

Małgorzata LESZCZYŃSKA

*Instytut Inżynierii Środowiska
Politechnika Poznańska*

SZKODLIWOŚĆ OSADÓW I POPŁUCZYN Z UZDATNIANIA WODY

THE HARMFULNESS OF THE WATER TREATMENT PROCESS RESIDUALS

The growing problem of water treatment sludges and sludges disposal and increased awareness of the presence of toxic contaminants in waste is observed. Depending on type - fresh or groundwater - and quality of water considerable differences are observed in composition and quality of residuals. The chemical composition of sludge predominantly depends on: type and concentration of chemicals contained in raw water, composition and doses of treatment chemicals, treatment process employed, the effects of water treatment process determined by type and quantity of removed mixtures and type and concentration of by-products of chemical reactions occurring during water treatment process. The contaminants of reagents used may significantly influence the quality of residuals from water treatment plant. An overview of the chemical characteristic and hazardous properties of waste produced during treatment process employed is presented. The choice of procedure of utilization or land disposal of water treatment sludges require as the first step that sludge has been shown to be nonhazardous. It means, that water systems should thoroughly test their residuals prior to making disposal decision.

1. Wprowadzenie

Zasadniczym czynnikiem, decydującym o przydatności wody do określonego celu jest jej jakość: skład fizyczno-chemiczny i bakteriologiczny. Uzyskanie jakości odpowiadającej wymaganiom stawianym wodzie przeznaczonej do spożycia i na potrzeby gospodarcze jest więc podstawowym zadaniem procesu uzdatniania wody. Wymaga ono zastosowania w trakcie uzdatniania różnego rodzaju chemikaliów, co prowadzi do zagrożeń wynikających z obecności w osadach i popłuczynach różnego rodzaju związków chemicznych o właściwościach toksycznych. Problemowi temu poświęca się w ostatnich latach coraz więcej uwagi. W zależności od rodzaju i jakości uzdatnianej wody – podziemnej lub powierzchniowej – obserwuje się znaczące różnice w składzie osadów powstających w procesie uzdatniania, w szczególności, w ilości i rodzaju związków toksycznych. Rozmiary zagrożeń zależą od składu chemicznego osadów oraz od sposobu ich ostatecznego unieszkodliwiania, w tym także składowania. Chemiczny skład

osadów zależy przede wszystkim od: rodzaju i stężenia związków chemicznych obecnych w wodzie uzdatnianej, rodzaju i dawek reagentów stosowanych w procesie uzdatniania, efektów uzdatniania określonych rodzajem i ilością usuwanych domieszek, oraz od rodzaju i stężenia produktów pośrednich i ubocznych reakcji zachodzących w procesie uzdatniania.

2. Szkodliwość osadów i popłuczyn

Ocena szkodliwości dla środowiska różnego rodzaju odpadów, w tym także osadów i popłuczyn z uzdatniania wody, które zgodnie z ustawą z dn. 27 IV 2001 r., Dz. U. Nr 62 poz. 628 załącznik nr 2 lista B, z definicji są odpadami niebezpiecznymi, wymaga wyznaczenia określonych parametrów charakteryzujących osad. Należy do nich: skład chemiczny osadu, zawartość substancji niebezpiecznych, głównie metali ciężkich, wymywalność tych zanieczyszczeń z osadu, wpływ czasu składowania i różnych czynników środowiskowych na wymywalność oraz toksyczność osadu. Bardzo często skład i wymywalność są głównymi kryteriami jakości odpadów stanowiąc podstawę do klasyfikacji odpadu i wyboru metody jego zagospodarowania. Stosunkowo rzadko, a w Polsce prawie wcale, nie praktykuje się oznaczeń toksyczności odpadu, mimo unormowań unijnych [14].

Według wytycznych Unii Europejskiej kryterium zaliczenia odpadów do niebezpiecznych stanowi skład chemiczny wyciągów wodnych z tych odpadów. Zgodnie z Dyrektywą unijną 91/156/EEC utworzono stale modernizowaną listę odpadów, tzw. Europejski Katalog Odpadów (European Waste Catalogue) [13].

Według norm amerykańskich o zaliczeniu odpadu do kategorii odpadów niebezpiecznych lub toksycznych decydują rezultaty testów wymywalności prowadzonych według dwóch procedur: procedury EP i procedury TCLP [22].

W przypadku rolniczego zagospodarowania, osady z uzdatniania wody muszą być poddawane określonym procedurom monitorowania ich jakości, które określają maksymalne dopuszczalne stężenie substancji niebezpiecznych w osadzie oraz ich średnie stężenia w ciągu miesiąca, rodzaj prób oraz częstotliwość ich poboru. Procedury te zależą od decyzji organów stanowych, jednakże punktem wyjścia jest Federal Water Pollution Control Act i Solid Waste Management Act [23]. Przykładowe maksymalne dopuszczalne stężenia poszczególnych pierwiastków decydujących o kwalifikacji osadów w Pensylwanii przedstawia tabela 1. Natomiast w stanie New Jersey dodatkowo oznacza się PCB z maksymalnym dopuszczalnym stężeniem 2mg/kg oraz sód – 50 mg/kg i chrom – 1200 mg/kg.

