



Transformacje odcieków jako rezultat technicznych zabiegów na składowiskach odpadów komunalnych

Kazimierz Szymański, Robert Nowak
Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

Ocieki składowiskowe, gromadzące się w „starych” wyeksploatowanych i nieuszczelnionych kwaterach składowisk odpadów komunalnych, stanowią potencjalne źródło zanieczyszczenia wód podziemnych [1, 12]. Skład fizykochemiczny i objętość powstających odcieków składowiskowych zależy, między innymi, od: rodzaju odpadów, sposobu ich deponowania, aktywności procesów biochemicznych zachodzących w odpadach i odciekach oraz intensywności opadów [5, 6, 13]. Istotny wpływ na te procesy może mieć również sposób eksploatacji składowiska jak: wstępna segregacja, zagęszczanie odpadów, tworzenie gruntowych warstw pośrednich (tzw. przesyпки), częściowa rekultywacja niecki składowiska, odgazowanie, unieszkodliwianie odcieków i in. [14, 15]. W przypadku składowiska nieuszczelnionego, usuwanie zanieczyszczeń zawartych w odciekach częściowo odbywa się w podłożu składowiska (strefa aeracji) oraz w warstwie wodonośnej (strefa saturacji) [1, 8, 11]. Eliminacja tych zanieczyszczeń w podłożu składowiska zachodzi głównie dzięki mechanizmom inicjującym reakcje biodegradacji, adsorpcji, interakcji i wymiany jonowej, strącania i filtracji [2]. Procesy te zależą głównie od rodzaju gruntu, zawartości substancji organicznych i minerałów ilastych, oraz od aktywności biochemicznej [7]. W warstwie wodonośnej (saturacji) odbywa się proces rozcieńczania i mieszania wód skażonych (odcieków) z czystymi wodami podziemnymi. Prędkość przepływu tych wód zależy od współczynnika wodoprzepuszczalności

i spadku hydraulicznego. Mogą tam również wystąpić procesy sorpcji, interakcji i wymiany jonowej oraz strącenia. Celem prowadzonych badań było określenie składu fizykochemicznego odcieków składowiskowych, na których skład mogą rzutować różnego rodzaju zabiegi techniczne na danym obiekcie, polegających m.in. na: gromadzeniu częściowo wyselekcjonowanych odpadów, stosowaniu zagęszczania odpadów, uszczelnieniu podłoża składowiska, odgazowaniu i wykorzystaniu energetycznym biogazu oraz częściowej rekultywacji poszczególnych kwater.

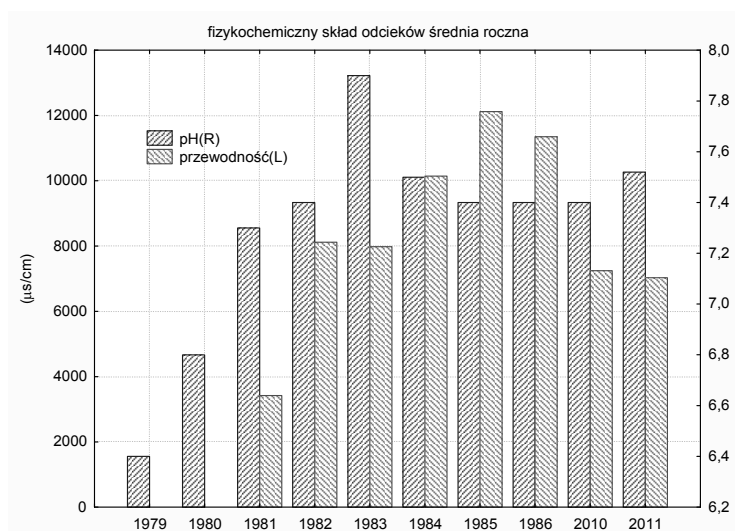
2. Zakres badań

Badania składu fizykochemicznego prowadzono na próbkach odcieków pochodzących z terenu składowiska odpadów komunalnych zlokalizowanego na terenie Pomorza Środkowego. Badania te prowadzono systematycznie w latach 1978–1986. Zauważono wówczas, że odcieki składowiskowe zawierają m.in. znaczne stężenie jonów chlorkowych, amonowych, siarczanów, wapnia oraz azotu organicznego, kwasów lotnych i fenoli (tab.1). Równolegle prowadzono badania zawartości metali ciężkich w tym ośrodku. Szczegółowe omówienie wyników badań tych mikrozanieczyszczeń zawiera opracowanie Szymańskiego [13]. W późniejszym okresie (rok 2010 i 2011) wykonano porównawcze badania zawartości wybranych zanieczyszczeń w tych odciekach. Wyniki z całego okresu badań (1983–2011) zilustrowano na rysunkach 1 i 2. Do 2011 roku na terenie składowiska prowadzono szereg zabiegów technicznych w tym: zagęszczanie odpadów, tworzenie przesypek poszczególnych warstw, odgazowanie składowiska, rekultywację poszczególnych kwater oraz deponowanie odpadów częściowo segregowanych. Badania te wykonano w ramach stałego i rozszerzonego monitoringu odcieków składowiskowych na terenie obiektu [10].

