

## OCENA WYMYWANIA NIEORGANICZNYCH ZANIECZYSZCZEŃ Z ODPADU W PROCESIE PERKOLACJI

Kamila Mizerna<sup>1</sup>, Anna Król<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Katedra Inżynierii Środowiska, Wydział Mechaniczny, Politechnika Opolska, ul. St. Mikołajczyka 5, 45-271 Opole, e-mail: mizerna.kamila@gmail.com, a.krol@po.opole.pl

### STRESZCZENIE

Wymywalność nieorganicznych składników z ziarnistych materiałów odpadowych może być określana za pomocą testu kolumnowego z przepływem cieczy w górę kolumny. Badanie to umożliwia ocenę zachowania wymywania zanieczyszczeń w określonych warunkach perkolacji (warunkach dynamicznych). Testy dynamiczne symulują rzeczywiste warunki uwalniania zanieczyszczeń panujące w masie składowanych odpadów. Test perkolacji umożliwia także obserwowanie wpływu zmiany stosunku cieczy do ciała stałego (L/S) na uzyskiwane stężenia poszczególnych składników. Warunki testu, w tym szybkość przepływu cieczy wymywającej, pozwalają wywnioskować, które składniki są szybko uwalniane, a które wypłukiwane są pod wpływem oddziaływania z matrycą. W pracy przedstawiono wyniki badania wymywalności metali ciężkich: Zn, Cd, Ni, Cu, Pb i Cr z żużla hutniczego, przy wykorzystaniu kolumnowego testu wymywania. Do badań systematycznie pobierano eluaty o ustalonym stosunku cieczy do ciała stałego (L/S = 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0). Eluaty z każdego etapu procedury charakteryzowały się najwyższym stężeniem cynku, a najniższym chromu. Zaobserwowano wzrost poziomu uwalniania wszystkich metali ciężkich z masy odpadu wraz ze wzrostem stosunku cieczy do ciała stałego (L/S).

**Słowa kluczowe:** test perkolacji, metale ciężkie, wymywalność.

### ASSESSMENT OF INORGANIC POLLUTANTS LEACHING FROM WASTE IN THE PERCOLATION PROCESS

#### ABSTRACT

The leaching of inorganic components from granular waste can be determined by up-flow column leaching test. The study allows researcher to assess the leaching behaviour of contaminants under specified percolation conditions (dynamic conditions). Dynamic tests simulate real conditions of the leaching of contaminants in the landfill aeration area. Percolation test also enables to perform observations on how the change of the liquid to solid (L/S) ratio influences the obtained concentrations of particular components. Test conditions, including the flow rate of leachant, determine which components are quickly leached and which are released under the influence of contact with matrix. The paper presents the research results of heavy metals (Zn, Cd, Ni, Cu, Pb i Cr) leaching from smelter waste using of column leaching test. The eluates with predetermined liquid to solid ratio (L/S = 0.1; 0.2; 0.5; 1.0; 2.0; 5.0; 10.0) were systematically collected. In eluates from each stage of the procedure the highest concentration of zinc and the lowest concentration of chromium were determined. The increase of heavy metals release from waste mass with increasing the L/S ratio was observed.

**Keywords:** percolation test, heavy metals, leaching.

#### WSTĘP

Testy kolumnowe stosuje się w celu ukazania wpływu warunków perkolacji na właściwości i poziom wymywania zanieczyszczeń z różnego typu materiałów odpadowych. W teście perkolacyjnym odpady poddawane są procesowi uwal-

niania w warunkach dynamicznych (hydraulicznych). Metoda opiera się na jednokrotnym przepływie wody przez kolumnę w danym okresie. Wyniki ukazują różnice pomiędzy schematami uwalniania zanieczyszczeń, przykładowo pomiędzy wypłukiwaniem składników z materiału, a uwalnianiem pod wpływem wzajemnego oddzia-