Tab. 1. Maksymalne, dopuszczalne stężenia metali decydujące o szkodliwości odpadów z uzdatniania wody [10]

Tab. 1. The metals concentration of toxic concern [10]

Pierwiastek	Maksymalne stężenie [mg/kg]	Średniomiesięczne stężenie [mg/kg]
As	75	41
Cd	85	39
Cu	4300	1500
Hg	57	17
Mo	75	Raport
Ni	420	420
Pb	840	300
Se	100	100
Zn	7500	2800

Dla takich parametrów jak: $P_{\text{całkowity}}$, $K_{\text{całkowity}}$, zawiesina, odczyn oraz TKN wymagane jest jedynie podanie wartości stężeń w jakich występują. Próby muszą być pobierana jeden raz w miesiącu, a po dwóch latach sprawozdawczych, ZUW może uzyskać zgodę na obniżenie częstotliwości poboru prób i ograniczenie liczby oznaczanych parametrów.

W Polsce natomiast zgodnie z rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z 24.06.2001 r. (Dz. U. Nr. 162, poz. 1135) w sprawie klasyfikacji odpadów, odpad jest niebezpieczny jeśli stwierdzi się w nim obecność nawet śladowych ilości substancji szkodliwych lub toksyn na podstawie rezultatów testu wymywalności.

3. Wpływ reagentów stosowanych w uzdatnianiu wody na szkodliwość osadów

Jakość i skład fazy stałej osadów i popłuczyn zależą od jakości i składu wody uzdatnianej oraz reagentów stosowanych w procesie uzdatniania. Źródłem zagrożeń związanych ze stosowaniem chemikaliów w procesie uzdatniania wody są: toksykologiczne właściwości samego związku, niedostateczne lub nadmierne dawkowanie substancji chemicznych, domieszki i zanieczyszczenia obecne w surowym produkcie lub powstające w procesie produkcji oraz produkty pośrednie powstające w trakcie procesu uzdatniania. Wszystkie substancje obecne w wodach powierzchniowych i podziemnych – są w procesach uzdatniania oddzielane od wody, odkładane oraz zagęszczane w osadach. W osadach pochodzących z uzdatniania wód powierzchniowych stwierdza się podwyższone stężenia takich metali jak: Cr, Zn, Pb, Sb i Hg. Do zanieczyszczeń organicznych najczęściej obecnych w osadach należą: monocykliczne węglowodory aromatyczne, policykliczne węglowodory aromatyczne, pestycydy i ich metabolity, chlorowcopochodne węglowodorów np.: THM-y powstające w procesie chlorowania wody. W popłuczynach z uzdatniania wód podziemnych występują głównie tlenki żelaza i manganu stanowiąc 70-80 % masy osadu.

Rezultaty badań jakości chemikaliów (prowadzone w latach 1991 – 1999) wykazały, że toksyczne domieszki powodujące niezgodność produktów z kryteriami jakości występują we wszystkich chemikaliach stosowanych w technologii wody [18]. Zanieczyszczenia występujące w chemikaliach z uwzględnieniem podziału na poszczególne grupy związków i proces jednostkowy, w którym pojawiają się przedstawiono w tabeli 2.

Tab. 2. Zanieczyszczenia reagentów wprowadzane do wody uzdatnianej w jednostkowych procesach technologicznych [18].

Tab. 2. The contaminants of chemicals used in water treatment process [18]

Koagulanty i flokulanty:

Proces jednostkowy	Zanieczyszczenie
Flokulanty	Nonylofenol oksyetylowany, metoksyfenol, octan winylu nikiel, dichloropropanol, dimetyloamina, DADMAC-monomer
Koagulacja i flokulacja	ftalan wieloskładnikowy, ftalan di-(2-etyloheksylu), dichloropropanol, dimetyloamina, DADMAC monomer, 2- metylopropanoamid, nonylofenol, fenylo-metylo-benzeno amid kwasu mrówkowego, kwas hydroksoctowy, akryloamid, tetrametylo nityl kwasu bursztynowego, antymon, chrom, kadm, miedź, ołów, rtęć, tal

Inhibitory korozji i kamienia kotłowego:

Proces / funkcja	Zanieczyszczenie
Kontrola pH	Cd, Hg, Pb
Inhibitory korozji i kamienia kotłowego	Cd, Hg, Pb, Zn

Dezynfektanty i utleniacze:

Proces / funkcja	Zanieczyszczenie
Dezynfektanty i utleniacze	Dibromometan, eter 2-chloroetylwinylowy, chlorek benzylu, dimetylobenzylamina, 1,2,4-trimetylo benzen, chlor, bromoform, chloroform, chlorometan, chloroetan, tetrachlorek węgla, cis-1,3- dichloropropan, kwas trichlorooctowy, kwas dichlorooctowy, dichlorometan, chlorometan, trifluorometan Cu, Pb, Ta, azotany
Utleniacze	Tetrachlorek węgla
Dechloracja i antyutleniacze	Pb

NSF International szacuje, że w Stanach Zjednoczonych około 80 %, a w Kanadzie za-
ledwie 50 % substancji stosowanych w uzdatnianiu wody posiada certyfikaty jakości [18].