3. Wyniki badań i ich analiza

Procesy biodegradacji zanieczyszczeń zawartych w odciekach przebiegały aktywniej w początkowym okresie eksploatacji składowiska (tab. 1). Jak wynika z prowadzonych wówczas badań, w pierwszym roku eksploatacji składowiska stężenie azotanów było wyższe od stężenia jonów amonowych, natomiast potencjał redox charakteryzował się wartościami dodatnimi, co wskazywało na utleniające warunki panujące

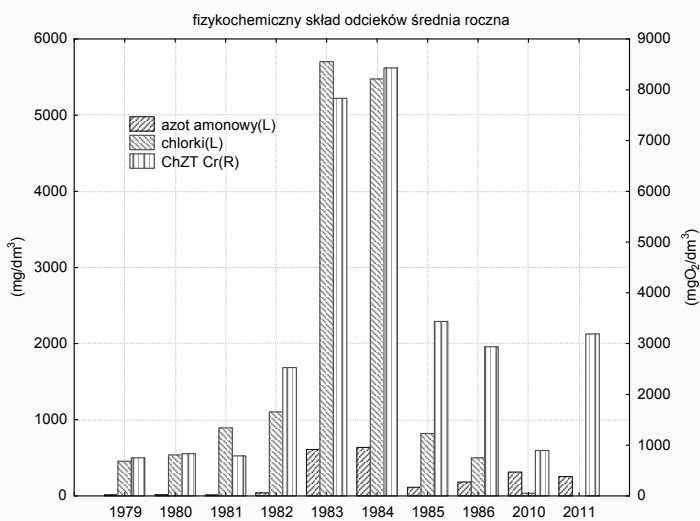
w badanych odciekach. Ten stan utrzymywał się dość stabilnie przez kolejny rok, aczkolwiek w krótkim czasie (po dwu latach eksploatacji) warunki w tym środowisku zmieniły się z tlenowych na beztlenowe, na co wskazywało m.in. znacznie większe stężenie jonów amonowych od azotanowych oraz ujemny potencjał redox. Podobny charakter przemian mógł występować w podłożu składowiska, do którego odcieki te bezpośrednio migrowały, ze względu na brak właściwego uszczelnienia. W miarę upływu czasu zmieniało się pH odcieków składowiskowych (z kwaśnego w pierwszych dwóch latach, do lekko alkalicznego w następnych). Zmieniały się też wskaźniki stabilizacji biochemicznej odcieków, charakteryzowane proporcją pomiędzy wartościami wskaźników BZT₅/ChZT, (tzw. wskaźnik Chiana) [13].



Rys. 1. Prezentacja zmian wybranych parametrów fizycznych w odciekach
Fig. 1. Presentation of changes in physical parameters in leachate

W początkowym okresie eksploatacji składowiska (w latach 1979–1980) obserwowano najintensywniej przebiegające procesy degradacji biochemicznej substancji organicznych zawartych w odciekach. Wówczas iloraz BZT₅/ChZT oscylował w granicach od 0,81 do 0,72. Po pięciu latach eksploatacji wartości te utrzymywały się w granicach 0,23–0,25, co bezwzględnie wskazuje na pewną stabilizację procesów biochemicznych w odciekach. Można sądzić, że w odciekach składowiskowych

znajdowała się wówczas pewna ilość substancji trudno biodegradowalnych, które w kolejnych latach zapewne ulegały biodegradacji a tym samym różne inne związki migrujące mogły być uwalniane do podłoża składowiska i dalej do wód podziemnych. Możliwe jest również, że część substancji organicznych została zaabsorbowana przez minerały ilaste (występuje tam illit) lub związki humusowe. Obserwowano również znaczący spadek stężenia jonów fosforanowych, co mogło świadczyć, że jony te tworzyły trudno rozpuszczalne związki chemiczne. Istotnie malała zawartość jonów siarczanowych, potasowych oraz azotanowych V i azotanowych III natomiast stwierdzono przyrost stężenia jonów amonowych. Na podobnym poziomie utrzymywało się stężenie jonów chlorkowych. Po pięciu latach eksploatacji składowiska, obserwowano wzrost suchej pozostałości, po czym odnotowano jej znaczącą obniżkę.



