przystąpieniem do komponowania mieszanek.

Opracowano 35 receptur wytwarzania granulatów osadowo-popiołowych, którym nadano symbole od N1–N35. W tabeli 69 (załącznik 1) podano ilości komponentów (w procentach suchej masy) oraz rodzaj granulatora zastosowanego dla poszczególnych receptur. Jako spoiwo osadów ściekowych uwzględniono (scharakteryzowane wcześniej pod względem fizyczno-chemicznym) popioły lotne z węgla kamiennego i brunatnego oraz inne dodatki zawierające związki wapnia tj: wapno hydratyzowane, dolomit i kamień wapienny. W recepturach granulatów od N9–N34 zawartości suchej masy osadu ściekowego wynosiły 30%, 50% i 70%, a zawartości spoiw odpowiednio: 70%, 50% i 30%, przy czym jako spoiwo podstawowe zastosowano popioły lotne. W tabeli 69 podano również obliczeniową zawartość substancji organicznej i mineralnej dla poszczególnych receptur granulatów.

Tabela 12. Hipotetyczny skład mieszanek osadowo-popiołowych w zależności od wyjściowego poziomu zawartości wody w osadzie ściekowym

Udziały składników w mieszaninie, % wag.			Hipotetyczny skład mieszaniny											
			Wtr osadu = 86%				Wtr osadu = 70%				Wtr osadu = 60%			
			stan roboczy	subst. organ.	stan suchy	Wtr	subst. organ.	stan roboczy	subst. organ.	stan suchy	Wtr	subst. organ.	stan roboczy	subst. organ.
osad	popiół		Wtr	subst. organ.	Wtr	subst. organ.	Wtr	subst. organ.	Wtr	subst. organ.	Wtr	subst. organ.	Wtr	subst. organ.
0	100		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	95		4,30	0,41	0,43	3,50	0,87	0,90	3,00	1,16	1,20	2,50	1,45	1,49
10	90		8,60	0,81	0,89	7,00	1,74	1,88	6,00	2,33	2,47	5,00	2,91	3,06
15	85		12,90	1,22	1,40	10,50	2,62	2,92	9,00	3,49	3,83	7,50	4,36	4,71
20	80		17,20	1,63	1,97	14,00	3,49	4,06	12,00	4,65	5,28	10,00	5,81	6,46
25	75		21,50	2,03	2,59	17,50	4,36	5,28	15,00	5,81	6,84	12,50	7,27	8,30
30	70		25,80	2,44	3,29	21,00	5,23	6,62	18,00	6,98	8,51	15,00	8,72	10,26
35	65		30,10	2,85	4,07	24,50	6,10	8,08	21,00	8,14	10,30	17,50	10,17	12,33
40	60		34,40	3,26	4,96	28,00	6,98	9,69	24,00	9,30	12,24	20,00	11,63	14,53
45	55		38,70	3,66	5,97	31,50	7,85	11,46	27,00	10,46	14,33	22,50	13,08	16,88
50	50		43,00	4,07	7,14	35,00	8,72	13,41	30,00	11,63	16,61	25,00	14,53	19,38
55	45		47,30	4,48	8,49	38,50	9,59	15,60	33,00	12,79	19,09	27,50	15,99	22,05
60	40		51,60	4,88	10,09	42,00	10,46	18,04	36,00	13,95	21,80	30,00	17,44	24,91
65	35		55,90	5,29	12,00	45,50	11,34	20,80	39,00	15,11	24,78	32,50	18,89	27,99
70	30		60,20	5,70	14,31	49,00	12,21	23,94	42,00	16,28	28,06	35,00	20,35	31,30
75	25		64,50	6,10	17,19	52,50	13,08	27,54	45,00	17,44	31,71	37,50	21,80	34,88
80	20		68,80	6,51	20,87	56,00	13,95	31,71	48,00	18,60	35,77	40,00	23,25	38,75
85	15		73,10	6,92	25,72	59,50	14,82	36,60	51,00	19,76	40,34	42,50	24,71	42,97
90	10		77,40	7,32	32,41	63,00	15,70	42,42	54,00	20,93	45,49	45,00	26,16	47,56
95	5		81,70	7,73	42,25	66,50	16,57	49,45	57,00	22,09	51,37	47,50	27,61	52,59
100	0		86,00	8,14	58,13	70,00	17,44	58,13	60,00	23,25	58,13	50,00	29,07	58,13

Wtr – zawartość wody w próbce osadu ściekowego

Testy granulowania prowadzono w granulatorze talerzowym oraz granulatorze wibracyjnym, na wielkolaboratoryjnym stanowisku badawczym procesów granulacji. Jednocześnie kontrolowano parametry procesu granulowania, m.in. zawartość wody w mieszance. Gotowe granulaty, wytworzone według opisanych receptur, poddano oznaczeniu wytrzymałości na ściskanie. Wyniki badań zamieszczono w tabeli 37 (załącznik 1).

Przeprowadzone próby technologiczne granulowania mieszanek osadów i spoiw mineralnych pozwoliły na stwierdzenie, że:

- długi czas mieszania i homogenizacji osadu ściekowego wywołuje zjawisko tiksotropii, charakterystyczne dla substancji o strukturze żelu. Powoduje to nadmierną płynność mieszanki przeznaczonej do granulowania, w wyniku czego nie jest możliwe dozowanie jej jak materiału sypkiego i tworzenie granulatu o wymaganych wymiarach;
- zastosowana w próbach N1–N8 wysoka zawartość spoiwa pozytywnie wpłynęła na wytrzymałość mechaniczną granul, jednakże zawartość substancji organicznej na poziomie ok. 4% dyskwalifikuje produkt jako przydatny do założonego celu;
- granulaty wytworzone w granulatorze wibracyjnym charakteryzowały się nieco lepszą wytrzymałością mechaniczną, niż granulaty uzyskane z granulatora talerzowego. Spowodowane jest to oddziaływaniem na granulatorze wibracyjnym dodatkowych sił zagęszczających granulowany materiał. Jednakże przy stosowaniu materiału o wysokiej zawartości wody siły zagęszczające powodują jej „wyciskanie” z materiału, utrudniając lub wręcz uniemożliwiając dalsze prowadzenie procesu granulacji;
- komponowanie mieszanek na bazie osadu wysuszonego konwekcyjnie do zawartości wody 53% powodowało problemy związane z „pęcznieniem” mieszanki i wytworzonych granulatów pod wpływem wody, którą dodawano do procesu granulacji. Skutkowało to rozbijaniem struktury już wytworzonych granul i nie dotrzymaniem wymagań dotyczących uziarnienia i wytrzymałości mechanicznej produktu;
- granulaty uzyskane z osadu ściekowego o wysokiej zawartości wody (72 i 76%) charakteryzowały się lepszymi właściwościami mechanicznymi, niż granulaty z osadu podsuszonego. Mankamentem prób z wykorzystaniem osadu podsuszonego do zawartości wody 72 i 76% było utrudnione prowadzenie procesu granulacji, wynikające z oklejania surowca na urządzeniach i braku możliwości precyzyjnego sterowania rozmiarem uzyskiwanego produktu;
- najkorzystniejszymi właściwościami mechanicznymi charakteryzowały się granulaty wytworzone z dodatkiem popiołu z węgla brunatnego (popiół z Elektrowni Bełchatów) i popiołu z węgla kamiennego z kotłowni fluidalnych Elektrociepłowni Katowice. Jednak różnice zarówno pomiędzy granulatami z obu wymienionych rodzajów popiołów, jak i granulatami zawierającymi oba badane popioły z węgla kamiennych nie były istotne,

- wprowadzenie do mieszanek dodatkowego spoiwa w postaci wapna hydratyzowanego, mielonego dolomitu lub kamienia wapiennego nie przyniosło znaczących zmian w wytrzymałości mechanicznej granulatów. Pozytywny, chociaż niewielki, efekt zaobserwowano jedynie po zastosowaniu wapna hydratyzowanego. Dla mieszanek z osadem podsuszonym do 53% nie obserwowano poprawy walorów mechanicznych, co prawdopodobnie spowodowane było brakiem odpowiedniej ilości wody do hydratacji spoiwa;
- wszystkie oznaczone parametry wytrzymałościowe były na bardzo niskim poziomie, nie gwarantującym użyteczności wytworzonych granulatów.

2.3. Określenie wartości nawozowej, zawartości metali ciężkich i podatności na wymywanie wybranych składników granulatów osadowo-popiołowych

Pomimo niskiej wytrzymałości mechanicznej wszystkich wytworzonych granulatów, wybrano trzy z nich do dalszych badań, celem określenia wartości nawozowej i podatności na wymywanie wybranych składników. Z uwagi na to, że granulaty wytworzone z mieszanek przygotowanych z osadu o wysokiej zawartości wody charakteryzowały się bardziej niejednorodnym uziarnieniem, nie brano ich pod uwagę w dalszych badaniach. Wyboru dokonano spośród granulatów, które wytworzono z osadu podsuszonego do 53% i oznaczono je symbolami N9, N10 i N14. Granulaty te nie zawierały dodatkowego spoiwa poza popiołem. Różniły się proporcją osadu do popiołu i rodzajem zastosowanego popiołu. I tak ilościowy stosunek osadu do popiołu w mieszankach przeznaczonych do granulacji wynosił w N9 3:7, w N10 1:1 i w N14 7:3. Granulaty N9 i N10 zawierały popiół z Elektrowni Bełchatów, natomiast N14 z Elektrowni Łaziska.

W świetle Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (2008) o przydatności nawozowej granulatów decyduje zawartość substancji organicznej (min. 20%), azotu ogólnego (min. 1%), tlenku fosforu (min. 0,5%), i tlenku potasu (min. 1%). Uwzględniając składnik organiczny mieszanin, jakim jest osad ściekowy, badane granulaty powinny wykazywać określone właściwości nawozowe.

Wyniki badań zawartości substancji organicznej i biogenów w granulatach przedstawiono w tabeli 13.

Zawartość substancji organicznej, fosforu w formie tlenkowej i azotu ogólnego w granulatach była tym wyższa, im więcej granulatu zawierał osad ściekowy, gdyż to właśnie osad ściekowy jest komponentem wnoszącym biogeny do masy granulatu. Natomiast zawartość potasu w formie tlenkowej była niska już w samym osadzie ściekowym, z uwagi na dobrą rozpuszczalność jego związ-

Tabela 13. Zawartość substancji organicznej i biogenów w granulatach N9, N10, N14

Granulat	Rodzaj popiołu	Stosunek wag. s.m. osad:popiół	Subst. org.	K ₂ O	Ncałk	P ₂ O ₅	K ₂ O/P ₂ O ₅
			%	%	%	%	–
N9	B	3:7	20,30	0,18	1,12	2,50	0,072
N10	B	1:1	30,67	0,22	1,30	3,05	0,072
N14	K	7:3	41,20	0,41	2,41	5,18	0,079
Nawozy organiczno-mineralne wg Rozporządzenia (2008)			co najmniej 20	co najmniej 1	co najmniej 1	co najmniej 0,5	–

B – popiół z węgla brunatnego

K – popiół z węgla kamiennego

ków i dużą wymywalność. Zawartość potasu w próbce popiołu z węgla brunatnego (Bełchatów) była taka sama jak w suchej masie osadu ściekowego oraz ok. 15-krotnie niższa od jego zawartości w próbce popiołu z węgla kamiennego (Łaziska), stąd najwyższą zawartość potasu oznaczono w granulacie zawierającym popiół z węgla kamiennego (N14) i wynosiła 0,41% K₂O.

Z porównania uzyskanych wyników zawartości substancji organicznej, azotu ogólnego, potasu i fosforu w formie tlenkowej z wartościami z Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu, określanymi jako minimalne dla nawozów organiczno-mineralnych wynika, że wszystkie granulaty zawierają wymaganą ilość substancji organicznej, azotu ogólnego i fosforu (tabela 13). Z kolei zawartość potasu w granulatach jest niższa niż wymagany 1%, co powoduje, że nie można tego pierwiastka uwzględnić wśród biogenów, których obecność się deklaruje.

W granulatach określono zawartość siedmiu metali ciężkich, oznaczanych obligatoryjnie w osadach ściekowych stosowanych w celach rolniczych (Rozporządzenie 2015) i w nawozach organiczno-mineralnych (Rozporządzenie 2008).

Referencyjną metodą rozkładu próbek do oznaczania metali jest rozkład wodą królewską lub dodatkowo innymi stężonymi kwasami mineralnymi (określana wtedy jako całkowita) (Rozporządzenie 2015).

Z punktu widzenia potencjalnego zagrożenia granulatów dla środowiska glebowo-wodnego istotna jest nie tyle całkowita zawartość w nich metali ciężkich, co zawartość w połączeniach chemicznych o zróżnicowanej dostępności dla środowiska, a szczególnie w połączeniach mobilnych.

Całkowita zawartość poszczególnych metali w granulacie jest konsekwencją zastosowanych proporcji/ilości komponentów: osadu ściekowego i popiołu wnoszących metale do masy granulatu. Z kolei ilościowy udział poszczególnych form chemicznych metali w granulacie jest dodatkowo efektem procesów chemiczno-fizycznych zachodzących podczas wytwarzania granulatu.

Z punktu widzenia interpretacji wyników zawartości metali w granulatach istotny jest rodzaj użytych do rozkładu próbek odczynników. W niniejszych ba-

daniach metale z granulatów ekstrahowano w wodzie królewskiej oraz dodatkowo przeprowadzono ich ekstrakcję sekwencyjną zgodnie z metodyką podaną w pkt 3.4.2 pracy.

Wyniki badań zawartości metali w granulatach N9, N10 i N14 przedstawiono w tabelach 14–16.

Zawartość miedzi w granulacie N9 (o:pb=3:7) wynosiła 151,2 mg/kg s.m., w granulacie N10 (o:pb=1:1) 117,3 mg/kg s.m. i w granulacie N14 (o:pk=7:3) 146,4 mg/kg s.m., natomiast w osadzie ściekowym wynosiła 155,7 mg/kg s.m.

Z uwagi na to, że zawartość cynku w osadzie ściekowym (3 569 mg/kg s.m.) wielokrotnie przewyższała zawartość cynku w popiele z węgla brunatnego i kamiennego, zawartość cynku w granulatach była tym wyższa im więcej zawierał osadu ściekowego. I tak w granulacie N9 wynosiła 1 340 mg/kg s.m., w granulacie N10 – 2 045 mg/kg s.m. i w granulacie N14 – 2 752 mg/kg s.m.

Na zawartość niklu i chromu w granulatach duży wpływ miała zawartość tych pierwiastków w popiołach, o czym świadczą prawie 2-krotnie wyższe ich zawartości w granulatach, w porównaniu z zawartościami w osadzie ściekowym. Zawartość niklu w granulatach N9, N10 i N14 wynosiła odpowiednio 46,2 mg/kg s.m.; 40,3 mg/kg s.m. i 39,3 mg/kg s.m., natomiast zawartość chromu odpowiednio 63,5 mg/kg s.m.; 70,4 mg/kg s.m. i 65,5 mg/kg s.m.

Zawartość ołowiu w granulacie N9 wynosiła 126,3 mg/kg s.m., w granulacie N10 – 162,1 mg/kg s.m., i w granulacie N14 wynosiła 207,5 mg/kg s.m.

Zawartość kadmu we wszystkich granulatach była porównywalna i wynosiła 3 mg/kg s.m.

Tabela 14. Zawartość metali ciężkich we frakcjach oraz całkowita w granulacie N9 w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi [mg/kg s.m.] wg Rozporządzeń

Lp.	Metal ciężki	F1	F2	F3	F4	F5	Suma F1–F5	Zawartość całkowita	Zawartość dopuszczalna	
									w osadach stosowanych rolniczo*	w nawozach org-min**
1.	Cu	8,2	1,6	6,5	169,7	52,5	238,5	151,2	1 000	nie dotyczy
2.	Zn	6,0	1,9	1130	449,3	226,3	1814	1340	2 500	
3.	Ni	<2,3	<2,3	11,5	6,7	64,0	86,7	46,2	300	60
4.	Pb	<1,1	<1,1	3,0	8,3	122,5	136,1	126,3	750	140
5.	Cd	<0,37	0,5	2,0	<1,0	1,0	4,9	3,0	20	5
6.	Cr	2,5	0,8	19,6	14,7	58,6	96,2	63,5	500	100
7.	Hg	n.o.						0,95	16	2

* wg Rozporządzenia w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz.U 2015 poz. 257).

** wg Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765)

Tabela 15. Zawartość metali ciężkich we frakcjach oraz całkowita w granulacie N10 w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi [mg/kg s.m]

Lp.	Metal ciężki	F1	F2	F3	F4	F5	Suma F1–F5	Zawartość całkowita	Zawartość dopuszczalna	
									W osadach stosowanych rolniczo*	w nawozach org-min**
1.	Cu	4,3	1,4	5,0	93,5	33,1	137,3	117,3	1 000	nie dotyczy
2.	Zn	8,6	4,2	1402	662,5	363,8	2442	2045	2 500	
3.	Ni	<2,3	<1,9	8,8	7,8	69,1	89,7	40,3	300	60
4.	Pb	<1,1	<1,3	1,6	6,3	248,3	258,6	162,1	750	140
5.	Cd	<0,37	0,5	2,0	<1,0	1,0	4,9	3,0	20	5
6.	Cr	2,0	0,6	5,4	20,3	54,3	82,5	70,4	500	100
7.	Hg	n.o.						1,2	5	2

* wg Rozporządzenia w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz.U 2015 poz. 257).

** wg Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765)

Tabela 16. Zawartość metali ciężkich we frakcjach oraz całkowita w granulacie N14 w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi [mg/kg s.m]

Lp.	Metal ciężki	F1	F2	F3	F4	F5	Suma F1–F5	Zawartość całkowita	Zawartość dopuszczalna	
									W osadach stosowanych rolniczo*	w nawozach org-min**
1.	Cu	7,9	2,8	5,3	120,3	39,3	175,4	146,4	1 000	nie dotyczy
2.	Zn	13,8	6,0	1521	1038	361,9	2940	2752	2 500	
3.	Ni	<2,3	<1,87	7,50	9,0	66,25	86,9	39,3	300	60
4.	Pb	<1,1	<1,3	<1,5	<3,0	227,9	234,8	207,5	750	140
5.	Cd	0,5	0,5	1,8	<1,0	0,62	4,4	3,0	20	5
6.	Cr	2,6	1,1	2,5	19,0	58,5	83,7	65,5	500	100
7.	Hg	n.o.						1,7	5	2

* wg Rozporządzenia w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz.U 2015 poz. 257).

** wg Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765)

Zawartość rtęci w granulatach zwiększała się wraz ze wzrastającym udziałem osadu ściekowego i wynosiła odpowiednio w granulacie N9 – 0,95 mg/kg s.m., N10 – 1,2 mg/kg s.m. i N14 – 1,7 mg/kg s.m.

Zawartości całkowite metali oznaczonych w granulatach nie przekraczały określonych w Rozporządzeniu w sprawie komunalnych osadów ściekowych (2015) dopuszczalnych zawartości dla osadów ściekowych stosowanych w rol-

nictwie i do rekultywacji na cele rolne, za wyjątkiem cynku w granulacie N14, którego zawartość była przekroczona o 10% w stosunku do wartości dopuszczalnej. Granulat ten kwalifikuje się jako przydatny do pozostałych celów przyrodniczych.

Jeżeli natomiast uzyskane wyniki zawartości całkowitej metali w granulatach zostaną porównane z bardziej restrykcyjnymi dopuszczalnymi ilościami metali dla nawozów organiczno-mineralnych (Rozporządzenie w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (2008), okazuje się że wystąpiły przekroczenia zawartości ołowiu dla każdego z granulatów, przy czym przekroczenia były tym wyższe, im granulat zawierał więcej osadu ściekowego.

Wyniki badań sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wykazały powiązania chemiczne metali z matrycą, które wskazują na ich dostępność w środowisku. Frakcja metali na pozycjach wymiennych (F1) zawiera formy najslabiej związane chemicznie. Metale te są zaadsorbowane na powierzchni ciał stałych oraz na pozycjach wymiennych minerałów ilastych i materii organicznej. W wyniku przesunięcia równowagi w układzie sorpcja–desorpcja mogą one przejść do roztworu glebowego (Kowalkowski 2002, Rosik-Dulewska 2000, 2015). Frakcja F1 granulatów N9, N10 i N14 zawierała bardzo małe ilości metali ciężkich (tabela 14–16), i tak: udział cynku wahał się w granicach 6,0–13,8 mg/kg s.m., a miedzi 4,3–8,2 mg/kg s.m. Znacznie mniej było chromu (2,0–2,6 mg/kg s.m.) i niklu (<2,3 mg/kg s.m.), natomiast zdecydowanie najmniej kadmu (<0,37–0,5 mg/kg s.m.) i ołowiu (<1,1 mg/kg s.m.).

Metale związane z węglanami (F2) również mogą przedostać się do roztworu glebowego. Na wskutek spadku odczynu gleby, wywołanego np. kwaśnymi deszczami, następuje zachwianie równowagi węglanowej, co powoduje przejście metali do roztworu (Kowalkowski 2002, Rosik-Dulewska 2000, 2015). Wyniki badań wskazują, iż udział metali we frakcji F2 był jeszcze mniejszy niż we frakcji F1 analizowanych granulatów. Zawartość cynku mieściła się w granicach 1,9–6,0 mg/kg s.m., a miedzi 1,4–2,8 mg/kg s.m. Zawartości chromu oscylowały w granicach 0,6–1,1 mg/kg s.m., niklu było <2,3 mg/kg s.m., ołowiu <1,3 mg/kg s.m., zaś kadmu w ilości 0,5 mg/kg s.m. (tabela 14–16).

Powiązania metali ciężkich z tlenkami żelaza i manganu (F3) oraz z materią organiczną (F4), mogą również stanowić potencjalne źródło metali śladowych dla roślin, ale w zdecydowanie mniejszym stopniu. Ich uwalnianie do roztworu zachodzi na ogół wolniej. Metale związane z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (F3) są zaadsorbowane na ich rozwiniętej powierzchni i są wrażliwe na zmiany potencjału redox. W warunkach beztlenowych, w wyniku redukcji żelaza i manganu, może nastąpić naruszenie struktury utworów glebowych i przejście metali do roztworu (Kowalkowski 2002, Rosik-Dulewska 2000, 2015). Zdecydowanie największy udział we frakcji F3 mieszanek popiołowo-osadowych miał cynk, którego zawartość wahała się w granicach 1 130–1 521 mg/kg s.m. (tabela 14–16). Natomiast chrom (2,5–19,6 mg/kg

s.m.), nikiel (7,5–11,5 mg/kg s.m.) i miedź (5,0–6,5 mg/kg s.m.) występowały w znacznie mniejszych ilościach. Najmniej było ołowiu (<1,5–3,0 mg/kg s.m.) i kadmu (1,8–2,0 mg/kg s.m.).

Metale związane z materią organiczną (F4) mogą być czasowo unieruchomione, ale na skutek naturalnie postępującej mineralizacji substancji organicznej w glebie następuje ich uwalnianie (Kowalkowski 2002). Frakcja F4 podobnie jak F3 zawierała najwięcej cynku (449,3–1 038 mg/kg s.m.) i miedzi (93,5–169,7 mg/kg s.m.). Udział pozostałych metali był mniejszy, i tak: zawartość chromu wynosiła 14,7–20,3 mg/kg s.m., niklu 6,7–9,0 mg/kg s.m. i ołowiu <3,0–8,3 mg/kg s.m. Zawartość kadmu wynosiła poniżej 1,0 mg/kg s.m. (tabela 14–16).

Frakcja metali trwale związanych z minerałami (F5), tj. wbudowanych w sieć krystaliczną minerałów zarówno wtórnych, jak i pierwotnych, określana jest jako niedostępna dla ekosystemu, co oznacza, że w warunkach naturalnych metale te nie stanowią zagrożenia. Na trwale w największej ilości związany był cynk (226,3–363,8 mg/kg s.m.) i ołów (122,5–248,3 mg/kg s.m.), w mniejszej ilości nikiel (64,0–69,1 mg/kg s.m.), chrom (54,3–58,6 mg/kg s.m.) i miedź (33,1–52,5 mg/kg s.m.). W najmniejszym stopniu związany był kadm, którego zawartość wahała się w granicach 0,62–1,0 mg/kg s.m. (tabela 14–16).

Wymywalność składników rozpuszczalnych granulatów N9, N10 i N14 określono w oparciu o statyczne testy wymywalności – jednostopniowy i trójstopniowy.

Test wymywalności trójstopniowy stosowany jest przede wszystkim jako laboratoryjna metoda badania odpadów pod kątem ich oddziaływania na środowisko wodne. Stężenia wymywanych składników należy przeliczyć na jednostkę masy odpadu (wg normy PN-Z-15009:1997. Odpady stałe. Przygotowanie wyciągu wodnego). W przypadku odpadów przeznaczonych do składowania, niemożliwe jest bezpośrednie porównanie stężeń analizowanego składnika z wartościami dopuszczalnymi dla wód i ścieków (podawane w mg/l), gdyż w rzeczywistych warunkach panujących na składowisku stosunek fazy stałej (odpady) do cieklej (infiltrujące wody) jest wielokrotnie niższy niż stosowany w teście 1:10 (Szczepańska 1998). Natomiast w przypadku stosowania odpadów w procesie odzysku R10, polegającym na rozprowadzaniu odpadów na powierzchni ziemi, proporcje odpadu do cieczy wymywającej jak 1:10 można w pewnych sytuacjach uznać za zbliżoną do występującej w warunkach rzeczywistych. Zakładając, że granulaty z odpadów będą stosowane w rolnictwie w dawkach analogicznych jak komunalne osady ściekowe, tj. do 10 Mg s.m./ha, to jeżeli wystąpią opady deszczu w ilości zbliżonej do 10 mm, stosunek ilości granulatu do ilości cieczy wymywającej będzie wynosił ok. 1:10.

Skład wyciągów wodnych uzyskanych z testów wymywalności jest uwarunkowany nie tylko składem chemicznym popiołów i osadów ściekowych, ale także procesów jakie zachodzą w wyniku połączenia obu surowców do postaci granulatu.

Wyniki badań wyciągów wodnych uzyskanych z testów wymywalności oraz obliczone ładunki poszczególnych składników zamieszczono w tabelach 38–41 – załącznik 1 i 42–45 – załącznik 1.

Wyciągi wodne uzyskane w teście jednostopniowym charakteryzowały się (Tabela 38 – załącznik 1):

- odczynem zasadowym, (przy czym pH bardzo nieznacznie wzrastało wraz ze zwiększającym się udziałem osadu ściekowego w mieszaninach popiołowo-osadowych) od 8,21 (N9); 8,25 (N10) do 8,34 (N14). Nieznaczne zróżnicowanie pH wyciągów wodnych z analizowanych granulatów jest spowodowane tym, że pH w wyciągu wodnym z samego popiołu z węgla kamiennego (Łaziska, N14) było wyższe od pH w wyciągu wodnym popiołu z węgla brunatnego (Bełchatów, N9 i N10), co z kolei wynika ze zróżnicowanej zawartości tlenków wapnia, potasu i sodu w popiołach: zawartość procentowa K_2O była ok. 11-krotnie, a Na_2O ok. 7-krotnie wyższa w próbce popiołu z węgla kamiennego (Łaziska, N14);
- barwą, kształtującą się w granicach 100–200 mgPt/dm³, przy czym barwa zwiększała się wraz ze wzrastającym udziałem osadu ściekowego w granulatach, tj. N9<N10<N14;
- wysoką przewodnością właściwą (najmniejszą dla wyciągu N9 – 2610 $\mu S/cm$, a najwyższą dla wyciągu N14 – 3 230 $\mu S/cm$). Podobnie jak w przypadku barwy, przewodność zwiększała się wraz ze wzrastającym udziałem osadu ściekowego w mieszaninach popiołowo-osadowych, tj. N9<N10<N14.

Na podstawie wykonanych analiz wyciągów wodnych (test 1-stopniowy) z granulatów N9, N10 i N14 (Tabela 38 – załącznik 1), obliczono ładunki wylugowanych składników (w tym potencjalnych zanieczyszczeń) w mg/kg s.m. (Tabela 39 – załącznik 1).

Analizowane granulaty charakteryzowały się:

- wysokim ładunkiem wymywanego azotu amonowego (888–2 314 mg/kg s.m.) przy niskim ładunku wymywanego azotu azotynowego (0,17–0,23 mg/kg s.m.) i azotanowego (4,78–14,3 mg/kg s.m.). Stężenie azotu amonowego w wyciągu wodnym z mieszanin N9, N10 i N14 przekracza dopuszczalną wartość (10 mg N_{NH_4}/dm^3) dla ścieków komunalnych i dla ścieków przemysłowych (20 mg N_{NH_4}/dm^3) odprowadzanych do wód i do ziemi (Rozporządzenie 2014) (Tabela 38 – załącznik 1);
- zawartością o-fosforanów mieszczącą się w granicach 25–167 mg/kg s.m.;
- bardzo wysokim ładunkiem wylugowanych siarczanów (w granicach 9 382–10 822 mg/kg s.m.). Stężenie siarczanów w wyciągu wodnym (Tabela 38 – załącznik 1) przekraczało dwukrotnie dopuszczalną zawartość (500 mg/dm³) dla ścieków odprowadzanych do wód i do ziemi (Rozporządzenie 2014);
- wysokimi wartościami związków organicznych oznaczanych jako ChZT oscylującymi w granicach 6 500–13 800 mg/kg s.m., przy dopuszczal-

nym stężeniu dla ścieków komunalnych wynoszącym 150 mg/dm^3 , a dla przemysłowych 250 mg/dm^3 .

W przypadku takich wskaźników jak: azot amonowy, azot azotanowy, o-fosforany, utlenialność oraz cynk zaobserwowano większy stopień ich wymywania z mieszanin popiołowo-osadowych wraz ze zwiększającym się w nich udziałem osadu ściekowego, tj. $N_9 < N_{10} < N_{14}$. Natomiast w przypadku żelaza, ładunek wymywania był największy dla mieszaniny N_9 ($42,5 \text{ mg/kg s.m.}$), a najmniejszy dla mieszaniny N_{14} ($14,0 \text{ mg/kg s.m.}$) (Tabela 39 – załącznik 1).

Dla pozostałych wskaźników, tj. chlorki, siarczany, ChZT, magnez oraz miedź, kadm, nikiel, ołów i chrom nie wykazano zależności między składem mieszanin popiołowo-osadowych N_9 , N_{10} i N_{14} , a ładunkiem ich wymywania.

Drugi z przeprowadzonych testów wymywalności obejmował trzy stopnie wymywania składników rozpuszczalnych z granulatów. Wyciągi wodne w teście trójstopniowym charakteryzowały się następującymi parametrami (Tabela 40 – załącznik 1):

- pH w granicach 7,13–7,53 w zależności od rodzaju mieszaniny oraz stopnia wymywania. Jedynie w wyciągu z granulatu N_{10} (1:1) zaobserwowano, że pH nieznacznie wzrastało wraz z kolejnym stopniem wymywania, tj. $\text{pH}_{1^0} (7,13) < \text{pH}_{2^0} (7,17) < \text{pH}_{3^0} (7,26)$;
- barwą mieszczącą się w zakresie $60\text{--}250 \text{ mgPt/dm}^3$: stwierdzono, że natężenie barwy wyciągów malało w kolejnych stopniach wymywania mieszanin popiołowo-osadowych ($1^0 > 2^0 > 3^0$), przy czym im większy procentowy udział osadu ściekowego w granulatach, tym wyciąg cechował się większą barwą;
- bardzo wysoką przewodnością właściwą, malejącą w wyciągach w kolejnych stopniach wymywania, tj. ($1^0 > 2^0 > 3^0$). Przewodność była tym wyższa, im większy był udział osadu ściekowego w granulatach.

W oparciu o wyniki przeprowadzonego testu trójstopniowego (Tabela 40 – załącznik 1) obliczono ładunki wymywanych wskaźników (Tabela 41 – załącznik 1).

Analiza wykazała, że mieszaniny popiołowo-osadowe charakteryzowały się:

- wysokim ładunkiem wymywanego azotu amonowego (w granicach $277\text{--}2\,638 \text{ mg/kg s.m.}$) w porównaniu z niewielką ilością wymywanego azotu azotanowego ($1,05\text{--}10,85 \text{ mg/kg s.m.}$). Stężenie azotu amonowego w wyciągu wodnym z każdego stopnia wymywania było bardzo wysokie (Tabela 40 – załącznik 1) i przekraczało dopuszczalne stężenie dla ścieków odprowadzanych do wód i do ziemi ($10 \text{ mg}_{\text{NH}_4}/\text{dm}^3$) (Rozporządzenie 2014);
- ładunkiem ortofosforanów w granicach $204\text{--}996 \text{ mg/kg s.m.}$;
- bardzo wysokim ładunkiem wymywanych siarczanów oscylującym w granicach $713\text{--}9\,510 \text{ mg/kg s.m.}$, w zależności od rodzaju mieszaniny

i stopnia wymywania. Podobnie jak w przypadku azotu amonowego stężenie siarczanów w wyciągach wodnych badanych granulatów było bardzo wysokie (Tabela 40 – załącznik 1), przy dopuszczalnej zawartości dla ścieków odprowadzanych do wód i do ziemi (500 mg/dm^3). Zawartość dopuszczalna siarczanów przekroczona została tylko w wyciągach wodnych z pierwszego stopnia wymywania;

- wysoką wartością wymywanych ładunków związków organicznych oznaczanych jako ChZT dwuchromianowe. Dopuszczalna zawartość dla ścieków odprowadzanych do wód i do ziemi dla tego wskaźnika ($125 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$) została przekroczona w wyciągach wodnych z pierwszego, drugiego i trzeciego stopnia wymywania, z wyjątkiem wyciągu wodnego z trzeciego stopnia wymywania dla granulatu N9 (Tabela 40 – załącznik 1).

Analizując dane przedstawione w Tabeli 41 (załącznik 1) zaobserwowano, że ładunki wymywanych wskaźników malały w kolejnych stopniach wymywania badanych granulatów z takimi wyjątkami, jak metale i o-fosforany. W przypadku metali sytuacja była bardziej skomplikowana, ponieważ w zależności od pierwiastka i mieszaniny popiołowo-osadowej ładunki w kolejnych stopniach wymywania były bardzo zróżnicowane. Jedynie ładunki wymywanego kadmu z mieszaniny N9, N10 i N14, niklu z mieszaniny N10 i N14 oraz chromu z mieszaniny N9 malały w kolejnych stopniach wymywania.

Na podstawie testu trójstopniowego zaobserwowano zwiększający się stopień wymywania z mieszanin popiołowo-osadowych wskaźników, takich jak: azot amonowy, azot azotanowy, żelazo, substancje organiczne jako ChZT oraz metale (z wyjątkiem chromu) wraz ze zwiększającym się udziałem osadu ściekowego w granulatach, tj. $N9 < N10 < N14$. Natomiast stopień wymywania siarczanów, chlorków i wapnia zwiększał się wraz ze zwiększającym się udziałem popiołu lotnego w granulatach (Tabela 40 i 41 – załącznik 1), z uwagi na dobrą rozpuszczalność siarczanów (wapnia, magnezu, sodu, potasu) i tlenku wapnia.

W Tabeli 17 przedstawiono porównanie ładunków wymywanych wskaźników uzyskanych w oparciu o przeprowadzone testy wymywalności (jednostopniowy i trójstopniowy). Dane wyraźnie wskazują na to, że po wykonaniu testu trójstopniowego uzyskano wyższe wartości wymywanych ładunków zanieczyszczeń z nielicznymi wyjątkami (ładunek wymywania żelaza i ChZT $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ z mieszaniny N9 oraz ładunki wymywania chlorków z mieszaniny N14). Największe różnice w ładunkach wymywanych składników w teście jedno- i trójstopniowym zaobserwowano w przypadku azotu amonowego oraz metali.

Analizując wartości ładunków uzyskane w teście trójstopniowym w funkcji krotności wartości uzyskanych w teście jednostopniowym, zauważono następującą prawidłowość: ilość azotu amonowego była 2-krotnie, a azotu azotanowego 1,5-krotnie wyższa w teście trójstopniowym w stosunku do zawartości uzyskanej w teście jednostopniowym. Największe natomiast różnice wystąpiły w ilości wymywanych ortofosforanów w obu testach. W wyciągach wodnych

Tabela 17. Porównanie ładunków wymywanych składników z granulatów popiołowo-osadowych N9, N10 i N14 z testu jednostopniowego i trójstopniowego [mg/kg s.m.]

Lp.	Oznaczany wskaźnik	Ładunki wymywanych wskaźników					
		N9		N10		N14	
		Test 1°	Test 3°	Test 1°	Test 3°	Test 1°	Test 3°
1.	Azot amonowy	888	1 554	1 506	3 595	2 314	4 186
3.	Azot azotanowy	4,78	6,61	9,40	17,80	14,30	27,72
4.	o-fosforany	25,0	2 276	73,0	884,9	167,0	1 754
5.	Siarczany	9 382	14 150	10 822	13 034	9 506	12 137
6.	Chlorki	1 390	3 969	1 450	1 969	1 240	540
7.	Wapń	3 520	7 335	3 234	4 888	1 235	3 087
8.	Magnez	810	1 346	730	1 645	780	2 024
9.	Żelazo	42,5	18,3	17,0	45,6	14,0	50,6
10.	ChZT KMnO_4	1 376	1 785	2 156	4 695	2 206	5 878
11.	ChZT $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	6 500	5 663	13 800	14 350	13 000	20 650
12.	Cu	1,80	5,45	1,60	6,03	1,60	7,34
	Zn	6,60	36,17	10,60	91,05	15,30	113,74
	Cd	1,30	2,33	1,50	2,69	1,40	3,19
	Ni	0,60	3,12	0,60	5,85	0,90	7,27
	Pb	<0,10	<0,27	<0,10	<0,27	<0,10	<0,26
	Cr	0,40	1,20	<0,40	1,36	0,40	1,32

w teście trójstopniowym oznaczono ok. 90-krotnie (dla granulatu N9), 12-krotnie (dla N10) i 10-krotnie (dla N14) wyższe ładunki o-fosforanów, niż w wyciągach z testu jednostopniowego (tabela 17). Zauważono również, że wraz ze zwiększającą się ilością osadu ściekowego w granulatach, krotność wymywania siarczanów malała, a miedzi i kadmu wzrastała.

2.4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania technologiczne granulowania przez otaczanie mieszanek osadów i popiołów lotnych pozwalają stwierdzić, że popioły lotne, jako podstawowe spoiwo, w niewystarczający sposób spełniają zadanie jakim jest mechaniczna stabilizacja granulatu. W celu poprawy właściwości mechanicznych granulatów należy rozważyć zastosowanie spoiw mineralnych o większej sile wiązania lub zmianę metody granulacji, np. na granulację ciśnieniową.

Analiza wyników badań wartości nawozowej trzech wybranych granulatów różniących się proporcją składników: osadu i popiołu oraz rodzajem popiołu wskazuje na dobrą wartość nawozową (za wyjątkiem niskiej zawartości potasu) granulatów zawierających co najmniej 50% wagowych komunalnego

osadu ściekowego, przy czym w granulacie zawierającym równe części osadu i popiołu zawartość substancji organicznej oscylowała w granicach wymaganej zawartości minimalnej. W związku z tym, założeniem kolejnych przybliżeń do optymalizacji receptury wytwarzania środka kondycjonującego glebę o walorach nawozowych było zachowanie minimalnej ilości osadu ściekowego na poziomie 70% suchej masy, co pozwoli na uzyskanie produktu o zawartości substancji organicznej na poziomie około 40%.

W stosunku do dopuszczalnych zawartości metali w nawozach organiczno-mineralnych wystąpiły przekroczenia zawartości ołowiu dla każdego z granulatów. Jednak pierwiastek ten, jak wykazano na podstawie sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej, związany był w przeważającej ilości z residuum, czyli w połączeniach niedostępnych dla roślin.

Testy wymywalności wykazały, że największy sumaryczny ładunek zanieczyszczeń wymywany był z mieszaniny o największej zawartości osadu ściekowego, a najmniejszy z mieszaniny o największym udziale popiołów lotnych. W wyciągach wodnych granulatów odnotowano przekroczoną dopuszczalną zawartość azotu amonowego, siarczanów i ChZT dwuchromianowego określaną dla ścieków odprowadzanych do wód i do ziemi. Biorąc pod uwagę właściwości nawozowe mieszanin popiołowo-osadowych to najkorzystniejsze wykazywał granulát o największym udziale osadu ściekowego, jednak z uwagi na ładunki wymywanych „zanieczyszczeń”, będzie on stanowił potencjalnie największe zagrożenie dla środowiska gruntowo-wodnego, spośród wszystkich analizowanych mieszanin. W związku z tym, jako najbardziej bezpieczne oddziaływanie na ekosystem przyjęto dane uzyskane dla mieszaniny popiołowo-osadowej o takim samym udziale osadu ściekowego i popiołu lotnego (1:1). Jednakże o szkodliwości analizowanych substancji dla środowiska gruntowo-wodnego będzie decydować tylko ta ich część, która nie zostanie wykorzystana przez rośliny na potrzeby ich wzrostu i rozwoju. W tej sytuacji należy przede wszystkim zwracać uwagę m.in. na zawartość chlorków, siarczanów, metali ciężkich, głównie cynku, bo był on wymywany w największych ilościach spośród wszystkich metali, przy czym w ilościach ponadnormatywnych występował tylko w wyciągach z testu trójstopniowego.

3. II etap badań technologicznych i fizyczno-chemicznych granulátów osadowo-popiołowych

3.1. Założenia badań technologicznych

- a) Poprawa właściwości mechanicznych granulatu poprzez zmianę techniki granulacji;
- b) Zachowanie walorów nawozowych mieszanki poprzez stosowanie optymalnej ilości osadu ściekowego na poziomie 70% suchej masy.

3.2. Opracowanie receptury podstawowej mieszanki do granulowania

Charakterystyczną właściwością osadów ściekowych, jak i różnego rodzaju biomasy, jest jej sprężystość. Zastosowanie procesu kompaktowania dla tego typu materiałów, czy to poprzez granulowanie jako otaczanie czy też granulowanie metodą wibracyjną, skutkuje wysoką ekspansją zwrotną wytworzonego produktu. W celu poprawy właściwości fizycznych produktów konieczne jest wtedy stosowanie domieszek w postaci znacznych ilości spoiwa lub nie sprężystego materiału inertnego. Biorąc pod uwagę cel pracy, jakim jest uzyskanie z osadu ściekowego i popiołu lotnego materiału skompaktowanego o walorach nawozowych, o dobrej wytrzymałości mechanicznej i odpowiednim uziarnieniu zdecydowano, że kolejne badania prowadzone będą z wykorzystaniem techniki aglomeracji ciśnieniowej.

Aglomeracja ciśnieniowa jest procesem, w którym rozdrobniony materiał ulega zagęszczeniu i scaleniu pod działaniem sił zewnętrznych (ciśnienie) i sił wewnętrznych (przyciąganie między cząstkami ciał stałych, tj.: adhezja, kohezja). Technologie wykorzystujące proces aglomeracji ciśnieniowej są szeroko stosowane w przemyśle paszowym, jak również w zakresie przystosowania odpadowych materiałów roślinnych do celów energetycznych.

Badania technologiczne, nad otrzymywaniem granulowanego środka kondycjonującego glebę o właściwościach nawozowych, prowadzono w granulatorze z matrycą pierścieniową typ PD-1 o wydajności nominalnej 0,4 do 1,2 t/h, produkcji Przedsiębiorstwa Produkcyjno-Usługowego Maszyn i Urządzeń Rolniczych TESTMER Warszawa S.A. (rys. 48 – załącznik 2). Zastosowane urządzenie jest przykładem granulatora z zamkniętą komorą granulowania i układem zagęszczającym składającym się z cylindrycznej, perforowanej matrycy i rolek zagęszczających umożliwiających wprowadzenie i zagęszczenie materiału w jej otworkach. Wielkość uzyskanego produktu zależy od średnicy otworków matrycy oraz ustawienia noży tnących. W prowadzonych pracach stosowano matrycę o średnicy otworków $d = 8$ mm, a noże tnące ustawiono na długość pelet $l = 10$ mm.

Partie granulatów z komunalnych osadów ściekowych oraz popiołu lotnego z węgla brunatnego (Elektrownia Bełchatów) i popiołu lotnego z węgla kamiennego (Elektrownia Łaziska) wytworzono wg receptur przedstawionych w tabeli 18.

Ze względu na to, że popiół lotny z węgla brunatnego (Elektrownia Bełchatów) okazał się w poprzedniej serii badań (pkt 3.2) spoiwem lepszym od popiołów lotnych z węgla kamiennego, został więc komponentem spoiwa w próbkach N36–N41, w których czynnikiem zmiennym była ilość suchej masy osadu ściekowego w mieszance oraz ilość domieszki wapna hydratyzowanego. W próbkach N42 i N43 jako spoiwo podstawowe zastosowano popiół lotny z węgla kamiennego (Elektrownia Łaziska). Przyjęto, że zawartość suchej masy

osadu ściekowego w mieszance nie powinna być niższa, niż 70% wagowych. Im mniejsza była zawartość spoiwa podstawowego (popiołu lotnego w mieszance), tym większą stosowano ilość wapna hydratyzowanego, jako domieszki wspomagającej tworzenie mechanicznie trwałej struktury granulatu.

Osady ściekowe przechowywano w warunkach powietrznych pod zadaniem. Całkowita zawartość wody w osadach tak przechowywanych wynosiła 26,7%. Przygotowane mieszanki nawilżano wodą do uzyskania zawartości wody w mieszance umożliwiającej efektywną paletyzację. We wszystkich próbach była ona na zbliżonym poziomie i wahała się w granicach od 31 do 34,2%.

Wytworzone granulaty poddano ocenie właściwości mechanicznych. Ze względu na większy rozmiar granul, niż w poprzednim etapie badań (pkt 2.2), zrezygnowano z oceny wytrzymałości na uderzenie (blokowanie aparatu Shattera), wykonano natomiast oznaczenie wytrzymałości na ściskanie. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 19.