ływania z matrycą, podczas zbliżania się lokalnej równowagi w kolumnie między materiałem a cieczą wymywającą. Testy kolumnowe wykonuje się także w ramach oceny osiągnięcia stanu równowagi systemu, gdyż warunki takie są najbliższe procesom zachodzącym w masie składowanych odpadów [Del Rey 2015; Hjelmar 2013]. Testy dynamiczne symulują rzeczywiste warunki ługowania zanieczyszczeń w strefie aeracji składowisk, gdyż odpady mogą zawierać substancje niestabilne, które pod wpływem działania warunków atmosferycznych ulegają rozkładowi, powodując uwalnianie dodatkowych ładunków zanieczyszczeń do środowiska. Wyniki analizy zanieczyszczeń przedstawiane są najczęściej w postaci stężenia składnika w eluacie lub jako nagromadzonych (skumulowanych) wyługowanych ilości składnika (wyrażonych w mg/kg s.m.) w funkcji stosunku L/S (*liquid to solid*). Wyrażanie wyników testów wymywania w funkcji L/S jest bardzo wygodne i pozwala na porównywanie wyników z różnych metod, w szczególności z testów perkolacji i testów porcjowych [Saveyn 2014]. Jednakże perkolacyjne testy wymywalności lepiej przybliżają warunki, w jakich mogą znajdować się materiały odpadowe. W ostatnich latach testy kolumnowe stały się bardziej popularne przy ocenie potencjalnego uwalniania zanieczyszczeń z różnego typu materiałów, jak zanieczyszczone gleby, odpady, materiały budowlane oraz materiały pochodzące z recyklingu. Na świecie, laboratoryjne testy kolumnowe stały się powszechnie wykorzystywane do oceny ryzyka infiltracji zanieczyszczeń do wód gruntowych [Grathwohl 2014].

W prawodawstwie polskim, kryteria dotyczące wymywalności zanieczyszczeń decydujące o możliwości składowania odpadów na składowisku danego typu oparte są na testach porcjowych (według PN-EN 12457:2006) i nie uwzględniają poziomu wymywania zanieczyszczeń z testu perkolacyjnego. Natomiast Decyzja Rady Unii Europejskiej z dnia 19 grudnia 2002 r., oprócz testów porcjowych, ustanawia kryteria przyjęcia odpadów na składowiska także na podstawie perkolacyjnego testu wymywalności [Decyzja... 2002]. Test przeprowadza się zgodnie z procedurą opisaną w normie prEN 14405:2014.

Celem pracy była analiza wymywalności metali ciężkich: Zn, Cd, Ni, Cu, Pb i Cr z żużła hutniczego w teście kolumnowym. Obserwowano wpływ zmiany stosunku L/S na uzyskiwane stężenia metali ciężkich. Dodatkowo, wyniki po-

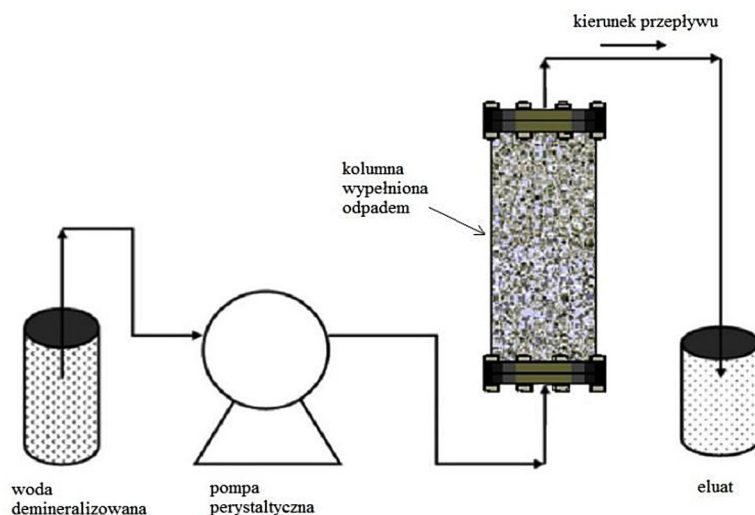
równano ze stężeniami uzyskanymi na podstawie testów porcjowych przy L/S=2 oraz 10 dm<sup>3</sup>/kg. Stężenia uzyskane w pierwszym eluacie testu perkolacyjnego zestawiono z dopuszczalnymi wartościami określonymi w Decyzji Rady Unii Europejskiej [Decyzja...2002].