Rys. 2. Prezentacja zmian wybranych parametrów chemicznych w odciekach
Fig. 2. Presentation of changes in chemical parameters in leachate

Po około 15. latach eksploatacji składowiska stwierdzono: wzrost stężenia azotu ogólnego i siarczanów, wartości pH, suchej pozostałości i $ChZT_{Cr}$ oraz stężenia chlorków. Oznacza to, że nadal na składowisko odprowadza się odpady, prawdopodobnie w postaci zmiotków ulicznych, szczególnie w okresie zimowo-wiosennym, które są głównym źródłem związków chloru [13]. Maksimum koncentracji tych związków przypa-

dało na lata 1983–1984. W tym okresie odcieki do badań pobierano z miejsc położonych przy czole składowiska, z którego one wypływały. Barwa tych odcieków jak też duża wysoka zawartość zawiesiny wskazywała na bardzo dużą koncentrację zanieczyszczeń. Wysokie temperatury, szczególnie w okresie wiosenno-letnim w tym okresie sprzyjały procesom parowania wody a tym samym zagęszczaniu odcieków. Rzutowały one również na wysokie przewodnictwo właściwe odcieków, aczkolwiek wykazujące tendencje malejącą w ostatnich latach. W dalszym ciągu stwierdzono eliminację związków fosforu, zapewne poprzez jego transformację w fazę stałą lub/i sedymentację lub wiązanie przez występujące w odciekach sorbenty, głównie minerały ilaste i związki humusowe [13]. Odcieki badane w latach osiemdziesiątych charakteryzowały się bardzo intensywną barwą, o której w dużym stopniu decydowała zawartość substancji humusowych (kwasów humusowych). Badania z 2010 i 2011 roku wykazały, że odcieki te posiadały mało intensywną barwę słomkową, co wynika głównie z obecności kwasów huminowych. Jednocześnie na składowisko to w ostatnich latach wprowadza się coraz mniej substancji organicznych, wobec wydzielenia ich już na etapie gromadzenia lub w trakcie obróbki odpadów komunalnych w stacji segregacji odpadów, zlokalizowanej na terenie składowiska. Części organiczne odpadów komunalnych kierowano na przyzmy kompostowe i wraz z innymi bioodpadami transformowane były na kompost [2].

Przy analizie wyników badań poszczególnych wskaźników zanieczyszczenia odcieków składowiskowych, wykorzystano również pakiet STATISTICA [3, 4, 9, 14]. Wyniki analizy statystycznej zilustrowano na poszczególnych wykresach (rys. 3–8). Podano również korelacje między wybranymi parametrami fizykochemicznymi odcieków składowiskowych (tab. 2). Zamieszczono tam również wartości średnie i odchylenie standardowe. Korelacje uznano za istotne jeżeli $R > 0,8$. Wówczas przykładowo azot ogólny silnie korelował z azotem amonowym i chlorkami, chlorki z siarczanami, sucha pozostałość ze związkami azotu, chlorkami oraz ChZT_{Cr} .

Poszczególne korelacje na rysunku 3 ilustrują przykładowe, skategoryzowane wykresy rozrzutu wraz z linią regresji, w danym przypadku ChZT_{Cr} i azotu amonowego. Naniesiono na nim również równanie regresji dla ChZT_{Cr} , które przyjmuje postać:

$$\text{ChZT}_{\text{Cr}} = 1208,6 + 9,9074 \cdot \text{azot amonowy} \quad (1)$$

Jak wynika z tych wykresów zawartość azotu amonowego wynosi w granicach od około 40 do 320 N-NH₄ mg/dm³ co koreluje ze wskaźnikiem ChZT_{Cr} w granicach od około 1000 do 3500 mgO₂/dm³. Zawartość azotu amonowego rzutuje na wskaźnik chemicznego zapotrzebowania tlenu w odciekach składowiskowych. Na rysunku 4. naniesiono również równanie regresji dla suchej pozostałości, które przyjmuje postać:

$$\text{Sucha pozostałość} = 140,7 + 31,391 \cdot \text{azot amonowy} \quad (2)$$