Tabela 18. Granulaty osadowo-popiołowe: receptury stosowane w badaniach technologicznych

	N36	N37	N38	N39	N40	N41	N42	N43
Składniki, % suchej masy								
Osad ściekowy	95	90	80	80	70	70	70	80
Popiół Bełchatów	5	10	20	20	30	30	–	–
Popiół Łaziska	–	–	–	–	–	–	30	20
Wapno hydratyzowane*	20	10	–	5	–	3,3	3,3	5
Wilgotność mieszanki, (W_t)	31,0	32,4	33,3	33,3	34,2	34,2	34,2	33,2

* – % wagowy w odniesieniu do ilości popiołu lotnego

Tabela 19. Wytrzymałość na ściskanie granulatów osadowo-popiołowych [kG/cm²]

Symbol próbki	Wytrzymałość, kG/cm ²
N36	28,9
N37	27,7
N38	19,5
N39	29,7
N40	20,3
N41	27,4
N42	21,0
N43	21,1

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano partie granulatów o regularnych kształtach i zapachu ustabilizowanych osadów ściekowych. Wytrzymałość mechaniczna wytworzonych granulatów na ściskanie, po 14 dniach sezonowania, była dobra, a przeprowadzone testy potwierdziły pozytywne oddziaływanie domieszki wapna hydratyzowanego na właściwości mechaniczne wytworzonych granulatów, bardziej korzystne niż w poprzedniej serii badań (pkt 2.2).

3.3. Optymalizacja zawartości wody w mieszance do granulowania

Zgodnie z teorią procesu granulowania ciśnieniowego, w granulatorach z matrycą pierścieniową, optymalna zawartość wody w granulowanej biomacie (rozdrobiona słoma, mieszanka paszowa) powinna mieścić się w granicach 12–15% wagowych. Ponieważ suszenie osadów ściekowych jest procesem energochłonnym, a zatem kosztownym, przyjęto założenie, że korzystnym rozwiązaniem będzie ustalenie optimum zawartości wody dla mieszaniny osadów ściekowych z popiołami lotnymi. Mieszanka taka różni się zdecydowanie charakterem od mieszanek paszowych, podlegających przetwarzaniu w tego typu urządzeniach.

Z doświadczeń własnych dotyczących granulowania biomasy wynika, że zbyt suchy materiał, poddany działaniu rolek zagęszczających, ulega starciu w komorze matrycy do pyłu, a opuszczające otwory matrycy pelety ulegają rozpadowi natychmiast po zaprzestaniu działania sił zagęszczających. Zdecydowanie korzystniejsze rezultaty uzyskuje się, stosując mieszanki nawilżane wodą, jednakże przy zbyt dużej zawartości wody w mieszance obserwuje się zjawisko wyciskania jej nadmiaru w procesie peletyzacji (bardziej widoczne w przypadku peletyzowania słomy zbożowej i mieszanek ją zawierających). Jest to efekt obecności charakterystycznych dla słomy zbożowej wosków naturalnych na powierzchni łodyg – woda wprowadzona do słomy zbożowej w znacznej mierze pozostaje na powierzchni rozdrobnionych źdźbeł. Włókniasty, trudno filtrowany materiał, jakim jest osad ściekowy sugerował, że optymalna zawartość wody w tego typu materiale poddawany granulacji będzie zdecydowanie większa, niż podana powyżej, co pozwoli na obniżenie kosztu jego przygotowania do peletyzacji.

W celu określenia optymalnej zawartości wody w mieszance poddawanej peletyzacji, z osadu powietrzno-suchego (o zawartości wody 26,7%) i popiołu lotnego z węgla brunatnego sporządzono mieszanki w proporcjach odpowiednio 80:20 części wagowych suchej masy wymienionych surowców. Mieszanki w ilości 5 kg nawilżano wodą do osiągnięcia całkowitej zawartości wody na poziomie: 35 (wilgotność sprawdzona w testach optymalizujących recepturę mieszanki), 40, 45, 50 i 60%, a następnie poddano procesowi peletyzacji. Przeprowadzone próby pozwoliły stwierdzić, że mieszanki o zawartości wody 35 i 40%

ulegały granulacji bez zakłóceń. Przy zawartości wody na poziomie 45%, w komorze matrycy granulatora pojawiały się krople wody, jednakże nadal nie zakłócały one w zasadniczy sposób przebiegu procesu. Zjawisko wyciskania wody zaczynało mieć wpływ na przebieg procesu przy zawartości wody 50 i 60%. Poczynione spostrzeżenia pozwoliły na sformułowanie wniosku, że zawartość wody w mieszance osadowo-popiołowej nie powinna przekraczać 45%, a bezpiecznym poziomem jest zachowanie jej zawartości na poziomie 40%. Biorąc pod uwagę fakt, że w mieszance tej maksymalna zawartość osadu ściekowego wynosić będzie 80% wagowych suchej masy, a zawartość wody w stosowanym spoiwie mineralnym można przyjąć jako nieistotną, docelowa zawartość wody w przygotowanym osadzie ściekowym wahać może się w granicach od ok. 50 do 54% (dla zawartości osadu w mieszance, odpowiednio 80 i 70% oraz W_t^r mieszanki = 45%) i ok. 46 do 49% w przypadku zawartości osadu w mieszance, odpowiednio 80 i 70% oraz W_t^r mieszanki = 40%.

Z wspomnianych wcześniej doświadczeń wynika, że dosuszenie osadu ściekowego do wskazanego powyżej poziomu powodować może wytworzenie twardych grudek, które wymagałyby mechanicznego rozdrobnienia przed przystąpieniem do komponowania mieszanek. Metoda suszenia powinna więc jednocześnie zapewniać degradację powstających konglomeratów osadowych.

3.4. Zawartość biogenów i metali ciężkich w granulatach oraz określenie podatności na wymywanie wybranych zanieczyszczeń

Do badań wartości nawozowej i wymywalności zanieczyszczeń w tym etapie badań wybrano 4 granulaty różniące się rodzajem zastosowanego popiołu i proporcją osadu do popiołu, wzbogacone dodatkiem wiążącym w postaci wapna hydratyzowanego. Granulaty o symbolach N39 i N41 zawierały popiół z węgla brunatnego, natomiast granulaty N42 i N43 popiół z węgla kamiennego. W granulatach N39 i N43 stosunek wagowy osadu do popiołu wynosił 8:2, natomiast w granulatach N41 i N42 – 7:3.

Zawartość biogenów w wymienionych granulatach przedstawiono w tabeli 20.

Zawartość substancji organicznej w omawianych granulatach była wysoka i mieściła się w zakresie 46,63–54,28%. Zawartość N_{og} wynosiła od 2,16% dla granulatu N43 do 2,88% dla granulatu N39. Z kolei zawartość P_2O_5 wynosiła od 5,68% dla granulatu N39 do 6,64% dla granulatu N43 i była wyższa w granulatach z udziałem popiołu z węgla kamiennego. Zawartość K_2O była na niskim poziomie we wszystkich granulatach i mieściła się w zakresie 0,40–0,43%.

Odnosząc zawartości oznaczonych pierwiastków i substancji organicznej w omawianych granulatach do wymagań określonych w Rozporządzeniu (2008) można powiedzieć, że ich wartość nawozowa pod względem zawar-

tości azotu i fosforu była na tyle wysoka, by mogły one spełniać rolę dwuskładnikowego środka kondycjonującego glebę. Zawartość potasu nadal była na zbyt niskim poziomie w stosunku do wartości jaką określa ww. Rozporządzenie (2008).

Wyniki badań całkowitej zawartości metali w granulatach N39, N41, N42, N43 przedstawiono w tabeli 21.

Zawartość miedzi była wyższa w granulatach zawierających popiół z węgla brunatnego i wynosiła 128 mg/kg s.m. dla N41 i 130 mg/kg s.m. dla N39. Natomiast w granulatach zawierających popiół z węgla kamiennego wynosiła 116 mg/kg s.m. dla N42 i 120 mg/kg s.m. dla N43.

Zawartość cynku w granulatach wynosiła od 2 300 mg/kg s.m. dla N41 do 2 680 mg/kg s.m. dla N43.

Tabela 20. Wartość nawozowa granulatów N39, N41, N42, N43

Granulat	Rodzaj popiołu	Stosunek wag. s.m. osad:popiół	Subst. org.	K ₂ O	Ncałk	P ₂ O ₅	K ₂ O/P ₂ O ₅
			%	%	%	%	–
N39	B	8:2	46,63	0,41	2,88	5,68	0,072
N41	B	7:3	53,56	0,40	2,38	5,89	0,068
N42	K	7:3	51,83	0,42	2,32	6,09	0,069
N43	K	8:2	54,28	0,43	2,16	6,64	0,065
Nawozy organiczno-mineralne wg rozporządzenia (2008)			co najmniej 20	co najmniej 1	co najmniej 1	co najmniej 0,5	–

Tabela 21. Całkowita zawartość metali ciężkich [mg/kg s.m.], wg metodyki z wodą królewską, w granulach popiołowo-osadowych w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi

	Metal [mg/kg s.m]					
	Cu	Zn	Cd	Ni	Pb	Cr
N39	130	2 613	3,0	32,0	189	58,6
N41	128	2 300	2,8	32,2	180	53,2
N42	116	2 370	2,9	38,0	184	61,8
N43	120	2 680	3,0	37,0	203	66,2
Zawartość dop. wg *	1 000	2 500	20	300	750	500
Zawartość dop. wg **	n.d.	n.d.	5	60	140	100

* wg Rozporządzenia w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz. U. 2015 poz. 257).

** wg Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765)

Zawartość kadmu w granulatach wynosiła od 2,8 mg/kg s.m. dla N41 do 3,0 mg/kg s.m. dla N39 i N43, przy czym dopuszczalna zawartość kadmu dla nawozów organiczno-mineralnych wynosi 5 mg/kg s.m.

Zawartości niklu były porównywalne dla granulatów zawierających ten sam rodzaj popiołów, a różniące się proporcją osadu do popiołu (7:3 i 8:2), ale jednocześnie wyższe w tych zawierających popiół z węgla kamiennego. Zawartość niklu w badanych mieszaninach popiołowo-osadowych wynosiła od 32,0 mg/kg s.m. dla N39 do 38,0 mg/kg s.m. dla N42, tym samym nie odnotowano przekroczenia dopuszczalnej zawartości niklu dla nawozów organiczno-mineralnych, tj. 60 mg/kg s.m.

Zawartość ołowiu w granulach osadowo-popiołowych przekraczała dopuszczalną zawartość określoną dla nawozów organiczno-mineralnych na poziomie 140 mg/kg s.m. i wynosiła od 180 mg/kg s.m. dla N41 do 203 mg/kg s.m. dla N43.

Zawartość chromu była wyższa w granulatach zawierających popiół z węgla kamiennego i wynosiła 61,8 mg/kg s.m. dla N42 i 66,2 mg/kg s.m. dla N43. Natomiast w granulatach zawierających popiół z węgla brunatnego wynosiła 53,2 mg/kg s.m. dla N41 i 58,6 mg/kg s.m. dla N39.

W celu określenia podatności na wymywanie m.in. biogenów i metali ciężkich w przygotowanych granulatach przeprowadzone zostały testy wymywalności jedno- i trójstopniowy.

Wyciągi wodne granulatów N39, N41, N42 i N43 uzyskane w teście jednostopniowym charakteryzowały się (Tabela 42 – załącznik 1):

- odczynem zasadowym, przy czym pH było tylko nieznacznie wyższe w wyciągach z granulatów N39 – 8,52 i N43 – 8,50 w porównaniu do wyciągu z N41 – 8,40 i N42 – 8,25,
- wysoką przewodnością właściwą (najmniejszą dla N43 – 1 490 $\mu\text{S}/\text{cm}$, a najwyższą dla N42 – 2 470 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

W oparciu o wyniki przeprowadzonego testu jednostopniowego (Tabela 42 – załącznik 1) obliczono ładunki wymywanych składników w mg/kg s.m. (Tabela 43 – załącznik 1).

Analizowane granulaty charakteryzowały się:

- wysokim ładunkiem wymywanego azotu amonowego (507–1 040 mg/kg s.m.) przy niższym ładunku wymywanego azotu azotanowego (12,3–39,1 mg/kg s.m.) i azotynowego (89–119 mg/kg s.m.). Stężenie azotu amonowego i azotanowego w wyciągu wodnym ze wszystkich mieszanin przekraczało dopuszczalne zawartości tych wskaźników dla ścieków komunalnych i przemysłowych odprowadzanych do wód i do ziemi (Rozporządzenie 2014) (Tabela 38 i 42 – załącznik 1);
- zawartością o-fosforanów mieszczącą się w granicach 142–1 316 mg/kg s.m. Stężenie o-fosforanów przekraczało dopuszczalne zawartości dla fosforu ogólnego, tj. w zależności od rodzaju ścieków 1–10 mg/l;

- bardzo wysokim ładunkiem wylugowanych siarczanów (w granicach 6 337–10 288 mg/kg s.m.). Stężenie siarczanów w wyciągu wodnym (Tabela 42 – załącznik 1) przekraczało dopuszczalną zawartość (500 mg/dm^3) dla ścieków przemysłowych odprowadzanych do wód i do ziemi (Rozporządzenie 2014);
- ładunkiem ługowanych chlorków w granicach 580–1 160 mg/kg s.m. Stężenie chlorków było od 10 do 20-krotnie niższe od wartości dopuszczalnej dla ścieków odprowadzanych do wód i do ziemi;
- wysokimi zawartościami związków organicznych oznaczanych jako ChZT dwuchromianowe mieszczącymi się w granicach 5 412–11 800 mg/kg s.m., przy dopuszczalnym stężeniu dla ścieków komunalnych na poziomie 150 mg/dm^3 , a dla przemysłowych 250 mg/dm^3 .

Drugi przeprowadzony test wymywalności obejmował trzystopniowy test wymywania składników rozpuszczonych z badanego materiału. Wyciągi wodne charakteryzowały się następującymi parametrami (Tabela 44 – załącznik 1):

- pH w granicach 7,41–8,23 w zależności od rodzaju mieszaniny oraz stopnia wymywania i nieco wyższym dla wyciągu z granulatu N41 i N43,
- wysoką przewodnością właściwą malejącą w wyciągach pochodzących z kolejnych stopni wymywania, tj. ($1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$), od $2\,580 \text{ }\mu\text{S/cm}$ dla N39 w pierwszym stopniu wymywania do $445 \text{ }\mu\text{S/cm}$ dla N43 w trzecim stopniu wymywania.

W oparciu o wyniki przeprowadzonego testu trójstopniowego (Tabela 44 – załącznik 1) obliczono ładunki wymywanych wskaźników zanieczyszczeń (Tabela 45 – załącznik 1).

Analiza wykazała, że mieszaniny popiołowo-osadowe charakteryzowały się:

- malejącym w kolejnych stopniach wymywania, ale wysokim ładunkiem azotu amonowego (od 989,0 w pierwszym stopniu do 418,3 mg/kg s.m. w trzecim stopniu wymywania) w porównaniu z niewielką ilością wymywanego azotu azotanowego (od 94,30 w pierwszym stopniu do 22,93 mg/kg s.m. w trzecim stopniu wymywania). Jest to konsekwencją wysokiego stężenia azotu amonowego w wyciągu wodnym z każdego ze stopni wymywania (Tabela 44 – załącznik 1), które przekraczało dopuszczalną zawartość dla ścieków odprowadzanych do wód i do ziemi ($10 \text{ mg}_{\text{NH}_4}/\text{dm}^3$) (Rozporządzenie 2014);
- bardzo wysokim ładunkiem wymywanych siarczanów (od 9 547 w pierwszym stopniu do 1 348 mg/kg s.m. w trzecim stopniu wymywania). Podobnie jak w przypadku azotu amonowego stężenie siarczanów w wyciągach wodnych badanych granulatów było wysokie (Tabela 44 – załącznik 1), przy czym dopuszczalna zawartość dla ścieków odprowadzanych do wód i do ziemi (500 mg/dm^3) przekroczona została w wyciągach wodnych z pierwszego stopnia wymywania;

- wysokim ładunkiem wymywanych związków organicznych oznaczanych jako ChZT dwuchromianowe, maksymalnie do 58 080 mg/kg s.m. Stężenie tego wskaźnika w wyciągach wodnych z pierwszego, drugiego i trzeciego stopnia wymywania było wyższe od dopuszczalnej wartości w ściekach odprowadzanych do wód i do ziemi, tj. 150 mg O₂/dm³ (Tabela 44 – załącznik 1).

Analizując dane przedstawione w tabeli 45 (załącznik 1) zaobserwowano, że ładunki wymywanych wskaźników zmniejszały się w kolejnych stopniach wymywania badanych granulatów z małymi wyjątkami, jakimi były o-fosforany w próbie N43 oraz metale. W przypadku metali sytuacja była bardziej skomplikowana, ponieważ w zależności od rodzaju metalu i mieszaniny popiołowo-osadowej ich ładunki w kolejnych stopniach wymywania były bardzo zróżnicowane. Jedynie obliczone ładunki wymywania miedzi i niklu ze wszystkich mieszanin, chromu z mieszaniny N41 i N43 oraz ołowiu z mieszaniny N39 i N41 malały w kolejnych stopniach wymywania.

Zarówno tempo, jak i ilość ługowanych zanieczyszczeń z granulatów osadowo-popiołowych, jest wypadkową wielu czynników. Czynnikiem determinującym jest skład granulatów, a ten z kolei zależy od jakości i proporcji w jakich zostały wymieszane ze sobą składniki wyjściowe (osad, popiół, wapno hydratyzowane). Jak pokazują uzyskane wyniki badań wymywalności o tempie uwalniania zanieczyszczeń decyduje również to, jaki rodzaj urządzenia granulującego został wykorzystany do przygotowania granulatów i jaką wytrzymałość mechaniczną posiadają poszczególne granulaty. Nie bez znaczenia pozostaje również fakt niejednorodności prób. Granulaty N39, N41, N42 i N43 posiadały zbliżoną wytrzymałość mechaniczną, jednak zawartość wapnia w wyciągach wodnych z granulatu N43 była ok. 2-krotnie wyższa, przy jednocześnie niższej przewodności i ładunkach poszczególnych wymywanych zanieczyszczeń. Spowodowane jest to prawdopodobnie zbyt niską homogenizacją mieszanki przed podaniem jej do granulatora lub innym błędem. Stąd w celu określenia jaki wpływ na ilość i tempo uwalnianych zanieczyszczeń miał rodzaj popiołu oraz proporcje komponentów wyjściowych brano pod uwagę wyniki badań otrzymane dla granulatów N39, N41, N42.

Porównując wyniki analiz z testu trójstopniowego dla mieszanek N39 i N41 (osad i węgiel brunatny) można zauważyć że z granulatu N39 o wyższej zawartości osadu ściekowego (o:p 8:2), niż w granulacie N41 (o:p 7:3), wymywanych było więcej o-fosforanów, azotu amonowego, żelaza, cynku, niklu, ołowiu, chromu, zanieczyszczeń organicznych oznaczanych jako ChZT dwuchromianowe, a mniej siarczanów, chlorków i miedzi.

Porównując wyniki analiz z testu trójstopniowego mieszanek N41 i N42 (o:p 7:3) można zauważyć, że z granulatu N42 zawierającego popiół z węgla kamiennego wymywanych było więcej o-fosforanów, chlorków, magnezu, żelaza, cynku, niklu, zanieczyszczeń organicznych oznaczanych jako ChZT dwuchromianowe i nadmanganianowe, a mniej siarczanów, wapnia

i potasu w porównaniu z granulatem N41 zawierającym popiół z węgla brunatnego.

Prawidłowości jakie zaobserwowano w badaniach wymywalności w stosunku do ładunków wymywanych zanieczyszczeń z mieszanek N39, N41 i N42 wskazały na to, że wyższa była zawartość ługowanych siarczanów, chlorków i wapnia z granulatów zawierających popiół z węgla brunatnego, w porównaniu z ładunkami wymywanymi z granulatu z udziałem popiołu z węgla kamiennego.

W tabeli 22 przedstawiono porównanie ładunków wymywanych wskaźników uzyskanych w oparciu o przeprowadzone testy wymywalności (jednostopniowy i trójstopniowy). Dane wyraźnie wskazują na to, że po wykonaniu testu trójstopniowego uzyskano wyższe wartości wymywanych ładunków zanieczyszczeń, i tak dla granulatów zawierających popiół z węgla brunatnego zawartość azotu amonowego wzrosła ok. 2,5-krotnie, o-fosforanów ok. 9-krotnie, chlorków 4- i 5-krotnie, potasu i ChZT nadmanganianowego ok. 1,8-krotnie.

Tabela 22. Porównanie ładunków wymywanych składników z granulatów popiołowo-osadowych N39, N41, N42, N43 w teście jednostopniowym i trójstopniowym [mg/kg s.m.]

Lp.	Oznaczany wskaźnik	Ładunki wymywanych wskaźników							
		N39		N41		N42		N43	
		Test 1°	Test 3°	Test 1°	Test 3°	Test 1°	Test 3°	Test 1°	Test 3°
1.	Azot amonowy	971	2 122	933	2130	1 040	2 176	507	1 122
3.	Azot azotanowy	12,30	46,23	39,1	55,61	24,8	77,1	37,0	129,97
4.	o-fosforany	555	4 805	249	2 711	1 316	4 594	142	685
5.	Siarczany	10 288	11 806	8 642	11 292	6 447	10 433	6 337	10 236
6.	Chlorki	812	3 333	580	3 013	1 160	2 920	696	2 027
7.	Wapń	3 915	5 601	3 900	5 514	3 010	4 427	9 145	12 484
8.	Magnez	2 735	4 168	1 850	2 789	2 200	4 090	1 135	1 930
9.	Potas	1 935	3 251	1 635	3 004	2 415	2 752	2 415	3 056
10.	Żelazo	18,00	177,3	2,30	85,24	49,00	238,5	5,00	30,89
11.	ChZT KMnO ₄	5 385	8 584	2 527	4 332	12 646	8 046	2 468	5 085
12.	ChZT K ₂ Cr ₂ O ₇	5 412	77 535	5 904	36 196	11 800	68 867	7 380	33 420
13.	Cu	1,05	1,21	0,6	1,99	0,6	1,44	3,3	4,14
	Zn	5,65	23,97	9,8	10,31	14,0	30,27	4,3	15,55
	Cd	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Ni	0,85	2,76	0,4	1,54	2,3	2,94	0,7	0,6
	Pb	0,45	1,56	0,3	1,33	0,7	1,14	0,2	0,74
	Cr	<0,2	0,66	<0,2	0,1	<0,2	0,25	<0,2	0,25

3.5. Podsumowanie

Mieszanki przygotowane w oparciu o 70% i 80% wagowych suchej masy osadów ściekowych oraz odpowiednio 30 i 20% wagowych s.m. popiołu lotnego wraz z niewielką domieszką wapna hydratyzowanego (do 5% w stosunku do ilości popiołu), przy zastosowaniu granulatora z matrycą pierścieniową umożliwiło uzyskanie granulatu o odpowiednich właściwościach mechanicznych (wytrzymałość mechaniczna granulatów, w których zastosowano popiół z węgla brunatnego jest o ok. 25% wyższa) oraz dobrych walorach nawozowych, za wyjątkiem potasu, którego zawartość była na niskim poziomie. Dobre właściwości mechaniczne granulatów umożliwiają realizację operacji technologicznych, w tym magazynowanie i transport. Uziarnienie otrzymanych granulatów stwarza możliwość zastosowania ich z wykorzystaniem standardowych rozrzutników rolniczych. Poza tym produkty nie wykazywały uciążliwości odorowej, a przechowywane w środowisku powietrzno-suchym nie miały tendencji do pleśnienia czy zagniwania.

Ze względu na zawartość metali ciężkich w badanych granulatach istnieją ograniczenia w stosowaniu ich jako nawozu w rolnictwie, ponieważ w granulatach N39 i N43 zawierających 80% komunalnego osadu ściekowego wystąpiły przekroczenia dopuszczalnej zawartości cynku określone w Rozporządzeniu w sprawie komunalnych osadów ściekowych (2015), oraz we wszystkich granulatach przekroczenia dopuszczalnej zawartości ołowiu określone w Rozporządzeniu w sprawie niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (2008).

Natomiast w odniesieniu do wartości dopuszczalnych zawartych w Rozporządzeniu w sprawie warunków jakie należy spełnić przy odprowadzaniu ścieków do wód i do ziemi (2014), stwierdzono w badanych wyciągach przekroczenie dopuszczalnej zawartości azotu amonowego, ortofosforanów i ChZT (dwuchromianowego), w każdym z trzech etapów wymywania oraz siarczanów w pierwszym etapie wymywania w przypadku wszystkich granulatów.

Wyższa zawartość tlenu wapnia w popiele z węgla brunatnego wpłynęła korzystnie na ograniczenie stopnia ługowania metali ciężkich z granulatów zawierających ten popiół w swoim składzie, tzn. metale ciężkie wymywały się w mniejszych ilościach i wolniej niż metale z granulatów zawierających w swym składzie popiół z węgla kamiennego, o czym świadczą wyniki badań wymywalności z testu trójstopniowego (tabela 45 – załącznik 1).

Na podstawie wyników wszystkich przeprowadzonych dotychczas badań chemicznych potwierdzono, że granulaty zawierające więcej osadu ściekowego posiadają lepsze właściwości nawozowe, ale jednocześnie, ze względu na ilość potencjalnych ładunków zanieczyszczeń, mogą stanowić większe zagrożenie dla środowiska wodno-gruntowego. Biorąc pod uwagę ilość zanieczyszczeń wymywanych z mieszanki o proporcji osadu do popiołu 7:3 zauważono, że z granulatu zawierającego popiół z węgla kamiennego wymywa się więcej o-fosforanów, chlorków, magnezu, żelaza, cynku, niklu, zanieczyszczeń organicznych oznaczanych jako ChZT dwu-

chromianowe i nadmanganianowe, a mniej siarczanów, wapnia i potasu w porównaniu z granulatem N41 zawierającym popiół z węgla brunatnego.

Analizując udział i rodzaj popiołu stwierdzić należy, że pomimo wyższej zawartości wylugowanych siarczanów, chlorków i wapnia, całościowo korzystniejsze parametry fizyczno-chemiczne posiadają granulaty przygotowane na bazie popiołu z węgla brunatnego.

Za najbardziej optymalną mieszankę nawozową uważa się mieszankę N41 przygotowaną z komunalnego osadu ściekowego i popiołu z węgla brunatnego w proporcji 7:3 (w przeliczeniu na suchą masę).

4. III etap badań technologicznych i fizyczno-chemicznych granulatów osadowo-popiołowych

4.1. Modyfikacja wartości nawozowej mieszanek osadowo-popiołowych

Jak wykazano w II etapie badań w próbkach granulatów N39, N41, N42 i N43 jedynie zawartość potasu nie spełniała wymogów zawartych w Rozporządzeniu Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 roku w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765). Modyfikacja wartości nawozowej granulatów powinna więc polegać na wprowadzeniu do mieszanki potasu w postaci łatwo przyswajalnej dla roślin.

Jako modyfikator zastosowano standardowy nawóz mineralny, tj. chlorek potasu o zawartości potasu minimum 60% (w przeliczeniu na K_2O). Obliczenia optymalnej ilości modyfikatora wykonano przy założeniu, że zawartość potasu (w przeliczeniu na K_2O), w domieszce modyfikującej, wyniesie 60%. Wyniki obliczeń z zaznaczonym najkorzystniejszym obszarem proporcji komponentów dla poszczególnych mieszanek przedstawiono w tabelach 46–49 – załącznik 1.

Przy doborze proporcji komponentów kierowano się minimalną zawartością potasu i fosforu zgodną z cytowanym wyżej rozporządzeniem, a z drugiej strony zaleceniami dobrej praktyki rolniczej, tj. stosunkiem zawartości ww. składników pokarmowych dla roślin (w postaci tlenkowej, tj. K_2O/P_2O_5), w granicach od 1 do 2 (Fotyma 1995).

Z obliczeń wynika, że we wszystkich poddawanych modyfikacji próbkach, dla zapewnienia minimalnej, zgodnej z Rozporządzeniem (2008) zawartości potasu w mieszkach, niezbędny jest dodatek 20 g modyfikatora na 1 kg suchej masy mieszanki. Z kolei zapewnienie, polecanego przez agrotechników, stosunku zawartości potasu i fosforu w nawozie, wymaga dodatku znacznie wyższych ilości modyfikatora: od 150 do 340 g na kilogram suchej masy mieszanki.

W związku z tym przyjęto, że dla wszystkich mieszanek modyfikacja ich wartości nawozowej polegać będzie na dodatku 300 g modyfikatora – nawozu potasowego KCl – na każdy kilogram suchej masy mieszanki. Ilość ta zapewnia nie tylko uzyskanie produktu odpowiadającego obowiązującym zapisom legislacyjnym (zawartość potasu w formie tlenkowej według obliczeń wynosi 9,1% – tabela 46–49), ale również zbliżenie się do najkorzystniejszej proporcji potasu i fosforu w nawozach. Również obliczeniowe, procentowe zawartości substancji organicznej, azotu i fosforu mieszczą się w granicach określonych przedmiotowym rozporządzeniem. W obliczeniach nie uwzględniono strat KCl wynikających z możliwości jego częściowego odprowadzenia z mieszanki w wyniku odciskania nadmiaru wody oraz nie uwzględniono ilości innych, poza potasem, składników wprowadzanych do mieszanki wraz z nawozem KCl. Zgodnie z ww. obliczeniami przygotowano 4 partie granulatów modyfikowanych przewidzianą ilością KCl zachowując proporcje wagowe (w przeliczeniu na suchą masę) osadu i popiołu takie jak w granulatach N39, N41, N42 i N43, a oznaczono je symbolami N39/m, N41/m, N42/m i N43/m.

Zawarta w osadach ściekowych woda pozwalała na dobrą homogenizację mieszanki z modyfikatorem. Proces granulacji przebiegał bez większych zakłóceń. Jedynym istotnym problemem technicznym było utwardzanie się mieszanki z dodatkiem chlorku potasu, co należy przewidzieć w zastosowanej sekwencji dodawania kolejnych komponentów i doborze czasu mieszania i granulowania składników. Uzyskane granulaty po 24 godzinach sezonowania, pokrywały się nalotem kryształków chlorku potasu, wyciskanego w procesie granulowania na ich powierzchnię.

We wszystkich granulatach modyfikowanych oznaczono wytrzymałość mechaniczną na ściskanie. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 23.

Tabela 23. Wytrzymałość na ściskanie granulatów osadowo-popiołowych modyfikowanych nawozem potasowym KCl

Symbol próbki	Wytrzymałość, kG/cm ²
N39/m	16,2
N41/m	15,1
N42/m	14,2
N43/m	13,1

Granulaty modyfikowane charakteryzowały się niższą wytrzymałością, niż ich niemodyfikowane odpowiedniki, jednakże nadal wykazywały odporność na ściskanie umożliwiającą ich składowanie oraz realizację operacji transportowych i aplikacyjnych

4.2. Zawartość biogenów i metali ciężkich w granulatach modyfikowanych oraz określenie podatności na wymywanie wybranych zanieczyszczeń

Zawartość pierwiastków nawozowych w granulatach N39/m, N41/m, N42/m i N43/m przedstawiono w tabeli 24.

Zawartość substancji organicznej w omawianych granulatach mieściła się w zakresie 33,43–36,36% i była wyższa od minimalnej zawartości jaką muszą posiadać nawozy organiczno-mineralne wg Rozporządzenia (2008).

Tabela 24. Wartość nawozowa granulatów N39/m, N41/m, N42/m i N43/m

Granulat	Rodzaj popiołu	Stosunek wag. s.m. osad:popiół	Subst. org.	K ₂ O	Nog	P ₂ O ₅	K ₂ O/P ₂ O ₅
			%	%	%	%	–
N39/m	B	8:2	35,21	8,25	1,64	3,48	2,37
N41/m	B	7:3	35,73	8,43	1,70	3,62	2,33
N42/m	K	7:3	36,36	8,83	1,67	3,76	2,44
N43/m	K	8:2	33,43	8,44	1,60	3,11	2,71
Nawozy organiczno-mineralne wg Rozporządzenia (2008)			co najmniej 20	co najmniej 1	co najmniej 1	co najmniej 0,5	–

Zawartość N_{og} była porównywalna we wszystkich granulatach i wynosiła od 1,60% dla granulatu N43/m do 1,70% dla granulatu N41/m. Z kolei zawartość P₂O₅ wynosiła od 3,11% dla granulatu N43/m do 3,76% dla granulatu N42/m i była wyższa w granulatach gdzie udział osadu ściekowego wynosił 70%. Zawartości obydwu pierwiastków była na poziomie wymaganym przez ww. Rozporządzenie. Zawartość potasu, po dodaniu do mieszanek podstawowych KCl, wynosiła od 8,25% dla granulatu N39/m do 8,83% dla granulatu N42/m i była zdecydowanie wyższa od minimalnej wymaganej zawartości 1%. W związku z dodatkiem potasu w formie łatwo przyswajalnej stosunek procentowej zawartości potasu do fosforu w formie tlenkowej wzrósł do wartości w granicach 2,33–2,71. Wysoki stosunek zawartości procentowej tych pierwiastków powinien zapewnić sukcesywną dostępność dla roślin obydwu, przy czym potas będzie uwalniany szybciej z uwagi na lepszą rozpuszczalność w roztworze wodnym.

Zgodnie z Rozporządzeniem (2008) nawozy muszą spełniać także wymagania odnośnie zawartości metali ciężkich.

Wyniki badań całkowitej zawartości metali ciężkich w granulatach N39/m, N41/m, N42/m i N43/m przedstawiono w tabelach 25–28.

Tabela 25. Zawartość metali ciężkich we frakcjach oraz całkowita w granulacie N39/m w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi [mg/kg s.m.]

Lp.	Metal ciężki	F1	F2	F3	F4	F5	Suma F1–F5	Zawartość całkowita	Zawartość dopuszczalna	
									w osadach stosowanych rolniczo (2015)*	w nawozach org-min (2008)**
1.	Cu	1,63	2,50	4,50	69,6	13,3	91,53	84,1	1 000	nd
2.	Zn	14,6	155	1385	505	220	2 280	1 763	2 500	nd
3.	Ni	< 1	< 1	7,5	7,38	16,1	32,98	22,0	300	60
4.	Pb	<0,75	1,00	2,50	40,3	225	270	128	750	140
5.	Cd	<0,25	<0,25	1,25	0,75	2,13	4,63	2,00	20	5
6.	Cr	2,00	1,75	4,63	25,1	47,6	81,1	43,8	500	100
7.	Hg	n.o						1,22	16	2

* wg Rozporządzenia w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz. U 2015 poz. 257)

** wg Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765)

Tabela 26. Zawartość metali ciężkich we frakcjach oraz całkowita w granulacie N41/m w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi [mg/kg s.m.]

Lp.	Metal ciężki	F1	F2	F3	F4	F5	Suma F1–F5	Zawartość całkowita	Zawartość dopuszczalna	
									w osadach stosowanych rolniczo (2015)	w nawozach org-min (2008)
1.	Cu	1,75	2,50	5,13	69,0	12,1	90,5	92,0	1 000	nd
2.	Zn	14,4	114	1478	414	248	2 269	1 740	2 500	nd
3.	Ni	< 1	< 1	8,25	6,88	15,8	32,93	20,2	300	60
4.	Pb	<0,75	1,125	2,50	37,3	215	257	139	750	140
5.	Cd	<0,25	<0,25	1,50	0,63	2,25	4,88	2,20	20	5
6.	Cr	2,50	1,50	4,88	28,5	47,6	85,0	42,4	500	100
7.	Hg	n.o						1,23	5	2

Tabela 27. Zawartość metali ciężkich we frakcjach oraz całkowita w granulacie N42/m w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi [mg/kg s.m.]

Lp.	Metal ciężki	F1	F2	F3	F4	F5	Suma F1–F5	Zawartość całkowita	Zawartość dopuszczalna	
									w osadach stosowanych rolniczo (2015)	w nawozach org-min (2008)
1.	Cu	1,50	2,63	4,88	68,5	12,1	89,6	82,0	1 000	nd
2.	Zn	7,3	118	1386	495	226	2 232	1 748	2 500	nd
3.	Ni	< 1	< 1	7,00	6,88	15,8	31,7	23,1	300	60
4.	Pb	<0,75	0,75	1,50	37,3	215	255	128	750	140
5.	Cd	<0,25	<0,25	1,50	0,63	2,25	4,88	2,20	20	5
6.	Cr	2,38	1,75	4,88	2,85	47,6	83,0	57,2	500	100
7.	Hg	n.o						1,23	5	2

Tabela 28. Zawartość metali ciężkich we frakcjach oraz całkowita w granulacie N43/m w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi [mg/kg s.m.]

Lp.	Metal ciężki	F1	F2	F3	F4	F5	Suma F1–F5	Zawartość całkowita	Zawartość dopuszczalna	
									w osadach stosowanych rolniczo (2015)	w nawozach org-min (2008)
1.	Cu	2,25	2,88	5,00	64,4	20,9	95,4	92,2	1 000	nd
2.	Zn	6,9	140	1363	419	227	2 156	1 667	2 500	nd
3.	Ni	< 1	< 1	7,63	6,75	28,3	44,7	25,7	300	60
4.	Pb	<0,75	0,88	2,25	42,0	220	266	149	750	140
5.	Cd	<0,25	<0,25	1,50	0,05	1,75	3,8	2,40	20	5
6.	Cr	2,50	1,75	3,00	20,6	54,6	82,5	62,4	500	100
7.	Hg	n.o						1,23	5	2

Zawartość miedzi w poszczególnych granulatach wynosiła od 82,0 mg/kg s.m. (N42/m) do 92,2 mg/kg s.m. (N43/m), co stanowi zdecydowanie mniejszą wartość niż dopuszczalna zawartość tego pierwiastka w osadach ściekowych przeznaczonych do wykorzystania w rolnictwie i do rekultywacji na cele rolne.

Zawartość cynku w granulatach wynosiła od 1 667 mg/kg s.m. (N43/m) do 1 768 mg/kg s.m. (N39/m) i nie przekraczała wartości dopuszczalnej dla osadów ściekowych stosowanych w rolnictwie, tj. 1 500 mg/kg s.m.

Zawartość kadmu w granulatach wynosiła od 2,0 mg/kg s.m. (N39/m) do 2,4 mg/kg s.m. (N43/m) i nie przekraczała wartości dopuszczalnej dla osadów ściekowych stosowanych w rolnictwie i w nawozach organiczno-mineralnych.

Zawartość niklu w badanych granulatach wynosiła od 20,2 mg/kg s.m. (N41/m) do 25,7 mg/kg s.m. (N43/m) i była wyższa w granulatach zawierających popiół z węgla kamiennego. Było to spowodowane tym, że większa ilość niklu zawarta była w popiele z elektrowni Łaziska, który wykorzystano do przygotowania granulatów N42/m i N43/m.

Zawartość ołowiu w granulatach wynosiła od 128 mg/kg s.m. (N39/m i N42/m) do 149 mg/kg s.m. (N43/m). Wartość dopuszczalna ołowiu w nawozach organiczno-mineralnych to 140 mg/kg s.m., a dla osadów ściekowych wykorzystywanych rolniczo 750 mg/kg s.m.

Zawartość chromu była wyższa w granulatach zawierających popiół z węgla kamiennego i wynosiła 57,2 mg/kg s.m. dla N42/m i 62,4 mg/kg s.m. dla N43/m. Natomiast w granulatach zawierających popiół z węgla brunatnego wynosiła 42,4 mg/kg s.m. dla N41/m i 43,8 mg/kg s.m. dla N39/m. Podobnie jak w przypadku kadmu i niklu zawartości dopuszczalne chromu nie zostały przekroczone (Rozporządzenie 2015, Rozporządzenie 2008).

Zawartość rtęci w badanych granulatach była porównywalna i wynosiła od 1,22 mg/kg s.m. (N39/m) do 1,24 mg/kg s.m. (N43/m).

Zatem porównując otrzymane wyniki z wartościami podanymi w Rozporządzeniu (2015), które przedstawiają dopuszczalne zawartości metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych przeznaczonych do nieprzemysłowego wykorzystania widać, iż mieszaniny popiołowo-osadowe N39/m, N41/m, N42/m i N43/m spełniają wszystkie wymogi, które stawiane są osadom dopuszczonym do wykorzystania w rolnictwie i rekultywacji gruntów na cele rolne, do rekultywacji gruntów na cele nie rolne, przy dostosowywaniu gruntów do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu, oraz do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu i uprawy roślin nie przeznaczonych do spożycia i produkcji pasz.

Porównując natomiast uzyskane wyniki badań metali ciężkich z dopuszczalnymi wartościami zawartymi w Rozporządzeniu w sprawie niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (2008) stwierdzono, że przekroczona została tylko dopuszczalna zawartość ołowiu w N43/m. Jako, że osad ściekowy stanowił komponent dominujący (70% i 80% wagowych) w granulatach to jakość granulatów pod względem zawartości metali ciężkich była uzależniona głównie od jakości osadów. Skład osadów ściekowych dla danej oczyszczalni, a więc i zawartość w nich metali ciężkich, podlega sezonowej zmienności związanej z jakością dopływających ścieków. Aby zawartość metali ciężkich w gotowym produkcie była na wymaganym poziomie wg Rozporządzenia (2015) weryfikację należy przeprowadzać już na etapie doboru komunalnego osadu ściekowego.

Oznaczanie tylko całkowitej zawartości metali ciężkich (a tylko tego wymaga Rozporządzenie 2015) nie daje jeszcze pełnej informacji o możliwym toksycznym oddziaływaniu metali ciężkich, ich biodostępności, kumulacji czy migracji. Dopiero przeprowadzenie sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wykazuje powiązania chemiczne metali, które z kolei wskazują na ich dostępność w środowisku gruntowo-wodnym.

Metale występujące na pozycjach wymiennych są słabo związane ze strukturą materii, są łatwo podatne na uwalnianie i mogą być pobierane przez rośliny. Wyniki sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wykazały, że frakcja F1 granulatów N39/m, N41/m, N42/m i N43/m zawierała bardzo małe ilości metali ciężkich (tabela 40–43). Zawartość cynku wynosiła od 6,9 do 14,6 mg/kg s.m. Znacznie mniej było chromu (2,0–2,50 mg/kg s.m.) i miedzi (1,50–2,25 mg/kg s.m.), natomiast najmniej kadmu (<0,25 mg/kg s.m.), niklu (<1 mg/kg s.m.) i ołowiu (<0,75 mg/kg s.m.).

W następnej kolejności do środowiska gruntowo-wodnego uwalniane są metale związane z węglanami (F2). W tej frakcji najwięcej oznaczono cynku, tj. od 114 do 155 mg/kg s.m. Znacznie mniej oznaczono miedzi (<2,66 mg/kg s.m.), chromu (<1,75 mg/kg s.m.) i ołowiu (<1,125 mg/kg s.m.). Zawartość kadmu i niklu, podobnie jak we frakcji F1, wynosiła odpowiednio <0,25 mg/kg s.m. i <1 mg/kg s.m.

Frakcja F3 zawiera metale związane z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu, uwalniane szybko przy zmianie potencjału redox w glebie. Z frakcją F3 granulatów popiołowo-osadowych w największych ilościach związany był cynk. Jego zawartość wynosiła od 1 363 do 1 478 mg/kg s.m. Znacznie mniej było niklu (7,0–8,25 mg/kg s.m.), miedzi (4,50–5,13 mg/kg s.m.) i chromu (2,75–4,88 mg/kg s.m.), natomiast najmniej było kadmu (<1,50 mg/kg s.m.) i ołowiu (<2,50 mg/kg s.m.).

Frakcja F4 zawiera metale związane z materią organiczną. We frakcji tej, analogicznie jak we frakcjach poprzednich, najwięcej było cynku (414–505 mg/kg s.m.). Następnie w kolejności malejącej miedzi (64,4–69,6 mg/kg s.m.), ołowiu (37,3–42,0 mg/kg s.m.) i chromu (20,6–28,5 mg/kg s.m.). Znacznie mniej było niklu (6,75–7,38 mg/kg s.m.) i kadmu (< 0,75 mg/kg s.m.).

Ostatnią analizowaną frakcję (F5) stanowią metale trwale związane z minerałami, czyli metale wbudowane w sieć krystaliczną. Z frakcją F5 granulatów popiołowo-osadowych w największych ilościach związany był cynk (220–248 mg/kg s.m.) i ołów (220–225 mg/kg s.m.). Znacznie mniej było chromu (47,6 mg/kg s.m.), niklu (28,3 mg/kg s.m.) i miedzi (20,9 mg/kg s.m.), a najmniej kadmu (2,25 mg/kg s.m.).

Pierwiastkami, które występowały w ilościach wyższych niż dopuszczalne był cynk (Rozporządzenie 2015) i ołów (Rozporządzenie 2008), dlatego znajomość ich powiązań we frakcjach o zróżnicowanej podatności na uwalnianie i włączanie do łańcucha troficznego jest szczególnie istotna. Zawartość cynku we frakcjach granulatów można uszeregować w sekwencji malejącej:

F3>F4>F5>F2>F1 natomiast zawartość ołowiu: F5>F4>F3>F2>F1. Cynk dominował we frakcji związanej z tlenkami żelaza i manganu, wrażliwej na zmiany potencjału redox, natomiast ołów we frakcji trwale związanej z krzemianami, niedostępnej dla roślin. Korzystne jest to, że zawartość tych pierwiastków we frakcjach F1 i F2, z których najszybciej są uwalniane do środowiska, była w ilościach śladowych (ołów) lub bardzo niska (cynk).

Wobec powyższego wprowadzenie do środowiska granulatów zawierających ponadnormatywną zawartość ołowiu (przekroczenie maksymalnie o 50%) wg Rozporządzenia do ustawy o nawozach i nawożeniu nie stworzy zagrożenia dla środowiska.

Podobnie jak w poprzedniej części badań tak i w tej określono podatność na wymywanie z przygotowanych granulatów m.in. biogenów i metali ciężkich. W tym celu przeprowadzono testy wymywalności jedno- i trójstopniowy.

Wyciągi wodne granulatów N39/m, N41/m, N42/m i N43/m uzyskane w teście jednostopniowym charakteryzowały się (Tabela 42 – załącznik 1):

- odczynem zasadowym, najwyższym dla N43/m – 8,60 pH i tylko nieco niższym dla N39/m i N42/m – 8,46 oraz 8,25 dla N41,
- bardzo wysoką przewodnością właściwą (w granicach 15 690–16 730 $\mu\text{S}/\text{cm}$) wynikającą z dodatku soli potasu (KCl).

W oparciu o wyniki przeprowadzonego testu jednostopniowego (Tabela 42 – załącznik 1) obliczono ładunki wymywanych składników w mg/kg s.m. (Tabela 43 – załącznik 1).