4. Wpływ technologii uzdatniania na toksyczność osadów

Technologia uzdatniania wody oraz skład ujmowanej wody pośrednio określają zagrożenia wynikające z potencjalnej toksyczności powstających osadów ponieważ każdy z poszczególnych procesów jednostkowych niesie ze sobą pewien ładunek substancji toksycznych na skutek migracji zanieczyszczeń z zastosowanych reagentów do wody i do powstających odpadów. W przypadku procesu filtracji do wody przenikają np. metale ciężkie, którymi zanieczyszczone są złoża i kruszywa filtracyjne. Złoża węgla aktywnych powodują możliwość przedostania się do wody WWA oraz B(a)P, żywic jonowymiennych – przenikanie formaldehydu i akrylonitrylu itp. Proces dezynfekcji niesie za sobą szereg ubocznych produktów w zależności od rodzaju zastosowanego dezynfektanta. Większość ubocznych produktów dezynfekcji ma udokumentowane działanie mutagenne i rakotwórcze.

Do procesów technologicznych, w których powstają najbardziej niebezpieczne osady należy zaliczyć: koagulację, zmiękczenie wapnem, i wymianę jonową.

Charakterystyki odpadów powstających w poszczególnych procesach technologicznych z wyszczególnieniem niebezpiecznych substancji w nich zawartych przedstawiono w tabeli 3.

Tab. 3. Charakterystyka odpadów powstających w różnych procesach uzdatniania wody.

Tab. 3. The characteristics of residuals generated at different water treatment processes.

Proces	Rodzaj odpadu	Toksyny
koagulacja solami glinu lub żelaza 1	uwodnione osady i popłuczyny o znacznej zawartości Al lub Fe	As, Ba, Cd, Cr, Ni, Pb, Zn
adsorpcja	zużyty adsorbent	As, Ca, Cr, Pb, substancje organiczne
wymiana jonowa	solanka, solanka radioaktywna, solanka kaustyczna obciążona np.: F^- i NO_3^-	As, Ba, Cd, Cr, Se $Ra^{226}NO_3^-$, F^-
odżelazianie i odmanganianie	uwodniony osad tlenów żelaza i manganu	Fe, Mn, As, Cd, Cr, Pb
dekarbonizacja metodą chemicznego strącania	uwodnione osady węglanowe lub granulaty $CaCO_3$	As, Cd, Cr, Ba, Pb, Ra^{226}
odwrócona osmoza	solanka	As, Cd, Cr, Se, Ra^{226}
chemiczne utlenianie dezynfekcja		produkty pośrednie utleniania np.: THM-y, chloryny, chlorany, bromiany

Proces koagulacji w połączeniu z filtracją jest najczęściej stosowany do usuwania rozpuszczonego węgla organicznego, Fe, Mn, domieszek powodujących mętność i barwę, a także jest zalecany przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (USEPA) jako skuteczna technologia usuwania arsenu, kadmu, chromu, rtęci i selenu. Produkuje osady posedymentacyjne i popłuczyny. Produkty reakcji reagentów mogą stanowić od 20–92 %

fazy stałej powstających osadów. Najczęściej stosowane koagulanty to: sole glinu ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{AlCl}(\text{OH})_5$) i żelaza ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 oraz poliakryloamidy – $(\text{C}_3\text{H}_5\text{NO})_n$ (związki wspomagające proces koagulacji). Coraz bardziej popularne stają się też spolimerizowane koagulanty glinowe: polihydroksychlorosiarczany glinowe lub zasadowe chlorki poliglinowe $\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{Cl}_{3m-n}$. Szeroka dostępność polielektrolitów oraz obecność nieprzereagowanych monomerów powoduje wystąpienie ryzyka wynikającego z uwalniania się nieprzereagowanych akryloamin lub epichlorohydryny [10]. W rezultacie w procesie koagulacji i flokulacji do wody mogą przechodzić dichloropropanole : 3-dichloro-2-propanol i 2,3-dichloro-1-propanol - zanieczyszczenia pochodzące z hydrolizy oraz reakcji rozerwania łańcucha epichlorohydryn obecnych w wodzie chlorowanej . Badania wykazały że są czynnikami rakotwórczymi , powodują zaburzenia w funkcjonowaniu nerek, wątroby oraz problemy z tarczycą. W celu kontroli tego typu zanieczyszczenia niektóre kraje np. Wielka Brytania, Niemcy, USA wprowadziły dla poliakryloamidów, stosowanych w technologii wody, maksymalną dopuszczalną dawkę na poziomie 0,25-1 mg/l, a dla akryloamidów 0,025-0,1% (0,1% zawartość monomeru dla maksymalnej dawki poliakryloamidu na poziomie 0,5 mg/l odpowiada zawartości akryloamidu w wodzie na poziomie 0,5 µg/l). Natomiast Szwajcaria i Japonia, z powodu występowania ryzyka wynikającego ze stosowania tych substancji, wprowadziły zakaz używania polielektrolitów [10].