Jak można zauważyć z rysunku 4. silne korelacje dla azotu amonowego występują głównie w przedziale od około 50 do 320 N-NH₄ mg/dm³ a suchej pozostałości w granicach od 4000 do 5000 mg/dm³. Można sądzić, że w badanych odciekach jony amonowe tworzą szereg związków chemicznych, które mają wpływ na wartość suchej pozostałości. Skategoryzowany wykres rozrzutu wraz z linią regresji chlorków i azotu amonowego ilustruje rysunek 5. Poniżej zamieszczono równanie regresji dla jonów chlorkowych, które przyjmuje postać:

$$\text{Chlorki} = -548,1 + 8,9413 \cdot \text{azot amonowy} \quad (3)$$

Z analizy poszczególnych zależności zilustrowanych na tym rysunku wynika, że silne korelacje dla jonów chlorkowych występują głównie w przedziale od około 30 do 1100 Cl⁻ mg/dm³ a dla azotu amonowego w granicach od około 40 do 320 N-NH₄ mg/dm³. Można sądzić, że część chlorków obecnych w odciekach składowiskowych może występować w formie chlorku amonowego. Na rysunku 6. zilustrowano częstość występowania zmian odczynu pH w zależności od liczby obserwacji. Jak można zauważyć z tego rysunku, najczęściej obserwowane wartości pH w okresie badań kształtowały się na poziomie 7,2–7,6, wynosiła 7 a sumaryczna liczba obserwacji w zakresie 6,2–8,0 wynosiła 10. Na rysunku 7. zilustrowano częstość występowania wartości parametru przewodnictwa właściwego, które na przestrzeni 32 lat wahało się głównie w granicach od 3000 μS/cm do 13000 μS/cm. Stwierdzono przy tym 8 obserwacji o zbliżonych wielkościach, z wyjątkiem przewodnictwa właściwego na poziomie 7000 μS/cm, które dominowało w okresie badań.

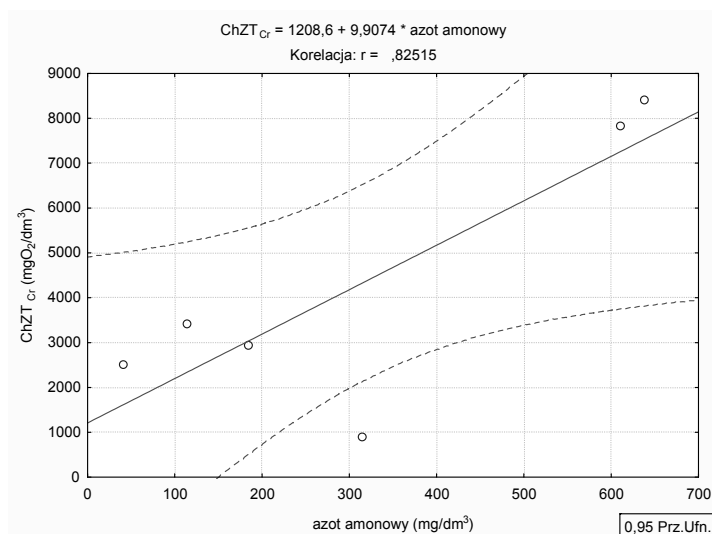
Tabela 1. Fizykochemiczny skład odcieków**Table 1.** Physico-chemical composition of leachate