## MATERIAŁ I METODY BADAWCZE

Materiałem, który posłużył do wykonania badań był żużel hutniczy z huty cynku i ołowiu, deponowany na przyzakładowym składowisku odpadów niebezpiecznych. Materiał do badań stanowił odpad o wielkości ziaren poniżej 4 mm. W teście perkolacyjnym wykorzystano małą kolumnę o średnicy 5 cm i wysokości wypełnienia 30 cm. Kolumnę z odpadem zważono i następnie doprowadzono wodę demineralizowaną przesączającą się w górę kolumny, przy określonej prędkości przepływu. Odpad poddano procesowi saturacji, do momentu osiągnięcia stanu równowagi systemu. Następnie do badań systematycznie pobrano 7 frakcji eluatów o ustalonym stosunku cieczy do ciała stałego (L/S = 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0), zgodnie z prEN 14405:2014. Łączny czas trwania badania wyniósł 53 dni. Schemat stanowiska do testu perkolacji przedstawiono na rysunku 1. Dodatkowo przeprowadzono analizę wymywalności metali ciężkich za pomocą podstawowego testu wymywania obowiązującego w Polsce (test porcjowy), według normy PN-EN 12457:2006. W tym celu, z odpadu o uziarnieniu <4 mm, przygotowano wyciągi wodne przy stosunku L/S=2 oraz 10 dm<sup>3</sup>/kg. Następnie wyciągi wytrząsano na wytrząsarce laboratoryjnej przez 24 godziny. Po przefiltrowaniu wszystkich eluatów, analizę zawartości metali ciężkich wykonano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w płomieniu (FAAS). Przeprowadzono także analizę zawartości ogólnej metali ciężkich w suchej masie odpadu poprzez uprzednie rozтворzenie próbki odpadu wodą królewską z wykorzystaniem techniki mikrofalowej.

## WYNIKI

O zanieczyszczeniu badanego żużła metalami ciężkimi świadczą ich zawartości ogólne w suchej masie odpadu (tab. 1). Zanotowano wysoką zawartość miedzi, ołowiu i cynku. Najniższe stężenie oznaczono w przypadku kadmu. Wyniki zawartości ogólnej metali ciężkich stanowią bazę



Rys. 1. Schemat stanowiska do przeprowadzenia perkolacyjnego testu wymywalności  
Fig. 1. Scheme of percolation leaching test

Tabela 1. Zawartość ogólna metali ciężkich w odpadzie  
Table 1. Total content of heavy metals in waste

Zawartość ogólna [mg/kg s.m.]					
Zn	Cd	Ni	Cu	Pb	Cr
61076	213	2402	101023	87410	5040

do oceny ich mobilności do fazy wodnej w określonych warunkach wymywania.

Stężenia metali ciężkich uzyskanych w teście perkolacyjnym w każdej z frakcji eluatu, przy danym stosunku L/S przedstawiono w tabeli 2. Badanie uznano za zakończone, gdy łączny stosunek L/S wyniósł 10 dm<sup>3</sup>/kg. Wraz z czasem trwania badania oraz pobieraniem kolejnej frakcji eluatu, stężenia analizowanych pierwiastków na ogół malały. Wiąże się to z wypłukiwaniem materiału w kolumnie coraz to większą objętością wody demineralizowanej. Wyjątek stanowiły stężenia miedzi uzyskane w 4 i 5 frakcji eluatu oraz ołowiu z ostatniej frakcji. Najwyższe stężenie w każdej frakcji eluatu oznaczono w przypadku cynku. Poziom wymycia tego pierwiastka malał w zakresie od 1978 mg/dm<sup>3</sup> (przy początkowej wartości stosunku L/S = 0,1 dm<sup>3</sup>/kg) do 198 mg/dm<sup>3</sup> na końcu procedury. Eluaty charakteryzował się także wysoką zawartością kadmu i niklu. Stężenia miedzi i ołowiu oznaczono na poziomie odpowiednio 6,75–1,91 oraz 8,45–2,55 mg/dm<sup>3</sup>. Chrom w pierwszych 4 frakcjach eluatu wymywał się w zakresie 0,144–0,015 mg/dm<sup>3</sup>, natomiast w pozostałych frakcjach jego stężenie zanotowano poniżej granicy oznaczalności. Przedstawione wartości stosunku L/S w tabeli 2 są wartościami skumulowanymi

wyznaczonymi na podstawie stosunku L/S osiąganego w danej frakcji eluatu.

Wyniki oznaczeń zawartości metali ciężkich w wyciągach wodnych przygotowanych zgodnie z PN-EN 12457:2006 przy stosunku L/S = 2 oraz 10 dm<sup>3</sup>/kg przedstawiono w tabeli 3. W badaniu uzyskano również najwyższe stężenia cynku, a najniższe chromu. Stężenia Zn, Cd, Ni i Cu przy L/S = 10 dm<sup>3</sup>/kg były o około 61–66% niższe niż przy L/S = 2 dm<sup>3</sup>/kg. W przypadku chromu zawartość w wyciągu wodnym przy L/S = 10 była niższa o 52%. Niewielką różnicę, niespełna 9% zaobserwowano w przypadku stężeń ołowiu.