WHO zaleca używanie tych substancji według poniższych zaleceń:

- stosowane tylko po uprzednim skontrolowaniu toksyczności w używanym środku,
- państwa stosujące polielektrolity powinny stworzyć odpowiednie komórki kontrolujące potencjalne zagrożenie wynikające z ich użycia,
- stosować po określeniu limitów dla maksymalnych dawek polielektrolitów i toksycznych monomerów [15].

W Polsce, zawartość domieszek niebezpiecznych w reagentach stosowanych w procesie uzdatniania wody nie została dotychczas unormowana, a producenci koagulantów lub innych reagentów muszą uzyskać na swoje produkty atest Państwowego Zakładu Higieny

Już w 1975r. Schmidt i Hall [20] stwierdzili, że typowymi składnikami popłuczyn i osadów pokoagulacyjnych pochodzących z koagulacji solami glinu były Pb, Zn, Sr, Ti, Cr, B, Ba, Ni i Mn, a także U-238. Także badania Cornwell i współ. [4], Mac Phee, Cornwell i Brown [17] wykazały obecność metali ciężkich : As: < 45mg/kg, Ba: 19 - 323 mg/kg, Cr: 1,8 – 592 mg/kg, Mn: 241 – 25,350 g/kg, Pb: 9 - 120 mg/kg, Cu: 2,9 – 412 mg/kg, Ni: 24 – 131 mg/kg, Sr: 20,2 – 160 mg/kg, Zn: 3,5 – 2942 mg/kg, Hg: 0,1 - < 47 mg/kg w osadach pokoagulacyjnych. W zależności od rodzaju zastosowanego koagulantu obserwuje się znaczące różnice w stężeniach metali obecnych w fazie stałej osadów. I tak zawartość miedzi w osadach pokoagulacyjnych zmieniała się od 16 do 168 mg/kg s.m., chromu od 50 – 130 mg/kg s.m., arsenu od 9,2 – 32 mg/kg s.m. a cynku od 91,7 – 781mg/kg s.m.. Ponadto, stężenia arsenu i chromu były wyższe w osadach pochodzących z koagulacji związkami glinu, natomiast manganu, niklu, ołowiu, baru i cynku w osadach po koagulacji związkami żelaza [10]. Z tych względów, według normatywów amerykańskich, osady powstające podczas koagulacji muszą zostać ocenione pod względem szkodliwości w oparciu o test wymywalności – EP lub test wymywalności według procedury TCLP [3]. Wyniki testu decydują o sposobie unieszkodliwiania lub wykorzystania osadów.

Według Cornwella i współ. [3, 4] analiza osadów z różnych stacji uzdatniania, nawet po zastosowaniu testu wymywalności wg procedury TCLP nie wykazała przekroczenia dopuszczalnych wartości analizowanych toksyn (wg normy USEPA), a więc nie są to osady niebezpieczne. Natomiast badania toksyczności odcieków z osadów pochodzących z kilkunastu zakładów uzdatniania wody w USA wykazały, że odcieki z osadów składowanych na wysypisku były bardziej toksyczne od odcieków uzyskiwanych w porównawczych

badaniach laboratoryjnych [12]. Przyczyną toksycznego efektu była obecność w osadach, w stosunkowo wysokich stężeniach, łatwo wymywalnego Cd i Ni pochodzących z koagulantów o złej jakości.

Koagulacja glinem lub żelazem z następczą filtracją a także zmiękczenie są również procesami stosowanymi do usuwania arsenu. Według Amy i współ. [1] oraz Mac Phee, i współ. [16] odpady z konwencjonalnej koagulacji zawierają 9,25 mg/L As; ze zmiękczenia wapnem 4,2 mg/L; z wymiany jonowej 10 mg/L; z adsorpcji na żywicach – 9,52 mg/L; piasek aktywowany tlenkami żelaza – 1,9 mg/L; po koagulacji z mikrofiltracją – 0,76 mg/L As. Według Cornwella i współ. [6] – stężenia As uzyskane w teście wymywalności TCLP odpadów z procesów zmiękczenia wapnem i koagulacji, wykazały, że As w odpadach ze zmiękczenia wapnem, koagulacji związkami glinu, usuwania żelaza i manganu mieścił się poniżej dopuszczalnej wartości, jedynie w przypadku osadów z koagulacji żelazem po zastosowaniu procedury CALWET (z kwasem cytrynowym) stężenie As wzrastało do 1,56 mg/L [9]. Ponieważ zgodnie z CWA (Clean Water Act) As został uznany za zanieczyszczenie jego stężenie w odpadach i popłuczynach zrzucanych do odbiorników jest ściśle limitowane. Dlatego też muszą one zostać poddane testowi wymywalności zgodnie z procedurą TCLP, którego rezultaty decydują o sposobie zagospodarowania tych odpadów.