Analizowane granulaty charakteryzowały się:

- wysokim ładunkiem wymywanego azotu amonowego (732–862 mg/kg s.m. i azotu azotynowego (290–705 mg/kg s.m.), przy niższym ładunku wymywanego azotu azotanowego (3,9–32,5 mg/kg s.m.). Stężenie azotu amonowego i azotynowego w wyciągu wodnym ze wszystkich mieszanin przekraczało dopuszczalne wartości tych wskaźników dla ścieków komunalnych i przemysłowych odprowadzanych do wód i do ziemi (Rozporządzenie 2014) (Tabela 42 – załącznik 1);
- zawartością o-fosforanów mieszczącą się w granicach 221–455 mg/kg s.m. Stężenie o-fosforanów przekraczało dopuszczalne wartości określone dla fosforu ogólnego, tj. w zależności od rodzaju ścieków 1–10 mg/l;
- bardzo wysokim ładunkiem wyługowanych siarczanów (w granicach 6 337–10 288 mg/kg s.m.). Stężenie siarczanów w wyciągu wodnym (Tabela 42 – załącznik 1) przekracza dopuszczalną zawartość (500 mg/dm³) dla ścieków odprowadzanych do wód i do ziemi (Rozporządzenie 2014);
- bardzo dużą zawartością chlorków w granicach 86 500–104 500 mg/kg s.m. Stężenie chlorków było ok. 10-krotnie wyższe od wartości dopuszczalnej dla ścieków odprowadzanych do wód i do ziemi;
- wysokimi wartościami związków organicznych oznaczanych jako ChZT dwuchromianowe oscylującymi w granicach 8 300–15 100 mg/kg s.m.,

przy dopuszczalnym stężeniu dla ścieków komunalnych 150 mg/dm^3 , a dla przemysłowych 250 mg/dm^3 .

Drugi przeprowadzony test wymywalności obejmował trzystopniowy test wymywania składników rozpuszczonych z badanego materiału. Wyciągi wodne charakteryzowały się następującymi parametrami (Tabela 50 – załącznik 1):

- odczynem w granicach 8,02–8,49 w zależności od rodzaju mieszaniny,
- bardzo wysoką przewodnością właściwą malejącą w wyciągach pochodzących z kolejnych stopni wymywania, tj. ($1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$), od $18\,900 \text{ }\mu\text{S/cm}$ w pierwszym stopniu wymywania do $969 \text{ }\mu\text{S/cm}$ w trzecim stopniu wymywania.

W oparciu o wyniki przeprowadzonego testu trójstopniowego (Tabela 50 – załącznik 1) obliczono ładunki wymywanych wskaźników zanieczyszczeń (Tabela 51 – załącznik 1).

Analiza wykazała, że granulaty popiołowo-osadowe charakteryzowały się:

- wysokim ładunkiem azotu amonowego, porównywalnym w 1 i 2 stopniu wymywania (od $990\text{--}1\,058 \text{ mg/kg s.m.}$ i niższy w trzecim stopniu wymywania (od $284\text{--}362 \text{ mg/kg s.m.}$) i azotynowego (od $1\,474 \text{ mg/kg s.m.}$ w pierwszym stopniu wymywania do $12,4 \text{ mg/kg s.m.}$ w trzecim) i mniejszą ilością wymywanego azotu azotanowego (od $5,2\text{--}28,9 \text{ mg/kg s.m.}$ w pierwszym stopniu, od $36,5 \text{ mg/kg s.m.}$ do $77,3 \text{ mg/kg s.m.}$ w drugim stopniu i od $18,9$ do $31,4 \text{ mg/kg s.m.}$ w trzecim stopniu wymywania). Stężenie azotu amonowego i azotanowego w 1 i 2 stopniu wymywania (Tabela 50 – załącznik 1), w poszczególnych wyciągach wodnych przekraczało dopuszczalne stężenie dla ścieków odprowadzanych do wód i do ziemi (Rozporządzenie 2014);
- wysokim ładunkiem o-fosforanów od $330\text{--}201 \text{ mg/kg s.m.}$ w pierwszym stopniu, od 827 mg/kg s.m. do 662 mg/kg s.m. w drugim stopniu i od 491 do 824 mg/kg s.m. w trzecim stopniu wymywania). Dopuszczalne stężenie tego składnika w ściekach odprowadzanych do wód i do ziemi (10 mg/dm^3) (Rozporządzenie 2014) zostało przekroczone w wyciągach wodnych z pierwszego, drugiego i trzeciego stopnia wymywania (Tabela 50 – załącznik 1);
- wysokim ładunkiem wymywanych siarczanów (do $9\,218 \text{ mg/kg s.m.}$ w pierwszym stopniu i do $1\,484 \text{ mg/kg s.m.}$ w trzecim stopniu wymywania). Podobnie jak w przypadku azotu amonowego stężenie siarczanów w wyciągach wodnych badanych granulatów było wysokie (Tabela 50 – załącznik 1), przy czym dopuszczalne stężenie w ściekach odprowadzanych do wód i do ziemi (500 mg/dm^3) zostało przekroczone w wyciągach wodnych z pierwszego stopnia wymywania (Rozporządzenie 2014);
- bardzo wysokim ładunkiem wymywanych chlorków (do $96\,000 \text{ mg/kg s.m.}$ w pierwszym stopniu i do $10\,258 \text{ mg/kg s.m.}$ w trzecim stopniu wymywania). W wyciągach wodnych 1 i 2 stopnia przekroczone zostało dopuszczalne stężenie chlorków, tj. $1\,000 \text{ mg/l}$;

- bardzo wysokim ładunkiem wymywanego potasu od 75 250–92 253 mg/kg s.m. w pierwszym stopniu, od 11 259 mg/kg s.m. do 13 234 mg/kg s.m. w drugim stopniu i od 4 620 do 5 833 mg/kg s.m. w trzecim stopniu wymywania). We wszystkich wyciągach wodnych przekroczone zostało dopuszczalne stężenie potasu, tj. 80 mg/l;
- wysokim ładunkiem wymywanych związków organicznych oznaczanych jako ChZT dwuchromianowe, maksymalnym 20 328 mg/kg s.m. w pierwszym stopniu wymywania. Dopuszczalne stężenie w ściekach odprowadzanych do wód i do ziemi dla tego składnika ($150 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$) (Rozporządzenie 2014) zostało przekroczone w wyciągach wodnych z pierwszego, drugiego i trzeciego stopnia wymywania (Tabela 50 – załącznik 1).

Analizując dane przedstawione w Tabeli 51 (załącznik 1) zaobserwowano, że ładunki wymywanych wskaźników takich jak: o-fosforany, azotany i amoniak, osiągały najwyższą wartość w drugim stopniu wymywania. W kolejnych stopniach wymywania zmniejszały się ładunki wymywanych azotynów, potasu, chlorków, siarczanów oraz związków organicznych oznaczanych jako ChZT (dwuchromianowe). Ładunki wymywanych metali były zróżnicowane w kolejnych stopniach wymywania. Jedynie w przypadku miedzi i cynku wymywane ładunki malały w kolejnych stopniach wymywania. Kadm wymywał się w ilościach poniżej 0,05 mg/kg w każdym ze stopni wymywania.

Porównując wyniki analiz testu trójstopniowego z próbek granulatów zawierających popiół z węgla brunatnego, a różniących się tylko proporcjami osadu do popiołu, tj. 8:2 – N39/m i 7:3 – N41/m, można zauważyć, że z granulatów w porównywalnych ilościach wymywały się: azot amonowy, o-fosforany, potas, cynk, kadm, nikiel, natomiast więcej azotanów i azotynów, żelaza oraz tylko nieznacznie więcej siarczanów i miedzi z granulatu N41/m. Chlorki, wapń, magnez i substancje organiczne (ChZT dwuchromianowe) w nieco większych ilościach wymywały się z granulatu N39/m o nieco wyższej zawartości osadu ściekowego.

Porównując wyniki analiz testu trójstopniowego z prób granulatów zawierających popiół z węgla kamiennego, a różniących się proporcjami osadu do popiołu, tj. 8:2 – N43/m i 7:3 – N42/m można zauważyć, że z granulatów w porównywalnych ilościach wymywały się azot amonowy, azotanowy, o-fosforany, wapń, cynk, miedź, nikiel, ołów, natomiast w nieco większych ilościach wymywały się azotyny, siarczany, magnez, z granulatu N42/m. Z kolei chlorki, ChZT dwuchromianowe i żelazo wymywały się w nieco większych ilościach z granulatu o nieco wyższej zawartości osadu ściekowego. Dodać należy, że różnica w ilości użytego osadu i popiołu w granulatach o stosunku procentowym tych składników 7:3 i 8:2 jest niewielka z uwagi na dodatek modyfikatora – KCl, stąd zauważone różnice w ilości wymywanych składników z poszczególnych granulatów nie są tak znaczące jak w przypadku prób, które modyfikatora nie zawierały (omawiane w poprzedniej części pracy).

Z kolei porównując wyniki analiz z testu trójstopniowego próbek N41/m i N42/m (o:p 7:3) można zauważyć, że z granulatów w porównywalnych ilościach wymywany był azot amonowy, azotanowy, chlorki, ołów, natomiast z granulatu zawierającego popiół z węgla kamiennego wymywało się więcej o-fosforanów, magnezu, miedzi, cynku, niklu, a nieco mniej azotynów, siarczanów, potasu, wapnia, żelaza i zanieczyszczeń organicznych oznaczanych jako ChZT dwuchromianowe i nadmanganianowe, w porównaniu z granulatem N41/m zawierającym popiół z węgla brunatnego.

Prawidłowości jakie zaobserwowano w stosunku do ładunków wymywanych zanieczyszczeń z próbek granulatów w poprzedniej serii badań (granulaty niemodyfikowane) potwierdziły się także dla próbek będących ich modyfikowanymi odpowiednikami (te same stosunki wagowe osadu do popiołu), tj. N39/m, N41/m, N42/m i N43/m. Wyższa była zawartość ługowanych siarczanów, chlorków, wapnia, (a w przypadku granulatów z dodatkiem KCl również żelaza) niższa natomiast niklu i miedzi z granulatów zawierających popiół z węgla brunatnego w porównaniu z ładunkami wymywanymi z granulatu zawierającego popiół z węgla kamiennego.

Tabela 29. Porównanie ładunków wymywanych składników z granulatów popiołowo-osadowych N39/m, N41/m, N42/m, N43/m z testu jednostopniowego i trójstopniowego [mg/kg s.m.]

Lp.	Oznaczany wskaźnik	Ładunki wymywanych wskaźników							
		N39/m		N41/m		N42/m		N43/m	
		Test 1°	Test 3°	Test 1°	Test 3°	Test 1°	Test 3°	Test 1°	Test 3°
1.	Azot amonowy	781	235	732	2 416	862	2 303	846	2 414
2.	Azot azotynowy	290	995	350	1 556	685	978	705	891
3.	Azot azotanowy	3,9	63,6	5,2	128,8	17,4	125,1	32,5	117,9
4.	o-fosforany	221	1 611	436	1 550	455	1 852	256	1 818
5.	Siarczany	8 642	10 609	9 135	12 572	6 666	7 801	5 267	7 638
6.	Chlorki	104 500	119 917	99 000	103 508	86 500	102 490	88 500	117 665
7.	Wapń	5 540	8 647	5 500	8 225	5 030	8 085	4 460	7 799
8.	Magnez	4 030	6 240	4 250	5 819	5 250	7 077	4 750	6 650
9.	Potas	98 250	107 066	93 750	92 213	82 500	9 149	82 000	108 221
10.	Żelazo	23,50	92,4	16,70	125,42	117,30	44,07	27,40	48,32
11.	ChZT KMnO_4	n.o.	10 391	n.o.	11 968	n.o.	6 376	n.o.	11 557
12.	ChZT $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	15 100	31 024	14 900	28 570	13 500	24 639	8 300	32 778
13.	Metale ciężkie								
	Cu	0,9	1,3	0,8	1,7	0,9	1,84	1,0	1,64
	Zn	5,7	9,29	2,3	9,26	4,6	9,53	5,6	9,26
	Cd	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Ni	0,4	1,05	0,4	1,15	0,6	1,3	0,5	1,3
	Pb	0,5	2,6	0,5	2,2	0,6	2,05	0,5	2,2
	Cr	0,5	<0,95	0,5	<0,8	0,4	<0,9	0,4	<0,8

W Tabeli 29 przedstawiono porównanie ładunków wymywanych składników uzyskanych w oparciu o przeprowadzone testy wymywalności (jednostopniowy i trójstopniowy). Dane wskazują na to, że w wyciągach wodnych z testu trójstopniowego uzyskano wyższe wartości wymywanych ładunków zanieczyszczeń, przy czym dla składników, których związki są dobrze rozpuszczalne (chlorki, siarczany, potas, wapń) ładunki te wzrosły maksymalnie 1,5-krotnie (dla wapnia). W przypadku biogenów występowało zróżnicowanie w stosunku do krotności ich ładunków wymywanych w teście jednostopniowym i trójstopniowym.

4.3. Procedura wytwarzania granulatu osadowo-popiołowego o walorach nawozowych

Wyniki przeprowadzonych badań technologicznych stanowiły podstawę opracowania procedury wytwarzania z komunalnych osadów ściekowych granulowanego środka kondycjonującego glebę o walorach nawozowych. Prawdłość opracowanej procedury potwierdzono w weryfikacyjnej próbie technologicznej.

4.3.1. Surowce

Surowcami w opracowanej technologii są:

- osady ściekowe ze ścieków komunalnych o uwodnieniu ok. 80%,
- popioły lotne z węgla kamiennego lub brunatnego,
- wapno hydratyzowane,
- nawóz potasowy w postaci soli potasowej KCl o zawartości potasu w przeliczeniu na K_2O minimum 60%.

Osady ściekowe są komponentem decydującym o walorach użytkowych – nawozowych i glebotwórczych – produktu finalnego.

Popioły lotne i wapno hydratyzowane są składnikami zapewniającymi mechaniczną stabilność produktu finalnego.

Nawóz potasowy (KCl) jest czynnikiem modyfikującym, poprawiającym walory nawozowe produktu.

4.3.2. Procedura wytwarzania granulatu

Schemat technologiczny instalacji wytwarzania granulowanego środka kondycjonującego glebę (wraz z opisem) przedstawiono na rysunku 47 (załącznik 2).

Osad ściekowy o zawartości wody ok. 80% z oczyszczalni ścieków komunalnych, poddawano suszeniu do ok. 40 do 50%, z jednoczesnym rozdrab-

nianiem. Suszenie osadu ściekowego związane jest z jego jednoczesnym zbrylaniem się w twarde bryłki, dlatego też urządzenie suszące powinno zapewniać częściowe rozdrabnianie powstałych grudek, co umożliwi dalszą obróbkę materiału i jego ujednolodnienie z pozostałymi składnikami.

Do podsuszonego osadu ściekowego dodawano modyfikujący nawóz potasowy, a następnie, po jego homogenizacji w całej masie osadu – składniki stabilizatorów mechanicznych: popiół lotny i wapno hydratyzowane. Ze względu na gęstnienie mieszanki zawierającej chlorek potasu, całkowity czas mieszania składników nie powinien przekraczać 10 minut. Konieczność wprowadzenia w pierwszej kolejności nawozu potasowego wynika z faktu, że zawarta w osadzie ściekowym woda pozwala na jego lepsze rozprowadzenie w całej objętości mieszanki.

Przygotowana mieszanka bezpośrednio z mieszalnika podawana była do urządzenia granulującego – granulatora z matrycą pierścieniową, w którym następowało wytworzenie surowego granulatu o zawartości wody na poziomie ok. 35 do 40%.

Kartę technologii wytwarzania granulowanego środka kondycjonującego glebę z osadów ściekowych przedstawiono na rysunku 43 i 44 (załącznik 2), natomiast schemat blokowy wytwarzania granulowanego środka kondycjonującego glebę z osadów ściekowych przedstawiono na rysunku 45 i 46 (załącznik 2).

4.3.3. Obróbka końcowa granulatu surowego

Ze względu na zawartość wody w produkcie, powodującą jego pleśnienie, a także z powodów logistycznych (konieczność zapewnienia dużej powierzchni magazynowej pod zadaszeniem, wentylowanej, wyposażonej w urządzenia rozgarniające) surowy granulat bez okresu sezonowania w warunkach naturalnych, natychmiast poddawany był suszeniu w temperaturze 80°C do zawartości wody nie większej, niż 5%. Wysuszony granulat po ostygnięciu stanowił produkt finalny, możliwy do konfekcjonowania, magazynowania i transportu.

4.4. Podsumowanie

Sprawdzono, że zawartość osadów ściekowych na poziomie 70 do 80% wagowych suchej masy, zawartość popiołów lotnych, odpowiednio, 30 do 20% wagowych oraz niewielka domieszka wapna hydratyzowanego (do 5% w stosunku do ilości popiołu) umożliwiła uzyskanie granulatu o odpowiednich właściwościach mechanicznych oraz dobrych walorach nawozowych. Brak wystarczającej ilości potasu w granulacie, wynikający z braku potasu w sto-

sowanych surowcach, możliwy był do uzupełnienia poprzez zastosowanie domieszki standardowego nawozu potasowego, jakim jest np. chlorek potasu. Zaliczenie wytworzonego granulatu do nawozów organiczno-mineralnych (zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu) wymaga dodania modyfikatora w ilości ok. 2% wagowych w stosunku do suchej masy mieszanki podstawowej. W celu zbliżenia się do wymagań agrotechnicznych, dotyczących wzajemnych proporcji potasu i fosforu w nawozach, ilość modyfikatora wynosiła do 34% wagowych w stosunku do suchej masy mieszanki podstawowej. Dodatek modyfikatora w podanych ilościach pozwolił na podwyższenie zawartości potasu w formie tlenkowej w granulatach do ok. 8,5% i w związku z tym uzyskanie stosunku procentowego form tlenkowych potasu do fosforu na poziomie 2,33–2,71.

Technologia wytwarzania omawianych granulatów osadowo-popiołowych składa się z czterech zasadniczych operacji jednostkowych:

- podsuszenia osadu ściekowego do poziomu zawartości wody 40–50%,
- mieszania podsuszonego osadu ściekowego z pozostałymi składnikami mieszanki w kolejności: nawóz potasowy (KCl), popiół lotny i wapno hydratyzowane,
- granulowania wytworzonej mieszanki w granulatorze z matrycą pierścieniową,
- suszenia wytworzonego granulatu surowego do zawartości wody poniżej 5%.

Wyniki badań składników rozpuszczalnych z granulatów N39/m, N41/m, N42/m, N43/m z testów wymywalności wskazały na przekroczenie dopuszczalnej zawartości wg Rozporządzenia (2014) azotu amonowego, otrofosforanów i ChZT (dwuchromianowego), na każdym z trzech etapów wymywania, azotynów, potasu i chlorków na pierwszym i drugim etapie oraz siarczanów na pierwszym etapie wymywania (test wymywalności trójstopniowy) w przypadku wszystkich granulatów. Wyższa była zawartość ładunków ługowanych siarczanów i żelaza oraz wyższa chlorków i wapnia z granulatów zawierających popiół z węgla brunatnego, w porównaniu z ładunkami wymywanymi z granulatu z udziałem popiołu z węgla kamiennego.

W przypadku metali ciężkich nie zauważono istotnych różnic w ilości ładunków metali wymywanych w kolejnych etapach testu trójstopniowego z granulatów różniących się rodzajem popiołu i proporcją osadu do popiołu. Niższe ilości miedzi i niklu wymywane były z granulatów z udziałem popiołu z węgla brunatnego. W teście trójstopniowym metale wymywane były w sekwencji malejącej Zn>Pb>Cu>Ni (suma ładunków z trzech stopni). W teście jednostopniowym również w nieznacznie większej ilości wymywał się cynku, kolejno miedź i ołowiu, tj. Zn > Cu > Pb > Ni.

5. Badania dynamiczne ługowania zanieczyszczeń z granulatów osadowo-popiołowych

Oprócz badań statycznych przeprowadzono badania dynamiczne, w czasie symulowanym. Opis przebiegu badań dynamicznych zamieszczono w punkcie 3.3.

Badaniom dynamicznego wymywania m.in. biogenów poddano granulaty o proporcji osadu do popiołu 7:3, gdzie N41 i N41/m zawierały popiół z węgla brunatnego, a N42 i N42/m popiół z węgla kamiennego. Uzyskane stężenia składników rozpuszczalnych analizowanych w eluatach nie porównywano bezpośrednio z dopuszczalnymi stężeniami tychże wskaźników w ściekach odprowadzanych do wód i do ziemi, jak to miało miejsce w przypadku wyciągów wodnych z testów statycznych. Posłużono się tzw. „ładunkiem nadmiarowym”, który oznacza różnicę między ładunkiem danego wskaźnika w eluacie, a ładunkiem tego wskaźnika obliczonym na podstawie jego dopuszczalnego stężenia zawartego w Rozporządzeniu (2014) i objętości eluatu. W związku z tym „ładunek nadmiarowy” wskaźnika mógł przyjmować wartość ujemną, gdy jego stężenie nie zostało przekroczone, lub dodatnią w przypadku, gdy takie przekroczenie wystąpiło.

W symulowanym okresie pierwszych pięciu miesięcy eluent z granulatów niemodyfikowanych został w ok. 50% wchłonięty przez granulaty i objętość odcieku (średnia z pięciu miesięcy) wynosiła 127,5 cm³ dla N41 i 134 cm³ dla N42. W pozostałych miesiącach uzyskano go od 212,5 do 240 cm³.

Eluaty z granulatu N41 (o:pb 7:3) charakteryzowały się (tabela 30 oraz tabela 52, 53, 55, 57 – załącznik 1):

- odczynem zasadowym; minimum w pierwszym miesiącu (pH = 7,07), po czym wartość pH wzrastała do trzeciego miesiąca (pH = 8,06), a następnie zmalała (poniżej 8) i utrzymywały się na tym poziomie do dwudziestego miesiąca. Po tym czasie zauważono ponowny wzrost pH do maksimum (pH = 8,14) w 23 miesiącu;
- zróżnicowaną przewodnością elektrolityczną, która wzrastała od 1 543 µS/cm do 12 760 µS/cm w 8 miesiącu, a następnie malała do 2 850 µS/cm w ostatnim miesiącu badań;
- zmiennym ładunkiem wymywanego azotu amonowego w zakresie od 19,56 mg/kg do 71,08 mg/kg w 6 miesiącu badań. W miesiącach od 10 do 14 ładunki wymywanego azotu były niższe i nie przekraczały 21 mg/kg, natomiast od 15 miesiąca wzrosły i utrzymywały się na poziomie 39–50 mg/kg. Ładunki nadmiarowe azotu amonowego we wszystkich miesiącach badań były dodatnie (tabela 63 – załącznik 1). Suma ładunków nadmiarowych z 24 miesięcy badań wyniosła 841,5 mg/kg (rys. 3);
- zmiennym ładunkiem azotu azotanowego w zakresie od 0,4 mg/kg do 1,46 mg/kg w 5 miesiącu badań. W miesiącach od 6 do 16 azotany wy-

mywały się w ilościach od 2,48 do 4,54 mg/kg, natomiast od 17 miesiąca wymywane ładunki nie przekraczały 1 mg/kg. Ładunki nadmiarowe azotu azotanowego we wszystkich miesiącach badań przyjmowały wartości ujemne (rys. 4, tabela 63 – załącznik 1);

- zróżnicowanym ładunkiem o-fosforanów, który przyjmował najwyższe wartości (ponad 20 mg/kg) w miesiącach 1, 7–9, 19 i 20, przy czym maksimum wystąpiło w 7 miesiącu badań. Zgodnie z rozporządzeniem normowaniu w ściekach odprowadzanych do wód lub ziemi podlega fosfor ogólny, bez wyodrębnionych o-fosforanów. Analizując wartości stężeń o-fosforanów widać, że ich ładunki nadmiarowe (uwzględniając wartość dopuszczalną podaną dla fosforu ogólnego) były dodatnie podczas wszystkich miesięcy badań dynamicznych;
- zmiennymi ładunkami potasu i magnezu przekraczającymi 200 mg/kg w miesiącach 6–16, przy czym maksimum wystąpiło w 8 miesiącu badań (477,82 mg/kg potasu i 419,75 mg/kg magnezu). Ładunki nadmiarowe potasu za wyjątkiem pierwszego miesiąca badań przyjmowały wartości dodatnie (tabela 63 – załącznik 1). Suma ładunków nadmiarowych z 24 miesięcy badań wyniosła 4 088 mg/kg (rys. 5). Rozporządzenie (2014) nie podaje wartości granicznych dla magnezu;
- wyższymi ładunkami wymywanych siarczanów w stosunku do ładunków wymywanych chlorków. Dynamika wymywania obydwu wskaźników była podobna, ładunki osiągnęły wartości najwyższe w 6 i 7 miesiącu badań odpowiednio 167,8 mg/kg i 0,78 mg/kg, po czym sukcesywnie malały. Ładunki nadmiarowe siarczanów w miesiącach 2–24 przyjmowały wartości dodatnie (rys. 6, tabela 63 – załącznik 1), natomiast ładunki nadmiarowe chlorków we wszystkich miesiącach przyjmowały wartości ujemne (rys. 7). Suma ładunków nadmiarowych siarczanów z 24 miesięcy badań wyniosła 5 493,4 mg/kg (rys. 6);
- wysokimi ładunkami wymywanych związków organicznych (ChZT), najwyższymi w miesiącach 5–13, przy czym maksimum przypadało w 7 miesiącu badań. Ładunki nadmiarowe wymywanego ChZT we wszystkich miesiącach były dodatnie (rys. 8, tabela 63 – załącznik 1);
- sekwencją malejącą dla sumy wymywanych ładunków, tj. $\text{ChZT}_{\text{Cr}} > \text{ChZT}_{\text{Mn}} > \text{siarczany} > \text{Potas} > \text{Magnez} > \text{Wapń} > \text{Chlorki} > \text{N}_{\text{NH}_4} > \text{Fosforany} > \text{N}_{\text{NO}_3}$;
- najwyższymi ładunkami metali ciężkich w miesiącach 5–8, w sekwencji malejącej $\text{Zn} > \text{Cu}, \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Cd}$ ($1,35 > 0,17 > 0,05 > 0,007 > 0,001$). Suma ładunków wymywanych metali ciężkich przyjmowała wartości dla poszczególnych metali w sekwencji jw. (tabela 30). Dodatkowo ładunki nadmiarowe wykazano dla Zn, Cu, Ni w następujących miesiącach badań (tabela 63 – załącznik 1): dla Zn 3 i 5–10 (rys. 9), dla Cu 3 i 5–7 (rys. 10), dla Ni 6–8 (rys. 12);

- zmiennymi ładunkami poszczególnych 16 WWA w wybranych miesiącach badań, przy czym w miesiącach 3, 6, 9 i 12 wyraźnie dominował bezno(k)fluoranten, przyjmującymi najwyższe wartości w 9 miesiącu badań, w sekwencji malejącej: bezno(k)fluoranten (188,85 µg/kg), bezno(a)piren, chryzen, bezno(b)fluoranten, benzo(a)antracen, fluoranten, dibenzo(a,h)antracen i fenantren (2,29 µg/kg). Suma 16 wymywanych WWA była również najwyższa w 9 miesiącu badań i wynosiła 222,69 µg/kg. Stężenia wymywanych WWA w wybranych miesiącach były wielokrotnie niższe od wartości dopuszczalnej 5 mg/l, dla węglowodorów ropopochodnych odprowadzanych w strumieniu ścieków do wód i do ziemi (tabela 57 – załącznik 1).

Eluaty z granulatu N42 (o:pk 7:3) charakteryzowały się (tabela 31 oraz tabela 53, 54, 56, 58 – załącznik 1):

- odczynem zasadowym z wyjątkiem 2 miesiąca (minimum pH = 6,77) oraz 1 miesiąca (pH = 6,98). Wartości pH wzrastały do 4 miesiąca badań, kiedy osiągnęły maksimum (pH = 8,23), a następnie zmalały do pH poniżej 8 i wahały się w przedziale (7,38–7,99);
- zmienną przewodnością elektrolityczną, która wzrastała od 1 055 µS/cm do 12 830 µS/cm w 7 miesiącu a następnie zmniejszyła się do 3 140 µS/cm w ostatnim miesiącu badań;
- wysokimi ładunkami wymywanego azotu amonowego osiągającymi wartość maksymalną 96,75 mg/kg w 8 miesiącu badań. W miesiącach od 12 do 14 ładunki wymywanego azotu były niższe i nie przekraczały 20 mg/kg, natomiast od 15 miesiąca wzrosły i utrzymywały się na poziomie 36–52 mg/kg. Ładunki nadmiarowe azotu amonowego we wszystkich miesiącach badań były dodatnie (tabela 64 – załącznik 1). Suma ładunków nadmiarowych z 24 miesięcy badań wyniosła 946,8 mg/kg (rys. 3);
- zmiennym ładunkiem azotu azotanowego, wyższym od 1 mg/kg w miesiącach od 6 do 15 (maksimum wystąpiło w 8 miesiącu badań i wynosiło 3,25 mg/kg), w pozostałych miesiącach wartości były niższe niż 1 mg/kg. Ładunki nadmiarowe azotu azotanowego we wszystkich miesiącach badań przyjmowały wartości ujemne (rys. 4, tabela 64 – załącznik 1);
- zmiennym ładunkiem o-fosforanów, który przyjmował najwyższe wartości (ponad 20 mg/kg) w miesiącach 7, 8 (maksimum), 19–24. Zgodnie z rozporządzeniem normowaniu w ściekach odprowadzanych do wód lub ziemi podlega fosfor ogólny, bez wyodrębnionych o-fosforanów. Analizując wartości stężeń o-fosforanów widać, że ich ładunki nadmiarowe (uwzględniając wartość dopuszczalną podaną dla fosforu ogólnego) były dodatnie podczas wszystkich miesięcy badań dynamicznych (tabela 64 – załącznik 1);

- ładunkami potasu i magnezu przekraczającymi 200 mg/kg w miesiącach 6–13, przy czym maksimum wystąpiło w 7 miesiącu badań (454,29 mg/kg potasu i 323,76 mg/kg magnezu). Ładunki nadmiarowe potasu za wyjątkiem pierwszego miesiąca badań przyjmowały wartości dodatnie (tabela 64 – załącznik 1). Suma ładunków nadmiarowych z 24 miesięcy badań wyniosła 3 775 mg/kg (rys 5);
- wyższymi ładunkami wymywanych siarczanów w stosunku do ładunków wymywanych chlorków. Dynamika wymywania obydwu wskaźników była podobna, osiągały wartości najwyższe w 7 miesiącu badań odpowiednio 166,4 mg/kg i 797,5 mg/kg, po czym sukcesywnie malały. Ładunki nadmiarowe siarczanów w miesiącach 2–24 przyjmowały wartości dodatnie (rys. 6), natomiast ładunki nadmiarowe chlorków we wszystkich miesiącach były ujemne (rys. 7). Suma ładunków nadmiarowych siarczanów z 24 miesięcy badań wyniosła 4 561,1 mg/kg (rys. 6);
- wysokimi ładunkami wymywanych związków organicznych (ChZT), najwyższymi w miesiącach 5–8, przy czym maksimum przypadało w 7 miesiącu badań (6 012,63 mg/kg). Ładunki nadmiarowe wymywanego ChZT we wszystkich miesiącach były dodatnie (rys. 8, tabela 64 – załącznik 1);
- sekwencją malejącą sumy wymywanych ładunków, tj. $\text{ChZT}_{\text{Cr}} > \text{ChZT}_{\text{Mn}} > \text{siarczany} > \text{Potas} > \text{Magnez} > \text{Wapń} > \text{Chlorki} > \text{N}_{\text{NH}_4} > \text{Fosforany} > \text{N}_{\text{NO}_3}$;
- najwyższymi wartościami ładunków metali ciężkich w miesiącach 6–9, w sekwencji malejącej $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Cd}$ ($1,15 > 0,29 > 0,17 > 0,073 > 0,0012 > 0,001$). Suma ładunków wymywanych metali ciężkich przyjmowała wartości dla poszczególnych metali w sekwencji jw. (tabela 31). Dodatnie ładunki nadmiarowe wykazano dla Zn, Cu, Ni w następujących miesiącach badań (tabela 64 – załącznik 1): dla Zn 5–10 (rys. 9), dla Cu 5–8 (rys. 10), dla Ni 6–8 (rys. 12) oraz dla żelaza 6–24;
- zmiennymi ładunkami poszczególnych 16 WWA w wybranych miesiącach badań, przy czym w miesiącach 3, 6, 9 i 12 wyraźnie dominował bezno(k)fluoranten, przyjmującymi najwyższe wartości w 9 miesiącu badań, w sekwencji malejącej: bezno(k)fluoranten (193,69 µg/kg), bezno(a)piren, bezno(b)fluoranten, chryzen benzo(a)antracen, fluoranten, dibenzo(a,h)antracen i fenantren (1,94 µg/kg). Suma 16 wymywanych WWA była również najwyższa w 9 miesiącu badań i wynosiła 222,69 µg/kg. Stężenia wymywanych WWA w wybranych miesiącach, były wielokrotnie niższe od wartości dopuszczalnej 5 mg/l, dla węglowodorów ropopochodnych odprowadzanych w strumieniu ścieków do wód i do ziemi (tabela 58 – załącznik 1).

Tabela 30. Steżenia i ładunki wymywywanych metali z granulatu osadowo-popiołowego N41 metodą dynamiczną

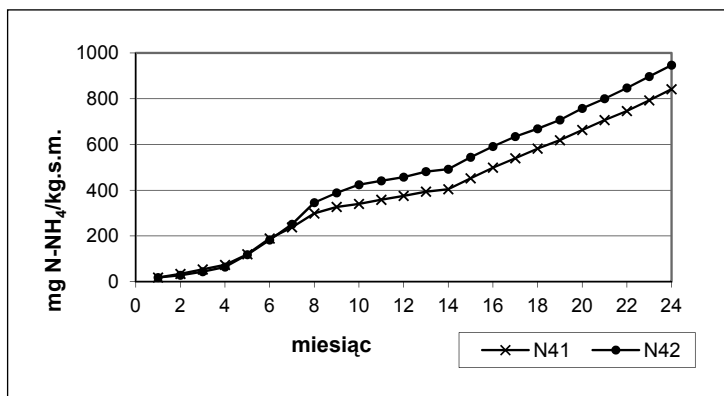
Miesiac badania	Metal											
	Cr	Zn	Cu	Ni	Pb	Fe	Cr	Zn	Cu	Ni	Pb	Fe
	mg/l						mg/kg					
1	<0,02	0,64	0,21	0,04	0,06	2,33	0,004	0,099	0,032	0,006	0,009	0,359
2	0,02	1,47	0,48	0,15	<0,015	1,34	0,003	0,187	0,061	0,019	0,002	0,171
3	0,02	2,12	0,59	0,25	<0,015	1,09	0,002	0,233	0,065	0,028	0,002	0,12
4	<0,02	1,37	0,32	0,14	0,02	0,80	0,002	0,138	0,032	0,014	0,002	0,081
5	0,02	3,7	0,78	0,44	0,12	3,39	0,006	0,537	0,113	0,064	0,017	0,492
6	0,03	5,2	0,79	0,69	0,20	18,25	0,007	1,105	0,168	0,147	0,043	3,878
7	0,03	5,5	0,68	0,72	0,21	26,35	0,007	1,257	0,155	0,165	0,048	6,021
8	0,03	5,85	0,53	0,58	0,23	43,90	0,005	1,346	0,122	0,133	0,053	10,097
9	0,02	3,45	0,26	0,38	0,12	28,52	0,005	0,807	0,061	0,089	0,028	6,674
10	<0,02	2,97	0,20	0,41	0,09	43,92	0,005	0,692	0,047	0,096	0,021	10,233
11	<0,02	1,22	0,13	0,29	0,06	33,55	0,005	0,292	0,031	0,069	0,014	8,018
12	<0,02	1,75	0,09	0,25	0,06	33,75	0,005	0,406	0,021	0,058	0,014	7,83
13	<0,02	1,62	0,11	0,23	0,03	34,07	0,005	0,377	0,026	0,053	0,007	7,921
14	<0,02	1,12	0,08	0,15	0,02	21,55	0,005	0,267	0,019	0,036	0,005	5,129
15	<0,02	1,2	0,08	0,13	0,04	23,75	0,005	0,277	0,018	0,03	0,009	5,474
16	<0,02	0,62	0,06	0,10	0,03	20,85	0,005	0,145	0,014	0,023	0,007	4,868
17	<0,02	0,49	0,0004	0,07	0,02	20,30	0,005	0,115	0	0,016	0,005	4,771
18	<0,02	0,45	0,004	0,07	0,02	19,80	0,005	0,108	0,001	0,017	0,005	4,752
19	<0,02	0,40	0,03	0,07	0,02	15,40	0,005	0,094	0,007	0,016	0,005	3,619
20	<0,02	0,35	0,03	0,05	0,02	12,70	0,005	0,082	0,007	0,012	0,005	2,965
21	<0,02	0,34	0,02	0,05	0,02	11,55	0,005	0,081	0,005	0,012	0,005	2,743
22	<0,02	0,42	0,02	0,05	<0,015	14,35	0,005	0,1	0,005	0,012	0,004	3,415
23	<0,02	0,23	0,01	0,004	<0,015	5,60	0,005	0,055	0,002	0,001	0,004	1,333
24	<0,02	0,26	0,03	0,03	<0,015	5,40	0,005	0,062	0,007	0,007	0,004	1,296
SUMA:				-			0,116	8,862	1,019	1,123	0,318	102,26

Cd: <0,005 mg/l, <0,001 mg/kg we wszystkich miesiadcach badań

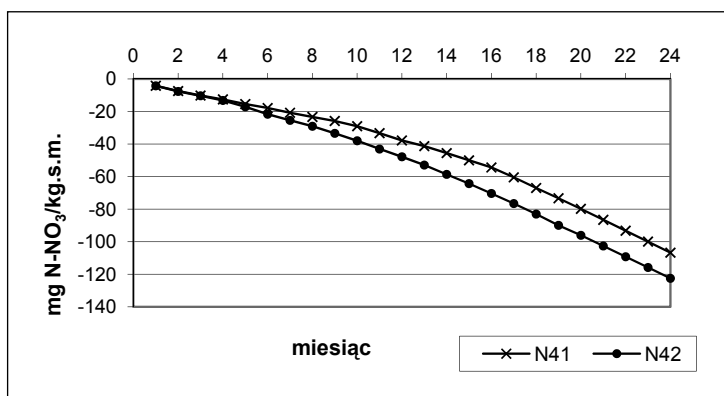
Tabela 31. Stężenia i ładunki wymywywanych metali z granulatu osadowo-popiołowego N42 metodą dynamiczną

Miesiac badan	Metal											
	Cr	Zn	Cu	Ni	Pb	Fe	Cr	Zn	Cu	Ni	Pb	Fe
	mg/l						mg/kg					
1	<0,02	0,47	0,15	0,03	0,03	2,80	0,004	0,083	0,026	0,005	0,005	0,494
2	<0,02	0,61	0,22	0,05	0,02	2,29	0,003	0,077	0,028	0,006	0,003	0,29
3	<0,02	0,69	0,37	0,13	<0,015	2,33	0,002	0,072	0,039	0,014	0,002	0,245
4	<0,02	0,87	0,17	0,10	<0,015	0,60	0,002	0,096	0,019	0,011	0,002	0,066
5	0,02	2,57	0,72	0,37	0,05	2,41	0,003	0,392	0,11	0,056	0,008	0,368
6	0,06	4,72	1,44	0,65	0,25	18,75	0,012	0,944	0,288	0,13	0,05	3,75
7	0,05	5,05	1,17	0,75	0,32	24,90	0,011	1,151	0,267	0,171	0,073	5,677
8	0,03	3,85	0,70	0,63	0,27	39,85	0,007	0,882	0,16	0,144	0,062	9,126
9	0,02	2,4	0,34	0,45	0,16	29,12	0,005	0,557	0,079	0,104	0,037	6,756
10	<0,02	1,8	0,23	0,41	0,10	35,72	0,005	0,414	0,053	0,094	0,023	8,216
11	<0,02	1,25	0,13	0,31	0,06	29,92	0,005	0,299	0,031	0,074	0,014	7,151
12	<0,02	1,3	0,11	0,25	0,06	31,07	0,005	0,299	0,025	0,058	0,014	7,146
13	<0,02	0,48	0,12	0,25	0,02	33,05	0,005	0,11	0,028	0,058	0,005	7,602
14	<0,02	0,34	0,07	0,17	0,02	22,10	0,005	0,08	0,017	0,04	0,005	5,216
15	<0,02	0,18	0,0003	0,07	0,02	15,60	0,005	0,041	0	0,016	0,005	3,596
16	<0,02	0,32	0,05	0,11	0,02	20,10	0,005	0,075	0,012	0,026	0,005	4,703
17	<0,02	0,30	0,0004	0,11	0,02	20,90	0,005	0,07	0	0,026	0,005	4,87
18	<0,02	0,23	0,03	0,09	<0,015	19,35	0,005	0,054	0,007	0,021	0,004	4,567
19	<0,02	0,31	0,03	0,14	0,02	19,30	0,006	0,086	0,008	0,039	0,006	5,356
20	<0,02	0,21	0,02	0,09	<0,015	14,55	0,005	0,049	0,005	0,021	0,004	3,397
21	<0,02	0,23	0,02	0,09	<0,015	15,40	0,005	0,055	0,005	0,021	0,004	3,673
22	<0,02	0,34	0,02	0,07	<0,015	14,60	0,005	0,082	0,005	0,017	0,004	3,504
23	<0,02	0,24	0,02	0,07	<0,015	11,55	0,005	0,057	0,005	0,017	0,004	2,737
24	<0,02	0,39	0,05	0,11	<0,015	20,50	0,005	0,092	0,012	0,026	0,004	4,859
SUMA:				-			0,125	6,117	1,229	1,195	0,348	103,365

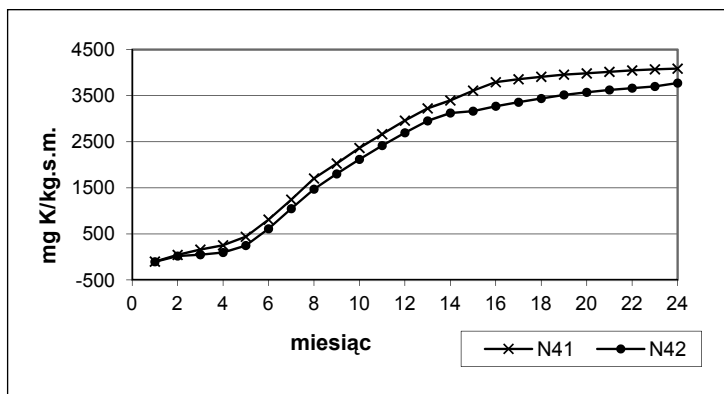
Cd: <0,005 mg/l, <0,001mg/kg we wszystkich miestiach badań



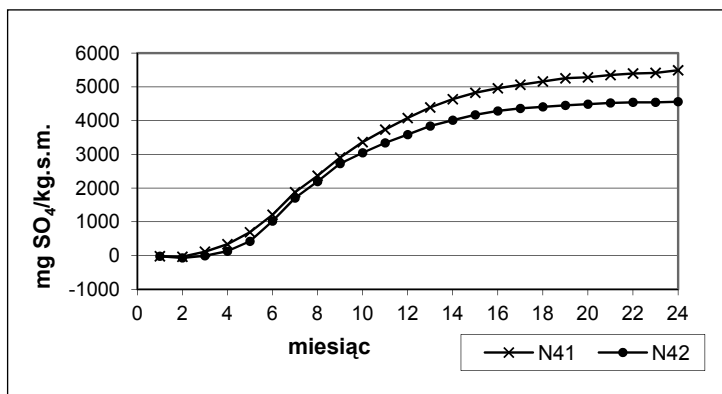
Rys. 3. Suma ładunków nadmiarowych ługowanego azotu amonowego z granulatu N41 i N42 [mg/kg s.m.]



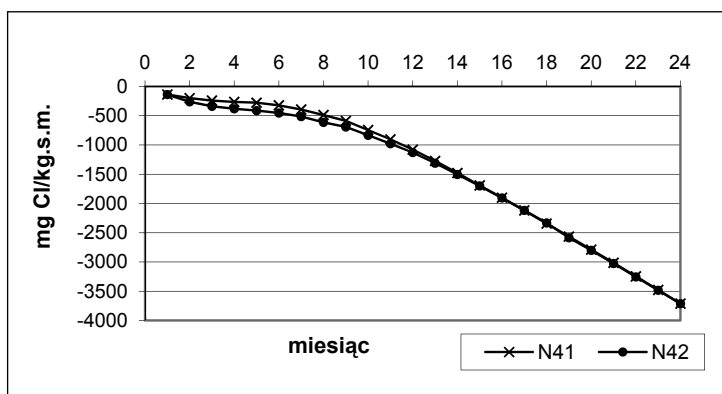
Rys. 4. Suma ładunków nadmiarowych ługowanego azotu azotanowego z granulatu N41 i N42 [mg/kg s.m.]



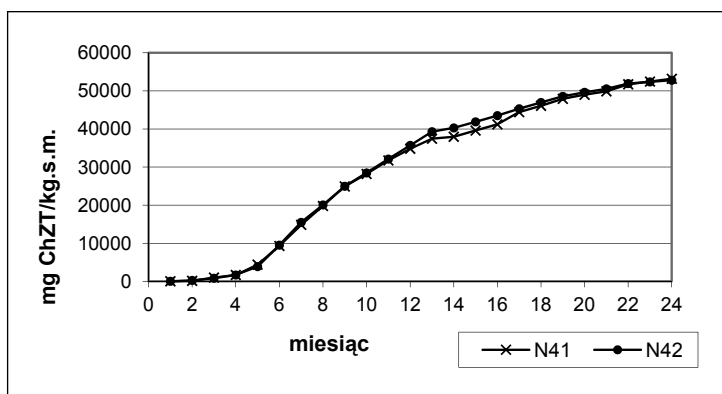
Rys. 5. Suma ładunków nadmiarowych ługowanego potasu z granulatu N41 i N42 [mg/kg s.m.]



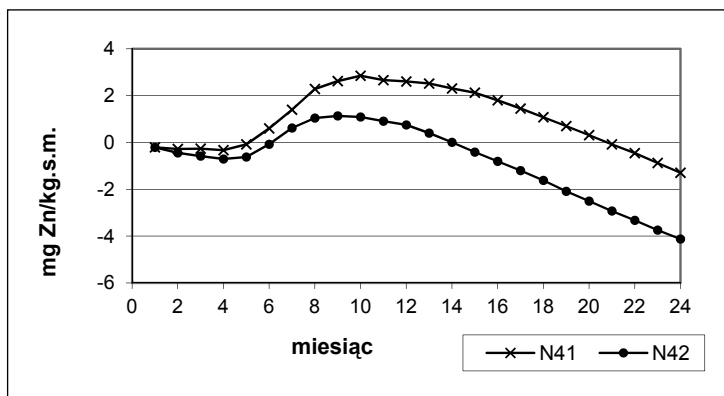
Rys. 6. Suma ładunków nadmiarowych ługowanych siarczanów z granulatu N41 i N42 [mg/kg s.m.]