W celu oceny poziomu uwolnienia danego składnika odpadu do fazy wodnej, wyniki wyrażane są w postaci wymywalności składnika w odniesieniu do całkowitej masy próbki (w mg/kg s.m.). Stężenia metali ciężkich w każdej frakcji eluatu w teście perkolacyjnym przeliczono na podstawie równania 1. Objętość poszczególnej frakcji eluatu ( $V_i$ ) odbieranej w trakcie trwania badania wyniosła 0,11; 0,14; 0,42; 0,64; 1,1; 3,5; 5,5 dm<sup>3</sup>, a sucha masa próbki analitycznej  $m_0 = 1,19$  kg.

$$U_i = V_i \cdot c_i / m_0 \quad (1)$$

gdzie:  $U_i$  – uwolniona ilość składnika przy danym stosunku L/S [mg/kg s.m.],  
 $V_i$  – objętość frakcji eluatu [dm<sup>3</sup>],  
 $c_i$  – stężenie poszczególnego składnika w danej frakcji eluatu [mg/dm<sup>3</sup>],  
 $m_0$  – sucha masa próbki analitycznej [kg].

Analogicznie obliczono poziom uwolnienia metali ciężkich z próbki odpadu w teście porcjowym (PN-EN 12457:2006), w którym  $V_i$

**Tabela 2.** Wyniki stężeń metali ciężkich w 7 frakcjach eluatu uzyskanych w teście perkolacyjnym według prEN 14405:2014**Table 2.** Results of heavy metals concentrations in 7 eluate fractions obtained in percolation test according to prEN 14405:2014

Numer frakcji eluatu	L/S [dm <sup>3</sup> /kg]	Stężenie w eluacie [mg/dm <sup>3</sup> ]					
		Zn	Cd	Ni	Cu	Pb	Cr
1	0,1	1978	24,6	34,3	6,75	8,45	0,144
2	0,2	1312	20,1	30,0	3,91	7,08	0,120
3	0,5	948	13,7	20,1	2,82	4,58	0,052
4	1	643	9,85	14,7	4,51	2,51	0,015
5	2	402	7,72	7,84	4,02	1,87	<0,010
6	5	265	6,12	4,48	2,60	1,85	<0,010
7	10	198	4,88	3,16	1,91	2,55	<0,010

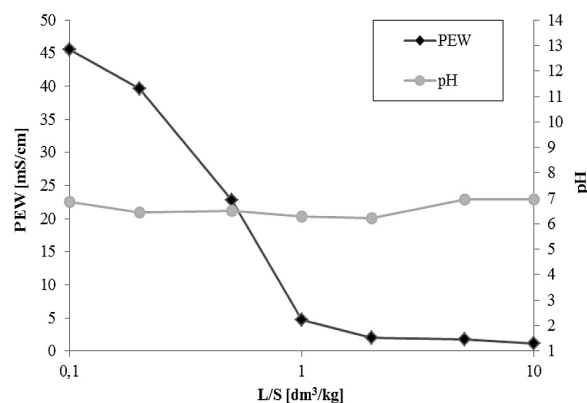
**Tabela 3.** Wyniki stężeń metali ciężkich w wyciągach wodnych przy stosunku L/S=2 oraz 10 uzyskanych w teście porcjowym według PN-EN 12457:2006**Table 3.** Results of heavy metals concentrations in water extracts at ratio of L/S=2 and 10 obtained in batch test according to PN-EN 12457:2006

L/S [dm <sup>3</sup> /kg]	Stężenie w wyciągu wodnym [mg/dm <sup>3</sup> ]					
	Zn	Cd	Ni	Cu	Pb	Cr
2	288	13,0	12,3	3,96	3,91	0,031
10	113	5,19	4,43	1,35	3,57	0,015

stanowiło objętość cieczy wymywającej użytej w badaniu. Wyniki wymywalności Zn, Cd, Ni, Cu i Pb uzyskanych za pomocą dwóch testów przedstawiono na rysunku 3. Dodatkowo czerwonym punktem zaznaczono graniczną wartość wymywania metali ciężkich przy L/S = 0,1 dm<sup>3</sup>/kg w teście perkolacyjnym, będącą wartością dopuszczalną przy deponowaniu odpadów na składowisku odpadów niebezpiecznych według Decyzji Rady Unii Europejskiej [Decyzja... 2002]. Ze względu na stężenia chromu w eluatach poniżej granicy oznaczalności, wymywalności tego pierwiastka nie przedstawiono w postaci graficznej. Przeanalizowano także zmianę pH oraz przewodności elektrolitycznej właściwej (PEW) poszczególnych frakcji eluatów (rys. 2).