Bardzo wiele stanów za maksymalne dopuszczalne stężenie As w odpadach i popłuczynach bezpośrednio zrzucanych do odbiorników przyjęło wartość 0,05 mg/L lub niższą.

Poszczególne procesy jednostkowe w różny sposób wpływają na koncentrację As w odpadach. Regenerat z procesu wymiany jonowej zawierał od 10 do 25 mg/L As, a współczynnik koncentracji wynosił od 270 – 236. Dużo niższy współczynnik koncentracji 12 i 61 występował dla popłuczyn z procesu filtracji i adsorpcji [10]. Według Amy i współ. [1] oraz Mac Phee, Charles i Cornwell [16] odpady z konwencjonalnej koagulacji zawierają 9,25 mg/L As, ze zmiękczenia 4,2 mg/L As; z wymiany jonowej 10 mg/L As; po adsorpcji na żywicach – 9,52 mg/L As, natomiast odpadowy piasek aktywowany tlenkami żelaza – 1,9 mg/L As, a odpady z odwróconej osmozy – 0,098 mg As /L.

Popłuczyny z płukania filtrów stanowią istotny problem z racji dużej objętości produkowanej z dużą prędkością przepływu w stosunkowo krótkim okresie czasu. Według Cornwella i Lee [5] w popłuczynach, poza zawiesinami mogą występować w znaczących ilościach THM-y a także OWO (ogólny węgiel organiczny). Stężenia OWO w popłuczynach było 3 razy większe niż w wodzie surowej, a stężenia THM-ów i kwasów haloctowych (HAA6) były odpowiednio 92 i 24 razy większe. Także zawartość patogenów była większa. We wszystkich próbkach popłuczyn ilość *Giardia* i *Cryptosporidium* była 16 i 21 razy większa niż w odpowiednich próbkach wody surowej. co sugeruje, że oocytę przeżywiają proces uzdatniania wody. Całkowite stężenie oocyt w popłuczynach średnio było 7 razy większe niż w wodzie surowej [7, 8].

W przypadku odprowadzania osadów i popłuczyn do sieci kanalizacyjnej niezwykle istotne jest określenie ich wpływu na proces biologicznego rozkładu zanieczyszczeń. W popłuczynach mogą występować metale ciężkie, które przy przekroczeniu stężeń progowych inhibują proces nityfikacji i rozkładu związków węgla. Podobnie, w przypadku rolniczego wykorzystywania osadów szczególną uwagę należy zwrócić na odczyn gleby ($\geq 6,5$) i jej zdolności jonowymienne. Jeśli w osadzie występują polichlorowane dwufenyle - PCB w stężeniach > 50 mg/kg, osad może być składowany jedynie na wysypisku odpadów niebezpiecznych [10].

Większość osadów pokoagulacyjnych nie zawiera nadmiernych ilości metali ciężkich, jednakże wiele stanów limituje roczne obciążenie gleby ładunkiem Cu, Pb, Hg, Cr, Ni i Zn. W przypadku Cd obowiązuje zasada, zgodnie z którą roczne obciążenie gleby nie może przekraczać 0,5 kg Cd/ha. W osadach i popłuczynach występuje także większość jonów

nieorganicznych, dlatego też poziom toksyn jest regulowany przez poszczególne agencje stanowe na podstawie wyznaczonych progowych wartości stężeń zarówno dla rodzaju odbiornika, jak i dla ludzi.

Dekarbonizacja metodą chemicznego strącania skutecznie usuwa metale ciężkie i promieniotwórczy rad. Metoda ta jest zalecana przez USEPA jako efektywna technologia dla usuwania As, Ba, Cd, Cr⁺³, Hg i Se^{IV}. Powstające osady podekarbonizacyjne podlegają takim samym ograniczeniom jak osady pokoagulacyjne tzn. niezbędna jest ocena ich toksyczności. Jest to szczególnie ważne gdy technologię tę stosuje się w celu usunięcia metali ciężkich.

Adsorpcja na granulowanym węglu aktywnym jest zalecana do usuwania z wody zanieczyszczeń organicznych, a także radonu. Zużyty węgiel aktywny może być zwracany do producenta w celu regeneracji lub składowany na wysypiskach.