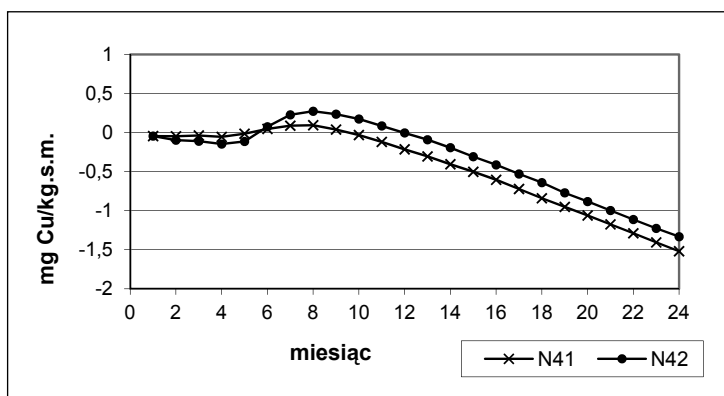
Rys. 7. Suma ładunków nadmiarowych ługowanych chlorków z granulatu N41 i N42 [mg/kg s.m.]



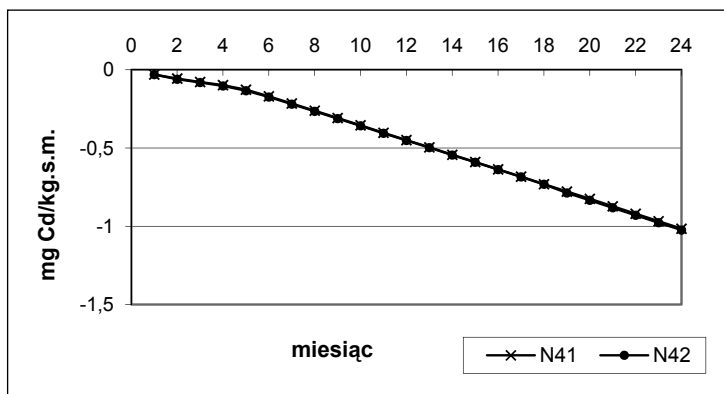
Rys. 8. Suma ładunków nadmiarowych ługowanego ChZT z granulatu N41 i N42 [mg/kg s.m.]



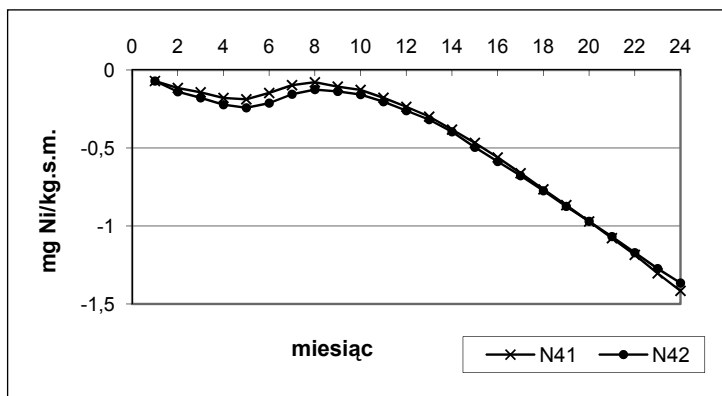
Rys. 9. Suma ładunków nadmiarowych ługowanego cynku z granulatu N41 i N42 [mg/kg s.m.]



Rys. 10. Suma ładunków nadmiarowych ługowanej miedzi z granulatu N41 i N42 [mg/kg s.m.]



Rys. 11. Suma ładunków nadmiarowych ługowanego kadmu z granulatu N41 i N42 [mg/kg s.m.]



Rys. 12. Suma ładunków nadmiarowych ługowanego niklu z granulatu N41 i N42 [mg/kg s.m.]

Podczas wymywania składników rozpuszczalnych z granulatów modyfikowanych, podobnie jak z niemodyfikowanych, w pierwszych trzech miesiącach eluent został w dużym procencie wchłonięty przez granulaty i objętość odcieku była niewielka (średnia z pięciu miesięcy $99,5\text{cm}^3$), a w pozostałych miesiącach uzyskano od $203\text{--}255\text{ cm}^3$ odcieku.

Eluaty z granulatu N41/m charakteryzowały się (tabela 59, 60 – załącznik 1):

- pH w przedziale 6–7 w pierwszych pięciu miesiącach badań, w przedziale 7–8 w miesiącach 6–9 i powyżej 8 w pozostałych miesiącach, maksymalnie do 8,15 w ostatnim miesiącu badań;
- bardzo wysoką przewodnością elektrolityczną, najwyższą w pierwszych sześciu miesiącach badań, przy czym maksimum przypadało na 2 miesiąc ($495\,000\ \mu\text{S}/\text{cm}$), malejącą sukcesywnie do $3\,200$ w ostatnim miesiącu badań;
- zróżnicowanym ładunkiem wymywanego azotu amonowego, najwyższym w miesiącach 3–6, przy czym maksimum przypadało na 3 miesiąc badań ($300,6\text{ mg}/\text{kg}$), w kolejnych miesiącach wartości kształtowały się na poziomie $60\text{--}90\text{ mg}/\text{kg}$. Ładunki nadmiarowe azotu amonowego we wszystkich miesiącach badań były dodatnie (tabela 65 – załącznik 1). Suma ładunków nadmiarowych z 24 miesięcy badań wyniosła $2\,356,3\text{ mg}/\text{kg}$ (rys. 13);
- zróżnicowanym ładunkiem azotu azotanowego, który przyjmował najwyższe wartości w miesiącach 2–6 (maksimum w 3 miesiącu), w kolejnych miesiącach przyjmował wartości poniżej $3\text{ mg}/\text{kg}$. W miesiącach od 1–6 badań ładunki nadmiarowe przyjmowały wartości dodatnie (rys. 14, tabela 65 – załącznik 1);
- ładunkiem o-fosforanów, który oscylował w granicach $10\text{--}15\text{ mg}/\text{kg}$ w miesiącach 5–14, i przyjmował wartości najwyższe, tj. powyżej $20\text{ mg}/\text{kg}$ w ostatnich miesiącach badań. Analizując wartości stężeń

o-fosforanów widać, że ich ładunki nadmiarowe (uwzględniając wartość dopuszczalną podaną dla fosforu ogólnego) były dodatnie podczas wszystkich miesięcy badań dynamicznych (tabela 65 – załącznik 1);

- zmiennymi ładunkami wapnia, magnezu i sodu przyjmującymi wartości najwyższe w miesiącach odpowiednio 2–7 (wapń) i 3–7 (magnez) i 2–5 (sód), przy czym maksima wystąpiły w 3 miesiącu badań. W kolejnych miesiącach ładunki wymywanych wskaźników sukcesywnie malały i wynosiły od kilkunastu do kilku mg/kg w ostatnich miesiącach badań. Ładunki nadmiarowe sodu były dodatnie w miesiącach od 2–4 (rys. 15, tabela 65 – załącznik 1);
- bardzo wysokimi ładunkami wymywanego potasu i chlorków, co ma związek z dobrą rozpuszczalnością chlorku potasu, który posłużył jako modyfikator wartości nawozowej granulatu. Największe ilości jonów potasu i chlorków wymywało się w 3–7 miesiącu badań, przy czym wartości maksymalne oznaczono w eluatach z 3 i 4 miesiąca badań. Ładunki nadmiarowe potasu i chlorków we wszystkich miesiącach badań były dodatnie (tabela 65 – załącznik 1). Suma ładunków nadmiarowych z 24 miesięcy badań wyniosła odpowiednio 89 148 mg/kg (rys. 16) i 9 652 mg/kg (rys. 17);
- wysokimi ładunkami wymywanych związków organicznych (ChZT), najwyższymi w miesiącach 3–9, przy czym maksimum przypadało na 3 miesiąc badań (4 984,5 mg/kg). Ładunki nadmiarowe wymywanego ChZT we wszystkich miesiącach były dodatnie (rys. 18, tabela 65 – załącznik 1);
- sekwencją malejącą dla sumy wymywanych ładunków, tj.: $\text{Chlorki} > \text{Potas} > \text{ChZT}_{\text{Cr}} > \text{ChZT}_{\text{Mn}} > \text{Wapń} > \text{Magnez} > \text{N}_{\text{NH}_4} > \text{N}_{\text{NO}_3} > \text{Sód} > \text{Fosforany}$;
- najwyższymi ładunkami metali ciężkich w miesiącach 3–5, w sekwencji malejącej $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{Cr}$ (4,21>0,44>0,14>0,12>0,076>0,037. Dodatkowo ładunki nadmiarowe wykazano dla Zn, Cu, Cd i Ni w następujących miesiącach badań (tabela 65 – załącznik 1): dla Zn 2-5 (rys. 19), dla Cu 2–8 (rys. 20), dla Cd 2–4 (rys. 21), dla Ni 3 i 4 (rys. 22). Suma ładunków wymywanych metali ciężkich przyjmowała wartości dla poszczególnych metali w sekwencji malejącej $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cr}$ (tabela 32). Eluaty z granulatu N42/m charakteryzowały się (tabela 61, 62 – załącznik 1):

- pH w przedziale 6–7 w miesiącach badań 2–5, w przedziale 7–8 w miesiącach 1 i 6–11 i powyżej 8 w pozostałych miesiącach, maksymalnie do 8,24 w ostatnim miesiącu badań;
- bardzo wysoką przewodnością elektrolityczną, najwyższą w pierwszych sześciu miesiącach badań, przy czym maksimum przypadało na 2 miesiąc (474 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$), malejącą sukcesywnie do 3 150 w ostatnim miesiącu badań;
- zmiennym ładunkiem wymywanego azotu amonowego, który przyjmował wartości najwyższe w miesiącach 3–6, przy czym maksimum

przypadało w 3 miesiącu badań (307,5 mg/kg), w kolejnych miesiącach wartości kształtowały się na poziomie 57–107 mg/kg. Ładunki nadmiarowe azotu amonowego we wszystkich miesiącach badań były dodatnie (tabela 66 – załącznik 1). Suma ładunków nadmiarowych z 24 miesięcy badań wyniosła 2 096,3 mg/kg (rys. 13);

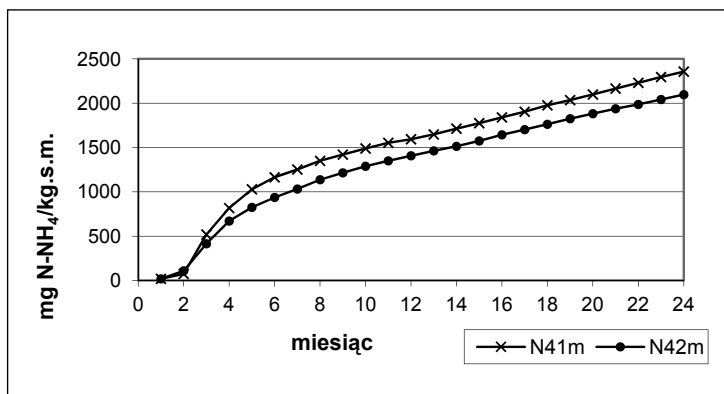
- zmiennym ładunkiem azotu azotanowego, przyjmującym najwyższe wartości w miesiącach 2–6 (maksimum w 3 miesiącu), a od miesiąca 10 poniżej 10 mg/kg. W miesiącach od 1–10 badań ładunki nadmiarowe przyjmowały wartości dodatnie (rys. 14, tabela 66 – załącznik 1);
- ładunkiem o-fosforanów z tendencją wzrostową, który przyjmuje wartości poniżej 10 mg/kg w miesiącach od 1–8, poniżej 20 mg/kg w miesiącach od 9–19 oraz powyżej 20 mg/kg w pozostałych miesiącach. Analizując wartości stężeń o-fosforanów widać, że ich ładunki nadmiarowe (uwzględniając wartość dopuszczalną podaną dla fosforu ogólnego) były dodatnie podczas wszystkich miesięcy badań dynamicznych (tabela 66 – załącznik 1);
- zróżnicowanymi ładunkami wapnia, magnezu i sodu, przyjmującymi najwyższe wartości w miesiącach odpowiednio 2–7 (wapń), 3–7 (magnez) i 2–5 (sód), przy czym maksima wystąpiły w 3 miesiącu badań. W kolejnych miesiącach ładunki wymywanych wskaźników sukcesywnie malały i przyjmowały wartości od kilkunastu do kilku mg/kg w ostatnich miesiącach badań. Ładunki nadmiarowe sodu były dodatnie w miesiącach od 2–4 (tabela 66 – załącznik 1);
- bardzo wysokimi ładunkami wymywanego potasu i chlorków, które przyjmowały najwyższe wartości w 3–7 miesiącu badań, przy czym wartości maksymalne oznaczono w 3 i 4 miesiącu badań. Ładunki nadmiarowe potasu i chlorków we wszystkich miesiącach badań były dodatnie (tabela 66 – załącznik 1). Suma ładunków nadmiarowych z 24 miesięcy badań wyniosła odpowiednio 88 423 mg/kg (rys. 16) i 92 908 mg/kg (rys. 17);
- wysokimi ładunkami wymywanych związków organicznych (ChZT), najwyższymi w miesiącach 2–7, przy czym maksimum przypadało w 3 miesiącu badań (4 485,8 mg/kg). Ładunki nadmiarowe wymywanego ChZT we wszystkich miesiącach były dodatnie (rys. 18);
- sekwencją malejącą dla sumy wymywanych ładunków tj: $\text{Chlorki} > \text{Potas} > \text{ChZT}_{\text{Cr}} > \text{ChZT}_{\text{Mn}} > \text{Wapń} > \text{Magnez} > \text{N}_{\text{NH}_4} > \text{N}_{\text{NO}_3} > \text{Sód} > \text{Fosforany}$;
- najwyższymi ładunkami metali ciężkich w miesiącach 3–5, w sekwencji malejącej $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{Cr}$ (3,13 > 0,84 > 0,18 > 0,15 > 0,082 > 0,039). Dodatkowo ładunki nadmiarowe wykazano dla Zn, Cu, Cd i Ni w następujących miesiącach badań (tabela 98 – załącznik 1): dla Zn 2–5 (rys. 19), dla Cu 2–8 (rys. 20), dla Cd (rys. 21) i Ni 2–4 (rys. 22). Suma ładunków wymywanych metali ciężkich przyjmowała wartości dla poszczególnych metali w sekwencji malejącej $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cr}$ (tabela 33).

Tabela 32. Steżenia i ładunki wymywanych metali z granulatu osadowo-popiołowego N41/m metodą dynamiczną

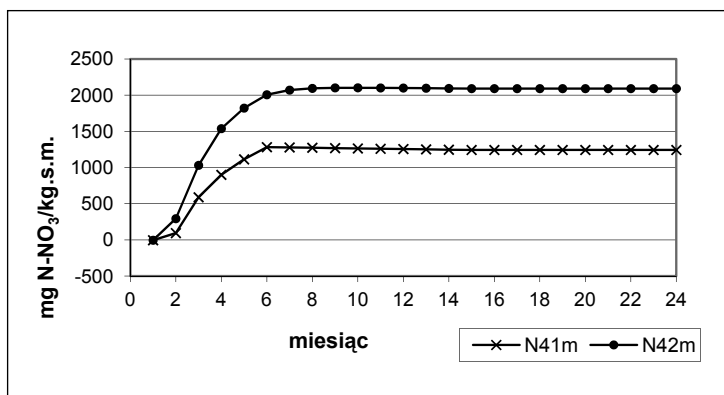
Mieściąc badań	Metal									
	Cr	Zn	Cd	Cu	Ni	Pb	mg/kg			
1	0,04	0,72	0,049	0,07	0,01	0,1	0,004	0,066	0,004	0,006
2	0,28	39,2	1,220	1,82	0,4	1,68	0,006	0,862	0,027	0,040
3	0,2	22,7	0,780	2,35	0,59	0,41	0,037	4,207	0,145	0,436
4	0,17	10,2	0,565	2,15	0,56	0,3	0,035	2,101	0,116	0,443
5	0,15	5,7	0,174	1,92	0,44	0,28	0,031	1,170	0,036	0,394
6	0,10	1,67	0,066	1,73	0,38	0,18	0,022	0,372	0,015	0,385
7	0,06	0,7	0,037	0,78	0,25	0,06	0,014	0,158	0,008	0,176
8	0,05	0,71	0,043	0,84	0,22	0,07	0,011	0,162	0,010	0,192
9	0,02	0,45	0,017	0,12	0,17	0,06	0,005	0,104	0,004	0,028
10	0,02	0,42	0,011	0,10	0,19	0,03	0,004	0,094	0,002	0,022
11	0,01	0,23	0,010	0,19	0,14	0,04	0,002	0,053	0,002	0,044
12	<0,01	0,26	0,005	0,21	0,09	0,05	<0,002	0,039	0,001	0,031
13	<0,01	0,20	0,007	0,09	0,15	0,04	<0,002	0,040	0,001	0,018
14	<0,01	0,22	0,007	0,07	0,12	0,03	<0,002	0,050	0,002	0,016
15	<0,01	0,17	0,005	0,05	0,10	0,02	<0,002	0,029	0,001	0,008
16	<0,01	0,16	0,006	0,05	0,08	0,03	<0,002	0,032	0,001	0,010
17	<0,01	0,23	0,004	0,06	0,12	0,02	<0,002	0,046	0,001	0,012
18	<0,01	0,20	0,002	0,05	0,09	0,04	<0,002	0,045	0,000	0,011
19	<0,01	0,21	0,003	0,06	0,07	0,03	<0,002	0,036	0,001	0,010
20	<0,01	0,16	0,003	0,04	0,08	0,03	<0,002	0,033	0,001	0,008
21	<0,01	0,23	0,003	0,08	0,13	0,02	<0,002	0,051	0,001	0,018
22	<0,01	0,16	0,004	0,05	0,07	0,02	<0,002	0,035	0,001	0,011
23	<0,01	0,17	0,007	0,04	0,06	0,03	<0,002	0,036	0,001	0,008
24	<0,01	0,21	0,004	0,03	0,04	0,04	<0,002	0,046	0,001	0,007
SUMIA:	-					-	9,868	0,382	2,336	0,873
										0,421

Tabela 33. Steżenia i ładunki wymyiwanych metali z granulatu osadowo-popiołowego N42/m metodą dynamiczną

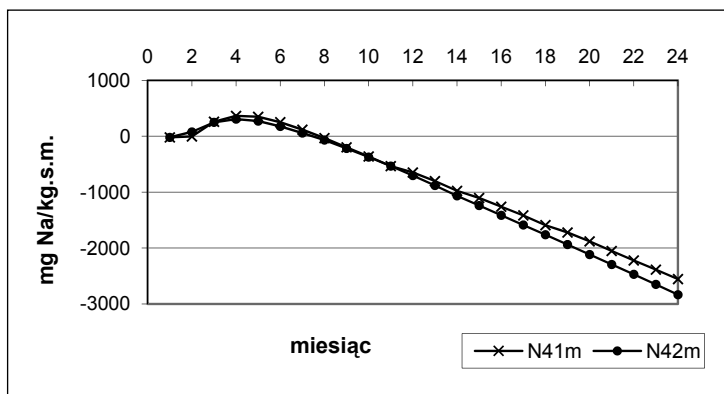
Mieściac badan	Metal											
	Cr	Zn	Cd	Cu	Ni	Pb	Cr	Zn	Cd	Cu	Ni	Pb
	mg/l						mg/kg					
1	0,06	0,68	0,072	0,19	0,03	0,11	0,004	0,041	0,004	0,011	0,002	0,007
2	0,30	30,2	0,860	5,48	0,86	1,32	0,015	1,460	0,042	0,265	0,042	0,064
3	0,20	16,4	0,790	4,40	0,71	0,43	0,038	3,132	0,151	0,840	0,136	0,082
4	0,18	7,50	0,465	3,82	0,83	0,29	0,039	1,605	0,100	0,817	0,178	0,062
5	0,13	2,64	0,138	2,65	0,41	0,19	0,027	0,554	0,029	0,557	0,086	0,040
6	0,10	1,50	0,062	1,92	0,36	0,13	0,023	0,346	0,014	0,443	0,083	0,030
7	0,08	1,10	0,071	0,99	0,28	0,15	0,018	0,252	0,016	0,226	0,064	0,034
8	0,03	0,57	0,026	0,35	0,19	0,13	0,007	0,124	0,006	0,076	0,041	0,028
9	0,04	0,54	0,029	0,51	0,23	0,05	0,009	0,124	0,007	0,117	0,053	0,012
10	0,03	0,39	0,020	0,39	0,21	0,03	0,007	0,088	0,005	0,088	0,047	0,007
11	0,02	0,69	0,011	0,34	0,14	0,04	0,005	0,155	0,002	0,077	0,032	0,009
12	0,01	0,31	0,007	0,25	0,15	0,05	0,002	0,070	0,002	0,057	0,034	0,011
13	0,01	0,32	0,004	0,10	0,14	0,04	0,002	0,075	0,001	0,023	0,033	0,009
14	<0,01	0,18	0,007	0,06	0,12	0,04	<0,002	0,044	0,002	0,015	0,029	0,010
15	<0,01	0,18	0,006	0,07	0,10	0,05	<0,002	0,041	0,001	0,016	0,023	0,011
16	<0,01	0,18	0,006	0,07	0,12	0,03	<0,002	0,041	0,001	0,016	0,028	0,007
17	<0,01	0,22	0,005	0,07	0,12	0,03	<0,002	0,050	0,001	0,016	0,027	0,007
18	<0,01	0,16	0,003	0,06	0,09	0,02	<0,002	0,036	0,001	0,014	0,020	0,005
19	<0,01	0,32	0,003	0,07	0,08	0,03	<0,002	0,073	0,001	0,016	0,018	0,007
20	<0,01	0,18	0,004	0,06	0,08	0,03	<0,002	0,042	0,001	0,014	0,019	0,007
21	0,01	0,23	0,007	0,08	0,06	0,03	<0,002	0,053	0,002	0,018	0,014	0,007
22	<0,01	0,29	0,004	0,09	0,14	0,02	<0,002	0,066	0,001	0,020	0,032	0,005
23	<0,01	0,21	0,005	0,06	0,07	0,01	<0,002	0,049	0,001	0,014	0,016	0,002
24	<0,01	0,17	0,002	0,04	0,05	0,01	<0,002	0,040	0,000	0,009	0,012	0,002
SUMA:	-						-	8,561	0,390	3,766	1,067	0,464



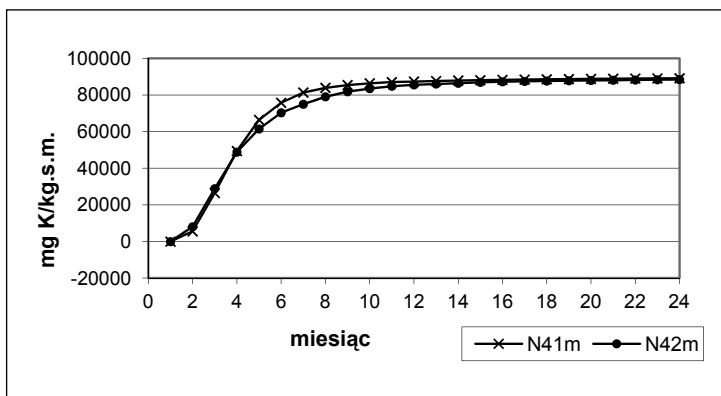
Rys. 13. Suma ładunków nadmiarowych ługowanego azotu amonowego z granulatu N41/m i N42/m [mg/kg s.m.]



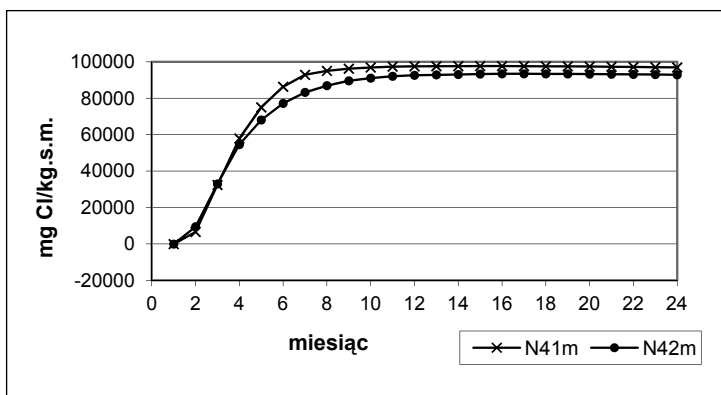
Rys. 14. Suma ładunków nadmiarowych ługowanego azotu azotanowego z granulatu N41/m i N42/m [mg/kg s.m.]



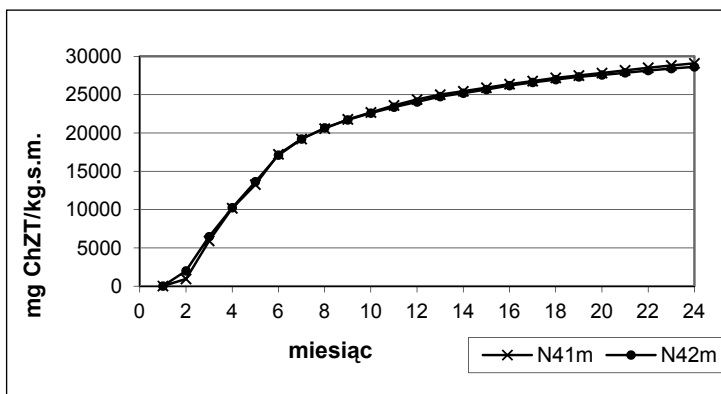
Rys. 15. Suma ładunków nadmiarowych ługowanego sodu z granulatu N41/m i N42/m [mg/kg s.m.]



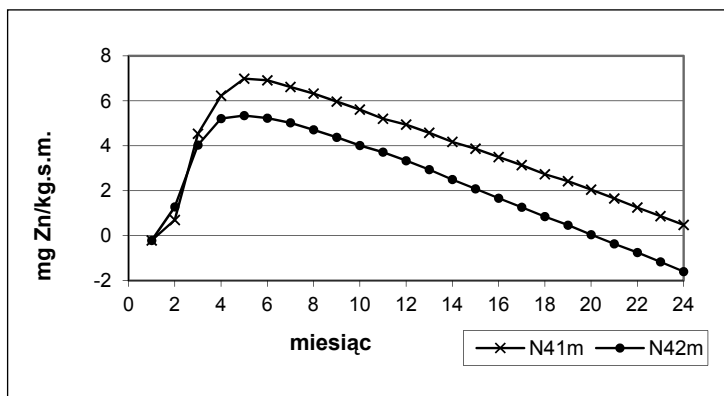
Rys. 16. Suma ładunków nadmiarowych ługowanego potasu z granulatu N41/m i N42/m [mg/kg s.m.]



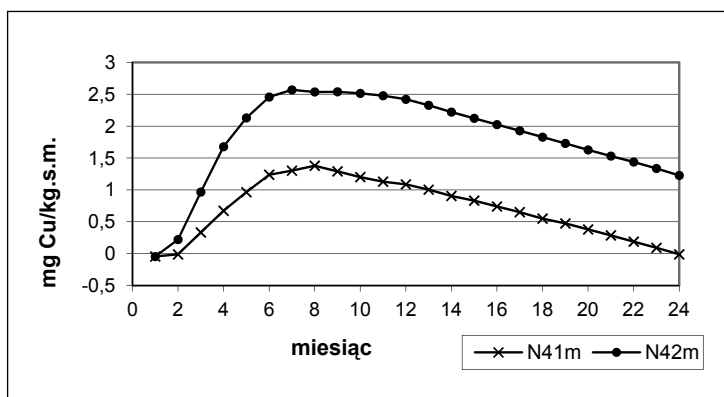
Rys. 17. Suma ładunków nadmiarowych ługowanych chlorków z granulatu N41/m i N42/m [mg/kg s.m.]



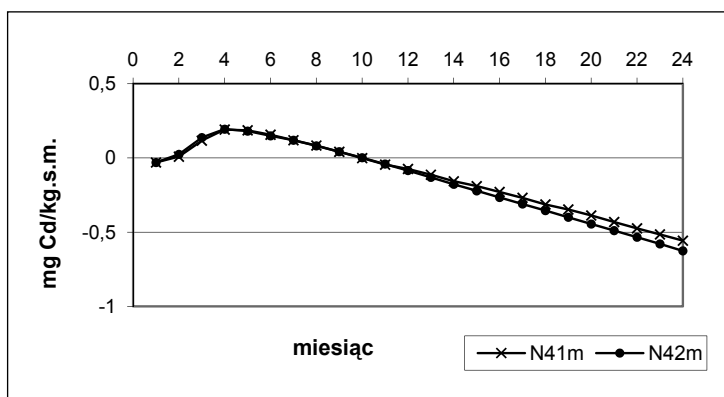
Rys. 18. Suma ładunków nadmiarowych ługowanego ChZT z granulatu N41/m i N42/m [mg/kg s.m.]



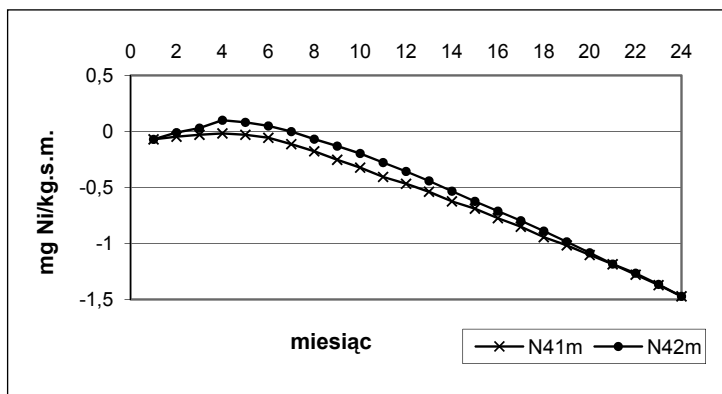
Rys. 19. Suma ładunków nadmiarowych ługowanego cynku z granulatu N41/m i N42/m [mg/kg s.m.]



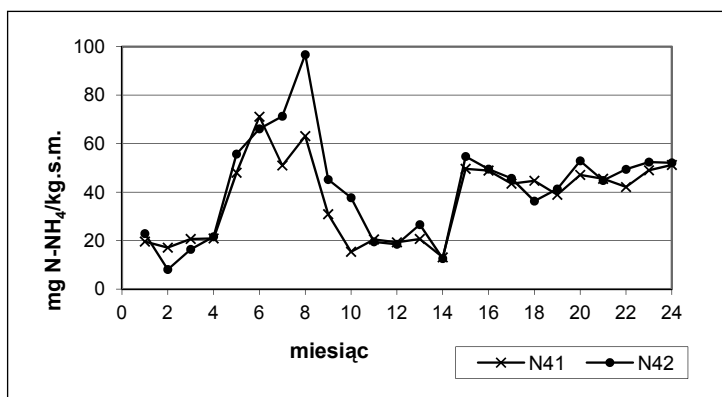
Rys. 20. Suma ładunków nadmiarowych ługowanej miedzi z granulatu N41/m i N42/m [mg/kg s.m.]



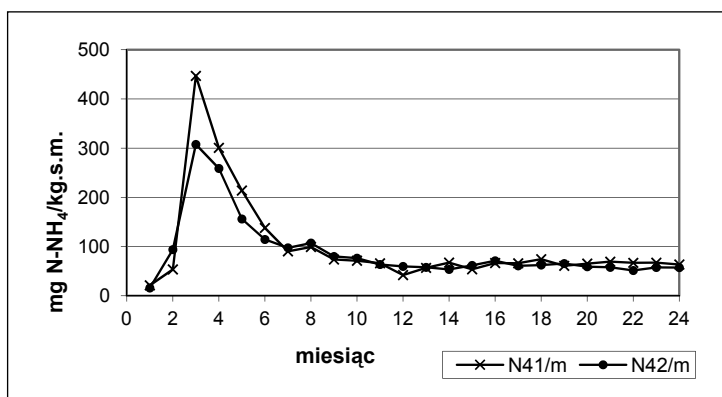
Rys. 21. Suma ładunków nadmiarowych ługowanego kadmu z granulatu N41/m i N42/m [mg/kg s.m.]



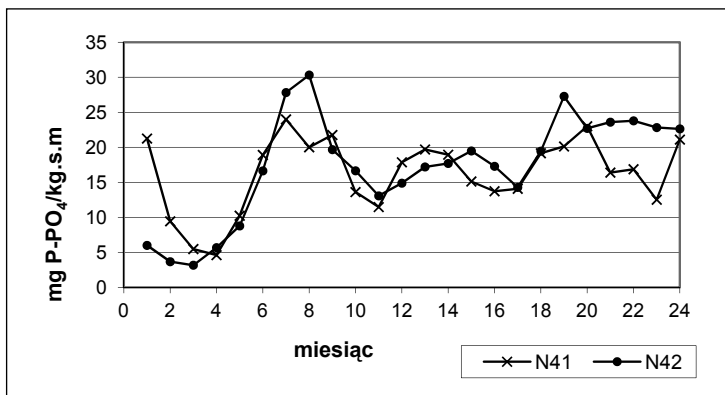
Rys. 22. Suma ładunków nadmiarowych ługowanego niklu z granulatu N41/m i N42/m [mg/kg s.m.]



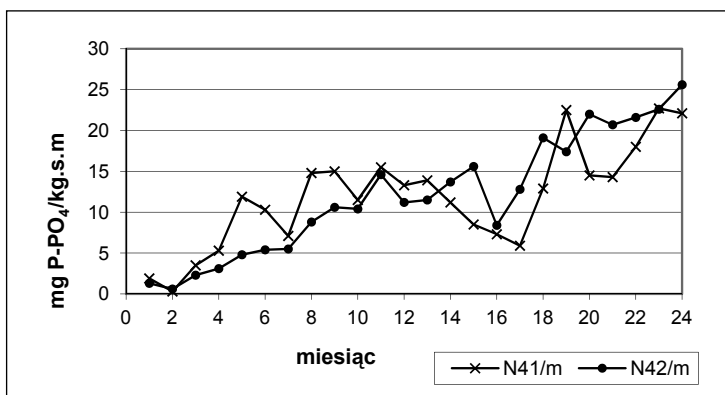
Rys. 23. Ładunki wymywanego azotu amonowego z granulatu N41i N42 [mg/kg s.m.]



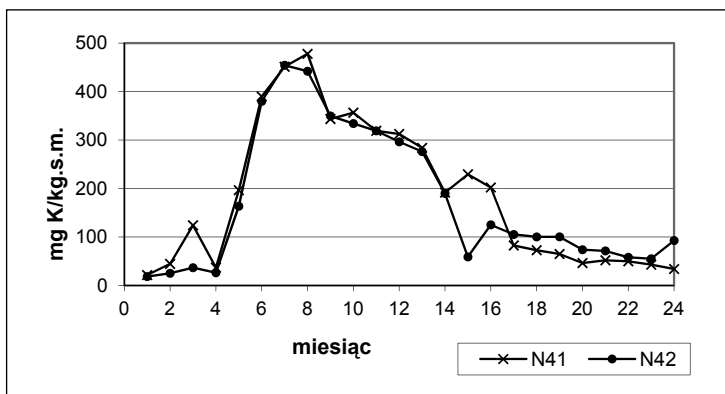
Rys. 24. Ładunki wymywanego azotu amonowego z granulatu N41/m i N42/m [mg/kg s.m.]



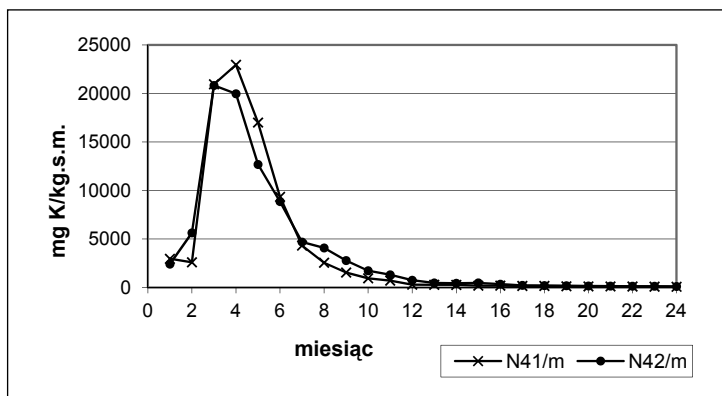
Rys. 25. Ładunki wymypanych fosforanów z granulatu N41 i N42 [mg/kg s.m.]



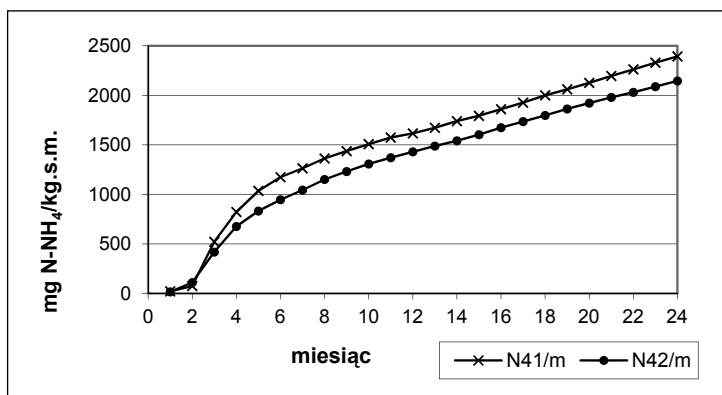
Rys. 26. Ładunki wymypanych fosforanów z granulatu N41/m i N42/m [mg/kg s.m.]



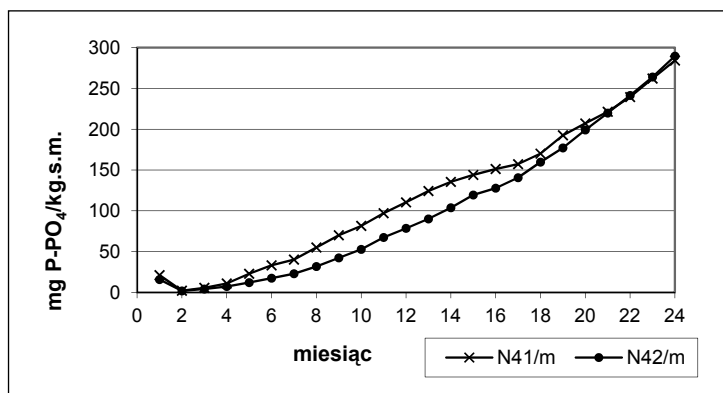
Rys. 27. Ładunki wymywanego potasu z granulatu N41 i N42 [mg/kg s.m.]



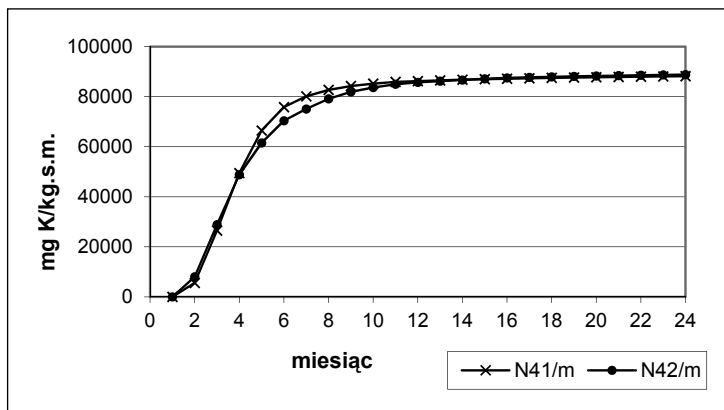
Rys. 28. Ładunki wymywanego potasu z granulatu N41/m i N42/m [mg/kg s.m.]



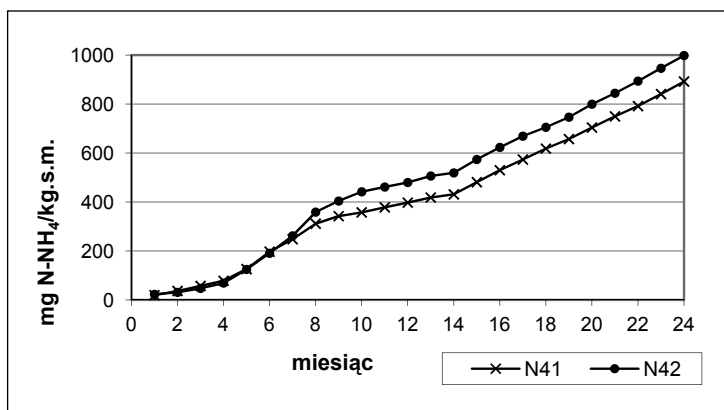
Rys. 29. Suma ładunków wymywanego azotu amonowego z granulatu N41/m i N42/kg [mg/kg s.m.]



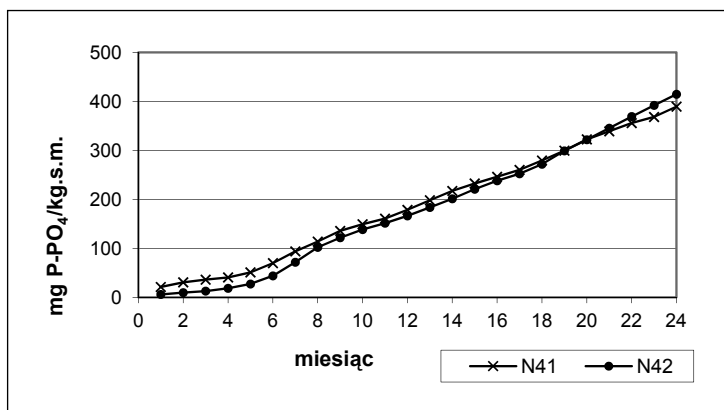
Rys. 30. Suma ładunków wymywanych fosforanów z granulatu N41/m i N42/m [mg/kg s.m.]



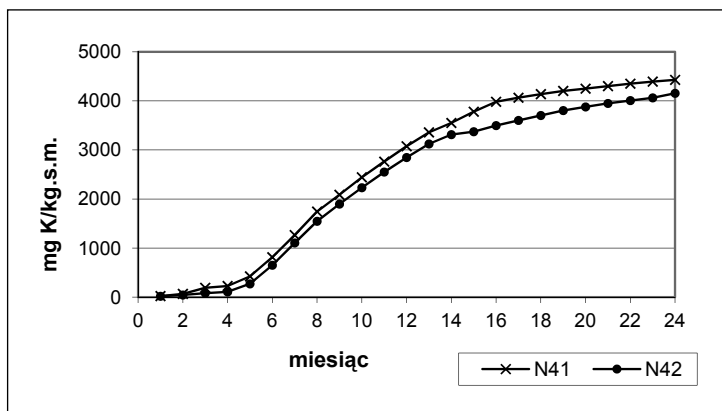
Rys. 31. Suma ładunków wymywanego potasu z granulatu N41/m i N42/m [mg/kg s.m.]



Rys. 32. Suma ładunków wymywanego azotu amonowego z granulatu N41 i N42 [mg/kg s.m.]



Rys. 33. Suma ładunków wymywanych fosforanów z granulatu N41 i N42 [mg/kg s.m.]



Rys. 34. Suma ładunków wymywanego potasu z granulatu N41 i N42 [mg/kg s.m.]

Ługowanie zanieczyszczeń z granulatów w warunkach dynamicznego kontaktu faza stała:roztwór (laboratoryjne testy lizymetryczne) zależy m.in. od struktury i właściwości fizycznych granulatów. Granulaty zastosowane w badaniach (rys. 49 – załącznik 2) miały kształt walca o średnicy ok. 8 mm i zróżnicowanej wysokości (8–15 mm). Objętość wolnej przestrzeni między granulata- mi ulegała zmniejszeniu z upływem kolejnych dni badań (w wyniku pęcznienia granulatów), co miało bezpośredni wpływ na czas kontaktu eluentu ze złożem granulatów. W pierwszych dniach badań z uwagi na pomijalnie małą w stosunku do suchej masy wilgotność granulatów, dawki zalewowe zostały w dużym stop- niu wchłonięte przez masę granulatów. Można zaobserwować wyraźny wzrost ładunków ługowanych wskaźników (większy w przypadku zanieczyszczeń wy- stępujących w postaci dobrze rozpuszczalnych soli) w 3–6 dniu badań oraz wy- stępowanie maksymalnych stężeń i ładunków w 3–10 dniu badań, w zależności od analizowanego wskaźnika. W przypadku azotu amonowego najwyższe ładunki oznaczono w eluatach z 6–9 miesiąca dla granulatów niemodyfikowanych (rys. 23) oraz 3–6 dnia dla granulatów modyfikowanych, przy czym były one wyższe niż w eluatach z granulatów niemodyfikowanych (rys. 24). Rozpusz- czalne formy fosforu były sukcesywnie uwalniane do roztworu wodnego, przy czym w ilościach maksymalnych z granulatów niemodyfikowanych w 6–9 mie- siącu badań, ale wzrost nastąpił również w ostatnich miesiącach badań (rys. 25). Z granulatów modyfikowanych najwyższe ładunki o-fosforanów wymywały się w ostatnich miesiącach badań (rys. 26).

Potas występujący w formach łatwo wymywalnych ługował się w najwięk- szych ilościach w 5–14 miesiącu badań z granulatów niemodyfikowanych (rys. 27) oraz 3–7 miesiącu badań z granulatów, które zostały wzbogacone o KCl, ale w ilościach ok. 50-krotnie wyższych (rys. 28).

Nie zaobserwowano natomiast istotnych różnic w sumie ładunków wy- mywanych biogenów takich jak: azot amonowy, o-fosforany i potas w granu-

latach różniących się rodzajem użytego popiołu, zarówno w przypadku granulatów modyfikowanych (rys. 29, 30, 31) jak i niemodyfikowanych (rys. 32, 33, 34). Sumaryczny ładunek wymytego potasu i azotu amonowego w badaniach symulowanych był wyższy, a o-fosforanów niższy dla eluatów z granulatów modyfikowanych. Ładunki nadmiarowe ługowanych biogenów (azot amonowy, o-fosforany, potas) w ciągu całego okresu badań przyjmowały wartości dodatnie, przy czym najwyższe wartości ładunków nadmiarowych oznaczono dla: potasu w 6–8 miesiącu badań (granulaty modyfikowane) i w 2–4 miesiącu badań (granulaty niemodyfikowane), azotu amonowego w 3–5 miesiącu badań (granulaty modyfikowane) i w 5–8 miesiącu badań (granulaty niemodyfikowane), o-fosforanów w ostatnich sześciu miesiącach badań dla eluatów z wszystkich granulatów.