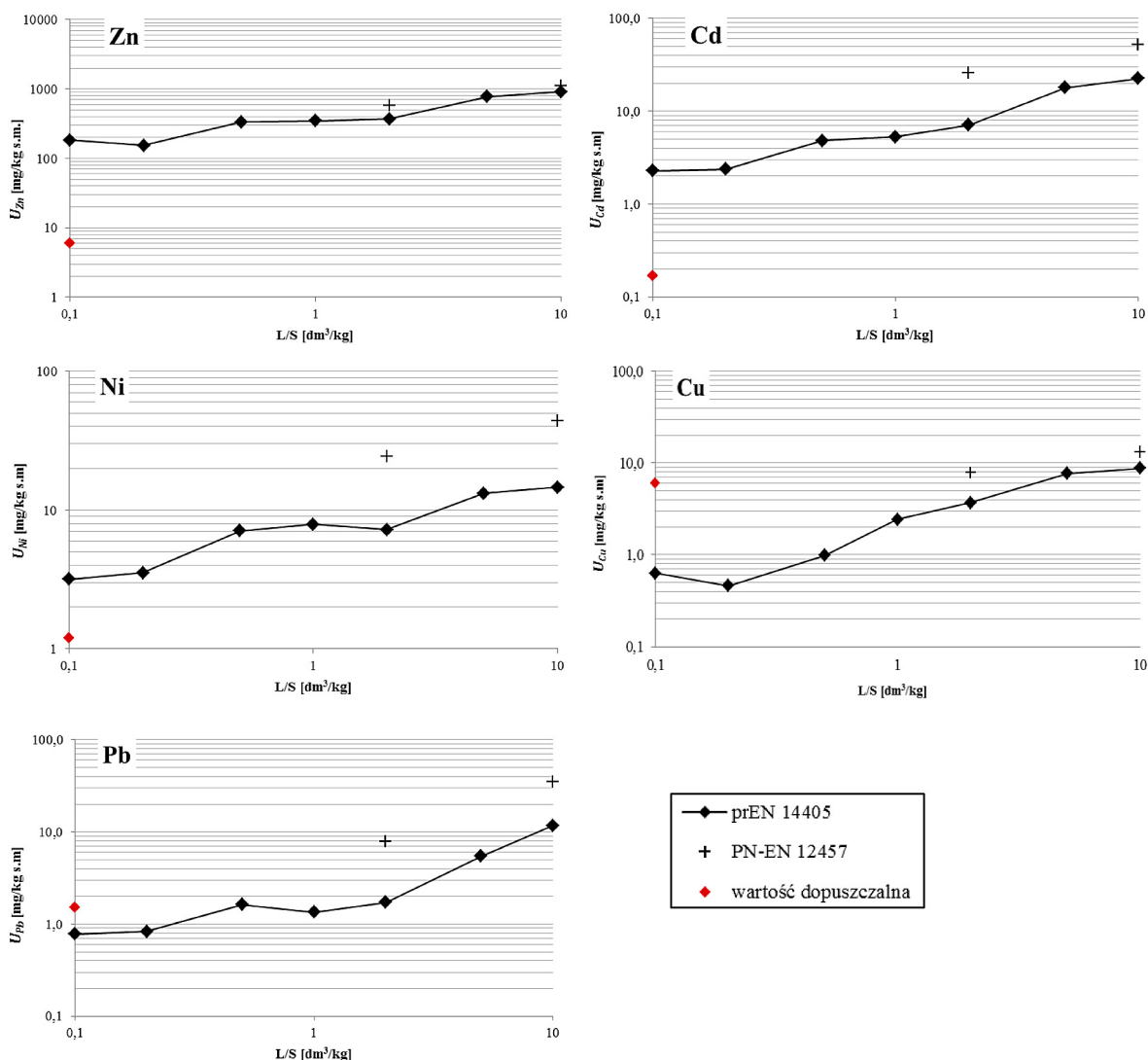
Każda z frakcji eluatu charakteryzowała się zbliżonym odczynem (pH w granicy 6,23–6,97). Tendencję spadkową wykazywały wartości przewodności elektrolitycznej właściwej (PEW) eluatów. Początkowa wartość PEW (1 frakcji) była wysoka i wyniosła 45,6 mS/cm. Może to świadczyć o dużym zasoleniu próbki. Wraz ze wzrostem stosunku L/S, a więc odbieraniem coraz większej objętości eluatów, ich przewodność elektrolityczna malała, aż do wartości 1,20 mS/cm w przypadku ostatniej frakcji (przy L/S = 10 dm<sup>3</sup>/kg).