USEPA zaleca ostrożność w przypadku zużytego GWA jeśli występuje w nim Pb-210 - produkt rozpadu radonu. Jeśli radioaktywność GWA > 2000 pCi/g, wówczas zużyty węgiel powinien być składowany na wysypisku odpadów o niskiej promieniotwórczości. Produkty rozpadu promieniotwórczego mogą też występować w popłuczynach z procesu filtracji na GWA, co może stwarzać problem z gospodarką tymi odpadami. Rad jest stosunkowo słabo adsorbowany na GWA, jednakże wytracone na węglu żelazo bardzo dobrze akumuluje rad, tak więc występuje on w odpadach z procesu adsorpcji na GWA. Cornwell i inn. [6, 10] stwierdzali 50 – 60 pCi/L Ra w pozostałościach s.m. popłuczyn. Także sam węgiel aktywny może być źródłem radioaktywności zgodnie z badaniami Cornwell, Kinner i Tigue [6] którzy stwierdzali przeciętnie od 100 do 150 pCi/g przy powierzchni złoża i powyżej 50 pCi/g przy dnie złoża. Ponieważ GWA jest najczęściej stosowany do usuwania specyficznych zanieczyszczeń organicznych (zapachu i smaku) musi być poddany testowi TCLP jeśli stężenie substancji niebezpiecznych przekracza dopuszczalne wartości. Odpadowy węgiel jest wówczas traktowany jako odpad niebezpieczny.

Metale ciężkie występujące w wodzie uzdatnianej, mogą także występować w węglu surowym. Koffsky i Lykins [25] stwierdzili obecność różnych metali i w różnych stężeniach w węglach granulowanych, co przedstawia tabela 4. Zazwyczaj metale nie występują w stężeniach, które kwalifikowałyby węgiel odpadowy do odpadów niebezpiecznych

Tab. 4. Zawartość metali w surowych węglach granulowanych [25]

Tab. 4. Concentration of metals in the virgin GAC

Metal	Węgiel 1 [mg/kg C]	Węgiel 2 [mg/kg C]
Arsen	108	3,5
Bar	50,4	54,5
Chrom	7,2	2,7
Kadm	12	brak danych
Ołów	16,8	-
Rtęć	1,9	0,2

Natomiast w wodzie wypływającej z filtra stwierdzano zarówno obecność metali ciężkich jak i pozostałości chloru, TTHM i HAA co przedstawia tabela 5.

Tab. 5. Zanieczyszczenia występujące w wodzie wypływającej z filtra węglowego [10]

Tab. 5. The contaminants presented in GAC transport water from a filter

Zanieczyszczenie	Zakres występowania [mg/L]
zawiesina	315 – 652
Ag	<0,001
Al	25,8 – 108,0
As	< 0,001 – 0,05
Ba	0,12 – 0,64
Cr	< 0,01
Cu	< 0,01 – 0,13
Fe	5,2 – 9,0
Pb	0,16 – 0,3
Mn	4,2 – 49,2
Hg	< 0,0005
Se	<0,002
Zn	< 0,01
Pozostałość Cl	0,9 – 3,0
TTHM	0,031 – 0,063
HAA	0,0024 – 0,053

W USA, każdy węgiel poddany regeneracji nigdy nie jest stosowany ponownie w uzdatnianiu wody ani w żadnych procesach związanych z produkcją żywności [10].

Proces wymiany jonowej jest stosowany w zmiękczeniu i demineralizacji wody. W procesie usuwa się z wody związki powodujące twardość i zasolenie, w tym także rad, arsen, bar, selen, chrom, nadchloran i azotany. Odpadowa solanka charakteryzuje się wysokim stężeniem rozpuszczonych soli (do 130 tys. mg/L) zależnym od twardości zmiękczonej wody, stopnia demineralizacji i technologii regeneracji, oraz zdolności jonowymiennego złoża. Może ona także zawierać znaczne ilości azotanów (do 600 mg/L) [21]. Odpady są produkowane w trakcie płukania i regeneracji. Zazwyczaj na każdy kilogram usuniętej twardości powstaje 11 – 57 L solanki zawierającej sole i kationy usunięte z żywicy. W popłuczynach występują F⁻, Al³⁺, As, Na, TDS, Mg, Ca, Cr, krzemionka i SO₄²⁻ [21]. Większe problemy w regeneracji żywic jonowymiennych stwarza usuwanie Ba. Według Snoeyinka jeden cykl regeneracji (3,79 x 10⁴ L) produkuje 30 kg Ba (800 mg/L). 1,8 % Ba znajdowało się w popłuczynach, 3 % w solance i 148 % w wodzie płuczącej .

Procesy membranowe odgrywają coraz większą rolę w uzdatnianiu wody, tak więc i powstające odpady stanowią coraz większy problem i wyzwanie.