Wyższe stężenia cynku wystąpiły w odciekach z granulatów z udziałem popiołu z węgla brunatnego, natomiast niklu i miedzi w granulatach z udziałem popiołu z węgla kamiennego. Analogiczną tendencję zaobserwowano w przypadku sumy ładunków ługowanych metali. Suma ładunków wyługowanego cynku była wyższa, a pozostałych metali niższa w eluatach granulatów z udziałem popiołu z węgla brunatnego. Sumaryczny ładunek wyługowanych metali, za wyjątkiem niklu, był wyższy w eluatach z granulatów modyfikowanych (tabela 30–33). Z granulatu N41 wymyło się o 2,7 mg/kg cynku więcej niż z granulatu N42 (tabela 30 i 31), natomiast z granulatu N41/m o 1,33 mg/kg cynku więcej niż z granulatu N42/m (tabela 32 i 33). W przypadku pozostałych metali różnice były zdecydowanie mniejsze. Badania dynamiczne wykazały również, że WWA ługowały się wolniej z granulatu N41 niż z granulatu N42 (porównanie sumy 16 WWA w eluatach z wymienionych granulatów w 6, 9 i 12 miesiącu badań) (tabela 57, 58 – załącznik 1).

V. DYSKUSJA

Badania i rozważania przedstawione w kolejnych rozdziałach niniejszej rozprawy posłużyły opracowaniu receptury technologii wytwarzania granulatu nawozowego, którego głównymi składnikami jest ustabilizowany komunalny osad ściekowy i popiół lotny ze spalania węgla.

Z uwagi na to, że przedmiotowy granulatu ma być docelowo przeznaczony do nawozowego odzysku, przy projektowaniu koncepcji technologicznej jego wytwarzania przyjęto takie założenia, które w świetle obowiązujących przepisów prawnych pozwalają uznać granulatu za wartościowy nawozowo i bezpieczny dla środowiska.

W założeniach uwzględniono ww. wymogi:

- komunalny osad ściekowy powinien spełniać wymagania Rozporządzenia Ministra Środowiska (MŚ) w sprawie komunalnych osadów ściekowych (2015),
- granulatu powinien spełniać wymagania Rozporządzenia Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi (MRiRW) w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (2008).

W związku z powyższym zadaniem było opracowanie technologii wytwarzania granulatu osadowo-popiołowego, a więc m.in. dobór komponentów, ich proporcji i techniki granulowania, która pozwoli uzyskać produkt nie tylko spełniający ww. wymagania prawne, ale również wykazujący możliwie najmniejsze potencjalne zagrożenie dla środowiska oraz dobre właściwości fizyczne (uziarnienie i wytrzymałość mechaniczna) umożliwiające jego magazynowanie, transport i aplikację w miejscu przeznaczenia.

O właściwościach chemicznych, w tym walorach nawozowych, nowego produktu – granulatu osadowo-popiołowego – decydują właściwości chemiczne i proporcje użytych do jego produkcji surowców. Podobnie parametry fizyczne, takie jak: uziarnienie, gęstość nasypowa i wytrzymałość mechaniczna, uzależnione są od wzajemnych proporcji komponentów, ale także metody ich wstępnego przygotowania, zastosowanej techniki granulowania oraz obróbki końcowej produktu. Wymienione czynniki będą miały również bezpośredni wpływ na wymywanie zanieczyszczeń z granulatów, i co z tym związane, na oddziaływanie granulatów na środowisko wodno-gruntowe.

Zastosowany w badaniach ustabilizowany komunalny osad ściekowy z Oczyszczalni Zabrze-Śródmieście był zasobny w substancję organiczną (58% s.m.). Zawartość biogenów nie odbiegała od zawartości typowych dla osadów ściekowych z komunalnych oczyszczalni ścieków i była wyższa, za wyjątkiem potasu, w porównaniu z konwencjonalnymi nawozami organicznymi, tj. obornikiem i gnojowicą (tabela 68 – załącznik 1).

W odniesieniu do obowiązującego Rozporządzenia w sprawie komunalnych osadów ściekowych (2015), w analizowanym osadzie nie stwierdzono obecności bakterii z rodzaju *Salmonella* ani żywych jaj pasożytów jelitowych (ATT), natomiast zawartość metali ciężkich za wyjątkiem cynku była na poziomie umożliwiającym ich rolnicze zagospodarowanie. Uzyskane informacje nt. jakości osadu na przestrzeni roku wskazują, że dopuszcza się jego wykorzystywanie w celach rolniczych lub (właśnie ze względu na zawartość cynku – 1 500–2 500) do rekultywacji gruntów na cele nie rolne oraz do dostosowania gruntów do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu. Pomimo, że osad zawierał nadmierną ilość cynku, pozostawiono go do dalszych badań, aby dać pełny obraz możliwości postępowania.

Z punktu widzenia procesu granulowania osad ściekowy jest surowcem trudnym ze względu na właściwości reologiczne, tj. sprężystość i lepkość. Dlatego w praktyce osad ściekowy przed granulowaniem mieszany jest zazwyczaj z takimi dodatkami inertnymi jak: wapno hydratyzowane, mielony dolomit, popiół lotny, muły węglowe czy nawozy nieorganiczne (w proporcjach zależnych m.in. od wymaganej zawartości składników nawozowych w gotowym produkcie), a skomponowana mieszanka powinna charakteryzować się odpowiednią zawartością wody.

W oparciu o przeprowadzone technologiczne próby granulowania skomponowanych mieszanek, których składnikami były: komunalny osad ściekowy, popiół lotny z węgla kamiennego i brunatnego, wapno hydratyzowane, mielony dolomit, nawóz mineralny – KCl przy wykorzystaniu technik granulowania przesypowej i ciśnieniowej wskazano korzystną technologię otrzymywania stabilnych i wartościowych nawozowo granulatów. Zaleca się aby udział komunalnego osadu ściekowego był nie niższy niż 54% (przy zawartości substancji organicznej osadu ściekowego 58%), a proces granulowania z popiołem lotnym oraz dodatkowo nawozem potasowym był prowadzony jako ciśnieniowy. Badania technologiczne pokazały bowiem, że przy wyjściowej zawartości wody w osadzie zarówno 76% jak i 53% oraz różnych kombinacjach proporcji pozostałych składników, granulowanie metodą przesypową (przez otaczanie: granulator talerzowy i wibracyjny) nie zapewniło uzyskania produktu odpornego mechanicznie (np. na ścieranie, przesypywanie, rozmakanie). Zaledwie 1–2% granul nie kruszyło się pod wpływem uderzenia. Ze względu na to nie można było wykonać oznaczenia odporności granulatu na ściskanie, już przy minimalnym dla używanej prasy hydraulicznej nacisku, odpowiadającym sile 0,5 kG/cm², wysokość warstwy granulatu uległa obniżeniu o 20 mm.

Z kolei autorzy publikacji i patentów dotyczących sposobu wytwarzania granulatu, którego głównym składnikiem jest osad ściekowy, metodę granulacji przesypowej wskazują jako korzystną. Kubica, Robak, Ciężko i in. (2001) podają, że przy wyjściowej zawartości wody w osadzie ściekowym ok. 65% i wymieszaniu go z popiołem lotnym z kotłów węglowych (fluidalnych lub pyłowych) w stosunku przeliczonym na suchą masę mieszaniny od 2:1 do 1:5 oraz dodatków w postaci wapna hydratyzowanego lub pokarbidowego, soli potasowej, środka aktywującego (np. siarczanu glinu) oraz granulowaniu na granulatorze talerzowym można uzyskać nawóz organiczny do zastosowania w gospodarce rolnej oraz rekultywacji terenów.

Sobolewski, Fitko i inni (2001) podają sposób otrzymywania w grudkowniku bębnowym nawozów organiczno-mineralnych. Zawartość osadu ściekowego w mieszaninie powinna wynosić od 30–80%. Podano przykłady mieszanin: osad o uwodnieniu 80% i w ilości 44% miesza się z saletrą sodową i dolomitom lub w ilości 60% z siarczanem amonowym oraz osadu o uwodnieniu 54%, który w ilości 70% miesza się z saletrą sodową.

Jarema-Suchorowska (2002) prowadziła granulację nawozu dla rolnictwa z osadów ściekowych i popiołów z węgla kamiennego w granulatorze talerzowym lub bębnowym. W publikacji nie podano jednak danych nt. proporcji składników i zawartości wody w osadzie.

We wspomnianych patentach i publikacjach badania prowadzono z wykorzystaniem popiołu lotnego z węgla kamiennego. W badaniach przedstawionych w niniejszej rozprawie wykorzystano zarówno popioły z węgla kamiennego, jak i popioły z węgla brunatnego. Popioły z węgla brunatnego z Bełchatowa zakwalifikowano jako popioły wapniowe, zaś z węgla kamiennego z Elektrowni Łaziska i Elektrowni Katowice jako popioły krzemianowe. Wykazano, że lepsze rezultaty pod względem wytrzymałości mechanicznej uzyskano dla tych granulatów, w których zastosowano popiół z węgla brunatnego. Pomimo, że popiół ten miał najmniej rozwiniętą powierzchnię właściwą to zawierał najwięcej wolnego tlenu wapnia, co miało duże znaczenie w procesie wiązania chemicznego komponowanych składników. Jednakże popiół lotny ze spalania węgla nie mógł być jedynym spoiwem i niezbędne okazało się zastosowanie przynajmniej wapna hydratyzowanego w ilościach zależnych od ilości popiołu, tzn. im mniejsza była zawartość popiołu w mieszance tym większą ilość wapna hydratyzowanego stosowano, jako domieszkę wspomagającą tworzenie mechanicznie trwałej struktury granulatu.

Proces granulowania ciśnieniowego, w granulatorze z matrycą pierścieniową, przebiegał prawidłowo dla ok. 33% zawartości wody w mieszance osadowo-popiołowej. Przeprowadzono jednak dodatkowo optymalizację zawartości wody w mieszance, a konkretnie ustalono przy jakiej jej zawartości zaczynają pojawiać się problemy podczas granulowania. Stwierdzono, że zawartość wody na poziomie 45% jest maksymalną, przy której nie ma większych problemów technicznych. Najkorzystniej jednak jeżeli wynosi ona 35–40%. Granulowanie ciśnieniowe mieszanek na bazie osadu ściekowego prowadzili Girczys i Rećko

(2001). Autorzy mieszały powietrznie suchy osad ściekowy z mułem węglowym w stosunku wagowym 1:1, zwilżali wodą do uzyskania plastycznej konsystencji, tj. ok. 25% wagowych w stosunku do masy suchej mieszanki i granulowali w prasie trybowej. Przeznaczeniem granulatu był paliwo w piecach lub kotłach energetycznych oraz komponent wsadowy do produkcji cementu. Skład granulatu wskazywał, że mógłby on być wykorzystywany również przyrodniczo.

Parametrem decydującym o minimalnej ilości osadu ściekowego w mieszance do granulowania była substancja organiczna, ponieważ to jej zawartość decyduje o wartości nawozowej. Oznaczenie wartości nawozowej granulatu bez dodatku soli potasu (N10) potwierdziło, że zawartość osadu ściekowego na poziomie 50% (przy zawartości w nim substancji organicznej 58%) spowodowało uzyskanie mieszanki o 30% zawartości substancji organicznej. Natomiast przy zachowaniu tej samej proporcji osadu do popiołu, ale wzbogaceniu solą potasową zawartość substancji organicznej jest odpowiednio niższa. Badania wartości nawozowej granulatów modyfikowanych dodatkiem 300 g KCl/kg s.m. wykazały, że w granulatach zawierających 70% osadu ściekowego zawartość materii organicznej wynosiła ok. 35%. Ustalając ostatecznie recepturę wytwarzania granulatów modyfikowanych i niemodyfikowanych brano także pod uwagę zmienne i zróżnicowane właściwości nawozowe komunalnych osadów ściekowych. Na podstawie obliczeń określono, że w recepturze dla granulatu modyfikowanego, przy założeniu granicznej zawartości osadu ściekowego w granulacie 70% s.m., zawartość substancji organicznej w osadzie musi wynosić: minimum 57%, a 44% w recepturze dla granulatu niemodyfikowanego. Z kolei przy granicznej zawartości w granulacie 80% s.m. osadu ściekowego, zawartość substancji organicznej w osadzie musi wynosić: minimum 50% w recepturze dla granulatu modyfikowanego oraz minimum 38% w recepturze dla granulatu niemodyfikowanego. Ustabilizowane komunalne osady ściekowe zawierają zazwyczaj ok. 50–55% substancji organicznej, stąd spełnienie warunku minimalnej zawartości materii organicznej w opracowanych recepturach wytwarzania granulatów można uznać za uniwersalne. Konsekwentnie określono także minimalne wartości pozostałych parametrów nawozowych, czyli azotu ogólnego i fosforu ogólnego w formie tlenkowej. Popiół lotny z węgla brunatnego również zawiera pewne ilości fosforu, niższe niż osad ściekowy, niemniej ze względu na to, że udział popiołu w mieszance do granulowania jest niższy, zawartość fosforu wnoszoną z popiołem pominięto w obliczeniach wymaganych minimalnych zawartości tego pierwiastka w osadzie ściekowym. Zgodnie z recepturą granulaty niemodyfikowane mogą być przygotowane z komunalnego osadu ściekowego zawierającego co najmniej 1,3% azotu i 0,28% fosforu, natomiast modyfikowane mogą być przygotowane z komunalnego osadu ściekowego zawierającego co najmniej 1,7% azotu i 0,42% fosforu, przy czym dla podanych wartości granicznych zawartość osadu ściekowego musi wynosić 80% s.m. Komunalne osady ściekowe zawierają zazwyczaj od 1,4% azotu i od 0,6% tlenku fosforu (tabela 68 – załącznik 1).

Granulaty przygotowane z komunalnego osadu ściekowego z Oczyszczalni Zabrze-Śródmieście wg ustalonych receptur: niemodyfikowanej i modyfikowanej, zawierające 70% i 80% s.m. osadu ściekowego oraz odpowiednio 30 i 20% s.m. popiołu lotnego z węgla brunatnego i kamiennego charakteryzowały się wysoką wartością nawozową w porównaniu do odpadów organicznych stosowanych w rolnictwie, tj. obornika i gnojowicy (tabela 68 – załącznik 1). Zawartość azotu w granulatach niemodyfikowanych wynosiła 2,16–2,88%, a w granulatach modyfikowanych 1,6–1,7% podczas gdy w ww. nawozach naturalnych wynosi średnio 0,45%. Zawartość fosforu w granulatach niemodyfikowanych wynosiła 5,68–6,64%, a w granulatach modyfikowanych 3,11–3,76% podczas gdy w nawozach naturalnych wynosi średnio 0,3% (w oborniku i o połowę mniej w gnojowicy). Ubogie w potas były wszystkie granulaty niemodyfikowane (ok. 0,4% K_2O), ale te można zaproponować jako dwuskładnikowy (NP) środek do kondycjonowania gleb. Wysoka zawartość potasu w granulatach modyfikowanych (8,2–8,8% K_2O) czyni go (teoretycznie) atrakcyjnym substytutem nawozu mineralnego NPK. Znane na rynku nawozy mineralne NPK w zależności od przeznaczenia charakteryzują się proporcją P:K przeważnie od 1:1 do 1:3. W omawianych granulatach modyfikowanych proporcja P:K jest jak 1:2,4.

Rozporządzenie w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu dosyć rygorystycznie podchodzi do dopuszczalnych zawartości metali ciężkich w nawozach organiczno-mineralnych i środkach wspomagających uprawę roślin w porównaniu do Rozporządzenia w sprawie komunalnych osadów ściekowych. Przykładowo dopuszczalna zawartość ołowiu i chromu jest 5 razy niższa w nawozach organiczno-mineralnych niż w osadach ściekowych wykorzystywanych rolniczo, kadmu 4 razy i niklu 5 razy niższa w nawozach organiczno-mineralnych niż w osadach ściekowych wykorzystywanych rolniczo.

Pobrano do badań osad ściekowy z Oczyszczalni Zabrze-Śródmieście zawierał wyższą o 42% ilość cynku od dopuszczalnej dla osadów ściekowych stosowanych rolniczo. Pomimo, że pozostałe metale w badanym osadzie ściekowym spełniały wymagania rozporządzenia (Rozporządzenie w sprawie komunalnych osadów ściekowych), to oznaczono wyższe od dopuszczalnych dla nawozów organiczno-mineralnych zawartości ołowiu we wszystkich granulatach niemodyfikowanych (za wyjątkiem N9) i modyfikowanym N43/m. Dla granulatów niemodyfikowanych zawierających popiół z węgla kamiennego, tj. N14, N43, N42, przekroczenia wartości dopuszczalnej ołowiu wynosiły odpowiednio 48%, 45%, 32%, natomiast dla granulatów zawierających popiół z węgla brunatnego, tj. N39, N41, N10 wynosiły odpowiednio 32%, 29%, 16%. Dla granulatu N43/m zawartość ołowiu była wyższa od dopuszczalnej tylko o 7%.

Kryterium spełnienia przez osad ściekowy warunków zawartych w Rozporządzeniu w sprawie komunalnych osadów ściekowych (2015) nie może być decydujące. Należy każdorazowo brać pod uwagę zawartość (udział) pozostałych komponentów i ich skład pierwiastkowy oraz analizować zmienność składu osadu ściekowego na przestrzeni czasu. Bardziej przewidywalny jest co prawda

skład popiołu lotnego (z węgla brunatnego) aniżeli osadu ściekowego, lecz również należy kontrolować zmienność jego składu. Częściowo można oszacować na jaką maksymalną zawartość metali ciężkich w osadzie można sobie pozwolić, przy założeniu, że znana jest zawartość metali w popiele lotnym. Przykładowo dla granulatu niemodyfikowanego, w którym stosunek osadu do popiołu jest jak 7:3, zawartość metalu w osadzie ściekowym nie powinna być większa niż:

$$(MeD-0,3MeP)/0,7$$

Gdzie:

MeD – dopuszczalna zawartość metalu w s.m. środka organiczno-mineralnego do kondycjonowania gleby,

MeP – zawartość metalu w popiele lotnym.

Całkowita zawartość metali, pomimo że warunkuje dopuszczenie osadu ściekowego do stosowania rolniczego, nie obrazuje potencjalnego zagrożenia jakie będą one stwarzać dla środowiska glebowo-wodnego. O zagrożeniu można wnioskować na podstawie zawartości i udziału metali w połączeniach chemicznych o zróżnicowanej dostępności dla środowiska. Udziały procentowe metali w poszczególnych frakcjach granulatów przedstawiono w Tabeli 34, a osadu ściekowego w Tabeli 67 (załącznik 1).

W badanych granulatach osadowo-popiołowych zawartość metali związanych najbardziej mobilnie, wymiennie (F1) i z węglanami (F2) stanowiła niewielki odsetek w odniesieniu do całkowitej ich zawartości (Cd maksymalnie do 11%). Oznaczane w granulacie metale wiązały się w największych ilościach z frakcjami trudniej dostępnymi dla roślin, tj. tlenkową (największe udziały procentowe cynku – 65% w N41/m i kadmu – 41% w N10 i N9), organiczną (największe udziały procentowe miedzi – 76% w N41/m i N42/m) oraz pozostałością (największe udziały procentowe niklu – 77% w N10 i N14, ołowiu – 97% w N10 i N14 i chromu – 70% w N14).

Z porównania wyników badań sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej metali w osadzie ściekowym i granulacie osadowo-popiołowym wynika, że dodawanie do osadu ściekowego popiołu lotnego wpłynęło na wiązanie metali, a tym samym zmianę ich potencjalnej mobilności. W badanym osadzie ściekowym największą rolę w wiązaniu metali odgrywała substancja organiczna. Wszystkie oznaczane metale, za wyjątkiem ołowiu, który dominował we frakcji V, związane były w największych ilościach z substancją organiczną (frakcja IV). Po zmieszaniu osadu z popiołem lotnym ze spalania węgla kamiennego i brunatnego obserwowano zmniejszenie udziału metali we frakcji IV. Może to wynikać zarówno z mniejszej zawartości substancji organicznej w granulacie w porównaniu do zawartości w osadzie, ale również rozkładu materii organicznej osadu w procesie stabilizacji alkalicznej za pomocą popiołu lotnego. Z substancją organiczną (frakcja IV) w największym zakresie (udział procentowy) związana była miedź, nikiel, ołów i chrom w granulatach modyfikowanych solą potasową, w porównaniu do niemodyfikowanych, zarówno w przypadku tych o identycznej proporcji osadu do popiołu jak i większym udziale popiołu lotnego.

Tabela 34. Udział procentowy metali w poszczególnych frakcjach osadu ściekowego i granulatów

Frakcja	I	II	III	IV	V
Cu					
osad	0,75	0,63	1,09	88,42	9,09
N41/m	1,93	2,76	5,67	76,26	13,37
N42/m	1,67	2,93	5,45	76,44	13,50
N14	4,53	1,57	2,99	68,54	22,37
N10	3,09	1,05	3,64	68,10	24,12
N9	3,43	0,68	2,72	71,15	22,02
Zn					
osad	1,06	10,09	37,66	45,25	5,93
N41/m	0,63	5,03	65,16	18,25	10,93
N42/m	0,32	5,29	62,09	22,17	10,12
N14	0,47	0,21	51,73	35,28	12,31
N10	0,35	0,17	57,44	27,14	14,90
N9	0,33	0,11	62,31	24,78	12,47
Ni					
osad	14,43	10,22	17,99	30,66	26,69
N41/m	<3,04	<3,04	25,05	20,89	47,98
N42/m	<3,16	<3,16	22,10	21,72	49,87
N14	<2,6	<2,6	8,63	10,36	76,26
N10	2,51	2,08	9,75	8,64	77,02
N9	<2,6	<2,6	13,27	7,68	73,85
Pb					
osad	0,022	0,022	0,045	8,17	91,74
N41/m	<0,29	0,44	0,97	14,53	83,76
N42/m	<0,29	0,29	0,59	14,61	84,21
N14	0,48	0,55	0,64	1,28	97,05
N10	0,43	0,51	0,63	2,42	96,01
N9	0,82	0,82	2,21	6,12	90,03
Cd					
osad	0,95	4,99	22,33	53,92	17,82
N41/m	<5,12	<5,12	30,74	12,91	46,11
N42/m	<5,12	<5,12	30,74	12,91	46,11
N14	11,44	11,44	40,05	22,88	14,19
N10	7,60	10,27	41,07	20,53	20,53
N9	7,6	10,27	41,07	20,53	20,53
Cr					
osad	3,88	2,29	3,16	44,86	45,79
N41/m	2,94	1,77	5,74	33,54	56,01
N42/m	2,87	2,11	3,31	34,35	57,36
N14	3,06	1,34	2,99	22,7	69,91
N10	2,42	0,75	6,51	24,55	65,77
N9	2,6	0,86	20,39	15,23	60,92

Po zestaleniu osadu ściekowego z popiołem, zawartość procentowa miedzi (pierwiastka wykazującego największe powinowactwo do związków organicznych) wzrosła we frakcji I – wymiennej (od 2-krotnie dla granulatu N42/m do 6-krotnie dla granulatu N14) i pozostałości (V). Jest to zbieżne z badaniami prowadzonymi przez innych autorów (Sua i Wong 2003, Rosik-Dulewska 2000, Czechowska-Kosacka 2005), którzy obserwowali wzrost zawartości miedzi we frakcjach mobilnych, tym wyższy im wyższa była dawka popiołów lotnych z węgla brunatnego. Mobilność związków miedzi zależy od ciężaru cząsteczkowego – mobilne są formy anionowe powstające w środowisku alkalicznym. Również związki powstające podczas rozkładu substancji organicznej mogą zwiększać jej labilność (Kabata-Pendias 1999).

Po wymieszaniu osadu z popiołem cynk dominował we frakcji związanej z tlenkami żelaza i manganu (od 51% dla N14 do 65% dla N41/m). Dostępność cynku uzależniona jest od wartości pH, wraz z jego wzrostem zmniejszeniu ulega zawartość wymiennego cynku oraz obserwuje się znaczne zwiększenie powinowactwa cynku względem tlenków żelaza i manganu. Sua i Wong (2003) obserwowali wzrost udziału cynku we frakcji wymiennej i rezydualnej. Niniejsze badania z kolei pokazały, że wzrastał udział procentowy cynku we frakcji tlenkowej, ale co korzystne zmniejszał się we frakcji wymiennej i węglanowej. Z 10% udziału cynku we frakcji węglanowej w osadzie ściekowym jego zawartość zmalała ok. 50-krotnie dla granulatów N10 i N14. Okazało się, że dla granulatów modyfikowanych o tej samej proporcji osadu i popiołu co w granulacie N14 (7:3), tylko 2-krotnie mniej (procentowo) było cynku we frakcji węglanowej niż we frakcji węglanowej osadu ściekowego. Udział procentowy kadmu wzrastał we frakcjach mobilnych (granulaty niemodyfikowane) i frakcji tlenkowej. Wzrost we frakcji tlenkowej był wyższy o ok. 10% w granulatach niemodyfikowanych niż w modyfikowanych. Rosik-Dulewska (2000) i Czechowska-Kosacka (2005) obserwowały niewielki wzrost udziału kadmu we frakcji pozostałości (V) wraz ze wzrostem dawki popiołów. Z kolei Sua i Wong (2003) odnotowali wzrastający udział kadmu we frakcji pozostałości i jednocześnie zmniejszający w pozostałych frakcjach.

W przypadku niklu obserwowano zmniejszenie jego udziału procentowego we frakcjach mobilnych i znaczny wzrost we frakcji pozostałości (V). Podobnie inni autorzy podają, że po wymieszaniu osadu ściekowego z popiołami w proporcji 1:1 procentowa zawartość niklu we frakcji V wzrosła o 30–37% (Sua i Wong 2003, Rosik-Dulewska 2000, Czechowska-Kosacka 2005). W niniejszych badaniach przy zastosowanych proporcjach osadu do popiołu (3:7, 1:1, 7:3) w granulatach niemodyfikowanych zawartość ta wzrosła aż o ok. 50%. W przypadku granulatów modyfikowanych wzrost ten wyniósł ok. 22%.

Chrom, podobnie jak nikiel, po zestaleniu z popiołem dominował we frakcji pozostałości, przy czym najwyższy jego udział procentowy był w granulacie zawierającym 70% wagowych osadu ściekowego (N14). Podobnie, jak wykazali w swoich badaniach autorzy (Rosik-Dulewska 2000, Czechowska-Kosacka 2005) chrom zwiększył swoje udziały we frakcji tlenkowej (III) i pozostałości (V).

Na przykładzie granulatów niemodyfikowanych: N9, N10 i N14 widać, że im granulaty zawierały więcej popiołu lotnego, tym udział procentowy chromu był niższy we frakcji pozostałości (V) i jednocześnie wyższy we frakcji tlenkowej (III). Może to być spowodowane wzrostem rozpuszczalności związków chromu wraz ze wzrostem odczynu.

Dodanie popiołu lotnego do osadu ściekowego spowodowało wzrost całkowitej zawartości chromu i niklu w granulatach, ale dotyczył on przede wszystkim połączeń niedostępnych dla roślin (frakcja V). Ostatecznie zestalanie osadów popiołem lotnym można uznać za zabieg korzystny, gdyż pozwoliło jednocześnie na obniżenie zawartości cynku, który w tym przypadku był metalem ograniczającym rolnicze stosowanie osadu.

O ile sekwencyjna ekstrakcja chemiczna daje informację o całkowitych ilościach metali wprowadzanych do środowiska w masie odpadu oraz o ilościach metali, które mogą zostać uwolnione do środowiska w określonych warunkach i pod wpływem określonych czynników, o tyle testy wymywalności, stosowane powszechnie do oceny zagrożenia dla środowiska składowanego odpadu, dają informacje o stopniu uwalniania zanieczyszczeń. Uważa się że w badaniach służących ocenie zagrożenia środowiska powinno stosować się dynamiczną (kolumnową) metodę ługowania, symulując opad atmosferyczny, gdyż ta odzwierciedla szybkość uwalniania zanieczyszczeń. Zdaniem Dąbrowskiej (2007) badającej wymywanie metali z osadu ściekowego, metoda statyczna daje obraz całkowitej możliwej do wylugowania ilości metali ciężkich z osadu, a nie realnego zagrożenia środowiska nimi.

Badania wykazały różnice w stopniu i szybkości uwalniania metali z granulatów wykonanych w dwóch technikach granulowania i wg różnych receptur.

Metale ciężkie wymywały się w większych ilościach (mg/kg) z granulatów wykonanych w technice granulowania metodą otaczania (N9, N10, N14), czyli tych których uziarnienie było niejednorodne i wynosiło do 0,5 mm. W przypadku wymienionych granulatów (wykonanych metodą otaczania), różniących się proporcją osadu i popiołu z węgla brunatnego i kamiennego, zawartości wymywanych metali (mg/kg s.m.) wzrastały wraz ze wzrastającą zawartością osadu ściekowego w granulacie (tabela 17). Stopień wymycia metali, rozumiany jako procent wymycia w stosunku do całkowitej zawartości w granulacie, był porównywalny dla granulatu N10 (proporcja o:p jak 1:1) i N14 (proporcja o:p jak 7:3) i jednocześnie wyższy niż dla granulatu N9 (proporcja o:p jak 3:7. Stopień wymycia metali z granulatów N9, N10, N14 kształtował się następująco: $Cd < Ni < Cu < Zn < Cr < Pb$ (rys. 35 i 36 – załącznik 1). Zdecydowanie najwięcej procentowo wymywało się kadmu, bo aż od 48% (granulat N9) do 73% (granulat N14), następnie niklu: 7,9% (granulat N10) i 8,4% (granulat N14). Procent wymycia miedzi, cynku i chromu wynosił od 1,2% dla chromu (granulat N9) do 4,4% dla miedzi (granulat N10), a ołowiu poniżej poziomu oznaczalności (<0,2%).

Granulaty wykonane w technice ciśnieniowej charakteryzowały się niższym stopniem podatności na wymywanie metali ciężkich (za wyjątkiem oło-

wiu) w porównaniu z granulatami wykonanymi wg techniki granulowania przesypowej (otaczania). Z granulatów niemodyfikowanych N39, N41, N42, N43 w największych procentowych ilościach wymywał się nikiel (1,6–8,6%), a następnie miedź (0,93–3,45%) (rys. 37 – załącznik 1). Poza tym nie obserwowano prawidłowości w wymywaniu metali ze względu na proporcję osadu do popiołu, czy zastosowany rodzaj popiołu. W przypadku granulatów, które były ich modyfikowanymi odpowiednikami, tj. N39/m, N41/m, N42/m, N43/m w największych procentowych ilościach wymywał się również nikiel (4,8–5,7%), kolejno miedź (1,5–2,2%) i ołów (1,5–2,03%), przy czym dla granulatów zawierających popiół z węgla kamiennego kolejność wymywania kształtowała się następująco: $Ni < Cu < Pb$, a z granulatów zawierających popiół z węgla brunatnego: $Ni < Pb < Cu$ (rys. 38 i 39 – załącznik 1). Różnice w wymywaniu metali ze względu na zastosowaną technikę granulacji (różna wielkość/uziarnienie granulatu) uwidacznia porównanie ich wymywania z granulatów N14 i N42, w których proporcja osadu ściekowego do popiołu z węgla kamiennego – 7:3 (zastosowano technikę granulacji odpowiednio przesypową i ciśnieniową). Kolejność wymywania z N14: $Cd < Ni < Cu < Zn < Cr < Pb$ i z N42 $Ni < Zn < Cu < Pb < Cr < Cd$. Z granulatu wykonanego techniką przesypową wymywało się o 11% więcej Ni, o 6,2% więcej Cu, o 2,8% więcej Zn, o 1,6% więcej Cr niż z granulatu wykonanego techniką ciśnieniową. Skrajne zachowanie zaobserwowano w wymywaniu się kadmu, z granulatu N14 wymywał się cały, a z granulatu N42 poniżej granicy oznaczalności.

Analizując wymywanie metali w kolejnych stopniach zauważono, że metale, które wymywały się w największych procentowych ilościach, czyli nikiel i miedź, w pierwszym stopniu uwalniały się bez żadnych prawidłowości bez względu na technikę granulowania, rodzaj zastosowanego popiołu, czy modyfikację nawozem potasowym. Natomiast ze względu na procent wymycia, sumarycznie w pierwszym i drugim stopniu, oraz sumarycznie w trzech stopniach, granulaty można uszeregować następująco: przesypowe < granulaty ciśnieniowe modyfikowane < granulaty ciśnieniowe niemodyfikowane (w przypadku Cu) i przesypowe < granulaty ciśnieniowe niemodyfikowane < granulaty ciśnieniowe modyfikowane w przypadku Ni. Z kolei w przypadku cynku, ze względu na procent wymycia zarówno w pierwszym stopniu jak i sumarycznie w pierwszym i drugim oraz sumarycznie w trzech stopniach, granulaty można uszeregować następująco: granulaty przesypowe < granulaty ciśnieniowe niemodyfikowane: N41, N42 < granulaty ciśnieniowe modyfikowane < granulaty ciśnieniowe niemodyfikowane: N41, N43. Chrom w pierwszym stopniu, w największych procentowych ilościach, wymywał się z granulatów modyfikowanych, następnie przesypowych i na końcu z niemodyfikowanych. W pozostałych stopniach chrom wymywał się w ilościach poniżej granicy oznaczalności dla granulatów wykonanych ciśnieniowo (za wyjątkiem N39). Sumarycznie w trzech stopniach wymywania procent wymycia kształtował się w kolejności: granulaty przesypowe < granulaty ciśnieniowe modyfikowane < granulaty ciśnieniowe niemodyfikowane.

W badaniach dynamicznych granulatów modyfikowanych granulowanych ciśnieniowo uzyskano maksymalne ładunki wymywanych metali w 3–4 (symulowanym) miesiącu badań, dla granulatów niemodyfikowanych granulowanych ciśnieniowo później, bo w 6–8 symulowanym miesiącu badań. Pod względem procentowej ilości wymywanych metali z granulatów niemodyfikowanych można je uszeregować w kolejności malejącej: $Ni < Cu < Zn < Pb$, oraz z granulatów modyfikowanych $Cd < Ni < Cu < Zn < Pb$. W czasie 24 symulowanych miesięcy badań więcej metali (procentowo) wymywało się z granulatów modyfikowanych. Również tempo wymywania metali, określone na podstawie procentowych ilości sumarycznie wymywanych metali w kolejnych miesiącach badań, było wyższe dla granulatów modyfikowanych solą potasową.

W warunkach statycznych uzyskano wyższe zawartości wymywanych metali w porównaniu do ich zawartości uzyskanych w warunkach dynamicznych, za wyjątkiem cynku, który wymywał się w porównywalnych ilościach i miedzi, która wymywała się w większych ilościach w warunkach dynamicznych, niż statycznych w przypadku granulatów modyfikowanych (rys. 40–42 – załącznik 1). Największe różnice w procentowej ilości wymywanych metali w warunkach statycznych, w porównaniu do dynamicznych, dotyczyły niklu (1,3% dla N41 i N41/m i 4,6% dla N42 oraz 1% dla N42/m), a w przypadku granulatów modyfikowanych solą potasową również ołowiu (1,7% dla N41/m i 1,2% dla N42/m). Można zatem wnioskować, że szybciej do środowiska z mobilnych połączeń wymywane będą te metale, które w porównywalnych procentowo ilościach wymywały się zarówno w testach statycznych jak i dynamicznych.

W produkcji nawozów i środków do kondycjonowania gleb często wykorzystuje się granulację, w celu nie tylko łatwiejszego transportu i aplikacji nawozów, ale również wydłużania w czasie uwalniania się składników pokarmowych. Ma to także znaczenie w ochronie gleb i wód przed związkami biogennymi łatwo uwalnianymi do roztworu glebowego, a następnie wód.

Analizowanie wpływu granulacji i uziarnienia granulatu na wymywanie biogenów byłoby trudnym zagadnieniem z uwagi na to, że wymywanie jest procesem uzależnionym od wielu czynników, nie tylko wspomnianej granulacji. Zatem przyjęto, że przeprowadzone badania wymywania statycznego pozwalają ocenić jedynie jak stopień granulacji odpadów koresponduje z wymywaniem biogenów. Porównanie wyników wymywania biogenów z granulatów wykonanych w dwóch różnych technikach granulowania (przesypowej – drobniejsze uziarnienie i ciśnieniowej – grubsze uziarnienie) wskazuje na zróżnicowane wymywanie biogenów.

Azot amonowy w teście trójstopniowym w największych ilościach (mg/kg s.m.) wymywany był z granulatów wykonanych w technice przesypowej N10 i N14. Granulat N10 zawierał mniej osadu ściekowego niż N14 i w związku z tym prawie połowę mniej azotu ogólnego w suchej masie, jednak wymywany był w ilościach tylko o 14% mniejszych niż z granulatu N14. Z granulatu N42 o identycznym składzie jak N14, ale wykonanego w technice ciśnieniowej, wy-

mywany był w ilościach prawie dwa razy mniejszych. Zawartość azotu ogólnego w masie granulatów można ułożyć w szeregu malejącym: $N9 < N10 < N41/m$, $N42/m < N14$, $N41$, $N42$, natomiast zawartość azotu amonowego w wyciągach wodnych (test trójstopniowy) w szeregu: $N9 < N41$, $N42 \sim N41/m$, $N42/m < N10 < N14$.

Z kolei azot azotanowy w większych ilościach wymywany był z granulatów wykonanych ciśnieniowo niż z granulatów wykonanych techniką przesypową. I tak z granulatu $N42$ wymywało się ok. 2,5 razy więcej azotu azotanowego niż z granulatu $N14$. W przypadku granulatów wykonanych ciśnieniowo, a różniących się dodatkiem modyfikatora potasowego większe ilości azotu azotanowego oznaczono w wyciągach dla granulatów modyfikowanych pomimo, że zawartość azotu ogólnego w granulacie była w nich mniejsza.

Ortofosforany wymywane były w porównywalnych ilościach z granulatów $N14$, $N41/m$ i $N42/m$ i jednocześnie mniejszych niż z granulatów $N41$ i $N42$, przy czym zawartość fosforu ogólnego, podobnie jak azotu ogólnego, była porównywalna w granulatach $N14$, $N41$, $N42$ i mniejsza w $N41/m$ i $N42/m$.

To, jak wymywanie biogenów (ilość i tempo) koresponduje ze stopniem granulacji/uziarnieniem granulatu, uwidacznia porównanie wyników badań z wymywania granulatu $N14$ i $N42$. Z granulatu $N14$, wykonanego techniką przesypową, tj. o drobniejszej granulacji, w teście statycznym trójstopniowym, wymywało się więcej azotu amonowego (ok. 2 razy), ale mniej azotu azotanowego (ok. 2,5 razy) i ortofosforanów.

Na podstawie badań technologicznych oraz fizyczno-chemicznych przyjęto recepturę wytwarzania granulatu uwzględniając ilość suchej masy osadu od 70 do 80% oraz dodatek wapna hydratyzowanego w ilości od 3,3% do 5% w stosunku do zawartości popiołu. Natomiast w przyjętej recepturze wytwarzania granulatu modyfikowanego dodatkowo uwzględniono dodatek chlorku potasu w ilości 300 g/kg s.m. pozostałych składników. Ponadto uwzględniając badania uwalniania makro i mikroelementów (w tym potencjalnych zanieczyszczeń) z granulatów wykonanych w technice przesypowej i ciśnieniowej wg. różnych receptur ostatecznie wybrano popiół z węgla brunatnego, pomimo, że nie wszystkie wyniki badań wskazywały jednoznacznie na ten popiół, jako lepszy surowiec do produkcji granulatów.

Zapisy zawierające niniejsze informacje ujęto w kartach technologii wytwarzania granulatów (rys. 43 i 44) zamieszczonych w załączniku 2 pracy.

VI. WNIOSKI

Na podstawie wyników badań wytrzymałościowych granulatów wykazano, że:

1. Zastosowanie osadu o wysokiej zawartości wody pozwala na uzyskanie granulatu o nieznacznie wyższej wytrzymałości mechanicznej niż uzyskany z osadu podsuszonego, ale jednocześnie utrudnia prowadzenie procesu granulacji pod względem technicznym;
2. Wszystkie granulaty uzyskane w technice granulowania przez otaczanie (zarówno z wykorzystaniem granulatora talerzowego, jak i wibracyjnego) charakteryzowały się niskimi parametrami wytrzymałościowymi, nie gwarantującymi zakładanej użyteczności badanych granulatów;
3. Granulaty uzyskane w technice granulowania ciśnieniowego (granulator z matrycą pierścieniową) charakteryzowały się lepszymi parametrami wytrzymałościowymi niż uzyskane w technice granulowania przez otaczanie. Granulaty wytworzone na bazie komunalnego osadu ściekowego i popiołu z węgla brunatnego cechowała większa wytrzymałość mechaniczna w porównaniu do granulatów powstałych na bazie komunalnego osadu ściekowego i popiołu z węgla kamiennego, zarówno w przypadku granulatów niemodyfikowanych jak i modyfikowanych, przy czym wyższa była wytrzymałość granulatów niemodyfikowanych.

Na podstawie badań składu chemicznego wyciągów wodnych granulatów (test jedno- i trójstopniowy) stwierdzono, że:

1. Spośród granulatów uzyskanych w technice granulowania przez otaczanie największe zagrożenie dla środowiska gruntowo-wodnego wykazywał granulatu o największym udziale osadu ściekowego (7:3), z uwagi na najwyższe ładunki wymywanych składników. Jako optymalne oddziaływanie na ekosystem przyjęto dane uzyskane dla mieszaniny popiołowo-osadowej o takim samym udziale osadu ściekowego i popiołu lotnego (1:1);
2. Z granulatów przygotowanych w granulatorze z matrycą pierścieniową, zawierających popiół z węgla brunatnego, w większych ilościach wymywane były siarczany, chlorki i wapń, a z granulatów modyfikowanych również żelazo w porównaniu z ładunkami wymywanymi z granulatu z udziałem popio-

łu z węgla kamiennego, przy czym różnice te były mniejsze dla granulatów modyfikowanych;

3. Metale ciężkie wymywane były w nieco mniejszych ilościach i wolniej z granulatów niemodyfikowanych zawierających popiół z węgla brunatnego niż metale z granulatów zawierających w swym składzie popiół z węgla kamiennego;
4. Z granulatów modyfikowanych różniących się rodzajem popiołu i proporcją osadu do popiołu metale ciężkie wymywały się w porównywalnych ilościach. Tylko nieco mniej miedzi i niklu wymywało się z granulatów z udziałem popiołu z węgla brunatnego;
5. W wyciągach wodnych z granulatów przekroczona została dopuszczalna (wg Rozporządzenia MŚ w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego) zawartość azotu amonowego, ortofosforanów i ChZT (dwuchromianowego), na każdym z trzech etapów wymywania oraz siarczanów na pierwszym etapie wymywania (test wymywalności trójstopniowy) w przypadku wszystkich granulatów oraz dodatkowo w wyciągach wodnych granulatów modyfikowanych azotynów, potasu i chlorków na pierwszym i drugim etapie wymywania.

Na podstawie badań składu chemicznego eluatów z granulatów (o:p = 7:3), prowadzonych w warunkach dynamicznych w czasie symulowanym, stwierdzono, że:

1. Nastąpił wyraźny wzrost ładunków ługowanych wskaźników (potencjalnych zanieczyszczeń) (większy w przypadku tych występujących w postaci dobrze rozpuszczalnych soli) w 3–6 miesiącu badań oraz wystąpiły maksymalne stężenia i ładunki w 3–10 miesiącu badań w zależności od analizowanych wskaźników;
2. Suma ładunków wymywanych biogenów : azotu amonowego, o-fosforanów i potasu z granulatów różniących się rodzajem użytego do ich przygotowania popiołu była porównywalna zarówno w przypadku granulatów modyfikowanych, jak i niemodyfikowanych. Sumaryczny ładunek wymytego potasu i azotu amonowego w badaniach symulowanych był wyższy, a o-fosforanów niższy dla eluatów z granulatów modyfikowanych;
3. Suma ładunków wyługowanego cynku była wyższa, a pozostałych metali niższa w eluatach z granulatów z udziałem popiołu z węgla brunatnego. Sumaryczny ładunek wyługowanych metali, za wyjątkiem niklu, był wyższy w eluatach z granulatów modyfikowanych.

Biorąc pod uwagę skład chemiczny surowców użytych do produkcji granulatów stwierdzono, że:

1. Spośród użytych do badań popiołów lotnych najlepsze pod względem składu chemicznego, a decydujące o jakości popiołu jako spoiwa, właściwości wykazywał popiół z węgla brunatnego z elektrowni Bełchatów;

2. Zawartość pierwiastków śladowych była wyższa w próbce popiołu z węgla kamiennego z Łazisk, za wyjątkiem miedzi, której było więcej w próbce popiołu z węgla brunatnego z Bełchatowa;
3. Komunalny osad ściekowy użyty w badaniach spełniał wymagania w zakresie stosowania osadów na cele rolne (2015), za wyjątkiem zawartości cynku, która była zmienna;
4. Granulaty zawierały wyższe od wartości dopuszczalnych zawartości cynku i ołowiu;
5. Cynk, zarówno w osadach ściekowych jak i granulatach, związany był przede wszystkim z frakcjami III–V, zatem jego uwalnianie do środowiska będzie niewielkie i zależne od potencjału redox gleb. Ołów związany był w ponad 80% w połączeniach z krzemianami, niedostępnymi dla roślin.

Ponadto stwierdzono, że:

1. Wartość nawozowa granulatów, oceniana głównie na podstawie zawartości N_{og} , P_2O_5 i K_2O wskazała, że zawartość K_2O była dziesięciokrotnie wyższa w granulatach modyfikowanych nawozem potasowym, natomiast zawartość N_{og} i P_2O_5 jest dla tych granulatów nieco niższa (w porównaniu do niemodyfikowanych), niemniej na takim poziomie, który odpowiada wymaganiom stawianym ustawowo nawozom organiczno-mineralnym (2008);
2. Ze względu na zawartość głównych składników pokarmowych dla roślin granulaty modyfikowane będą mogły docelowo spełniać rolę nawozu trójskładnikowego, zaś granulaty niemodyfikowane dwuskładnikowego;
3. Za najbardziej optymalną mieszankę nawozową uważa się tą, gdzie zastosowano proporcję komunalnego osadu ściekowego do popiołu lotnego 7:3 (w przeliczeniu na suchą masę), ze wskazaniem na popiół z węgla brunatnego;
4. Dobre właściwości mechaniczne granulatów umożliwiają realizację operacji technologicznych, transport i magazynowanie. Uziarnienie granulatów umożliwia stosowanie ich z wykorzystaniem standardowych rozrzutników rolniczych;
5. Granulaty nie wykazywały uciążliwości odorowej, a przechowywane w środowisku naturalnie suchym nie miały tendencji do pleśnienia lub zagniwania.