Wyniki wymywalności metali ciężkich z testu perkolacyjnego przedstawiono w postaci graficznej (linii ciągłej) w celu ukazania tendencji w ich uwalnianiu się z odpadu (rys. 3). Wykresy sporządzono w skali logarytmicznej w celu lepszego zobrazowania wyników badań. Zauważyć można, iż wymywalność metali ciężkich z masy odpadu rosła wraz ze wzrostem stosunku L/S. W tabeli 4 przedstawiono łączną wymywalność ( $\Sigma U_i$ ) poszczególnych metali ciężkich obliczoną jako sumę ilości uwolnionych metali w każdej frakcji



**Rys. 2.** Zmiana wartości pH i PEW eluatów uzyskanych w teście perkolacyjnym w funkcji stosunku L/S  
**Fig. 2.** Change in value of pH and PEW of eluates obtained in percolation test as a function of L/S ratio





Rys. 3. Wyniki wymywalności Zn, Cd, Ni, Cu i Pb uzyskane w teście perkolacyjnym (prEN 14405) oraz teście porcjowym (PN-EN 12457) w funkcji stosunku L/S wraz z wartościami dopuszczalnymi do składowania przy L/S = 0,1 według [Decyzja...2002]

Fig. 3. Results of leaching of Zn, Cd, Ni, Cu and Pb obtained in percolation test (prEN 14405) and batch test (PN-EN 12457) as a function of L/S with landfilling limits at ratio of L/S = 0.1 according to [Decision...2002]

eluatu. Cynk, z całego testu perkolacji, wymyty został w najwyższym stężeniu (3081 mg/kg s.m.). W przypadku łącznej wymywalności chromu, wyniki przedstawiono jako zakres, w którym wartość 0,139 mg/kg s.m. obliczona została z uwzględnieniem górnej granicy oznaczalności (0,01 mg/kg s.m.), a wartość 0,054 mg/kg s.m. z uwzględnieniem dolnej granicy wynoszącej 0 (w przypadku frakcji 5–7). Zauważyć można, iż mimo wysokiej zawartości ogólnej chromu w odpadzie (tab. 1), pierwiastek ten charakteryzował się znikomą mobilnością (wymycie na poziomie zaledwie 0,003%). Metalem wykazującym łatwość uwalniania się do fazy wodnej był kadm. Pomimo najniższej zawartości tego pierwiastka w odpadzie, poziom wymycia wyniósł 29,3%.

Wyługowane stężenia pierwiastków różniły się w zależności od zastosowanej metody wymywania. Pomimo rozbieżności stężeń metali ciężkich uzyskanych w 1 dm<sup>3</sup> eluatu/wyciągu wodnego przy L/S = 2 oraz 10 dm<sup>3</sup>/kg (tab. 2 i 3) za pomocą dwóch metod, oznaczono wyższą wymywalność wszystkich metali ciężkich za pomocą testu porcjowego PN-EN 12457:2006 (rys. 3). Różnice w poziomie wymywania składników z odpadu mogą wynikać z warunków prowadzenia procesu wymywania. Test perkolacji prowadzony jest w warunkach dynamicznych, natomiast test porcjowy w warunkach statycznych. Ponadto czynniki regulujące proces wymywania zanieczyszczeń w kolumnie mogą sprzyjać wytrącaniu się innych związków (soli, tlenków).