Membrany niskociśnieniowe łatwo obniżają swą efektywność na skutek osadzania się na powierzchni i wewnątrz porów cząstek nieorganicznych (gliny, koloidów, wytrąconych metali ciężkich), organicznych (NOM, polimery wspomagające koagulację) i biologicznych (błona biologiczna). Koniecznością więc staje się płukanie membran lub płukanie wspomagane chemiczne. Płukanie wspomagane chemicznie obejmuje dodatek chemikaliów celem utlenienia lub rozpuszczenia osadzonych ciał stałych i ograniczenia rozwoju błony biologicznej. Cząstki nie poddające się płukaniu są usuwane w procesie chemicznego „czyszczenia”, co miesiąc lub w razie konieczności częściej. Do preparatów najczęściej stosowanych w czyszczeniu membran niskociśnieniowych zalicza się kwas cytrynowy, sodę kaustyczną, chlor i detergenty. Tak więc popłuczyny z procesów membranowych, produkowane w sposób okresowy, w zależności od jakości wody uzdatnianej i sposobu czyszczenia membran, mogą zawierać różnego rodzaju i w różnych stężeniach substancje niepożądane. Na skład popłuczyn ma także wpływ wybór technologii uzdatniania wody, t.j. rodzaj procesów poprzedzających np. koagulacja.

Na typowy skład popłuczyn z niskociśnieniowego procesu membranowego składają się glony, cząstki stałe, pozostałości chemikaliów z płukania wspomaganego, zawiesiny w koncentracji zwiększonej od 7 – 50 razy, pozostałości chloru aż do 1000 mg/l, odczyn $\text{pH} < 6 > 9$ oraz zawartość OWO dwukrotnie większa, a przypadku zastosowania koagulacji nawet 5-krotnie większa [2].

Pozostałości i popłuczyny z procesów membranowych są odprowadzane do sieci kanalizacyjnej, stawów i lagun sedymentacyjnych lub napowietrzanych, a następnie mieszane i neutralizowane chemicznie. Pozostałości stałe muszą zostać poddane testowi TCLP i w razie negatywnych rezultatów podlegają dalszym procedurom obowiązującym w przypadku odpadów niebezpiecznych, jednakże są to sporadyczne przypadki. Jeśli w popłuczynach występuje *Cryptosporidium* niezbędna jest dezynfekcja.

Popłuczyny z odwróconej osmozy charakteryzują się wysokim zagęszczeniem wody uzdatnianej wynoszącym około 30 %. Substancje odpadowe tzw koncentraty zawierają duże ilości metali ciężkich (3,3 krotny wzrost koncentracji) oraz radionuklidów, a także rozpuszczone i drobne cząstki stałe: glinę i osady w postaci koloidalnej lub zawiesiny, tlenki glinu, żelaza, manganu, osady słabo rozpuszczalnych soli (siarczanu baru, węgłanu wapnia, siarczanu wapnia), krzemionkę; organiczne: NOM (kwasy humusowe i fulwowe); biologiczne (mikroorganizmy kolonizujące powierzchnię membrany, egzopolimery, biofilm) Inhibitory kamienia zapobiegające wytrącaniu osadów występują w solance w stężeniach $< 30 \text{ mg/L}$ [10]. Pozostałości stałe muszą zostać poddane testowi TCLP i w razie negatywnych rezultatów podlegają dalszym procedurom obowiązującym w przypadku odpadów niebezpiecznych, jednakże są to sporadyczne przypadki.

Membrany demineralizacyjne znajdują coraz szersze zastosowanie do uzdatniania wody morskiej. Substancje odpadowe tzw koncentraty zawierają duże ilości metali ciężkich oraz radionuklidów, a także rozpuszczone i drobne cząstki w stężeniach będących funkcją ich stężeń w wodzie uzdatnianej, typu membran oraz efektywności procesu.

Stężenia cząstek stałych nie przekraczają na ogół $< 10 \text{ mg/L}$. Są to nieorganiczne: glina i osady w postaci koloidalnej lub zawiesiny, metale (tlenki glinu, żelaza, manganu), osady słabo rozpuszczalnych soli (siarczanu baru, węgłanu wapnia, siarczanu wapnia), krzemionka; organiczne: NOM (kwasy humusowe i fulwowe); biologiczne (mikroorganizmy aktywnie kolonizujące powierzchnię membrany, egzopolimery, biofilm) [10]. Roztwór czyszczący natomiast zawiera wysokie stężenia stosowanych chemikaliów i usuwanych zanieczyszczeń: kwasów, detergentów, sody kaustycznej i osadów. Czyszczenie membran

odbywa się mniej więcej po 6 – 12 miesiącach pracy membran, w zależności od stopnia zapchania porów, tak więc zazwyczaj objętość tych roztworów stanowi mniej niż 0,1 % objętości uzdatnionej wody.

Zagospodarowywanie odpadów i popłuczyn z procesów membranowych odbywa się zgodnie z zasadami przewidzianymi dla odpadów przemysłowych.