VII. LITERATURA

- Antonkiewicz J.: *Influence of various ash-sludge and ash-peat mixtures on quantity and quality of maize yield. Part 3. Heavy metals*. Chemia i Inżynieria Ekologiczna, **14**, 3–4, 265–274 (2007a).
- Antonkiewicz J.: *Wpływ rośnych mieszanin popiołowo-osadowych i popiołowo-torfowych na plon i zawartość pierwiastków w mieszance traw z komo- nicą zwyczajną. Część II metale ciężkie*. Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych, z. **520**, 265–278 (2007b).
- Baran S., P. Oleszczuk: *Problemy gospodarki komunalnymi osadami ściekowymi w świetle zawartości w nich WWA*. OPiPO, **38**, 5 (2004).
- Baran S., P. Oleszczuk: *The concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge in relation on the amount and origin of sewage purified*. Polish Journal of Environmental Studies, **12**, 2003, 523–529 (2003).
- Bernacka J., J. Banaś, L. Pawłowska: *Ocena wybranych oczyszczalni ścieków badanych w latach 1986–1990*. IOŚ Warszawa 1991.
- Bernacka J., L. Pawłowska: *Zagospodarowanie i wykorzystanie osadów z miejskich oczyszczalni ścieków*. Wybrane problemy. Wydawnictwo Instytutu Ochrony Środowiska, Warszawa 1994.
- Bernacka J., L. Pawłowska: *Substancje potencjalnie toksyczne w osadach z komunalnych oczyszczalni ścieków*. Instytut Ochrony Środowiska. Monografia. Warszawa: 123 (2000).
- Bernacka J., L. Pawłowska, A. Krobski: *Zmiany składu osadów z komunalnych oczyszczalni ścieków w latach 1998–2002*. Ministerstwo Środowiska. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa: 32–35 (2002).
- Bień J.B.: *Osady ściekowe – teoria i praktyka*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2002.
- Bień J., E. Neczaj, M. Worwąg, A. Grosser, M. Nowak, M. Milczarek, M. Janik: *Kierunki zagospodarowania osadów w Polsce po roku 2013*. Inżynieria i Ochrona Środowiska, **14**, 4, 375–384 (2011).
- Bielińska E.J., S. Baran: *Ocena przydatności popiołów fluidalnych z węgla kamiennego do celów rolniczych*. Inżynieria Rolnicza, **6**, 115, (2009).
- Bielińska E.J., B. Kołodziej, J. Wiśniewski, M. Kawecka-Radomska: *Wpływ zróżnicowanych dawek osadu ściekowego na właściwości chemiczne*

- i biochemiczne gleb zlokalizowanych na terenie składowiska odpadów komunalnych. Polskie Towarzystwo Inżynierii Ekologicznej (PTIE) Tereny zdegradowane i rekultywowane – możliwości ich zagospodarowania. Szczecin 2009.
- Bodzek D., B. Janoszka: *Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals content in sewage sludges from industrialized and non-industrialized region*. Water Air Soil Pollution, **111**, 359–369 (1999).
- Budzińska K.: *Bakteriologiczna ocena osadów surowych i składowanych na polstkach osadowych z oczyszczalni ścieków bytowych*. Ekologia i Technika, **2**, 56–63 (2001).
- Budzińska K., A. Jurek: *Parazytologiczna ocena osadów surowych i odkażonych wapnem palonym z wybranych oczyszczalni ścieków*. Ekologia i Technika, **2**, 58–63 (2002).
- Czechowska-Kosacka A.: Solidyfikacja osadów ściekowych mineralnymi surowcami odpadowymi a formy specjacyjne metali, II Kongres Inżynierii Środowiska – materiały, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, **32** (2005).
- Czekała J.: *Wartość próchnicotwórcza i działanie nawozowe osadu ściekowego*. Folia Universitatis Agriculturae Stetinensis, Ser. Agricultura, **211**(84), 75–80 (2000).
- Czekała J.: *Wpływ osadu ściekowego na wybrane właściwości chemiczne gleby*. Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych, **499**, 39–46 (2004).
- Czekała J., A. Mocek, W. Owczarzak: *Effect of Long-Term Sewage Sludge Application on Soil Chemical Indices*. Ecological Chemistry and Engineering, **17**, 4–5, 387–393 (2010).
- Dąbrowska L., B. Karwowska: *Porównanie metod oceny zagrożenia środowiska gruntowo-wodnego metalami ciężkimi wymywanymi z osadów ściekowych*. Inżynieria i Ochrona Środowiska, **10**, 4, 281–291 (2007).
- Directive 86/278/EWG of 12 June 1986 on the protection of the environment and the soils when using sewage sludge (biosolids) as a fertilizer.
- Edwin R., Dunstan Jr.: How does pozzolanic reaction make concrete “green”, World of Coal Ash Conference, 9–12 May 2011.
- Evaluation and estimation of potential carcinogenic risks of polynuclear aromatic hydrocarbons, Carcinogen Assessment Group, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency, Washington DC, 1985.
- Fotyma M., S. Mercik: *Chemia rolna*. Wydawnictwo PWN, Warszawa 1995.
- Galos K., A. Uliasz-Bocheńczyk: *Źródła i użytkowanie popiołów lotnych ze spalania węgla w Polsce*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, **21**, 1, 23–42 (2005).
- Gibczyńska M., E. Meller, S. Stankowski, Cz. Wołoszyk, B. Kornaś: Wpływ popiołu z węgla brunatnego na właściwości fizykochemiczne gleby lekkiej. Monografia „Popioły z energetyki”: 185–189 (2005).

- Giergiczny Z., M. Gawlicki: Popiół lotny jako aktywny składnik cementów i dodatek mineralny do betonu. W: Dni Betonu: tradycja i nowoczesność, Konferencja Wisła 11–13 października 2004 (red. Piotr Kijowski, Jan Deja).
- Girczys J., K. Rećko: *Możliwość wspólnego zagospodarowania osadów ściekowych z odpadowymi mulami węglowymi*. Inżynieria i Ochrona Środowiska, **4**, 1, 107–116 (2001).
- Głazewski M.: Zastosowanie osadów ściekowych i popiołów lotnych do budowy zboczy zwałowisk odpadów oraz wysypisk komunalnych z wykorzystaniem techniki hydroobsiewu. I Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Problemy gospodarki osadowej w oczyszczalniach ścieków”. Politechnika Częstochowska, Częstochowa 1995.
- Gondek K., B. Filipek-Mazur: *Zawartość i skład frakcyjny próchnicy w glebie nawożonej osadami ściekowymi*. Inżynieria Ekologiczna, **9**, 102–111 (2003).
- Gondek K., B. Filipek-Mazur: *Oddziaływanie nawożenia obornikiem i osadami ściekowymi na niektóre właściwości chemiczne gleby*. Acta Scientiarum Polonorum Formatio Circumietus, **3**(2), 89–99 (2004).
- Gondek K.: *Wpływ nawożenia nawozami mineralnymi, obornikiem od trzody chlewnej i komunalnymi osadami ściekowymi na plon i niektóre wskaźniki jakości ziarna pszenicy jarej (Triticum Aestivum L.)*. Acta Agrophysica, **19**(2), 289–302 (2012).
- Górski M.: *Postępowanie z osadami ściekowymi w świetle prawa*. Czysta Energia, **11**, 32 (2006).
- Grochowicz E., J. Korytkowski: *Ochrona przed odpadami*. WSiP, Warszawa 1998.
- Heim A.: *Zagadnienia procesowo-aparaturowe aglomeracji*. Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej, seria: Inżynieria Środowiska, **22**, 55–76 (2005).
- Hermann J.: *Problemy mikrobiologicznego skażenia gleb osadami ściekowymi*, Ekologia i Technika, **6**, **12**, 29–30 (1994).
- Jarema-Suchorowska S.: *Scalanie osadów ściekowych dla gospodarczego wykorzystania*, Chemik, **12**, 385–387 (2002).
- Jarema-Suchorowska S.: *Wieloletnia praktyka Zakładów Pomiarowo-Badawczych Energetyki „Energopomiar” z Gliwic w badaniu ubocznych produktów spalania*. Konferencja „Wykorzystanie ubocznych produktów spalania jako materiałów alternatywnych w inżynierii lądowej w aspekcie zrównoważonego rozwoju regionalnego”, Wrocław, 15 listopada 2010.
- Jasiewicz C., J. Antonkiewicz, Z. Mazur, T. Mazur, W. Krajewski: *Agrochemical properties of soils fertilized with sewage sludge from sewage treatment plant at Olecko*. Chemia i Inżynieria Ekologiczna, **14**, 5–6, 457–463 (2007).
- Jastrzębska M., M. Stelmachowski, K. Bujnowicz – Pilecka, R. Zarzycki: *Badania procesu kompostowania osadów ściekowych razem z odpadami*

- zielonymi oraz pochodzącymi z selektywnej zbiórki odpadów, Materiały z XI Krajowej Konferencji Naukowo-Technicznej nt.: „Osady ściekowe – technologie, wspomaganie decyzji”, Ustroń, 29–30 czerwca 2000.
- Kabata-Pendias A., H. Pendias: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. PWN, Warszawa, 398 (1999).
- Kalembasa S., S. Tengler: Rola węgla brunatnego w nawożeniu i ochronie środowiska. Wydawnictwo Akademii Podlaskiej, Siedlce 2004.
- Kalembasa S., A. Wysokiński: *Wpływ dodatku do osadów ściekowych popiołu z węgla brunatnego i CaO na straty azotu z osadów i wartość nawozową mieszaniny*. Folia Universitatis Agriculturae Stetinensis, **77**, 145–150 (1999).
- Klimont K.: *Rekultywacyjna efektywność osadów ściekowych na bezglebowym podłożu wapna poftotacyjnego i popiołów paleniskowych*. Problemy Inżynierii Rolniczej, **2**, 165–176 (2011).
- Klässien P.W., I.G. Griszajew: *Podstawy techniki granulacji*, WNT, Warszawa 1989.
- Koda E., M. Głazewski: Techniczno-biologiczna (hydroobsiew) stabilizacja skarp z wykorzystaniem popiołów i osadów ściekowych. Popioły z energetyki, EKOTECH. Szczecin 2007.
- Kocaer F.O., U. Alkan, H.S. Baskaya: *Use of lignite fly ash as an additive in alkaline stabilisation and pasteurisation of wastewater sludge*, Waste Management & Research, **21** (5), 448 (2003).
- Kowalkowski T., B. Buszewski: *Specjacja i modelowanie transportu metali ciężkich w glebach*, Ekologia i Technika, **2**, 3–11 (2002).
- Kozłowska B.: *Zastosowanie osadu ściekowego do biologicznego zagospodarowania składowisk odpadów paleniskowych*. Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych PAN, **418**, 859–868 (1995).
- Krajowy Plan Gospodarki Odpadami 2014.
- Kubica K., J. Robak, M. Ściążko, S. Kubica: Kompaktowanie osadów ze ścieków komunalnych jako metoda przyrodniczego wykorzystania ich walorów nawozowych, V Konferencja „Technologie bezodpadowe i zagospodarowanie odpadów w przemyśle chemicznym i rolnictwie”, Łukęcin, 29 maja – 01 czerwca 2001.
- Krzywy E., Cz. Wołoszyk, A. Iżewska: Produkcja i rolnicze wykorzystanie kompostów z osadu ściekowego z dodatkiem różnych komponentów. PTIE Oddział Szczeciński, 39 (2002).
- Krzywy E., J. Ciubak, E. Cydzik, E. Możdżer, M. Kucharska: *Wykorzystanie komunalnych osadów ściekowych i popiołów z węgla brunatnego do produkcji granulatów nawozowych*. Chemik, 2012, **66**, 11, 1163–1168 (2012).
- Kucowski J., D. Laudyn, M. Przekwas: *Energetyka a ochrona środowiska*. WNT Warszawa 1993.
- Lai, K.M., D.Y. Ye, J.W.C. Wong: *Enzyme activities in a sandy soil amended with sewage sludge and coal fly ash*. Water, Air, and Soil Pollution, **113**, 1–4, 261–272 (1999).

- Łączny J.M., M. Adamski: *Model matematyczny oddziaływania składowisk odpadów energetycznych na środowisko*, Prace i Studia **56**, IPIŚ PAN Zabrze 2002.
- Maćkowiak C.: *Wartość nawozowa osadów ściekowych*. Inżynieria Ekologiczna, **3**, 13–42 (2001).
- Masto R.E., K.K. Sunar, T. Sengupta, L.C. Ram, T.K. Rout, V.A. Selvi, J. George, A.K. Sinha: *Evaluation of the co-application of fly ash and sewage sludge on soil biological and biochemical quality*. Environmental Technology, **33**(7–9), 897–905 (2012).
- Mazur T.: *Rozważania o wartości nawozowej osadów ściekowych*. Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych, **437**, 13–22 (1996).
- Mazur Z., O. Mokra: *Wartość próchnicotwórcza i zawartość makroskładników w osadach ściekowych województwa warmińsko-mazurskiego*. Inżynieria Ekologiczna, **27** (2011).
- Meller E., E. Niedźwiecki, T. Wojcieszczuk: Oddziaływanie popiołów ze spalania węgla kamiennego na środowisko w świetle badań własnych i literaturowych. Materiały VIII Międzynarodowej Konferencji „Popioły z energetyki”, Międzyzdroje, 24–26 październik (2001).
- Michalcewicz W., M. Gałczyńska, S. Stankowski: Successive effect of fluidal ashes on the number of microorganisms participating in transformations of carbon and nitrogen in soil. Contemporary problems of management and environmental protection, „Some Aspects of Environmental Impact of Waste Dumps”, **9** (2011).
- Michalcewicz W., S. Stankowski, M. Romanowski: *Wpływ popiołu fluidalnego z węgla kamiennego na mikroflorę glebową w badaniach polowych*. Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych, **533**, 277–283 (2008).
- Nastaj S., P. Rusek: Przetwarzanie osadów ściekowych na nawozy wapniowo-organiczne. VI Ogólnopolskie Sympozjum GRANULACJA „Stan techniki oraz nowe zastosowania procesów i aparatury do granulacji”, Puławy–Kazimierz Dolny, 24–25 kwietnia 2001.
- Nowosielski, O., Z. Ornowski: *Wykorzystanie popiołów węgla brunatnego i kamiennego oraz osadów ściekowych do wytwarzania nawozów o przedłużonym działaniu*. Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej. Instytut Technologii Nieorganicznej, **547**, S. 223–225 (1998).
- Oleszczuk P, S. Baran: Influence of soil fertilization by sewage sludge on the content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in crops. Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, **40** (11) 2085–2103 (2005).
- Ostrowska A., S. Gawliński, Z. Szczubiałak: *Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin*. Instytut Ochrony Środowiska (1991).
- Papadimitriou C.A., I. Haritou, P. Samaras, A.I. Zouboulis: *Evaluation of leaching and ecotoxicological properties of sewage sludge-fly ash mixtures*. Journal of Environmental Research, **106**, 340–348 (2008).

- Patent PL 195205 B1. Sposób utylizacji osadów ściekowych.
- Patent PL 196106 B1. Sposób utylizacji odpadów energetycznych i osadów ściekowych.
- Patent PL 193582 B1. Sposób otrzymywania granulowanych nawozów organiczno-mineralnych.
- Prętnicka K.: *Przegląd rolniczego zagospodarowania ubocznych produktów spalania*. Materiały VIII Międzynarodowej Konferencji „Popioły z energetyki”, Międzyzdroje, 24–26 październik 2001.
- L.C. Ram, R.E. Masto: *Fly ash for soil amelioration: A review on the influence of ash blending with inorganic and organic amendments: Review Article*. *Earth-Science Reviews*, **128**, 52–74 (2014).
- Robak J., K. Kubica, S. Kubica: *Co-compacting of fly ash and municipal sewage sludge for natural purposes*. *Proceedings of the 9th National Scientific – Technical Conference: Ash from Energetics*, Ustroń 2002.
- Robak J., M. Sobieraj, *Opracowanie technologii otrzymywania paliw alternatywnych z ubocznych produktów przemysłu węglowego*, Dokumentacja ICHPW, 2003
- Robak J., K. Matuszek: *Paliwo uzupełniające z osadów ściekowych stabilizowanych popiołami lotnymi*, w: *Emisje, Zagrożenie, Ochrona Powietrza*, Praca zbiorowa pod red. A. Musialik-Piotrowskiej i J.D. Rutkowskiego, Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Sekcja Główna Inżynierii Ochrony Atmosfery, Wrocław 2004, 229–236
- Rosik-Dulewska Cz.: *Higienizacja osadów ściekowych mineralnymi surowcami odpadowymi*, Materiały z I Krajowy Kongres Biotechnologii: Biotechnologia w ochronie środowiska, Wrocław 1999.
- Rosik-Dulewska Cz.: *Podstawy gospodarki odpadami*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2015.
- Rosik-Dulewska Cz.: *Sanitation of wastewater sludge with mineral wastes as metals spetiation forms*, *Archiwum Ochrony Środowiska*, **3**, 29–43 (2000).
- Rosik-Dulewska Cz., U. Karwaczyńska, K. Głowala: *Przyrodnicze wykorzystanie komunalnych osadów ściekowych i kompostów z odpadów komunalnych – wartość nawozowa a zagrożenia dla środowiska*, *Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej*, **23** (2007).
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 25 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz.U 2015 poz. 257).
- Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz.U. 119 poz. 765).
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. Nr 0, poz. 1800).

- Sajwan K.S., S. Paramasivam, A.K. Alva, D.C. Adriano, P.S. Hood: *Assessing the feasibility of land application of fly ash, sewage sludge and their mixtures*, Advances in Environmental Research, **8**, 77–91 (2003).
- Sawa J.: *Modyfikacja osadów ściekowych w Oczyszczalni Ścieków „Hajdów” w Lublinie*, Materiały III Konferencji Naukowo-Technicznej: Przyrodnicze użytkowanie osadów ściekowych, Świnoujście 1999.
- Schumann A.W., M.E. Sumner: *Chemical evaluation of nutrient supply from fly ash-biosolids mixtures*, Soil Science Society of America Journal, **64**(1), 419 (2000).
- Schumann A.W., M.E. Sumner: *Formulation of environmentally sound waste mixtures for land application*, Water Air and Soil Pollution, **152**(1–4), 195 (2004).
- Siebielec G., T. Stuczyński: *Metale śladowe w komunalnych osadach ściekowych wytwarzanych w Polsce*, Proceedings of ECOpole, **2**, Opole 2008.
- Siuta J.: *Rekultywacyjna efektywność osadów ściekowych na składowiskach odpadów przemysłowych*, Acta Agrophysica, 2005, **5**(2), 417–425.
- Siuta J., Kutla: *Rekultywacyjne działanie osadów ściekowych na złożach odpadów paleniskowych w energetyce węglowej*, Inżynieria Ekologiczna, **10**, 58–69 (2005).
- Siuta J., G. Wasiak, K. Chłopecki, D. Mamelka: *Rekultywacja efektywności osadu ściekowego na bezglebowych podłożach w doświadczeniu lizymetrycznym*, II konferencja Przyrodnicze użytkowanie osadów ściekowych, Puławy–Lublin–Jeziórko, 135–154 (1997).
- Siuta J., G. Wasiak, M. Madej: *Rekultywacja efektywności kompostów i osadów ściekowych na złożu odpadów paleniskowych w doświadczeniu modelowym*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, **34**, 145–172 (2008).
- Siuta J.: *Odpady w rekultywacji gruntów*, Inżynieria Ekologiczna, **19**, 59–78 (2007).
- Siuta J.: *Przyrodnicze użytkowanie osadów ściekowych*, Ekoinżynieria, **2**, 10–14 (1995).
- Siuta J.: *Sposoby przyrodniczego użytkowania osadów ściekowych*, w: Materiały X Konferencji Naukowo-Technicznej: Osady ściekowe – przepisy i rozporządzenia, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1999, 177–184.
- Skalmowski K. (red): *Poradnik gospodarowania odpadami: podręcznik dla specjalistów i referentów ds. ochrony środowiska*, Wydawnictwo Verlag Dashöfer, Warszawa 2004.
- Sobczyk R.: *Wykorzystanie popiołów lotnych do produkcji kompozytów mineralno-organicznych na bazie ubocznych produktów spalania węgla i osadów ściekowych*, Materiały IX Międzynarodowej Konferencji: Popioły z energetyki, Ustroń, 8–11 październik 2002.
- Sobolewski A, H. Fitko i in.: *Sposób otrzymywania granulowanych nawozów organiczno-mineralnych*. Patent PL 193582 B1, 2001.

- Strzałkowska E.: *Charakterystyka właściwości fizykochemicznych i mineralogicznych wybranych UPS węgla*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2011.
- Sua D.C., J.W.C. Wong.: *Chemical speciation and phytoavailability of Zn, Cu, Ni and Cd in soil amended with fly ash-stabilized sewage sludge*, Environment International, **29**, 895–900 (2003).
- Szczepańska J., E. Kmiecik: *Procedury testowania odpadów a problemy zagrożenia i ochrony wód*, Gospodarka Wodna, **6**, 224–229 (1998).
- Świetlik R., M. Trojanowska: *Frakcjonowanie cynku w popiołach lotnych z przemysłowego spalania węgla*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, **40**, 592–600 (2009).
- Tessier A., P.B.C. Campbell, M. Bisson: *Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals*, Analytical Chemistry, **51**, 7 (1979).
- Tsadilas C.D., V. Samaras, P. Kazai, J. Sgouras : *Fly Ash and Sewage Sludge Application on an Acid Soil and Their Influence on Some Soil Properties and Wheat Biomass Production*, 12th ISCO Conference Beijing 2002.
- Wiater J., A. Łukowski , H. Fitko, S. Stelmach, A. Sobolewski, J. Figa: *Wstępne badania aplikacyjne granulowanych nawozów organiczno-mineralnych na bazie osadów ściekowych*, Zeszyty Naukowe Politechniki Białostockiej, Inżynieria Środowiska, 2003, **16**, 2, 233–237 (2003).
- Wierzbicki T.L: *Wykorzystanie komunalnych osadów ściekowych do celów rolniczych*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, **6**, 3–4, 289–297 (2003).
- Właśniewski S: *Wpływ nawożenia popiołem lotnym z węgla kamiennego na wybrane właściwości chemiczne gleby piaszczystej i plonowanie owsa*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, **41** (2009).
- Wong J.W.C.: *the production of artificial soil mix from coal fly ash and sewage sludge*, Environmental Technology, **16**, 8, 741–751 (1995).
- Working dokument on sludge, 3rd Draft, Brussels, 27/04/2000.
- Wydrzyński M.: *Higienizacja (sanitacja) osadów ściekowych reagentami odpadowymi*, w: Materiały Konferencji Technicznej: Gospodarka osadami ściekowymi, ich przyrodnicze użytkowanie, Suwałki 2001, 55–70.
- Wyszkowska J., J. Kucharski, E. Jastrzębska: *Wpływ osadów ściekowych na liczebność drobnoustrojów glebowych*, w: Rola drobnoustrojów w kształtowaniu środowiska, Praca zbiorowa pod redakcją: J. Wyszkowska, E. Jastrzębska. Materiały 37 Sympozjum Mikrobiologicznego Olsztyn UWM 2002, 119–120.
- Zhang H.: *Effect of alkaline fly ash on heavy metal speciation in stabilized sewage sludge*, 5th International Conference Bioinformatics and Biomedical Engineering, (iCBBE), 10–12 may 2011.

ZAŁĄCZNIK 1

Tabela 35. Zawartość metali ciężkich w osadzie ściekowym (frakcje F1-F5) w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi wg Rozporządzenia (2015)

Lp.	Metal ciężki	F1		f2		F3		F4		F5		Suma F1-F5 [mg/kg s.m.]	Zawartość dop. w osadach stosowanych rolniczo
		[mg/kg s.m.]	%	[mg/kg s.m.]	%	[mg/kg s.m.]	%		%	[mg/kg s.m.]	%		
1.	Cu	1,3	0,75	1,1	0,63	1,9	1,1	800	88,4	15,7	9,1	172,1	1 000
2.	Zn	37,4	1,1	354,4	10,1	1 322,6	37,7	2 500	45,3	208,1	5,9	3511	2 500
3.	Ni	3,6	14,4	2,6	10,2	4,5	18,0	100	30,7	6,7	26,7	25,0	300
4.	Pb	0,04	0,03	0,04	0,02	0,08	0,05	500	8,2	163,6	91,7	178,3	750
5.	Cd	0,04	0,9	0,21	5,0	0,94	22,3	10	53,9	0,75	17,8	4,2	20
6.	Cr	2,1	3,9	1,3	2,3	1,7	3,2	500	44,9	24,9	45,8	54,4	500

Tabela 36. Wartość nawozowa osadów ściekowych i nawozów organicznych (Bernacka 1994, Bień 2002)

Rodzaj nawozu	Zawartość substancji nawozowych [%]		
	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
Osady z komunalnych oczyszczalni krajowych	1,4–7,6	1,0–9,2	0,08–0,42
Osady z komunalnych oczyszczalni amerykańskich	2,0–5,6	1,2–7,0	0,18–5,56
Świeży obornik bydlęcy	0,45	0,20	0,50
Gnojowica bydlęca, w zależności od klasy	0,12–0,45	0,04–0,24	0,16–0,4

Tabela 37. Granulaty osadowo-popiołowe: receptury stosowane w badaniach technologicznych – cd.

	N11	N12	N13	N14	N15	N16	N17	N18	N19	N20
Składniki, % suchej masy:										
osad ściekowy (W_1)	70 (53%)	30 (53%)	50 (53%)	70 (53%)	30 (53%)	50 (53%)	70 (53%)	50 (76%)	50 (76%)	50 (76%)
popiół Bełchatów	30	–	–	–	–	–	–	50	–	–
popiół Łaziska	–	70	50	30	49	35	21	–	50	–
popiół Katowice	–	–	–	–	–	–	–	–	–	50
wapno hydratyzowane	–	–	–	–	21	15	9	–	–	–
dolomit	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
kamień wapienny	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Rodzaj granulatora	Talerzowy	Talerzowy	Talerzowy	Talerzowy	Talerzowy	Talerzowy	Talerzowy	Talerzowy	Talerzowy	Talerzowy
Wytrzymałość mechaniczna produktu (test Shattera) % m/m	1,1	1,6	1,6	1,0	1,4	1,2	1,0	3,1	1,7	2,0
Obliczeniowa zawartość składników, % suchej masy:										
• Organicznych	40,69	17,44	29,07	40,69	17,44	29,07	40,69	29,07	29,07	29,07
• Mineralnych	59,31	82,56	70,94	59,31	82,56	70,94	59,31	70,94	70,94	70,94

Tabela 37. Granulaty osadowo-popiołowe: receptury stosowane w badaniach technologicznych – cd.

	N31	N32	N33	N34	N35
Składniki, % suchej masy:					
osad ściekowy (W_i)	70 (76%)	70 (76%)	70 (76%)	70 (76%)	70 (76%)
popiół Bełchatów	–	–	–	–	–
popiół Łaziska	21	21	–	–	–
popiół Katowice	–	–	21	21	–
wapno hydratyzowane	–	–	–	–	30
dolomit	9	–	9	–	–
kamień wapienny	–	9	–	9	–
Rodzaj granulatora	Talerzowy	Talerzowy	Talerzowy	Talerzowy	Talerzowy
Wytrzymałość mechaniczna produktu (test Shattera)					
% m/m	1,9	1,7	1,8	1,8	4,3
Obliczeniowa zawartość składników,					
% suchej masy:					
• Organicznych	40,69	40,69	40,69	40,69	40,69
• Mineralnych	59,31	59,31	59,31	59,31	59,31

Tabela 38. Wyniki analiz chemicznych wyciągów wodnych (z testu jednostopniowego) granulatów popiołowo-osadowych N9, N10, N14 w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi w ściekach odprowadzanych do wód i ziemi wg Rozporządzenia (2008)

Lp.	Oznaczany składnik	Jednostka	Wartość oznaczenia			Maksymalne dopuszczalne stężenie w ściekach odprowadzanych do wód i ziemi		
			N9	N10	N14	komunalnych	przemysłowych	innych
1.	pH	–	8,21	8,25	8,34	6,5–9,0	6,5–9,0	6,5–9,0
2.	Barwa	mgPt/dm ³	100	160	200	n.d		
3.	Zapach	–	ZG4	ZG4	ZG4			
4.	Przewodność właściwa	μS/cm	2 610	3 170	3 230			
5.	Azot amonowy	mg/dm ³	88,8	150,6	231,4	10–30*	10–20	10
6.	Azot azotanowy	mg/dm ³	0,48	0,94	1,43		30	30
7.	Azot azotynowy	mg/dm ³	0,017	0,027	0,023		1	1
8.	o-fosforany	mg/dm ³	2,5	7,3	16,7	1–5**	2–3**	3–10**
9.	Siarczany	mg/dm ³	938	1082	951	n/d	500	500
10.	Chlorki	mg/dm ³	139	145	124	n/d	1000	1 000
11.	Wapń	mg/dm ³	352	323	124	n/d	n/d	n/d

12.	Magnez	mg/dm ³	81	73	78	n/d	n/d	n/d
13	Potas	mg/dm ³	n.o	n.o	n.o	n/d	80	80
14.	Sód	mg/dm ³	n.o	n.o	n.o	n/d	800	800
15.	Żelazo	mg/dm ³	4,3	1,7	1,4	n/d	10	10
16.	ChZT KMnO ₄	mgO ₂ /dm ³	137,6	215,6	220,6	n/d	n/d	n/d
17.	ChZT Cr	mgO ₂ /dm ³	650	1380	1300	125–150	125–250	125–250
18.	Metale ciężkie Cu Zn Cd Ni Pb Cr	mg/dm ³	0,18 0,66 0,13 0,06 <0,01 0,04	0,16 1,06 0,15 0,06 <0,01 <0,04	0,16 1,53 0,14 0,09 <0,01 0,04	n/d n/d n/d n/d n/d n/d	0,5 2 0,2 n/d n/d n/d	0,1–0,5 2 0,2 0,1–0,5 0,1–0,5 0,5–1
19.	Węglowodory ropopochodne		n.o.	n.o.	n.o.	n/d	15	5–15

* – suma form azotu, ** – fosfor ogólny

Tabela 39. Ładunki wymywanych wskaźników (z testu jednostopniowego)
z granulatów popiołowo-osadowych N9, N10, N14 [mg/kg s.m.]

Lp.	Oznaczany składnik	Wartość oznaczenia		
		N9	N10	N14
1.	Azot amonowy	888	1 506	2 314
2.	Azot azotynowy	0,17	0,27	0,23
3.	Azot azotanowy	4,78	9,40	14,30
4.	o-fosforany	25	73	167
5.	Siarczany	9 382	10 822	9 506
6.	Chlorki	1 390	1 450	1 240
7.	Wapń	3 520	3 234	1 235
8.	Magnez	810	730	780
9.	Żelazo	42,5	17,0	14,0
10.	ChZT KMnO_4	1 376	2 156	2 206
11.	ChZT $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	6 500	13 800	13 000
12.	Metale ciężkie			
	Cu	1,8	1,6	1,6
	Zn	6,6	10,6	15,3
	Cd	1,3	1,5	1,4
	Ni	0,6	0,6	0,9
	Pb	<0,1	<0,1	<0,1
	Cr	0,4	<0,4	0,4

Tabela 40. Wyniki analiz chemicznych wyciągów wodnych (test trójkątny) granulatów popiołowo-osadowych N9, N10, N14

Lp.	Oznaczany składnik	Jednostka	Wartość oznaczenia											
			N9			N10			N14					
			1°	2°	3°	1°	2°	3°	1°	2°	3°	1°	2°	3°
1.	Odczyn	–	7,53	7,47	7,50	7,13	7,17	7,26	7,20	7,14	7,22			
2.	Barwa	mgPt/dm ³	60	60	40	150	100	60	250	140	140			
3.	Zapach	–	ZG3	ZG3	ZG2	ZG4	ZG4	ZG4	ZG4	ZG4	ZG4			
4.	Przewodność właściwa	µS/cm	2 760	1 300	700	3 330	1 600	910	3 600	1 660	980			
5.	Azot amonowy	mg/dm ³	88,8	44,5	31,6	263,8	62,2	47,3	259,4	129,6	61,2			
6.	Azot azotanowy	mg/dm ³	0,39	0,19	0,12	1,09	0,54	0,26	1,58	0,88	0,57			
7.	ortofosforany	mg/dm ³	99,6	86,9	59,4	39,4	23,3	32,8	38,4	73,3	97,1			
8.	Siarczany	mg/dm ³	922	362	202	951	272	132	794	398	95			
9.	Chlorki	mg/dm ³	148	145	140	98	58	55	20	18	25			
10.	Wapń	mg/dm ³	408	230	142	225	196	105	142	127	74			
11.	Magnez	mg/dm ³	76,2	47,6	19,1	79,0	69,1	28,6	88,1	85,7	52,4			
12.	Żelazo	mg/dm ³	0,97	0,78	0,20	2,10	1,87	0,95	2,43	1,81	1,40			
13.	ChZT KMnO ₄	mgO ₂ /dm ³	89,1	56,1	46,1	310,1	112,1	70,1	385,1	144,1	102,1			
14.	ChZT K ₂ Cr ₂ O ₇	mgO ₂ /dm ³	330	170	100	700	560	280	1260	680	280			
15.	Cu	mg/dm ³	0,21	0,23	0,15	0,13	0,25	0,29	0,29	0,025	0,30			
	Zn		1,22	1,58	1,16	1,93	3,85	4,35	3,66	4,18	5,41			
	Cd		<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01			
	Ni		0,12	0,07	<0,06	0,12	0,09	0,08	0,18	0,09	0,08			
	Pb		0,10	0,13	0,10	0,13	0,26	0,26	0,26	0,26	0,32			
	Cr		0,05	0,04	0,04	0,04	0,05	0,06	0,06	0,04	0,05			

Tabela 41. Ładunki wymywanych wskaźników (test trójstopniowy)
z granulatów popiołowo-osadowych N9, N10, N14 [mg/kg s.m.]

Lp.	Oznaczany składnik	Wartość oznaczenia								
		N9			N10			N14		
		1°	2°	3°	1°	2°	3°	1°	2°	3°
1.	Azot amonowy	888	389	277	2 638	544	413	2 594	1 134	459
2.	Azot azotanowy	3,90	1,66	1,05	10,85	4,68	2,27	15,75	7,70	4,28
3.	o-fosforany	996	760	520	394	204	287	384	641	728
4.	Siarczany	9 218	3 168	1 768	9 510	2 380	1 155	7 942	3 483	713
5.	Chlorki	1 475	1 269	1 225	980	508	481	200	158	188
6.	Wapń	4 080	2 013	1 243	2 254	1 715	919	1 421	1 111	555
7.	Magnez	762	417	167	790	605	250	881	750	393
8.	Żelazo	9,69	6,84	1,77	20,95	16,33	8,33	24,29	15,83	10,5
9.	ChZT KMnO_4	891	491	403	3 101	981	613	3 851	1 261	766
10.	ChZT $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	3 300	1 488	875	7 000	4 900	2 450	12 600	5 950	2 100
11.	Cu	2,10	2,01	1,31	1,30	2,19	2,54	2,90	2,19	2,25
	Zn	12,20	13,82	10,15	19,30	33,69	38,06	36,60	36,56	40,57
	Cd	1,20	0,61	<0,53	1,20	0,79	0,70	1,80	0,79	0,60
	Ni	1,00	1,34	0,88	1,30	2,28	2,28	2,60	2,28	2,40
	Pb	<0,10	<0,09	<0,09	<0,10	<0,09	<0,09	<0,10	<0,09	<0,08
	Cr	0,50	0,35	0,35	0,40	0,44	0,53	0,60	0,35	0,38

Tabela 42. Wyniki analiz chemicznych wyciągów wodnych (testu jednostopniowego) granulatów popiołowo-osadowych N39, N41, N42, N43, N39/m, N41/m, N42/m, N43/m

Lp.	Oznaczany składnik	Jednostka	Wartość oznaczenia							
			N39	N41	N42	N43	N39/m	N41/m	N42/m	N43/m
1.	Odczyn	–	8,52	8,40	8,25	8,50	8,46	8,25	8,46	8,60
2.	Przewodność właściwa	μS/cm	2 221	1 970	2 470	1 490	16 730	16 280	16 410	15 690
3.	Azot amonowy	mg/dm ³	97,1	93,3	104,0	50,7	78,1	73,2	86,2	84,6
4.	Azot azotynowy	mg/dm ³	8,9	10,5	11,9	9,1	29,0	35,0	68,5	70,5
5.	Azot azotanowy	mg/dm ³	1,23	3,91	2,48	3,7	0,39	0,52	1,74	3,25
6.	o-fosforany	mg/dm ³	55,5	24,9	131,6	14,2	22,1	43,6	45,5	25,6
7.	Siarczany	mg/dm ³	1 029	864	645	634	864	914	667	527
8.	Chlorki	mg/dm ³	81,2	58,0	116,0	69,6	10 450	9 900	650	8 850
9.	Wapń	mg/dm ³	392	390	301	413	554	550	503	446
10.	Magnez	mg/dm ³	274	185	220	114	403	425	525	475
11.	Potas	mg/dm ³	193,5	163,5	241,5	241,5	9 825	9 375	8 250	8 200
12.	Żelazo	mg/dm ³	1,80	0,23	4,90	0,50	2,35	1,67	11,73	2,74
13.	ChZT _{KMnO4}	mgO ₂ /dm ³	538,5	252,7	1264,6	246,8	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
14.	ChZT _{K2Cr2O7}	mgO ₂ /dm ³	541,2	590,4	1 180	738	1 510	1 490	1 350	830
16.	Metale ciężkie									
	Cu		0,105	0,060	0,060	0,325	0,090	0,080	0,090	0,100
	Zn		0,565	0,975	1,400	0,425	0,570	0,230	0,455	0,560
	Cd		<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
	Ni		0,085	0,035	0,225	0,065	0,040	0,035	0,055	0,050
	Pb		0,045	0,025	0,065	0,020	0,045	0,045	0,055	0,050
	Cr		<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,05	0,045	0,040	0,040

Tabela 43. Ładunki wymywywanych wskaźników (test jednostopniowy) z granulatów popiołowo-osadowych N39, N41, N42, N43, N39/m, N41/m, N42/m [mg/kg s.m.]

Lp.	Oznaczany składnik	Wartość oznaczenia							
		N39	N41	N42	N43	N39/m	N41/m	N42/m	N43/m
3.	Azot amonowy	971	933	1 040	507	781	732	862	846
4.	Azot azotynowy	89	105	119	91	290	350	685	705
5.	Azot azotanowy	12,3	39,1	24,8	37,0	3,9	5,2	17,4	32,5
6.	o-fosforany	555	249	1 316	142	221	436	455	256
7.	Siarczany	10 288	8 642	6 447	6 337	8 642	9 135	6 666	5 267
8.	Chlorki	812	580	1 160	696	104 500	99 000	86 500	88 500
9.	Wapń	3 915	3 900	3 010	4 130	5 540	5 500	5 030	4 460
10.	Magnez	2 735	1 850	2 200	1 135	4 030	4 250	5 250	4 750
11.	Potas	1 935	1 635	2 415	2 415	98 250	93 750	82 500	82 000
12.	Żelazo	18,00	2,30	49,00	5,00	23,50	16,70	117,30	27,40
13.	ChZT _{KMnO4}	5 385	2 527	12 646	2 468	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
14.	ChZT _{K2Cr2O7}	5 412	5 904	11 800	7 380	15 100	14 900	13 500	8 300
16.	Metale ciężkie Cu Zn Cd Ni Pb Cr	1,05 5,65 <0,05 0,85 0,45 <0,2	0,6 9,8 <0,05 0,4 0,3 <0,2	0,6 14,0 <0,05 2,3 0,7 <0,2	3,3 4,3 <0,05 0,7 0,2 <0,2	0,9 5,7 <0,05 0,4 0,5 0,5	0,8 2,3 <0,05 0,4 0,5 0,5	0,9 4,6 <0,05 0,6 0,6 0,4	1,0 5,6 <0,05 0,5 0,5 0,4

Tabela 44. Wyniki analiz chemicznych wyciągów wodnych (test trójstopniowy) granulatów popiołowo-osadowych N39, N41, N42, N43, N44

Lp.	Oznaczany składnik	Jednostka	Wartość oznaczenia											
			N39			N41			N42			N43		
			1°	2°	3°	1°	2°	3°	1°	2°	3°	1°	2°	3°
1.	Odczyn	–	7,97	7,41	7,84	8,09	8,06	8,09	7,95	7,96	8,04	8,15	7,23	8,23
2.	Przewodność	µS/cm	2 580	928	416	2 110	846	435	2 310	850	412	1580	672	445
3.	Azot amonowy	mg/dm³	98,9	75,0	36,7	97,2	76,8	41,9	97,9	82,1	38,5	68,3	27,0	17,5
4.	Azot azotanowy	mg/dm³	2,56	1,04	1,00	3,54	1,32	0,75	2,92	2,48	2,38	9,43	2,96	0,63
5.	o-fosforany	mg/dm³	175,0	168,1	133,7	97,2	96,1	81,5	190,4	148,6	123,9	18,3	20,8	30,5
6.	Siarczany	mg/dm³	955	173	49,4	872	173	90,5	790	173	82,3	609	280	140
7.	Chlorki	mg/dm³	289	33,1	10,5	272	22	8,1	255	29	8,1	178,5	18,6	5,8
8.	Wapń	mg/dm³	341	146	70	332	120	105	246	105	95	799	303	153
9.	Magnez	mg/dm³	264	107	43,5	167	61,2	53	250	101	60	89	50	56
10.	Potas	mg/dm³	223	73	27,5	214	56	32,5	180	62,5	33,5	214,5	55	37,5
11.	Żelazo	mg/dm³	14,00	2,32	1,36	6,75	1,24	0,58	9,15	13,67	0,97	1,41	0,61	1,11
12.	ChZT KMnO ₄	mgO ₂ /dm³	373,6	318,4	159,5	164,8	184,5	90,8	376,3	326,6	103,3	175,8	209,1	128,3
13.	ChZT K ₂ Cr ₂ O ₇	mgO ₂ /dm³	5 808	1 230	689	2 226	886	541	5 420	1 033	443	2 130	738	492
14.	Metale ciężkie	mg/dm³	0,070	0,025	0,025	0,100	0,040	0,060	0,065	0,045	0,035	0,315	0,060	0,040
			1,75	0,31	0,33	0,48	0,23	0,33	1,15	1,53	0,35	0,43	0,21	0,95
			<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,025	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,01	<0,005	<0,01
			0,215	0,035	0,025	0,100	0,040	0,015	0,210	0,070	0,015	0,025	0,025	0,010
			0,090	0,035	0,030	0,070	0,045	0,020	0,045	0,050	0,020	0,030	0,020	0,025
			0,015	0,025	0,025	0,010	<0,02	<0,01	0,010	0,015	<0,01	<0,01	0,025	<0,02

Tabela 45. Ładunki wymyrywanych wskaźników (test trójtstopniowy) z granulatów popielowo-osadowych N39, N41, N42, N43 [mg/kg s.m.]