**Tabela 4.** Łączna wymywalność metali ciężkich uzyskana w teście perkolacyjnym**Table 4.** Cumulative leaching of heavy metals obtained in percolation test

Łączna wymywalność ( $\Sigma U$ ) [mg/kg s.m.]					
Zn	Cd	Ni	Cu	Pb	Cr
3081	62,4	56,6	24,7	23,5	0,054 – 0,139

W konsekwencji może powodować to zmniejszenie mobilności metali ciężkich. Zauważyć można także, iż rozrzut wyników otrzymanych w obydwu testach jest mniejszy przy  $L/S = 10$  niż przy  $L/S = 2 \text{ dm}^3/\text{kg}$ . Porównywanie uzyskanych stężeń metali ciężkich za pomocą omawianych dwóch metod ma na celu dostarczenie szerokich informacji o zachowaniu wymywania się metali ciężkich z analizowanego odpadu. Stosując test perkolacji można otrzymać więcej informacji o uwalnianiu zanieczyszczeń, gdyż możliwa jest analiza poziomu ich wymywania wraz ze zmianą stosunku  $L/S$  oraz czasu trwania badania.

Porównanie uzyskanych poziomów uwalniania metali ciężkich przy  $L/S = 0,1 \text{ dm}^3/\text{kg}$  z wartościami dopuszczalnymi według Decyzji Rady Unii Europejskiej [Decyzja... 2002], wskazuje na wysoką mobilność metali ciężkich. Dopuszczalny poziom wymywania cynku dla składowisk odpadów niebezpiecznych został przekroczony nawet 30-krotnie. Powinno dążyć się do usunięcia tego pierwiastka z odpadu przed jego deponowaniem na przykładowym składowisku lub poszukiwać innej metody unieszkodliwiania odpadu poza deponowaniem na hałdach.

## WNIOSKI

Badanie wymywalności zanieczyszczeń z odpadów za pomocą różnych metod umożliwi analizę uwalniania konkretnego składnika pod wpływem zmian różnych czynników, na przykład zmian stosunku  $L/S$  w jakim pozostają ze sobą odpad i ciecz wymywająca podczas badania. Wyniki przedstawione w pracy pokazują, iż w przypadku analizowanego żużla hutniczego otrzymano wyższe poziomy wymywania przy  $L/S = 2$  oraz  $10 \text{ dm}^3/\text{kg}$  w teście porcjowym według PN-EN 12457:2006 niż w teście perkolacyjnym prEN 14405:2014. Różnice w wartościach stężeń poszczególnych metali ciężkich zależą od sposobu i warunków prowadzenia procesu wymywania. Za pomocą testu perkolacji można uzyskać więcej informacji o zachowaniu wymywania zanieczyszczeń z odpadu,

ponieważ badana jest wymywalność składników podczas zmiany stosunku  $L/S$  w czasie, w warunkach dynamicznego przepływu cieczy przez warstwę odpadu. Test podstawowy jest szybkim i mniej skomplikowanym badaniem, ale generuje informacje na temat uwalniania się poszczególnych składników w ograniczonym zakresie. Jest on wystarczający w przypadku badania zgodności poziomu wymywania zanieczyszczeń z ustawodawczymi wartościami dopuszczalnymi dla składowanych odpadów obowiązującymi w Polsce.

## LITERATURA

1. Decyzja Rady 2003/33/WE z dnia 19 grudnia 2002 r. ustanawiająca kryteria i procedury przyjęcia odpadów na składowiska, na podstawie art. 16 i załącznika II do dyrektywy 1999/31/WE.
2. Del Rey I., Ayuso J., Galvín A.P., Jiménez J.R., López M., García-Garrido M.L. 2015. Analysis of chromium and sulphate origins in construction recycled materials based on leaching test results. *Waste Management* 46, 278–286.
3. Grathwohl P. 2014. On equilibration of pore water in column leaching tests. *Waste Management* 34, 908–918.
4. Hjelmar O. 2013. Robustness validation of TS-2 and TS-3 developed by CEN/TC351/WG1 to assess release from products to soil, surface water and groundwater. DHI Report. NEN – Secretariat of CEN/TC 351.
5. PN-EN 12457:2006. Charakteryzowanie odpadów. Wymywanie. Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów. Część 1 i 2.
6. prEN 14405:2014. Characterization of waste. Leaching behavior tests. Up-flow percolation test.
7. Saveyn H., Eder P., Garbarino E., Muchova L., Hjelmar O., van der Sloot H., Comans R., van Zomeren A., Hyks J., Oberender A. 2014. Study on methodological aspects regarding limit values for pollutants in aggregates in the context of the possible development of end-of-waste criteria under the EU Waste Framework Directive. JRC Technical Reports. Publications Office of the European Union, Luxembourg.