5. Podsumowanie

Rosnące wymagania stawiane jakości wody do picia, wymuszają stosowanie skomplikowanych procesów co skutkuje coraz większą ilością odpadów i popłuczyn o różnym stopniu szkodliwości. Istotny wpływ na zawarte w odpadach substancje niebezpieczne wywiera jakość wody uzdatnianej, stosowane reagenty i proces technologiczny. Właściwości fizyczne i chemiczne odpadów decydują o ostatecznych metodach ich zagospodarowywania. Mimo, że osady powstające w trakcie uzdatniania wody uważa się zasadniczo za bezpieczne – w przypadku ich rolniczego zagospodarowywania muszą one zostać poddane ocenie pod względem możliwego działania toksycznego. Niestety, w Polsce nie zostały jeszcze wydane przepisy określające dopuszczalne stężenia różnych toksyn (metali ciężkich i innych substancji) w osadach, które regulowałyby zasady przyrodniczego, w tym także i rolniczego ich wykorzystania [19].

Bibliografia

- [1] Amy G., Edwards M., Brandhuber P., Mc Neill L., Benjamin M., Vagliasindi F., Carlson K., Chwirka J. 2000, Residuals Generation, Handling and Disposal. In Arsenic Treatment Options and Residuals Handling Issues. Denver col., AwwaRF and AWWA
- [2] AWWA 2003. Residuals Management for Low-Pressure Membranes. Committee Report. Jour. AWWA, 95 (6): 68
- [3] Cornwell D. A., Koopers H. 1990. Slib, schlamm, sludge. Denver Col., AWWA
- [4] Cornwell D. A., Vandermeiden C., Dillow G., Wang M. 1992. Landfilling of water treatment plant coagulant sludges. Denver Colo.,: AwwaRF and AWWA
- [5] Cornwell D. A., Lee R. 1993. Recycle Stream Effects on Water Treatment. Denver Col., AwwaRF and AWWA
- [6] Cornwell D. A., Kinner N., Mc Tigue N. E. 1999. Assessment of GAC Adsorption for Radon Removed. Denver, Col. AwwaRF and AWWA
- [7] Cornwell D. A., Mac Phee M. J. 2001. Effects of Spent Filter Backwash Recycle on *Cryptosporidium* Removal. Jour. AWWA, 93 (4): 153
- [8] Cornwell D. A., Mac Phee M. J., McTigue N., Arora H., DiGiovanni G., LeChevalier M., Taylor J. 2001. Treatment Options for Giardia, Cryptosporidium and other Contaminants in Recycled Backwash Water. Denver, Colo.: AwwaRF and AWWA

- [9] Cornwell D. A., Mutter R., Novak J., Edwards M. 2003. Disposal of Waste resulting from Arsenic Removal Processes. Denver Col., AwwaRF and AWWA
- [10] Cornwell D.A. 2006. Water Treatment Residuals Engineering. Publ. Awwa Research Foundation and AWWA, Denver Col.
- [11] Dyrektywa Rady UE 98/83/EC z 3.11.1998;
- [12] Elliot H. A., Dempsey B. A., Hamilton D. W., De Wolfe J. R.: "Land application of water treatment sludges: impacts and management, AWWA RF, Denver Colo., 1990
- [13] EWC 2002, European Waste Catalogue. Commission Decision 200/532/EC
- [14] EEC Directive 91/689/EEC of 12 December 1991 on Hazardous Waste, Official Journal of the European Community, L 377, 31 December, Brussels, Belgium,
- [15] Guidelines for drinking water quality. Vol. 1. WHO Geneva 1993
- [16] MacPhee M., Charles G. E., Cornwell D. 2001. Treatment of Arsenic Residuals from Drinking Water Removal Processes. EPA/600/R-01/033. Cincinnati, Ohio, USEPA
- [17] MacPhee M., Cornwell D., Brown R. 2002. Trace contaminants in water treatment chemicals. Denver Col., AwwaRF and AWWA
- [18] Review of contaminant occurrences in drinking water treatment chemicals. A summary report of NSF international results: www.hc-sc.gc.ca
- [19] Suchy M. W: PIOŚ – Gospodarka osadami ściekowymi – Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Rzeszowie, Bibl. Monitoringu Środowiska, Rzeszów, 1998
- [20] Schmidt C., Hall J. 1975. Analytical characterization of water treatment plant sludges. Jour. AWWA, 67 (1): 40
- [21] Snoeyink V. L., Jongward C.K., Myers A.G., Richter S.K. 1984. Characteristics and Handling of Wastes from Grounwater Treatment Systems. AWWA Annual Conference, Dallas Texas June 10
- [22] USEPA (U.S. Environmental Protection Agency); 1983; 40 CFR Part 261, 268. Identification and Listing of Hazardous Waste. April 1, 48 Fed. Reg. 14296. Washington, D.C.: USEPA
- [23] WWW.epa.gov/safewater/contaminants
- [24] WWW.nhmrc.gov.au/publications
- [25] Koffskey W.E., B. Lykins.1987. Alternative disinfectants and GAC effects on trace organic contaminants. EPA/600/52-87/006. Washington, D.C.: USEPA