Lp.	Oznaczany składnik	Wartość oznaczenia											
		N39			N41			N42			N43		
		1°	2°	3°	1°	2°	3°	1°	2°	3°	1°	2°	3°
1.	Azot amonowy	989	765	368	972	740	418	979	827	371	683	270	169
2.	Azot azotanowy	25,60	10,61	10,02	35,40	12,72	7,49	29,20	24,97	22,93	94,30	29,60	6,07
3.	o-fosforany	1750	1 716	1 339	972	926	814	1 904	1 496	1 194	183	208	298
4.	Siarczany	9 547	1 764	495	8 724	1 665	904	7 901	1 740	793	6 090	2 798	1 348
5.	Chlorki	2 890	338	105	2 720	212	81	2 550	292	78	1785	186	56
6.	Wapń	3 410	1 490	701	3 315	1 151	1 048	2 460	1 052	915	7 990	3 025	1 469
7.	Magnez	2 640	1 092	436	1 670	590	529	2 500	1 012	578	890	500	540
8.	Potas	2 230	745	276	2 140	540	325	1 800	629	323	2 145	550	361
9.	Żelazo	140,0	23,7	13,6	67,5	12,0	5,8	91,5	137,6	9,3	14,1	6,1	10,7
10.	ChZT KMnO ₄	3736	3 250	1 598	1 648	1 777	907	3763	3 288	995	1 758	2 091	1 236
11.	ChZT K ₂ Cr ₂ O ₇	58 080	12 554	6 901	22 260	8 535	5 401	54 200	10 399	4 268	21 300	7 380	4 740
12.	Metale ciężkie :												
	Cu	0,70	0,26	0,25	1,00	0,39	0,60	0,65	0,45	0,34	3,15	0,60	0,39
	Zn	17,50	3,16	3,31	4,80	2,22	3,29	11,50	15,40	3,37	4,30	2,10	9,15
	Cd	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,01
	Ni	2,15	0,36	0,25	1,00	0,39	0,15	2,10	0,70	0,14	0,25	0,25	0,10
	Pb	0,90	0,36	0,30	0,70	0,43	0,20	0,45	0,50	0,19	0,30	0,20	0,24
	Cr	0,15	0,26	0,25	0,10	<0,2	<0,01	0,10	0,15	<0,01	0,25	<0,2	<0,01

Tabela 46. Obliczenia optymalizacyjne: domieszka KCl do 1 kg suchej masy mieszanki N39

Dodana ilość KCl, g	Ilość dodanego K, g	zawartości wyjściowe – mieszanka N39						zawartości po modyfikacji – mieszanka N39 m					
		Fosfor			Potas			K, g	P, g	Masa miesz. g	K ₂ O, %	P ₂ O ₅ , %	K ₂ O/P ₂ O ₅
		P, g/kg	P, %	P ₂ O ₅ , %	K, g/kg	K, %	K ₂ O, %						
10	3,16	24,80	2,48	5,68	3,38	0,34	0,41	6,54	24,80	1010	0,78	5,62	0,14
20	6,32	24,80	2,48	5,68	3,38	0,34	0,41	9,70	24,80	1020	1,15	5,57	0,21
30	9,49	24,80	2,48	5,68	3,38	0,34	0,41	12,87	24,80	1030	1,51	5,51	0,27
40	12,65	24,80	2,48	5,68	3,38	0,34	0,41	16,03	24,80	1040	1,86	5,46	0,34
50	15,81	24,80	2,48	5,68	3,38	0,34	0,41	19,19	24,80	1050	2,20	5,41	0,41
60	18,97	24,80	2,48	5,68	3,38	0,34	0,41	22,35	24,80	1060	2,54	5,36	0,47
70	22,14	24,80	2,48	5,68	3,38	0,34	0,41	25,52	24,80	1070	2,87	5,31	0,54
80	25,30	24,80	2,48	5,68	3,38	0,34	0,41	28,68	24,80	1080	3,20	5,26	0,61
90	28,46	24,80	2,48	5,68	3,38	0,34	0,41	31,84	24,80	1090	3,52	5,21	0,68
100	31,62	24,80	2,48	5,68	3,38	0,34	0,41	35,00	24,80	1100	3,83	5,16	0,74
150	47,43	24,80	2,48	5,68	3,38	0,34	0,41	50,81	24,80	1150	5,32	4,94	1,08
160	50,59	24,80	2,48	5,68	3,38	0,34	0,41	53,97	24,80	1160	5,61	4,90	1,15
170	53,76	24,80	2,48	5,68	3,38	0,34	0,41	57,14	24,80	1170	5,89	4,85	1,21
180	56,92	24,80	2,48	5,68	3,38	0,34	0,41	60,30	24,80	1180	6,16	4,81	1,28
190	60,08	24,80	2,48	5,68	3,38	0,34	0,41	63,46	24,80	1190	6,43	4,77	1,35
200	63,24	24,80	2,48	5,68	3,38	0,34	0,41	66,62	24,80	1200	6,69	4,73	1,41
210	66,41	24,80	2,48	5,68	3,38	0,34	0,41	69,79	24,80	1210	6,95	4,69	1,48
220	69,57	24,80	2,48	5,68	3,38	0,34	0,41	72,95	24,80	1220	7,21	4,66	1,55
230	72,73	24,80	2,48	5,68	3,38	0,34	0,41	76,11	24,80	1230	7,46	4,62	1,61
240	75,89	24,80	2,48	5,68	3,38	0,34	0,41	79,27	24,80	1240	7,70	4,58	1,68
250	79,05	24,80	2,48	5,68	3,38	0,34	0,41	82,43	24,80	1250	7,95	4,54	1,75
260	82,22	24,80	2,48	5,68	3,38	0,34	0,41	85,60	24,80	1260	8,19	4,51	1,82
270	85,38	24,80	2,48	5,68	3,38	0,34	0,41	88,76	24,80	1270	8,42	4,47	1,88
280	88,54	24,80	2,48	5,68	3,38	0,34	0,41	91,92	24,80	1280	8,65	4,44	1,95
290	91,70	24,80	2,48	5,68	3,38	0,34	0,41	95,08	24,80	1290	8,88	4,40	2,02
300	94,86	24,80	2,48	5,68	3,38	0,34	0,41	98,24	24,80	1300	9,11	4,37	2,08

Tabela 47. Obliczenia optymalizacyjne: domieszka KCl do 1 kg suchej masy mieszanki N41

Dodana ilość KCl, g	Ilość dodanego K, g	zawartości wyjściowe – mieszanka N39						zawartości po modyfikacji – mieszanka N39 m					
		Fosfor			Potas			K, g	P, g	Masa miesz. g	K ₂ O, %	P ₂ O ₅ , %	K ₂ O/P ₂ O ₅
		P, g/kg	P, %	P ₂ O ₅ , %	K, g/kg	K, %	K ₂ O, %						
10	3,16	25,70	2,57	5,89	3,29	0,33	0,40	6,45	25,70	1010	0,77	5,83	0,13
20	6,32	25,70	2,57	5,89	3,29	0,33	0,40	9,61	25,70	1020	1,14	5,77	0,20
30	9,49	25,70	2,57	5,89	3,29	0,33	0,40	12,78	25,70	1030	1,49	5,71	0,26
40	12,65	25,70	2,57	5,89	3,29	0,33	0,40	15,94	25,70	1040	1,85	5,66	0,33
50	15,81	25,70	2,57	5,89	3,29	0,33	0,40	19,10	25,70	1050	2,19	5,61	0,39
60	18,97	25,70	2,57	5,89	3,29	0,33	0,40	22,26	25,70	1060	2,53	5,55	0,46
70	22,14	25,70	2,57	5,89	3,29	0,33	0,40	25,43	25,70	1070	2,86	5,50	0,52
80	25,30	25,70	2,57	5,89	3,29	0,33	0,40	28,59	25,70	1080	3,19	5,45	0,59
90	28,46	25,70	2,57	5,89	3,29	0,33	0,40	31,75	25,70	1090	3,51	5,40	0,65
100	31,62	25,70	2,57	5,89	3,29	0,33	0,40	34,91	25,70	1100	3,82	5,35	0,71
150	47,43	25,70	2,57	5,89	3,29	0,33	0,40	50,72	25,70	1150	5,32	5,12	1,04
160	50,59	25,70	2,57	5,89	3,29	0,33	0,40	53,88	25,70	1160	5,60	5,07	1,10
170	53,76	25,70	2,57	5,89	3,29	0,33	0,40	57,05	25,70	1170	5,88	5,03	1,17
180	56,92	25,70	2,57	5,89	3,29	0,33	0,40	60,21	25,70	1180	6,15	4,99	1,23
190	60,08	25,70	2,57	5,89	3,29	0,33	0,40	63,37	25,70	1190	6,42	4,95	1,30
200	63,24	25,70	2,57	5,89	3,29	0,33	0,40	66,53	25,70	1200	6,68	4,91	1,36
210	66,41	25,70	2,57	5,89	3,29	0,33	0,40	69,70	25,70	1210	6,94	4,86	1,43
220	69,57	25,70	2,57	5,89	3,29	0,33	0,40	72,86	25,70	1220	7,20	4,82	1,49
230	72,73	25,70	2,57	5,89	3,29	0,33	0,40	76,02	25,70	1230	7,45	4,79	1,56
240	75,89	25,70	2,57	5,89	3,29	0,33	0,40	79,18	25,70	1240	7,70	4,75	1,62
250	79,05	25,70	2,57	5,89	3,29	0,33	0,40	82,34	25,70	1250	7,94	4,71	1,69
260	82,22	25,70	2,57	5,89	3,29	0,33	0,40	85,51	25,70	1260	8,18	4,67	1,75
270	85,38	25,70	2,57	5,89	3,29	0,33	0,40	88,67	25,70	1270	8,41	4,63	1,82
280	88,54	25,70	2,57	5,89	3,29	0,33	0,40	91,83	25,70	1280	8,65	4,60	1,88
290	91,70	25,70	2,57	5,89	3,29	0,33	0,40	94,99	25,70	1290	8,87	4,56	1,94
300	94,86	25,70	2,57	5,89	3,29	0,33	0,40	98,15	25,70	1300	9,10	4,53	2,01

Tabela 48. Obliczenia optymalizacyjne: domieszka KCl do 1 kg suchej masy mieszanki N42

Dodana ilość KCl, g	Ilość dodanego K, g	zawartości wyjściowe – mieszanka N42						zawartości po modyfikacji – mieszanka N42 m						
		Fosfor			Potas			K, g	P, g	Masa miesz., g	K ₂ O, %	P ₂ O ₅ , %	K ₂ O/P ₂ O ₅	
		P, g/kg	P, %	P ₂ O ₅ , %	K, g/kg	K, %	K ₂ O, %							
10	3,16	26,60	2,66	6,09	3,46	0,35	0,42	6,62	26,60	1 010	0,79	6,03	0,13	
20	6,32	26,60	2,66	6,09	3,46	0,35	0,42	9,78	26,60	1 020	1,16	5,97	0,19	
30	9,49	26,60	2,66	6,09	3,46	0,35	0,42	12,95	26,60	1 030	1,51	5,91	0,26	
40	12,65	26,60	2,66	6,09	3,46	0,35	0,42	16,11	26,60	1 040	1,87	5,86	0,32	
50	15,81	26,60	2,66	6,09	3,46	0,35	0,42	19,27	26,60	1 050	2,21	5,80	0,38	
60	18,97	26,60	2,66	6,09	3,46	0,35	0,42	22,43	26,60	1 060	2,55	5,75	0,44	
70	22,14	26,60	2,66	6,09	3,46	0,35	0,42	25,60	26,60	1 070	2,88	5,69	0,51	
80	25,30	26,60	2,66	6,09	3,46	0,35	0,42	28,76	26,60	1 080	3,21	5,64	0,57	
90	28,46	26,60	2,66	6,09	3,46	0,35	0,42	31,92	26,60	1 090	3,53	5,59	0,63	
100	31,62	26,60	2,66	6,09	3,46	0,35	0,42	35,08	26,60	1 100	3,84	5,54	0,69	
150	47,43	26,60	2,66	6,09	3,46	0,35	0,42	50,89	26,60	1 150	5,33	5,30	1,01	
160	50,59	26,60	2,66	6,09	3,46	0,35	0,42	54,05	26,60	1 160	5,62	5,25	1,07	
170	53,76	26,60	2,66	6,09	3,46	0,35	0,42	57,22	26,60	1 170	5,89	5,21	1,13	
180	56,92	26,60	2,66	6,09	3,46	0,35	0,42	60,38	26,60	1 180	6,17	5,16	1,19	
190	60,08	26,60	2,66	6,09	3,46	0,35	0,42	63,54	26,60	1 190	6,43	5,12	1,26	
200	63,24	26,60	2,66	6,09	3,46	0,35	0,42	66,70	26,60	1 200	6,70	5,08	1,32	
210	66,41	26,60	2,66	6,09	3,46	0,35	0,42	69,87	26,60	1 210	6,96	5,03	1,38	
220	69,57	26,60	2,66	6,09	3,46	0,35	0,42	73,03	26,60	1 220	7,21	4,99	1,44	
230	72,73	26,60	2,66	6,09	3,46	0,35	0,42	76,19	26,60	1 230	7,46	4,95	1,51	
240	75,89	26,60	2,66	6,09	3,46	0,35	0,42	79,35	26,60	1 240	7,71	4,91	1,57	
250	79,05	26,60	2,66	6,09	3,46	0,35	0,42	82,51	26,60	1 250	7,96	4,87	1,63	
260	82,22	26,60	2,66	6,09	3,46	0,35	0,42	85,68	26,60	1 260	8,19	4,84	1,69	
270	85,38	26,60	2,66	6,09	3,46	0,35	0,42	88,84	26,60	1 270	8,43	4,80	1,76	
280	88,54	26,60	2,66	6,09	3,46	0,35	0,42	92,00	26,60	1 280	8,66	4,76	1,82	
290	91,70	26,60	2,66	6,09	3,46	0,35	0,42	95,16	26,60	1 290	8,89	4,72	1,88	
300	94,86	26,60	2,66	6,09	3,46	0,35	0,42	98,32	26,60	1 300	9,11	4,69	1,94	
310	98,03	26,60	2,66	6,09	3,46	0,35	0,42	101,49	26,60	1 310	9,34	4,65	2,01	

Tabela 49. Obliczenia optymalizacyjne: domieszka KCl do 1 kg suchej masy mieszanki N43

Dodana ilość KCl, g	Ilość dodane- go K, g	zawartości wyjściowe – mieszanka N43						zawartości po modyfikacji – mieszanka N43 m					
		Fosfor			Potas			K, g	P, g	Masa, miesz., g	K ₂ O, %	P ₂ O ₅ , %	K ₂ O/P ₂ O ₅
		P, g/kg	P, %	P ₂ O ₅ , %	K, g/kg	K, %	K ₂ O, %						
10	3,16	29,00	2,90	6,64	3,53	0,35	0,43	6,69	29,00	1 010	0,80	6,58	0,12
20	6,32	29,00	2,90	6,64	3,53	0,35	0,43	9,85	29,00	1 020	1,16	6,51	0,18
30	9,49	29,00	2,90	6,64	3,53	0,35	0,43	13,02	29,00	1 030	1,52	6,45	0,24
40	12,65	29,00	2,90	6,64	3,53	0,35	0,43	16,18	29,00	1 040	1,87	6,39	0,29
50	15,81	29,00	2,90	6,64	3,53	0,35	0,43	19,34	29,00	1 050	2,22	6,33	0,35
60	18,97	29,00	2,90	6,64	3,53	0,35	0,43	22,50	29,00	1 060	2,56	6,27	0,41
70	22,14	29,00	2,90	6,64	3,53	0,35	0,43	25,67	29,00	1 070	2,89	6,21	0,47
80	25,30	29,00	2,90	6,64	3,53	0,35	0,43	28,83	29,00	1 080	3,22	6,15	0,52
90	28,46	29,00	2,90	6,64	3,53	0,35	0,43	31,99	29,00	1 090	3,54	6,09	0,58
100	31,62	29,00	2,90	6,64	3,53	0,35	0,43	35,15	29,00	1 100	3,85	6,04	0,64
150	47,43	29,00	2,90	6,64	3,53	0,35	0,43	50,96	29,00	1 150	5,34	5,78	0,92
160	50,59	29,00	2,90	6,64	3,53	0,35	0,43	54,12	29,00	1 160	5,62	5,73	0,98
170	53,76	29,00	2,90	6,64	3,53	0,35	0,43	57,29	29,00	1 170	5,90	5,68	1,04
180	56,92	29,00	2,90	6,64	3,53	0,35	0,43	60,45	29,00	1 180	6,17	5,63	1,10
190	60,08	29,00	2,90	6,64	3,53	0,35	0,43	63,61	29,00	1 190	6,44	5,58	1,15
200	63,24	29,00	2,90	6,64	3,53	0,35	0,43	66,77	29,00	1 200	6,71	5,53	1,21
210	66,41	29,00	2,90	6,64	3,53	0,35	0,43	69,94	29,00	1 210	6,97	5,49	1,27
220	69,57	29,00	2,90	6,64	3,53	0,35	0,43	73,10	29,00	1 220	7,22	5,44	1,33
230	72,73	29,00	2,90	6,64	3,53	0,35	0,43	76,26	29,00	1 230	7,47	5,40	1,38
240	75,89	29,00	2,90	6,64	3,53	0,35	0,43	79,42	29,00	1 240	7,72	5,36	1,44
250	79,05	29,00	2,90	6,64	3,53	0,35	0,43	82,58	29,00	1 250	7,96	5,31	1,50
260	82,22	29,00	2,90	6,64	3,53	0,35	0,43	85,75	29,00	1 260	8,20	5,27	1,56
270	85,38	29,00	2,90	6,64	3,53	0,35	0,43	88,91	29,00	1 270	8,44	5,23	1,61
280	88,54	29,00	2,90	6,64	3,53	0,35	0,43	92,07	29,00	1 280	8,67	5,19	1,67
290	91,70	29,00	2,90	6,64	3,53	0,35	0,43	95,23	29,00	1 290	8,90	5,15	1,73
300	94,86	29,00	2,90	6,64	3,53	0,35	0,43	98,39	29,00	1 300	9,12	5,11	1,79
310	98,03	29,00	2,90	6,64	3,53	0,35	0,43	101,56	29,00	1 310	9,34	5,07	1,84
320	101,19	29,00	2,90	6,64	3,53	0,35	0,43	104,72	29,00	1 320	9,56	5,03	1,90
330	104,35	29,00	2,90	6,64	3,53	0,35	0,43	107,88	29,00	1 330	9,78	4,99	1,96
340	107,51	29,00	2,90	6,64	3,53	0,35	0,43	111,04	29,00	1 340	9,99	4,96	2,01

Tabela 50. Wyniki analiz chemicznych wyciągów wodnych (test trójsłupniowy) granulatów popielowo-osadowych N39/m, N41/m, N42/m, N43/m

Lp.	Oznaczany składnik	Jednostka	Wartość oznaczenia											
			N39/m			N41/m			N42/m			N43/m		
			1°	2°	3°	1°	2°	3°	1°	2°	3°	1°	2°	3°
1.	Odczyn	–	8,38	8,44	8,12	8,30	8,04	8,02	8,49	8,40	8,10	8,46	8,34	8,04
2.	Przewodność	μS/cm	18 900	3 490	1 049	18 400	3 280	1 070	18 200	3 050	969	17 700	3 300	1 025
3.	Azot amonowy	mg/dm ³	100,9	105,4	29,6	99,7	107,0	36,1	102,9	100,7	28,4	101,5	105,6	35,9
4.	Azot azotynowy	mg/dm ³	92,60	6,40	0,54	147,40	7,68	0,63	87,80	8,92	1,24	78,60	9,72	0,91
5.	Azot azotanowy	mg/dm ³	0,52	3,67	2,18	2,75	7,08	3,13	2,89	7,86	1,89	2,57	6,87	2,45
6.	o-fosforany	mg/dm ³	32,4	80,0	48,8	24,3	67,0	64,4	20,1	84,1	82,4	33,0	70,5	79,1
7.	Siarczany	mg/dm ³	856	181	24,7	921	189	148	568	107	107	551	122	90,5
8.	Chlorki	mg/dm ³	9 350	1 624	1 020	7 950	1 740	680	8 000	1 682	595	9 600	1 682	510
9.	Wapń	mg/dm ³	581	205	79,3	590	140	94	561,8	110	138,5	487	168	127
10.	Magnez	mg/dm ³	405	160	58,5	407	103	70,5	527	109	74,0	492	63,5	110
11.	Potas	mg/dm ³	8 800	1 330	580	7 525	1 205	505	7 525	1 182	462	9 225	1 145	469
12.	Żelazo	mg/dm ³	1,74	6,88	0,65	10,28	1,61	0,67	1,28	2,58	0,59	2,58	1,82	0,46
13.	ChZT KMnO ₄	mgO ₂ /dm ³	867	82,5	90	981	110	107	410	112	118	914	123	120
14.	ChZT K ₂ Cr ₂ O ₇	mgO ₂ /dm ³	2 033	724	347	1 549	871	446	1 355	774	347	1 404	1 500	397
15.	Metale ciężkie													
	Cu		0,085	0,030	0,015	0,115	0,035	0,020	0,125	0,040	0,020	0,110	0,035	0,020
	Zn		0,40	0,38	0,15	0,46	0,31	0,16	0,34	0,45	0,17	0,48	0,32	0,13
	Cd		<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
	Ni		0,045	0,030	0,030	0,050	0,030	0,035	0,070	0,020	0,040	0,065	0,030	0,035
	Pb		0,145	0,040	0,075	0,145	0,035	0,075	0,140	0,020	0,045	0,145	0,035	0,075
	Cr		0,055	<0,02	<0,02	0,060	<0,02	<0,02	0,050	<0,02	0,020	0,045	<0,02	0,015

Tabela 51. Ładunki wymypanych wskaźników (test trójsłupowy) z granatów popiołowo-osadowych N39/m, N41/m, N42/m, N43/m
[mg/kg s.m.]

Lp.	Oznaczany składnik	Wartość oznaczenia											
		N39/m			N41/m			N42/m			N43/m		
		1°	2°	3°	1°	2°	3°	1°	2°	3°	1°	2°	3°
1.	Azot amonowy	1 009	1 049	298	997	1 058	362	1 029	990	284	1 015	1 038	361
2.	Azot azotynowy	926	63,7	5,4	1 474	75,9	6,3	878	87,7	12,4	786	95,6	9,2
3.	Azot azotanowy	5,20	36,52	21,92	27,50	69,97	31,35	28,90	77,29	18,90	25,70	67,56	24,62
4.	o-fosforany	324	796	491	243	662	645	201	827	824	330	693	795
5.	Siarczany	8 559	1 802	248	9 218	1 871	1 484	5 679	1 052	1 070	5 514	1 214	910
6.	Chlorki	93 500	16 159	10 258	79 500	17 197	6 811	80 000	16 540	5 950	96 000	16 540	5 126
7.	Wapń	5 810	2 040	798	5 900	1 384	942	5 618	1 082	1 385	4 870	1 652	1 276
8.	Magnez	4 065	1 587	588	4 095	1 018	706	5 270	1 067	740	4 915	624	1 111
9.	Potas	88 000	13 234	5 833	75 250	11 905	5 058	75 250	11 623	4 620	92 253	11 259	4 708
10.	Żelazo	17,40	68,46	6,54	102,80	15,91	6,71	12,80	25,37	5,90	25,80	17,90	4,62
11.	ChZT KMnO ₄	8 665	821	905	9 808	1 085	1 075	4 094	1 100	1 182	9 142	1 205	1 210
12.	ChZT K ₂ Cr ₂ O ₇	20 328	7 204	3 492	15 488	8 610	4 471	13 552	7 615	3 472	14 036	14 754	3 988
13.	Metale ciężkie												
	Cu	0,85	0,30	0,15	1,15	0,35	0,20	1,25	0,39	0,20	1,10	0,34	0,20
	Zn	4,00	3,78	1,51	4,60	3,06	1,60	3,40	4,43	1,70	4,80	3,15	1,31
	Cd	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Ni	0,45	0,30	0,30	0,50	0,30	0,35	0,70	0,20	0,40	0,65	0,30	0,35
	Pb	1,45	0,40	0,75	1,45	<0,2	0,75	1,40	0,20	0,45	1,45	<0,2	0,75
	Cr	0,55	<0,2	<0,2	0,60	<0,2	<0,2	0,50	<0,2	0,20	0,45	<0,2	0,15

Tabela 52. Wyniki analiz chemicznych eluatów (testy dynamiczne) z granulatu osadowo-popiołowego N41

Miejsce	Objętość średnia eluatu	Oznaczany składnik/jednostka									
		pH	Przewodność	Barwa	Azot amonowy	Azot azotanowy	Rozpuszczalne ortofosforany	Chlorki	Siarczany	ChZT KMnO ₄	ChZT K ₂ Cr ₂ O ₇
	[cm ³]	–	[μS/cm]	[mgPt/dm ³]	[mg N-NH ₄ /dm ³]	[mg N-NO ₃ /dm ³]	[mg PO ₄ ³⁻ /dm ³]	[mg Cl ⁻ /dm ³]	[mg SO ₄ ²⁻ /dm ³]	[mg O ₂ /dm ³]	[mg O ₂ /dm ³]
1	154	7,07	1 543	1 000	127	2,6	138,0	105	362	341	295
2	127,5	7,56	3 760	1 400	134,5	4,8	74,0	514	379	661	984
3	110	8,06	6 600	1 400	188	4,83	49,8	620	1 852	1 258	7 872
4	101	7,86	7 200	1 400	206,5	6,85	45,6	780	2 716	794	6 888
5	145	7,67	11 200	1 600	331	10,1	70,6	900	2 942	4 106	18 893
6	212,5	7,45	12 500	7 000	334,5	18,52	89,0	790	2 942	11 961	23 222
7	228,5	7,5	12 730	12 000	223	17,38	105,0	690	3 415	7 337	24 403
8	230	7,64	12 760	16 000	274,5	18,82	87,0	590	2 634	2 388	21 648
9	234	7,68	11 070	30 000	132	19,44	93,0	570	2 798	3 435	22 042
10	233	7,69	11 290	40 000	66	16,34	58,4	330	2 469	1 617	14 170
11	239	7,64	8 830	30 000	86	12,13	48,0	335	2 058	1 819	14 957
12	232	7,71	9 510	20 000	83,3	10,78	77,0	240	1 975	1 415	13 382
13	232,5	7,64	9 830	20 000	89	15,09	84,7	170	1 852	1 112	11 414
14	238	7,73	8 970	20 000	55	12,05	79,6	134	1 523	2 526	2 362
15	230,5	7,89	7 840	20 000	215,3	10,69	65,6	80,4	1 317	2 719	7 085
16	233,5	7,87	7 230	20 000	209,5	11,32	58,8	100	1 070	2 175	7 085
17	235	7,89	6 350	20 000	185	4,25	59,9	73,7	946	530	13 776
18	240	7,81	5 620	20 000	186,3	2,68	79,8	61,6	905	1 113	7 085
19	235	7,86	4 900	20 000	165,8	3,19	85,6	58,7	905	3 580	7 872
20	233,5	8,01	3 810	20 000	201,8	2,16	98,5	42,9	617	1 580	4 723
21	237,5	7,99	4 060	20 000	191,5	1,65	69,0	50,3	782	1 580	3 936
22	238	8,0	3 470	20 000	177	1,84	70,9	29,5	700	1 490	7 872
23	238	8,14	3 020	20 000	205,8	1,92	52,6	26,8	576	425	3 149
24	240	8,05	2 850	20 000	213,3	1,68	87,9	24,1	823	389	3 149

Tabela 53. Zawartość wapnia, magnezu i potasu w eluatach z granulatu osadowo-popiołowego N41 i N42 [mg/dm³]

Miesiąc	N41 (o:pb = 7:3)			N42 (o:pk = 7:3)		
	Wapń	Magnez	Potas	Wapń	Magnez	Potas
1	430	52	140	120	28	105
2	300	140	350	105	48,5	200
3	480	440	1 130	180	100	350
4	580	510	1 004	270	305	520
5	650	728	1 356	390	492	1 073
6	765	1 100	1 835	680	1 085	1 900
7	875	1 595	1 975	785	1 420	1 993
8	975	1 825	2 077	780	1 242	1 930
9	685	1 055	1 467	680	1 102	1 508
10	704	1 080	1 530	685	1 135	1 453
11	705	1 098	1 335	575	740	1 335
12	695	975	1 347	361	880	1 289
13	765	975	1 221	590	837	1 201
14	680	903	805	405	560	805
15	590	863	995	400	315	256
16	535	758	866	355	237	535
17	495	440	352	405	420	452
18	395	390	303	365	372	425
19	155	350	276	305	360	362
20	250	275	199	270	280	317
21	295	290	219	245	280	300
22	330	295	209	320	280	243
23	300	270	181	400	330	233
24	270	130	142	315	375	392

Tabela 54. Wyniki analiz chemicznych eluatów (testy dynamiczne) z granulatu osadowo-popiołowego N42

Miejsce	Objętość średnia eluatu	Oznaczany składnik / jednostka									
		pH	Przewodność	Barwa	Azot amonowy	Azot azotanowy	Rozpuszczalne ortofosforany	Chlorki	Siarczany	ChZT KMnO ₄	ChZT K ₂ Cr ₂ O ₇
	[cm ³]	–	[μS/cm]	[mgPt/dm ³]	[mg N-NH ₄ /dm ³]	[mg N-NO ₃ /dm ³]	[mg PO ₄ ³⁻ /dm ³]	[mg Cl ⁻ /dm ³]	[mg SO ₄ ²⁻ /dm ³]	[mg O ₂ /dm ³]	[mg O ₂ /dm ³]
1	176,5	6,98	1 055	600	130	3,28	34,0	70	222	279,1	285,4
2	126,5	6,77	1 972	600	64	6,58	29,0	225	337	518,1	1 889
3	105	7,57	4 200	600	156,5	4,73	30,2	260	1 090	1 485	5 510
4	110	8,23	6 100	600	196	3,93	51,6	620	1 728	1 217	7 872
5	152,5	7,77	8 200	800	365	4,38	57,6	790	2 428	21 053	14 563
6	200	7,38	11 400	6 000	330,5	7,2	83,2	800	3 498	11 156	28 339
7	228	7,41	12 830	10 000	312,5	13,45	122,0	730	3 498	7 036	26 371
8	229	7,59	12 090	14 000	422,5	14,2	132,4	570	2 634	13 732	20 074
9	232	7,66	10 690	30 000	195	11,25	84,8	660	2 798	1 415	21 254
10	230	7,53	10 560	30 000	164	10,2	72,4	380	1 893	1 011	15 350
11	239	7,71	8 190	30 000	81,5	8,65	54,7	400	1 728	3 435	15 350
12	230	7,63	8 680	20 000	80,3	9,38	64,7	345	1 564	2 829	15 744
13	230	7,51	8 580	20 000	115,5	7,9	74,8	210	1 605	1 213	15 744
14	236	7,55	8 370	20 000	53,5	5,85	75,0	181	1 235	2 021	4 329
15	230,5	7,62	7 450	20 000	237,5	5,37	84,5	154	1 193	870,9	7 085
16	234	7,77	6 730	20 000	211,5	4,13	73,9	121	988	3 914	7 085
17	233	7,71	6 320	20 000	196,3	3,39	61,3	87,1	823	318,6	7 872
18	236	7,69	5 770	20 000	154	2,63	82,4	91,1	700	1 113	7 085
19	277,5	7,83	5 380	20 000	148,8	5,05	98,3	88,4	658	1 686	5 904
20	233,5	7,99	3 760	20 000	226,8	3,78	97,2	77,7	650	2 738	4 723
21	238,5	7,82	4 150	20 000	188	2,58	98,9	56,3	658	2 106	3 936
22	240	7,8	3 780	20 000	206	2,44	99,1	45,6	576	745,8	5 904
23	237	7,85	3 520	20 000	221	2,13	96,3	37,5	500	475,3	1 968
24	237	7,87	3 140	20 000	220	1,91	95,5	29,5	576	389,4	1 968

Tabela 55. Ładunki ługowanych biogenów i zanieczyszczeń z granulatu osadowo-popiołowego N41 metodą dynamiczną [mg/kg s.m.]

Miesiące badań	Składnik									
	Azot amonowy	Azot azotanowy	Fosforany	Chlorki	Siarczany	Potas	Wapń	Magnez	ChZT KMnO ₄	ChZT K ₂ Cr ₂ O ₇
1	19,56	0,40	21,25	16,2	55,7	21,6	66,2	8,0	52,5	45,5
2	17,15	0,61	9,43	65,5	48,3	44,6	38,3	17,9	84,3	125,5
3	20,68	0,53	5,48	68,2	203,7	124,3	52,8	48,4	138,4	865,9
4	20,86	0,69	4,61	78,8	274,3	101,4	58,6	51,5	80,2	695,7
5	47,99	1,46	10,24	130,5	426,6	196,6	94,3	105,5	595,4	2 739
6	71,08	3,93	18,91	167,9	625,2	389,9	162,6	233,8	2 542	4 935
7	50,96	3,95	23,99	157,7	780,3	451,3	199,9	364,5	1 676	5 576
8	63,14	4,32	20,01	135,7	605,8	477,8	224,3	419,8	549,4	4 979
9	30,89	4,54	21,76	133,4	654,7	343,4	160,3	246,9	803,8	5 157
10	15,38	3,80	13,61	76,9	575,3	356,5	164,0	251,6	376,7	3 301
11	20,55	2,89	11,47	80,1	491,9	319,1	168,5	262,3	434,7	3 575
12	19,31	2,48	17,86	55,7	458,2	312,6	161,2	226,2	328,2	3 105
13	20,69	3,49	19,69	39,5	430,6	283,9	177,9	226,7	258,5	2 654
14	13,09	2,86	18,94	31,9	362,5	191,6	161,8	214,9	601,2	562,1
15	49,62	2,44	15,12	18,5	303,6	229,3	136,0	198,8	626,7	1 633
16	48,92	2,64	13,73	23,5	249,8	202,2	124,9	176,9	507,9	1 654
17	43,48	0,98	14,08	17,3	222,3	82,7	116,3	103,4	124,6	3 237
18	44,70	0,64	19,15	14,8	217,2	72,8	94,8	93,6	267,2	1 700
19	38,95	0,75	20,12	13,9	212,7	65,0	36,4	82,3	841,4	1 850
20	47,11	0,50	23,05	10,0	144,1	46,5	58,4	64,2	368,9	1 103
21	45,48	0,39	16,39	11,9	185,7	52,1	70,1	68,9	375,3	934,8
22	42,13	0,44	16,87	7,0	166,6	49,9	78,5	70,2	354,7	1 873
23	48,97	0,46	12,52	6,4	137,1	43,0	71,4	64,3	101,1	749,4
24	51,18	0,40	21,1	5,8	197,5	34,1	64,8	31,2	93,5	755,7
SUMA:	891,85	45,61	389,34	1 367,0	8 029,8	4 492,2	2 742,3	3 631,5	12 182,8	53 807,8

Tabela 56. Ładunki ługowanych biogenów i zanieczyszczeń z granulatu osadowo-popiołowego N42 metodą dynamiczną [mg/kg s.m.]

Miejsce badań	Składnik									
	Azot amonowy	Azot azotanowy	Fosforany	Chlorki	Siarczany	Wapń	Magnez	Potas	ChZT KMnO ₄	ChZT K ₂ Cr ₂ O ₇
1	22,95	0,58	6,00	12,4	39,2	21,2	4,9	18,5	49,3	50,4
2	8,10	0,83	3,67	28,5	42,6	13,23	6,1	25,3	65,5	239,0
3	16,43	0,50	3,17	27,3	114,4	18,9	10,5	36,8	156,0	578,6
4	21,56	0,43	5,68	68,2	190,1	29,7	33,6	57,2	133,9	865,9
5	55,66	0,67	8,78	120,5	370,3	59,5	75,1	163,6	3 211	2 221
6	66,10	1,44	16,64	160,0	699,6	136,0	217,0	380,0	2 231	5 668
7	71,25	3,07	27,82	166,4	797,5	179,0	323,8	454,3	1 604	6 013
8	96,75	3,25	30,32	130,5	603,2	178,6	284,5	442,0	3 145	4 597
9	45,24	2,61	19,67	153,1	649,1	157,8	255,8	349,7	328,2	4 931
10	37,72	2,35	16,65	87,4	435,4	157,5	261,1	334,1	232,5	3 531
11	19,48	2,07	13,07	95,6	413,0	137,4	176,9	319,1	820,9	3 669
12	18,46	2,16	14,88	79,3	359,7	83,2	202,4	296,4	650,6	3 621
13	26,57	1,82	17,20	48,3	369,1	135,7	192,6	276,2	278,9	3 621
14	12,63	1,37	17,70	42,7	291,5	95,6	132,2	190,0	476,9	1 022
15	54,74	1,24	19,48	35,5	275,0	92,2	72,6	59,0	200,7	1 633
16	49,49	0,97	17,29	28,2	231,2	83,1	55,6	125,2	916,0	1 658
17	45,73	0,79	14,28	20,3	191,8	94,4	97,9	105,3	74,2	1 834
18	36,34	0,62	19,45	21,5	165,2	86,1	87,91	100,3	262,7	1 672
19	41,28	1,40	27,28	24,5	182,6	84,6	99,9	100,5	467,8	1 638
20	52,95	0,88	22,70	18,2	151,8	63,1	65,4	73,9	639,3	1 103
21	44,84	0,61	23,59	13,4	156,9	58,4	66,8	71,4	502,4	938,7
22	49,44	0,59	23,78	10,9	138,2	76,8	67,2	58,3	179,0	1 417,0
23	52,38	0,50	22,82	8,9	118,5	94,8	78,2	55,2	112,6	466,4
24	52,14	0,45	22,63	7,0	136,5	74,7	88,9	92,8	92,3	466,4
SUMA:	998,21	31,18	414,56	1 408,8	7 122,5	2 211,4	2 956,7	4 185,0	16 830,5	53 453,3

Tabela 57. Stężenia i ładunki ługowanych WWA z granulatu osadowo-popiołowego N41 metodą dynamiczną

WWA	Mieściac badań															
	3	6	9	12	15	18	21	24	3	6	9	12	15	18	21	24
	µg/dm³							µg/kg s.m.								
Naftalen	1,44	0,47	0,00	11,61	7,59	2,97	6,20	1,61	0,16	0,10	0,00	2,69	1,75	0,71	1,47	0,39
Acenaftylen	0,63	0,35	1,25	1,41	1,00	0,52	0,82	0,37	0,13	0,07	0,29	0,33	0,23	0,12	0,19	0,09
Acenaften	1,28	3,62	2,01	6,49	1,13	1,31	2,69	0,81	0,14	0,77	0,47	1,51	0,26	0,31	0,64	0,19
Fluoren	0,49	0,54	2,01	2,39	0,39	1,06	1,43	0,39	0,05	0,11	0,47	0,55	0,09	0,25	0,34	0,09
Fenantren	1,94	2,09	9,77	4,37	1,84	1,74	2,36	1,31	0,21	0,44	2,29	1,01	0,42	0,42	0,56	0,31
Antracen	1,31	0,75	0,75	1,93	1,44	0,48	1,53	0,75	0,14	0,16	0,18	0,45	0,33	0,12	0,36	0,18
Fluoranten	4,19	2,24	14,33	8,86	2,03	2,17	3,97	0,75	0,46	0,48	3,35	2,06	0,47	0,52	0,94	0,18
Piren	2,09	1,24	0,00	4,40	1,26	1,31	1,35	0,65	0,50	0,26	0,00	1,02	0,29	0,31	0,32	0,16
Benzo(a)antracen	3,97	2,57	16,29	3,77	0,64	0,84	3,20	1,08	0,44	0,55	3,81	0,87	0,15	0,20	0,76	0,26
Chryzen	6,03	4,23	28,63	4,32	1,19	1,28	3,15	0,94	0,66	0,90	6,70	1,00	0,27	0,31	0,75	0,23
Benzo(b)fluoranten	0,00	0,00	23,73	0,00	3,69	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	5,55	0,00	0,85	0,00	0,00	0,00
Benzo(k)fluoranten	158,55	12,40	807,07	57,55	4,85	3,27	4,72	2,77	17,44	2,63	188,85	13,35	1,12	0,78	1,12	0,66
Benzo(a)piren	9,11	3,53	33,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,75	7,73	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Indeno(1,2,3-cd)piren	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Dibenzo(a,h)antracen	6,42	0,00	12,81	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,71	0,00	3,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzo(g,h,i)perylen	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Suma 16WWA	—															
									22,04	7,22	222,69	24,84	6,23	4,05	7,45	2,74

Tabela 58. Steżenia i ładunki ługowanych WWA z granulatu osadowo-popiołowego N42 metodą dynamiczną

WWA	Miesiące badań															
	3	6	9	12	15	18	21	24	3	6	9	12	15	18	21	24
	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$								$\mu\text{g}/\text{kg s.m.}$							
Naftalen	1,70	0,00	0,00	3,82	1,92	3,50	7,42	0,00	0,18	0,00	0,00	0,88	0,44	0,83	1,77	0,00
Acenaftylen	0,00	0,42	0,00	1,30	0,98	0,44	0,60	5,92	0,00	0,08	0,00	0,30	0,23	0,10	0,14	1,40
Acenaften	3,43	1,03	0,97	3,97	2,02	1,52	0,76	1,07	0,36	0,21	0,23	0,91	0,47	0,36	0,18	0,25
Fluoren	0,52	0,57	1,25	2,18	0,50	0,72	0,43	0,69	0,05	0,11	0,29	0,50	0,12	0,17	0,10	0,16
Fenantren	2,20	4,10	8,38	2,94	1,40	1,12	1,15	2,45	0,23	0,82	1,94	0,68	0,32	0,26	0,27	0,58
Antracen	0,00	0,83	0,56	1,33	0,67	0,58	0,43	1,39	0,00	0,17	0,13	0,30	0,15	0,14	0,10	0,33
Fluoranten	3,58	7,36	12,50	12,36	0,00	3,84	1,28	3,53	0,36	1,47	2,9	2,84	0,00	0,91	0,31	0,84
Piren	1,69	13,36	0,00	3,07	3,39	1,48	0,82	0,75	0,18	2,67	0,00	0,71	0,78	0,35	0,20	0,18
Benzo(a)antracen	11,49	5,82	15,56	4,62	1,29	1,32	0,74	1,60	1,21	1,16	3,61	1,06	0,30	0,31	0,18	0,38
Chryzen	11,29	15,61	24,28	4,50	1,23	1,27	1,05	1,06	1,19	3,12	5,63	1,04	0,28	0,30	0,25	0,25
Benzo(b)fluoranten	0,00	3,38	27,45	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,68	6,37	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzo(k)fluoranten	182,05	157,46	834,84	7,02	3,97	3,33	2,59	8,09	19,12	31,49	193,68	1,61	0,92	0,79	0,62	1,92
Benzo(a)piren	18,75	12,99	33,06	5,78	0,00	0,00	0,00	2,28	1,97	2,60	7,67	1,33	0,00	0,00	0,00	0,54
Indeno(1,2,3-cd)piren	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Dibenzo(a,h)antracen	7,54	12,50	8,75	0,00	0,00	5,45	0,00	0,00	0,79	2,50	2,03	0,00	0,00	1,29	0,00	0,00
Benzo(g,h,i)perylen	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Suma 16 WWA	-								25,64	47,08	224,48	12,16	4,01	5,81	4,12	6,83

Tabela 59. Wyniki analiz chemicznych eluatów (testy dynamiczne) z granulatów osadowo-popiołowych N41/m

Miesiąc badań	Objętość średnia eluatu	Oznaczenia składników/jednostka											
		pH	Przewodność [µS/cm]	Azot azotanowy [mg NNO ₃ / dm ³]	Azot amonowy [mg NNH ₄ / dm ³]	Rozp. o-fosforany [mg PO ₄ ³⁻ / dm ³]	Chlorki [mg Cl ⁻ / dm ³]	Sód [mg Na / dm ³]	Wapń [mg Ca / dm ³]	Magnez [mg Mg / dm ³]	Potas [mg K/dm ³]	ChZT	ChZT
												KMnO ₄	K ₂ Cr ₂ O ₇
1	91,3	6,81	109 500	n.o.	232	20,7	38 500	248	309	291,8	32 450	112,2	3 200
2	22,0	6,41	495 000	3 270	2 430	14,0	144 000	2 860	6 589	2 058	118 400	5 107	30 668
3	185,3	6,50	469 000	2 700	2 410	19,0	140 000	2 220	8 513	4 780	113 000	5 214	26 895
4	206,0	6,70	423 000	1 535	1 459	25,7	125 000	1 310	6 371	3 512	111 400	3 299	20 834
5	205,3	6,68	276 000	1 075	1 041	58,0	84 500	720	3 795	2 180	82 800	2 448	15 152
6	222,7	7,45	143 500	785	619	46,1	51 750	365	797,5	1 686	42 000	1171	17 895
7	226,0	7,98	61 300	11,6	399	31,2	30 000	211	374,5	737,9	25 000	1 224	8 947
8	228,3	7,67	38 400	11,0	434	65,0	10 500	141	402,5	925,9	11 200	1 794	6 065
9	231,3	7,62	24 800	9,2	318	65,3	6 200	89,1	210,5	403,9	6 700	979,2	5 354
10	224,0	7,93	17 600	9,0	318	51,4	4 100	68,6	146,5	283,9	4 260	778,1	4 160
11	230,7	7,63	9 400	9,0	286	67,4	3 000	51,7	63,8	140,9	3 120	847,1	4 098
12	149,3	8,01	6 980	8,0	281	89,2	2 000	38,1	61,5	173,9	2 020	726,3	5 264
13	202,0	8,03	6 210	8,0	280	68,8	1 300	35,2	56,9	52,4	1 430	550,4	3 306
14	227,3	8,07	5 590	8,0	296	49,2	1 200	32,5	49,0	68,9	1 210	435,1	2 050
15	169,3	8,08	5 320	8,0	318	50,3	1 100	39,9	39,7	23,7	1 140	435,1	2 370
16	202,7	7,99	5 030	n.o.	328	36,2	900	32,3	39,6	22,3	958	457,1	2 442
17	201,3	8,06	4 690	n.o.	328	29,3	800	30,3	43,1	22,2	840	418,6	2 096
18	226,7	8,09	4 250	n.o.	328	57,3	700	29,5	40,7	21,5	740	402,1	1 990
19	170,7	8,05	3 900	n.o.	356	131,7	700	28,7	47,4	26,8	762	407,6	1 913
20	205,3	8,06	3 840	n.o.	318	70,8	550	29,5	43,2	22,3	580	330,6	1 695
21	222,7	8,05	3 670	n.o.	311	64,3	500	25,0	39,5	28,3	519	297,7	1 724
22	217,3	8,02	3 570	n.o.	308	83,6	480	22,7	50,6	21,8	503	220,7	1 667
23	211,3	7,98	3 390	n.o.	318	107,3	420	22,4	50,8	30,2	450	187,8	1 530
24	216,7	8,15	3 200	n.o.	293	102,1	350	20,2	29,8	26,8	385	215,3	1 402

Tabela 60. Ładunki ługowanych biogenów i zanieczyszczeń z granulatu osadowo-popiołowego N41/m metodą dynamiczną [mg/kg s.m.]

Miejsce badań	Składnik									
	Azot azotanowy	Azot amonowy	Rozp. o-fosforany	Chlorki	Sód	Wapń	Magnez	Potas	ChZT KMnO ₄	ChZT K ₂ Cr ₂ O ₇
1	n.o	21,2	1,9	3 516	22,7	28,2	26,7	2 964	10,2	292,3
2	71,9	53,5	0,3	3168	62,9	144,9	45,3	2 605	112,4	674,7
3	500,4	446,7	3,5	25 947	411,4	1 578	885,9	20 943	966,3	4 984
4	316,2	300,6	5,3	25 750	269,9	1 313	725,1	22 949	679,5	4 292
5	220,7	213,8	11,9	17 351	147,8	779,1	447,6	17 002	502,6	3 111
6	174,8	137,8	10,3	11 523	81,3	177,6	375,4	9 352	260,7	3 985
7	2,62	90,2	7,1	6 780	47,7	84,6	166,8	5 650	276,6	2 022
8	2,51	99,1	14,8	1 895	32,2	91,9	211,4	2 557	409,7	1 385
9	2,13	73,6	15,0	786,5	20,6	48,7	93,4	1 550	226,5	1 239
10	2,02	71,2	11,5	295,7	15,4	32,8	63,6	954,2	174,3	931,8
11	2,08	66,0	15,5	692,0	11,9	14,7	32,5	719,7	195,4	945,3
12	1,19	42,0	13,3	298,7	5,7	9,2	26,0	301,7	108,5	786,1
13	1,62	56,6	13,9	262,6	7,1	11,5	10,6	288,9	111,2	667,8
14	1,82	67,3	11,2	272,8	7,4	11,1	15,7	275,1	98,9	466,0
15	1,35	53,8	8,5	186,3	6,8	6,7	4,0	193,0	73,7	401,3
16	n.o	66,5	7,3	182,4	6,5	8,0	4,5	194,2	92,6	494,9
17	n.o	66,0	5,9	161,1	6,1	8,7	4,5	169,1	84,3	422,0
18	n.o	74,3	12,9	158,7	6,7	9,2	4,9	167,7	91,1	451,1
19	n.o	60,8	22,5	119,5	4,9	8,1	4,6	130,0	69,6	326,5
20	n.o	65,3	14,5	112,9	6,1	8,9	4,6	119,1	67,9	348,0
21	n.o	69,2	14,3	111,3	5,6	8,8	6,3	115,6	66,3	383,9
22	n.o	66,9	18,0	104,3	4,9	11,0	4,7	109,3	48,0	362,3
23	n.o	67,2	22,7	88,8	4,7	10,7	6,4	95,1	39,7	323,3
24	n.o	63,5	22,1	75,8	4,4	6,5	5,8	83,4	46,6	303,8
SUMA:	1 301,41	2 392,9	284,3	99 839,2	1 200,6	4 411,0	3 176,1	89 486,6	4 812,6	29 598,7

Tabela 61. Wyniki analiz chemicznych eluatów (testy dynamiczne) z granulatów osadowo-popiołowych N42/m

Miesiąc badań	Objętość średnia eluatu	Oznaczany składnik/jednostka											
		pH	Przewodność	Azot azotanowy	Azot amonowy	Rozp. o-fosforany	Chlorki	Sód	Wapń	Magnez	Potas	ChZT KMnO ₄	ChZT K ₂ Cr ₂ O ₇
		[cm ³]	[μS/cm]	[mg NNO ₃ / /dm ³]	[mg NNH ₄ / /dm ³]	[mg PO ₄ ³⁻ / /dm ³]	[mg Cl ⁻ / /dm ³]	[mg Na/ /dm ³]	[mg Ca/ /dm ³]	[mg Mg/ /dm ³]	[mg K/ /dm ³]	[mg O ₂ / /dm ³]	[mg O ₂ / /dm ³]
1	60	7,03	145 500	n.o.	264	21,3	46 300	307	501	293,8	40 200	278,9	3 850
2	48,3	6,61	474 000	5 790	1 940	11,9	140 000	2 990	4 785	3 160	116 600	5 214	37 026
3	191,0	6,72	429 000	3 890	1 610	12,2	124 000	1 700	7 899	5 480	109 000	5 107	23 486
4	214,0	6,89	345 000	2 400	1 209	14,3	102 000	1 070	6 425	3 800	93 300	3 192	17 803
5	210,0	6,62	222 500	1 380	743	23,1	65 500	629	1 400	2 260	60 400	1 756	16 287
6	230,7	7,26	139 500	830	496	23,6	40 500	388	895,5	1 463	38 400	1 623	15 156
7	228,7	7,58	82 800	310	426	24,2	27 500	283	603,5	1 273	20 500	1 118	9 313
8	217,7	7,28	63 600	140	492	40,5	17 900	225	310,5	372,9	18 750	1 294	6 814
9	230,0	7,56	41 500	61,5	347	46,1	12 600	146	273,5	404,9	12 100	1 034	4 642
10	225,3	7,96	31 000	33,0	339	46,1	7 600	115	147,5	302,9	7 700	848,7	4 045
11	225,3	7,96	18 700	22,0	282	65,0	5 500	86,2	85,9	156,9	5 840	764,7	3 572
12	226,7	8,10	9 790	25,6	263	49,4	3 300	55,2	65,4	61,3	3 320	473,5	3 121
13	234,7	8,05	7 140	19,0	246	49,2	2 000	41,6	44,6	28,7	2 040	402,1	3 116
14	242,0	8,13	5 720	16,9	221	56,5	1 800	35,9	94,2	52,9	1 830	374,6	1 955
15	228,3	8,14	6 010	17,9	270	68,4	2 100	38,5	35,4	20,5	2 110	402,1	2 176
16	229,3	8,07	5 780	n.o.	310	36,8	1 500	37,7	34,8	20,4	1 530	336,2	2 341
17	225,3	8,12	4 440	n.o.	270	57,0	1 000	32,3	30,4	15,6	1 020	418,6	1 976
18	226,0	8,05	4 170	n.o.	276	84,7	900	30,5	23,2	13,3	900	413,1	1 755
19	228,0	7,98	4 400	n.o.	287	76,1	800	29,5	16,4	15,9	830	374,6	1 687
20	232,0	8,23	3 530	n.o.	254	94,8	700	29,5	15,9	14,1	714	286,7	1 198
21	230,0	8,23	3 520	n.o.	251	90,2	650	26,4	55,5	18,0	666	187,8	1 344
22	226,0	8,17	3 260	n.o.	227	95,5	620	23,6	28,4	21,8	618	231,7	1 446
23	232,0	8,08	3 210	n.o.	248	97,3	600	23,4	21,9	21,0	597	165,8	1 230
24	237,3	8,24	3 150	n.o.	241	108	450	20,8	33,6	19,4	475	165,8	1 074

Tabela 62. Ładunki ługowanych biogenów i zanieczyszczeń z granulatu osadowo-popiołowego N42/m metodą dynamiczną [mg/kg s.m.]

Miejsce badań	Składnik									
	Azot azotanowy	Azot amonyowy	Rozp. o-fosforany	Chlorki	Sód	Wapń	Magnez	Potas	ChZT KMnO ₄	ChZT K ₂ Cr ₂ O ₇
1	n.o	15,8	1,3	2 778	18,4	30,1	17,6	2 412	16,7	231,0
2	279,8	93,8	0,6	6 767	144,5	231,3	152,7	5 636	252,0	1 790
3	743,0	307,5	2,3	23 684	324,7	1 509	1 047	20 819	975,5	4 486
4	513,6	258,7	3,1	21 828	229,0	1 375	813,2	19 966	683,1	3 809
5	289,8	156,0	4,8	13 755	132,1	293,9	474,6	12 684	368,8	3 420
6	191,5	114,4	5,4	9 342	89,5	206,6	337,4	8 858	374,4	3 496
7	70,89	97,4	5,5	6 288	64,7	138,0	291,1	4 688	255,6	2 130
8	30,47	107,1	8,8	3 896	49,0	67,6	81,2	4 081	281,7	1 483
9	14,15	79,8	10,6	2 898	33,6	62,9	93,1	2 783	237,7	1 068
10	7,44	76,4	10,4	1 713	25,9	33,2	68,3	1 735	191,2	911,5
11	4,96	63,5	14,6	1 239	19,4	19,4	35,4	1 316	172,3	804,9
12	5,80	59,6	11,2	748,0	12,5	14,8	13,9	752,5	107,3	707,4
13	4,46	57,7	11,5	469,3	9,8	10,5	6,7	478,7	94,4	731,2
14	4,09	53,5	13,7	435,6	8,7	22,8	12,8	442,9	90,7	473,1
15	4,09	61,7	15,6	479,5	8,8	8,1	4,7	481,8	91,8	496,9
16	n.o.	71,1	8,4	344,0	8,6	8,0	4,7	350,9	77,1	536,9
17	n.o.	60,8	12,8	225,3	7,3	6,9	3,5	229,8	94,3	445,3
18	n.o.	62,4	19,1	203,4	6,9	5,2	3,0	203,4	93,4	396,6
19	n.o.	65,4	17,4	182,4	6,7	3,7	3,6	189,2	85,4	384,6
20	n.o.	58,9	22,0	162,4	6,8	3,7	3,3	165,6	66,5	277,9
21	n.o.	57,7	20,7	149,5	6,1	12,8	4,1	153,2	43,2	309,1
22	n.o.	51,3	21,6	140,1	5,3	6,4	4,9	139,7	52,4	326,8
23	n.o.	57,5	22,6	139,2	5,4	5,1	4,9	138,5	38,5	285,4
24	n.o.	57,2	25,6	106,8	4,9	8,0	4,6	112,7	39,3	254,9
SUMA:	2 164,03	2 145,4	289,8	97 973,7	1 228,7	4 082,2	3 485,9	88 816,4	4 783,3	29 255,4

Tabela 63. Ładunki nadmiarowe ługowanych składników z granulatu osadowo-popiołowego N41 metodą dynamiczną [mg/kg s.m.]

Miejsce badań	Składnik											
	Azot amonyowy	Azot azotanowy	Chlorki	Siarczany	Potas	ChZT K ₂ Cr ₂ O ₇	Cu	Zn	Cd	Ni	Pb	Cr
1	18,0	-4,22	-138	-21,3	9,2	26	-0,04	-0,21	-0,03	-0,07	-0,07	-0,08
2	15,9	-3,21	-62	-15,4	34,4	110	0,00	-0,07	-0,03	-0,04	-0,06	-0,06
3	19,6	-2,77	-42	148,7	115,5	852	0,01	0,01	-0,02	-0,03	-0,06	-0,05
4	19,8	-2,34	-22	223,8	93,3	683	-0,02	-0,06	-0,02	-0,04	-0,05	-0,05
5	46,5	-2,89	-15	354,1	185,0	2 721	0,04	0,25	-0,03	-0,01	-0,06	-0,07
6	69,0	-2,44	-45	518,9	372,9	4 908	0,06	0,68	-0,04	0,04	-0,06	-0,10
7	48,7	-2,90	-71	666,1	433,0	5 548	0,04	0,80	-0,05	0,05	-0,07	-0,11
8	60,8	-2,58	-94	490,8	459,4	4 950	0,01	0,89	-0,05	0,02	-0,06	-0,11
9	28,5	-2,48	-101	537,7	324,7	5 128	-0,06	0,34	-0,05	-0,03	-0,09	-0,11
10	13,0	-3,19	-156	458,8	337,9	3 272	-0,07	0,23	-0,05	-0,02	-0,10	-0,12
11	18,2	-4,28	-159	372,4	299,9	3 545	-0,09	-0,19	-0,05	-0,05	-0,11	-0,12
12	17,0	-4,48	-176	342,2	294,1	3 076	-0,10	-0,06	-0,05	-0,06	-0,10	-0,12
13	18,4	-3,49	-193	314,3	265,3	2 625	-0,09	-0,09	-0,05	-0,06	-0,11	-0,12
14	10,7	-4,28	-206	243,5	172,6	532	-0,10	-0,21	-0,05	-0,08	-0,11	-0,12
15	47,7	-4,45	-212	191,0	212,9	1 618	-0,10	-0,18	-0,05	-0,09	-0,11	-0,12
16	46,6	-4,37	-210	133,1	183,5	1 625	-0,10	-0,32	-0,05	-0,09	-0,11	-0,12
17	41,1	-6,07	-218	104,8	63,9	3 208	-0,12	-0,35	-0,05	-0,10	-0,11	-0,12
18	42,3	-6,56	-225	97,2	53,6	1 670	-0,12	-0,37	-0,05	-0,10	-0,12	-0,12
19	36,6	-6,30	-221	95,2	46,2	1 821	-0,11	-0,38	-0,05	-0,10	-0,11	-0,12
20	44,8	-6,50	-223	27,3	27,8	1 074	-0,11	-0,39	-0,05	-0,11	-0,11	-0,12
21	43,1	-6,73	-226	67,0	33,1	905	-0,11	-0,39	-0,05	-0,11	-0,11	-0,12
22	39,7	-6,70	-231	47,6	30,8	1 844	-0,11	-0,38	-0,05	-0,11	-0,12	-0,12
23	46,6	-6,68	-232	18,1	23,9	720	-0,12	-0,42	-0,05	-0,12	-0,12	-0,12
24	48,8	-6,80	-234	77,5	14,9	726	-0,11	-0,42	-0,05	-0,11	-0,12	-0,12

Tabela 64. Ładunki nadmiarowe ługowanych składników z granulatu osadowo-popiołowego N42 metodą dynamiczną [mg/kg s.m.]

Miesiąc badań	Składnik											
	Azot amonyowy	Azot azotanowy	Chlorki	Siarczany	Potas	ChZT K ₂ Cr ₂ O ₇	Cu	Zn	Cd	Ni	Pb	Cr
1	21,2	-4,72	-164	-49,1	4,4	28	-0,06	-0,27	-0,04	-0,08	-0,08	-0,09
2	6,8	-2,96	-98	-20,6	15,2	223	-0,04	-0,18	-0,03	-0,06	-0,06	-0,06
3	15,4	-2,65	-78	62,0	28,4	565	-0,01	-0,14	-0,02	-0,04	-0,05	-0,05
4	20,5	-2,87	-42	135,1	48,4	852	-0,04	-0,12	-0,02	-0,04	-0,06	-0,06
5	54,1	-3,91	-32	294,0	151,4	2 202	0,03	0,09	-0,03	-0,02	-0,07	-0,07
6	64,1	-4,56	-40	599,6	364,0	5 643	0,19	0,54	-0,04	0,03	-0,05	-0,09
7	69,0	-3,77	-62	683,5	436,1	5 984	0,15	0,70	-0,05	0,06	-0,04	-0,10
8	94,5	-3,62	-98	488,7	423,7	4 568	0,05	0,42	-0,05	0,03	-0,05	-0,11
9	42,9	-4,35	-79	533,1	331,2	4 902	-0,04	0,09	-0,05	-0,01	-0,08	-0,11
10	35,4	-4,55	-143	320,4	315,7	3 502	-0,06	-0,05	-0,05	-0,02	-0,09	-0,12
11	17,1	-5,10	-143	293,5	299,9	3 639	-0,09	-0,18	-0,05	-0,05	-0,11	-0,12
12	16,2	-4,74	-151	244,7	278,0	3 592	-0,09	-0,16	-0,05	-0,06	-0,10	-0,12
13	24,3	-5,08	-182	254,2	257,8	3 592	-0,09	-0,35	-0,05	-0,06	-0,11	-0,12
14	10,3	-5,71	-193	173,5	171,1	992	-0,10	-0,39	-0,05	-0,08	-0,11	-0,12
15	52,3	-5,68	-195	159,1	40,4	1 601	-0,12	-0,42	-0,05	-0,10	-0,11	-0,12
16	47,2	-6,05	-206	114,2	106,5	1 629	-0,11	-0,39	-0,05	-0,09	-0,11	-0,12
17	43,4	-6,20	-213	75,3	86,7	1 805	-0,12	-0,40	-0,05	-0,09	-0,11	-0,12
18	34,0	-6,46	-214	47,2	81,4	1 643	-0,11	-0,42	-0,05	-0,10	-0,12	-0,12
19	38,5	-6,92	-253	43,8	78,3	1 604	-0,13	-0,47	-0,06	-0,10	-0,13	-0,14
20	50,6	-6,12	-215	35,0	55,2	1 074	-0,11	-0,42	-0,05	-0,10	-0,12	-0,12
21	42,5	-6,54	-225	37,7	52,4	909	-0,11	-0,42	-0,05	-0,10	-0,12	-0,12
22	47,0	-6,61	-229	18,2	39,1	1 387	-0,12	-0,40	-0,05	-0,10	-0,12	-0,12
23	50,0	-6,61	-228	0,0	36,3	437	-0,11	-0,42	-0,05	-0,10	-0,12	-0,12
24	49,8	-6,66	-230	18,0	73,8	437	-0,11	-0,38	-0,05	-0,09	-0,12	-0,12

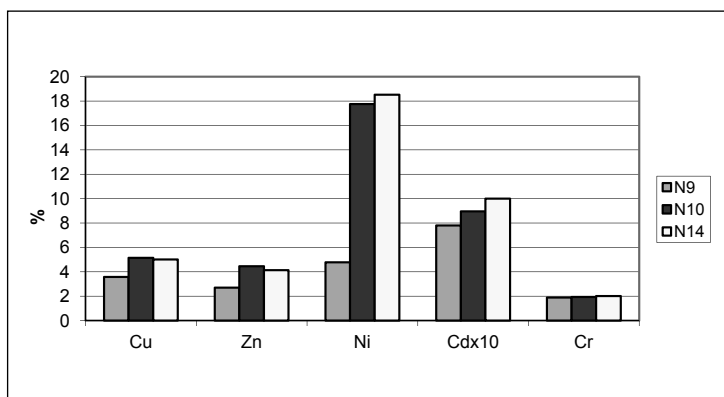
Tabela 65. Ładunki nadmiarowe ługowanych składników z granulatu osadowo-popiołowego N41/m metodą dynamiczną [mg/kg s.m.]

Miejsiac badań	Składnik											
	Azot amonowy	Azot azotanowy	Chlorki	Siarczany	Potas	ChZT K ₂ Cr ₂ O ₇	Cu	Zn	Cd	Ni	Pb	Cr
1	20,3	22,83	3 425	-50,4	2 957	281	-0,04	-0,12	-0,01	-0,04	-0,04	-0,05
2	53,2	71,28	3 146	45,3	2 603	672	0,03	0,82	0,02	0,00	-0,01	-0,01
3	444,8	494,84	25 761	263,2	20 928	4 961	0,34	3,84	0,11	0,02	-0,09	-0,09
4	298,5	310,03	25 544	105,1	22 932	4 266	0,34	1,69	0,08	0,01	-0,04	-0,10
5	211,7	214,57	17 145	-16,4	16 985	3 086	0,29	0,76	-0,01	-0,01	-0,05	-0,10
6	135,6	168,11	11 300	-96,9	9 334	3 957	0,27	-0,07	-0,03	-0,03	-0,07	-0,10
7	87,9	-4,16	6 554	-133,1	5 632	1 994	0,06	-0,29	-0,04	-0,06	-0,10	-0,11
8	96,8	-4,34	2 169	-150,5	2 539	1 356	0,08	-0,29	-0,04	-0,06	-0,10	-0,11
9	71,3	-4,81	1 203	-164,5	1 531	1 210	-0,09	-0,36	-0,04	-0,08	-0,10	-0,11
10	69,0	-4,70	694	-163,8	936,3	904	-0,09	-0,35	-0,04	-0,07	-0,11	-0,11
11	63,7	-4,84	461	-172,6	701,2	916	-0,07	-0,41	-0,04	-0,08	-0,11	-0,12
12	40,5	-3,29	149	-113,8	289,7	767	-0,04	-0,26	-0,03	-0,06	-0,07	-0,07
13	54,5	-4,44	61	-154,5	272,7	643	-0,08	-0,36	-0,04	-0,07	-0,09	-0,10
14	65,0	-5,00	45	-174,5	256,9	438	-0,10	-0,40	-0,04	-0,09	-0,11	-0,11
15	62,5	-3,46	53	-127,4	216,7	458	-0,07	-0,30	-0,03	-0,06	-0,08	-0,08
16	64,4	-3,46	-20	-155,6	177,9	470	-0,09	-0,37	-0,04	-0,09	-0,10	-0,10
17	64,0	-3,46	-40	-155,0	153,0	397	-0,09	-0,36	-0,04	-0,08	-0,10	-0,10
18	72,1	-3,46	-68	-174,6	149,6	423	-0,10	-0,41	-0,04	-0,09	-0,10	-0,11
19	59,1	-3,46	-51	-131,6	116,4	305	-0,08	-0,31	-0,03	-0,07	-0,08	-0,09
20	63,2	-3,46	-92	-158,2	102,7	322	-0,09	-0,38	-0,04	-0,09	-0,10	-0,10
21	67,0	-3,46	-111	-172,6	97,8	356	-0,09	-0,39	-0,04	-0,08	-0,11	-0,11
22	64,8	-3,46	-113	-168,9	91,9	335	-0,10	-0,40	-0,04	-0,09	-0,11	-0,11
23	65,1	-3,46	-123	-164,3	78,2	297	-0,10	-0,39	-0,04	-0,09	-0,11	-0,11
24	61,3	-3,46	-141	-169,0	66,1	277	-0,10	-0,39	-0,04	-0,10	-0,11	-0,11

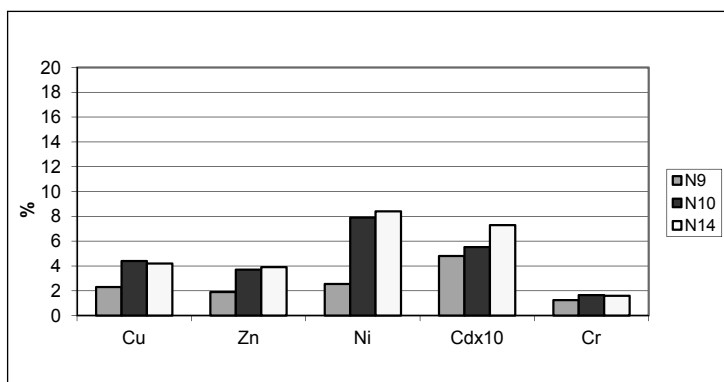
Tabela 66. Ładunki nadmiarowe ługowanych składników z granulatu osadowo-popiołowego N42/m metodą dynamiczną [mg/kg s.m.]

Miejsiac badań	Składnik											
	Azot amonyowy	Azot azotanowy	Chlorki	Siarczany	Potas	ChZT K ₂ Cr ₂ O ₇	Cu	Zn	Cd	Ni	Pb	Cr
1	15,2	15,00	2 718	-29,6	2 407	224	-0,02	-0,08	-0,01	-0,03	-0,02	-0,03
2	93,3	278,40	6 718	105,9	5 632	1 784	0,24	1,36	0,03	0,02	-0,02	-0,01
3	305,6	737,26	23 493	171,9	20 804	4 462	0,74	2,75	0,11	0,04	-0,10	-0,06
4	256,6	507,18	21 614	57,8	19 949	3 783	0,71	1,18	0,06	0,07	-0,04	-0,11
5	153,9	283,50	13 545	-35,9	12 667	3 394	0,45	0,13	-0,01	-0,02	-0,07	-0,08
6	112,1	184,53	9 111	-95,0	8 839	3 467	0,33	-0,12	-0,03	-0,03	-0,09	-0,09
7	95,1	64,03	6 060	-118,2	4 669	2 101	0,11	-0,21	-0,03	-0,05	-0,08	-0,10
8	104,9	23,94	3 679	-125,2	4 064	1 456	-0,03	-0,31	-0,04	-0,07	-0,08	-0,10
9	77,5	7,25	2 668	-150,4	2 765	1 039	0,00	-0,34	-0,04	-0,06	-0,10	-0,11
10	74,1	0,68	1 487	-154,4	1 717	883	-0,02	-0,36	-0,04	-0,07	-0,11	-0,11
11	61,3	-1,80	1 014	-160,8	1298	777	-0,04	-0,30	-0,04	-0,08	-0,10	-0,11
12	57,3	-1,00	521	-168,8	734,4	679	-0,06	-0,38	-0,04	-0,08	-0,10	-0,11
13	55,4	-2,58	235	-178,0	459,9	702	-0,09	-0,39	-0,05	-0,08	-0,11	-0,12
14	51,1	-3,17	194	-184,9	423,5	443	-0,11	-0,44	-0,05	-0,09	-0,11	-0,12
15	61,1	-2,65	264	-173,6	476,9	482	-0,10	-0,41	-0,04	-0,09	-0,10	-0,11
16	68,8	-2,65	115	-174,8	332,5	508	-0,10	-0,42	-0,04	-0,09	-0,11	-0,11
17	58,6	-2,65	0	-173,0	211,8	417	-0,10	-0,40	-0,04	-0,09	-0,11	-0,11
18	60,1	-2,65	-23	-173,9	185,3	368	-0,10	-0,42	-0,04	-0,09	-0,11	-0,11
19	63,2	-2,65	-46	-175,7	171,0	356	-0,10	-0,38	-0,04	-0,10	-0,11	-0,11
20	56,6	-2,65	-70	-178,8	147,1	249	-0,10	-0,42	-0,05	-0,10	-0,11	-0,12
21	55,4	-2,65	-81	-177,9	134,8	280	-0,10	-0,41	-0,04	-0,10	-0,11	-0,12
22	49,0	-2,65	-86	-175,5	121,6	299	-0,09	-0,39	-0,04	-0,08	-0,11	-0,11
23	55,2	-2,65	-93	-180,2	119,9	256	-0,10	-0,42	-0,05	-0,10	-0,12	-0,12
24	54,8	-2,65	-131	-184,9	93,7	225	-0,11	-0,43	-0,05	-0,11	-0,12	-0,12

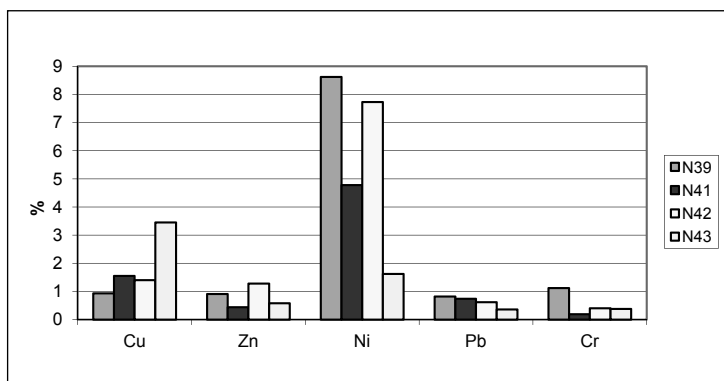
ZAŁĄCZNIK 2



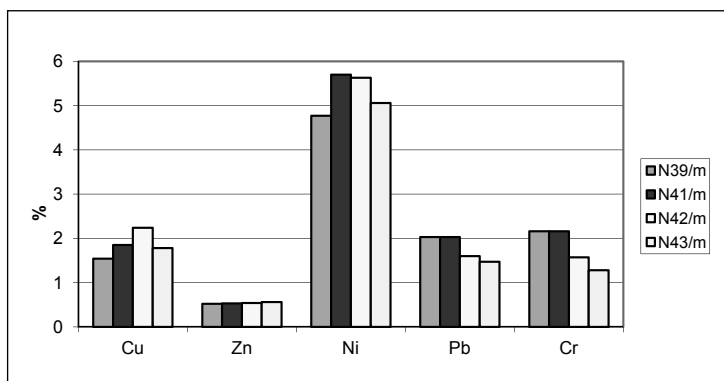
Rys. 35. Wymycie metali w stosunku do zawartości metali wyekstrahowanych w wodzie królewskiej (granulaty N9, N10, N14) [%]



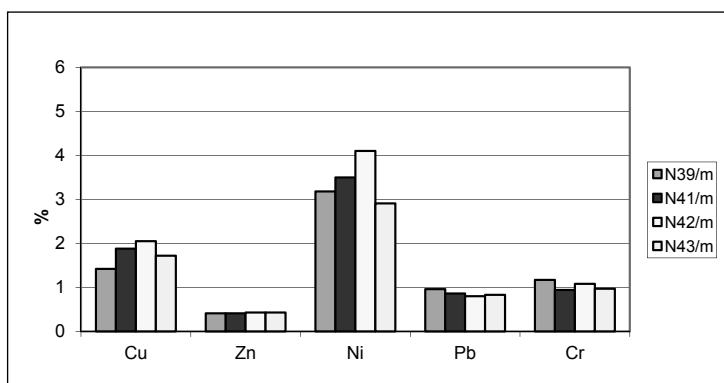
Rys. 36. Wymycie metali w stosunku do zawartości metali wyekstrahowanych wg Tessiera (granulaty N9, N10, N14) [%]



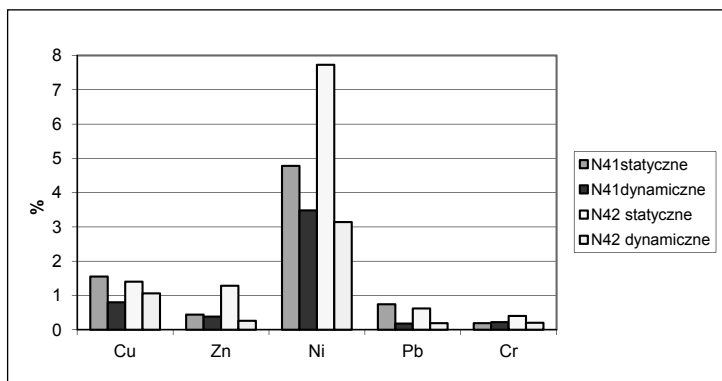
Rys. 37. Wymycie metali w stosunku do zawartości metali wyekstrahowanych w wodzie królewskiej (granulaty N39, N41, N42, N43) [%]



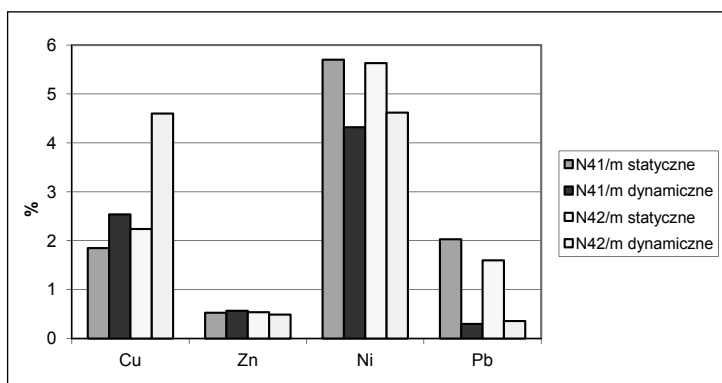
Rys. 38. Wymycie metali w stosunku do zawartości metali wyekstrahowanych w wodzie królewskiej (granulaty N39/m, N41/m, N42/m, N43/m) [%]



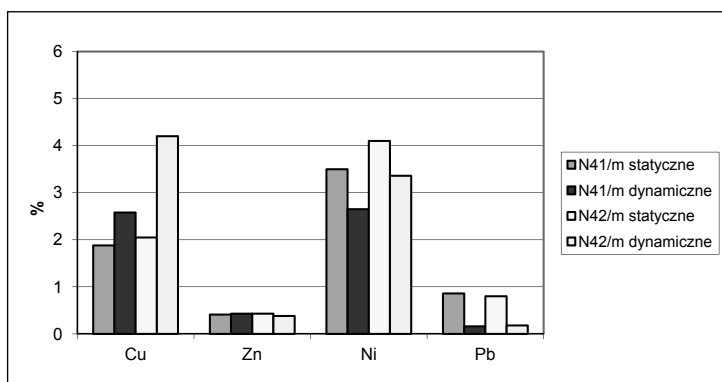
Rys. 39. Wymycie metali w stosunku do zawartości metali wyekstrahowanych wg Tessiera (granulaty N39/m, N41/m, N42/m, N43/m) [%]



Rys. 40. Porównanie wymycia metali w warunkach statycznych i dynamicznych w stosunku do ich zawartości wyekstrahowanej w wodzie królewskiej (granulaty N41, N42) [%]



Rys. 41. Porównanie wymycia metali w warunkach statycznych i dynamicznych w stosunku do ich zawartości wyekstrahowanej w wodzie królewskiej (granulaty N41/m, N42/m) [%]



Rys. 42. Porównanie wymycia metali w warunkach statycznych i dynamicznych w stosunku do ich zawartości wyekstrahowanej wg Tessiera (granulaty N41/m, N42/m) [%]

Technologia wytwarzania niemodyfikowanego granulowanego środka kondycjonującego glebę		
Surowce podstawowe	1. osad ściekowy komunalny zawartość wilgoci W_t^r : < 85% zawartość substancji organicznej*: min. 38 lub 44% zawartość azotu całkowitego*: min. 1,3 lub 1,5% zawartość fosforu ogólnego*: min. 0,28 lub 0,32%	
<i>Surowce pomocnicze</i>	1. popiół lotny z węgla brunatnego zawartość wilgoci W_t^r – max. 0,5% 2. wapno hydratyzowane – produkt handlowy zgodny z wymaganiami odpowiednich norm	
<i>Receptura</i>	<i>Składnik</i>	<i>Udział</i>
	Osad ściekowy	70 ÷ 80% wag. s. masy
	Popiół lotny	20 ÷ 30% wag. s. masy
	Wapno hydratyzowane	3,3 ÷ 5,0% wag. suchej masy popiołu
<i>Procedura postępowania</i>	1. Suszenie osadu ściekowego do zawartości wilgoci 40–50% 2. Mieszanie wysuszonego osadu ściekowego z popiołem lotnym i wapnem hydratyzowanym 3. Granulowanie przygotowanej mieszanki w granulatorze matrycowym 4. Suszenie surowego granulatu do poziomu zawartości wilgoci poniżej 5% 5. Schłodzenie granulatu 6. Magazynowanie lub konfekcjonowanie produktu finalnego	
<i>Uwagi:</i>	* Mając na uwadze zróżnicowanie właściwości i skład osadów ściekowych, określono na drodze obliczeń minimalne zawartości azotu ogólnego i fosforu ogólnego oraz substancji organicznej, zapewniające uzyskanie produktów o pożądanych właściwościach przy granicznych zawartościach osadu ściekowego w produkcie – odpowiednio 80 i 70% suchej masy. W obliczeniach nie uwzględniano zawartości wspomnianych składników w pozostałych surowcach.	

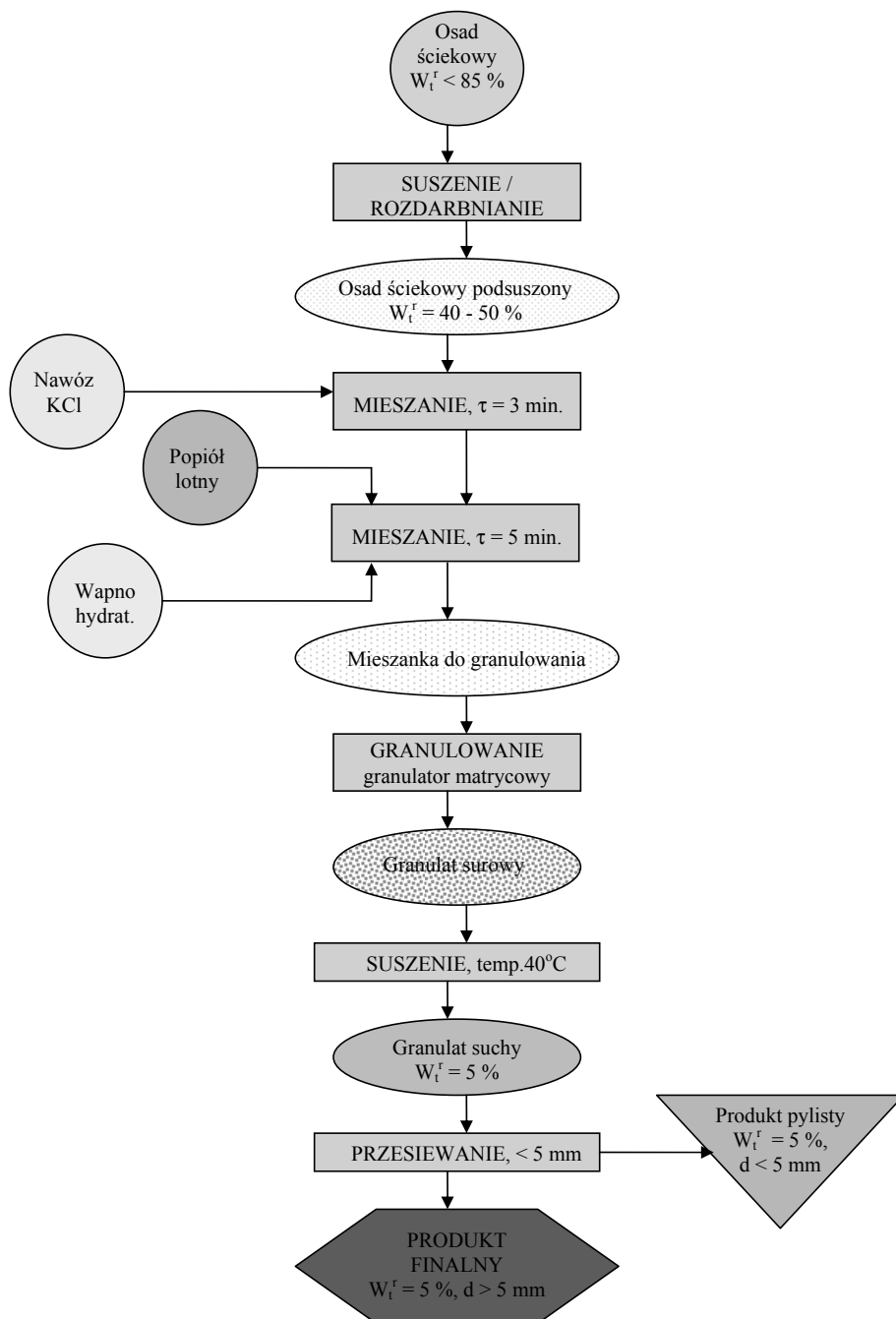
Rys. 43. Karta technologii wytwarzania niemodyfikowanego granulowanego środka kondycjonującego glebę

Technologia wytwarzania modyfikowanego granulowanego środka kondycjonującego glebę		
Surowce podstawowe	1. osad ściekowy komunalny zawartość wilgoci W_t^r : < 85% zawartość substancji organicznej*: min. 50 lub 57% zawartość azotu całkowitego*: min. 1,7 lub 1,9% zawartość fosforu ogólnego*: min. 0,42 lub 0,82% 2. nawóz potasowy – chlorek potasu KCl zawartość potasu w przeliczeniu na K_2O min. 60%	
<i>Surowce pomocnicze</i>	3. popiół lotny z węgla brunatnego zawartość wilgoci W_t^r – max. 0,5% 4. wapno hydratyzowane – produkt handlowy zgodny z wymaganiami odpowiednich norm	
<i>Receptura</i>	<i>Składnik</i>	<i>Udział</i>
	Osad ściekowy	70 ÷ 80% wag. s.masy
	Popiół lotny	20 ÷ 30% wag. s.masy
	Wapno hydratyzowane	3,3 ÷ 5,0% wag. suchej masy popiołu
	Nawóz potasowy KCl	300 g/kg s. masy pozostałych składników
<i>Procedura postępowania</i>	1. Suszenie osadu ściekowego do zawartości wilgoci 40–50% 2. Mieszanie wysuszonego osadu ściekowego z popiołem lotnym i wapnem hydratyzowanym 3. Granulowanie przygotowanej mieszanki w granulatorze matrycowym 4. Suszenie surowego granulatu do poziomu zawartości wilgoci poniżej 5% 5. Schłodzenie granulatu 6. Magazynowanie lub konfekcjonowanie produktu finalnego	
<i>Uwagi:</i>	* Mając na uwadze zróżnicowanie właściwości i skład osadów ściekowych, określono na drodze obliczeń minimalne zawartości azotu ogólnego i fosforu ogólnego oraz substancji organicznej, zapewniające uzyskanie produktów o pożądanых właściwościach przy granicznych zawartościach osadu ściekowego w produkcie – odpowiednio 80 i 70% suchej masy. W obliczeniach nie uwzględniano zawartości wspomnianych składników w pozostałych surowcach..	

Rys. 44. Karta technologii wytwarzania modyfikowanego granulowanego środka kondycjonującego glebę



Rys. 45. Schemat blokowy procesu wytwarzania niemodyfikowanego granulowanego środka kondycjonującego glebę



Rys. 46. Schemat blokowy procesu wytwarzania modyfikowanego granulowanego środka kondycjonującego glebę

Opis układu technologicznego

Uproszczony schemat technologiczny instalacji wytwarzania granulowanych środków kondycjonujących glebę przedstawiono na rys. 19.

Osady ściekowe przywożone są transportem samochodowym z Oczyszczalni Ścieków Komunalnych i kierowane do zbiornika wglębnego *B-1*, pełniącego jednocześnie rolę zbiornika buforowego. W przypadku niewielkiej odległości instalacji od oczyszczalni ścieków, możliwe jest bezpośrednie przemieszczanie wytworzonego osadu do zbiornika wglębnego za pomocą przenośników taśmowych.

Chlorek potasu dostarczany jest do wytwórni w szczelnych cysternach samochodowych lub kolejowych, zabezpieczających przed jego kontaktem z wodą. Z cystern rozładowywany jest do zbiornika *B-06*.

Popioły lotne oraz wapno hydratyzowane przywożone są na teren wytwórni samochodami lub cysternami kolejowymi przystosowanymi do rozładunku pneumatycznego i magazynowane w zbiornikach popiołu *B-07* i zbiornikach wapna *B-08*.

Zbiorniki *B-06* do *B-08* te wyposażone są w filtry tkaninowe pulsacyjne do wychwytywania pyłu z powietrza, stosowanego do transportu pneumatycznego w czasie rozładunku, przed odprowadzeniem tego powietrza do atmosfery oraz we wskaźniki poziomu napełnienia oraz system aeracji, zabezpieczający przed powstawaniem nawisów.

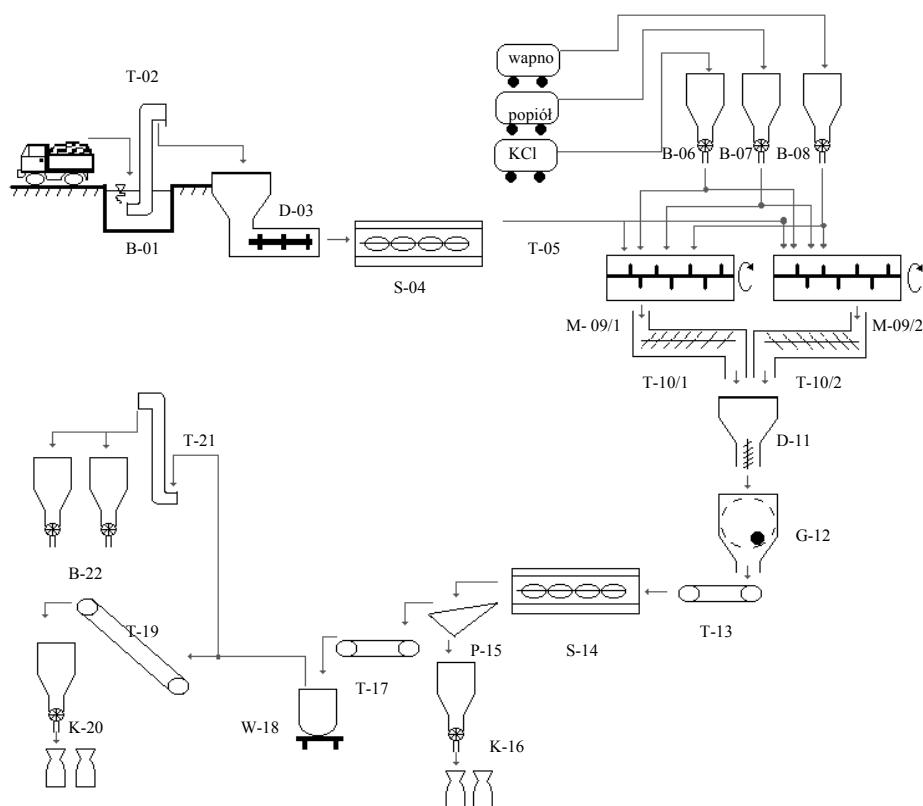
Osad ściekowy ze zbiornika wglębnego *B-1* przenoszony jest przenośnikiem kbelkowym *T-02* do zbiornika pośredniego *D-03*, wyposażonego w dozownik ślimakowy, z którego następnie podawany jest do niskotemperaturowej suszarki *S-04* działającej na zasadzie pompy ciepła, w której czynnikiem suszącym jest wysuszone powietrze o temperaturze 40°C i tam suszony do założonej wilgotności (40 ÷ 50%).

Przygotowanie mieszanki do granulacji prowadzone jest w pracujących okresowo mieszalnikach *M-09*. Wysuszony osad z suszarki *S-04* transportowany jest przenośnikiem taśmowym *T-05* do mieszalnika periodycznego z mieszadłem łopatkowym *M-09/1* lub *M-09/2*, umożliwiającym jednoczesne mieszanie i dezintegrację bryłek osadu. W pierwszym etapie pracy mieszalnika następuje wymieszanie osadów ściekowych z odważoną według receptury ilością chloru potasu. Następnie do mieszalnika dodawane są odpowiednie ilości popiołu lotnego i wapna hydratyzowanego. Całkowity czas mieszania wynosi od 8 do 10 minut. Proces mieszania prowadzony jest w temperaturze otoczenia. W celu zapewnienia ciągłości pracy węzła granulacji, zestaw mieszalników pracuje w cyklach rewersyjnych.

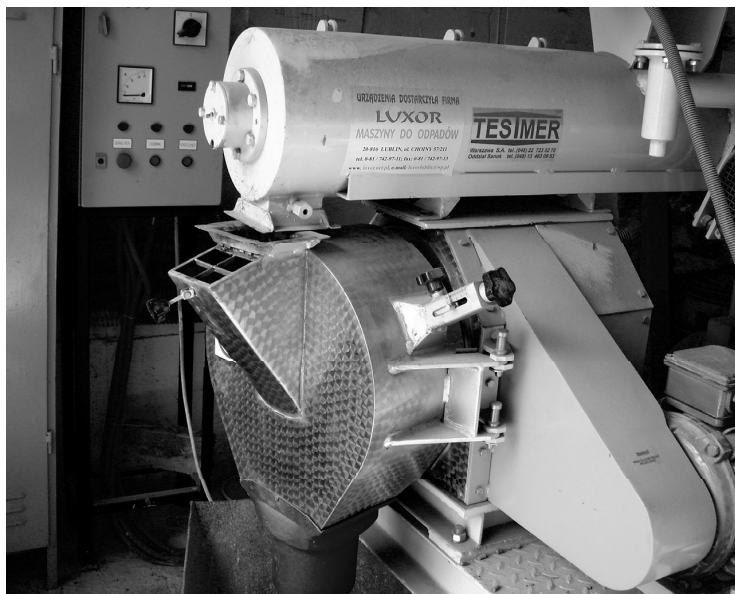
Sporządzona mieszanka transportowana jest przenośnikami ślimakowymi *T-10/1* i *T-10/2* do leja zasypowego *D-11* i poprzez dozownik wprowadzana jest w sposób ciągły do granulatora matrycowego *G-12*.

Uzyskiwany w granulatorze produkt o temperaturze ok. 60°C odbierany jest przenośnikiem taśmowym *T-13* i kierowany bezpośrednio do niskotempera-

turowej suszarki produktu *S-14*. Wyszuszony do zawartości wilgoci poniżej 5% produkt kierowany jest do przesiewacza wibracyjnego *P-15* o wielkości oczek sita 5 mm. Podziarno z przesiewacza *P-15* kierowane jest do urządzenia paczkującego *K-16*, natomiast ziarno > 5 mm przenośnikiem taśmowym *T-17* transportowane jest do wózków – wywrotek *W-18*, w których następuje jego schłodzenie. Schłodzony granulat za pomocą podajnika taśmowego *T-19* transportowany jest do urządzenia paczkującego *K-20*, gdzie jest konfekcjonowany lub za pomocą podajnika taśmowego *T-21* do silosów produktu gotowego *B-22* (jeśli produkt sprzedawany jest w stanie luźnym).



Rys. 47. Schemat technologiczny instalacji wytwarzania granulowanych środków kondycjonujących glebę



a.



b.

Rys. 48. Granulator z matrycą pierścieniową typ PD-1

a – widok ogólny części roboczej

b – otwarty układ zagęszczający: matryca pierścieniowa – rolki zagęszczające



a.



b.

Rys. 49. Granulat wytworzony w granulatorze z matrycą pierścieniową (rys. 48)
a – niemodyfikowany N41, b – modyfikowany N41/m