Lp.	Oznaczenie	Wartości wskaźników zanieczyszczeń w kolejnych latach badań odcieków [mg/dm ³]									
		1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	2010	2011
1	pH	6,4	6,8	7,3	7,4	7,9	7,5	7,4	7,4	7,48	7,52
2	Utlenialność	352	172	195	422	1375	1420	375	420	-	-
3	BZT ₅	612	600	446	1228	2142	2087	786	680	-	-
4	ChZT _{Cr}	752	832	790	2528	7832	8430	3438	2940	896	3191
5	Fosforany	56,0	76,0	16,3	21,3	20,8	19,5	25,9	36,0	-	-
6	Azot amonowy	15,0	18,4	12,2	40,0	610,0	638,0	113,5	183,3	123	785
7	Azot azotynowy	0,880	1,70	0,004	0,215	0,190	0,347	0,083	0,090	-	-
8	Azot azotanowy	24,0	16,7	0,20	1,57	17,75	18,31	0,96	0,80	-	-
9	Azot ogólny	-	-	-	105,2	510,5	358,7	180,4	300,0	150	981
10	Wapń	180,0	310,1	121,2	103,2	335,0	419,0	7,12	184,4	-	-
11	Magnez	42,6	62,3	10,5	3,2	159,5	224,5	2,92	34,8	-	-
12	Siarczany	247,0	310,1	197,2	125,0	210,0	189,1	130,7	103,0	24,6	-
13	Mangan	0,56	1,14	4,40	15,60	7,09	3,41	1,30	1,24	-	-
14	Chlorki	456,0	539,4	895,0	1103,5	5702,0	5476,0	820,0	500,0	37	-
15	Żelazo ogólne	60,0	49,4	80,1	9,7	14,0	18,9	7,8	10,0		
16	Potas	766,0	243,1	43,4	-	140,1	280,0	31,1	53,1	-	-
17	Lotne kwasy	-	-	-	406	491	338	136	402	-	-
18	Fenole	-	-	-	-	-	76,0	67,1	54,2	-	-
19	Przewodność	-	-	3420	8120	7981	10140	12120	11350	9930	9770
20	Potencjał redox	-	0,052	-0,100	-0,150	-0,194	-0,250	-0,190	-0,220	-	-
21	Suma węglow.	-	-	-	-	6,00	6,60	4,25	5,30	-	-
22	Pozostałość po suszeniu	2550	3140	3424	3787	21225	20285	3947	5216	4300	2793
23	Pozostałość po prażeniu	2080	2220	2176	2806	13047	12739	2509	2848	-	-
24	Straty prażenia	470	920	1248	1181	8178	7546	1438	2368	-	-
25	BZT ₅ /ChZT _{Cr}	0,81	0,72	0,56	0,49	0,27	0,25	0,23	0,23	-	-

Tabela 2. Korelacje; oznaczone współczynniki korelacji są istotne z $p < 0,05000$, $N = 6$

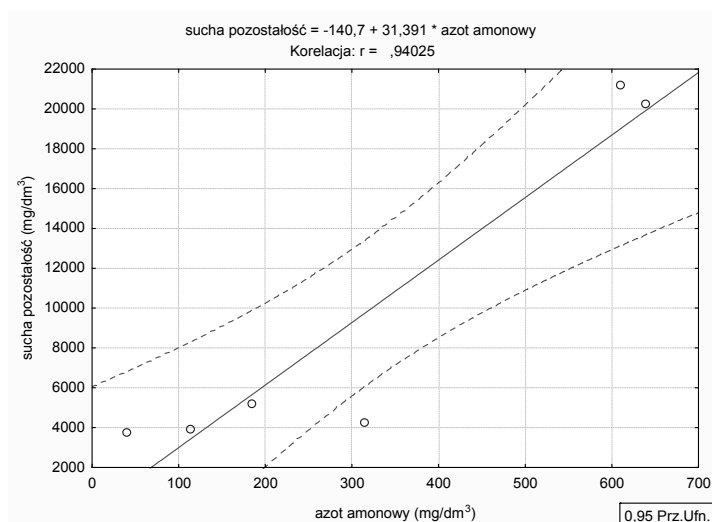
Table 2. Correlations; the determined correlation coefficients are significant with $p < 0,05000$, $N = 6$

	Średnia	Odchyl. std.	pH	Przewodność	Azot amonowy	Azot ogólny	Chlorki	Fosfor ogólny	Siarczany	Sucha pozostałość	ChZT _{Cr}
pH	-	0,20	1,000000	-0,345611	0,701875	0,796707	0,784468	-0,142865	0,692359	0,794901	0,703298
Przewodność	9492	1999	-0,345611	1,000000	-0,247630	-0,149931	-0,138384	0,759218	0,171009	-0,161703	0,085843
Azot amonowy	316,4	254,9	0,701875	-0,247630	1,000000	0,972269	0,876075	-0,345221	0,565933	0,940252	0,825153
Azot ogólny	587	398	0,796707	-0,149931	0,972269	1,000000	0,907102	-0,155382	0,674975	0,964675	0,877742
Chlorki	2273	2593	0,784468	-0,138384	0,876075	0,907102	1,000000	-0,168513	0,879020	0,985048	0,974619
Fosfor ogólny	8,1	2,9	-0,142865	0,759218	-0,345221	-0,155382	-0,168513	1,000000	0,190831	-0,183888	0,006272
Siarczany	130,4	65,9	0,692359	0,171009	0,565933	0,674975	0,879020	0,190831	1,000000	0,806274	0,921568
Sucha pozostałość	9793	8510	0,794901	-0,161703	0,940252	0,964675	0,985048	-0,183888	0,806274	1,000000	0,954493
ChZT _{Cr}	4344	3060	0,703298	0,085843	0,825153	0,877742	0,974619	0,006272	0,921568	0,954493	1,000000



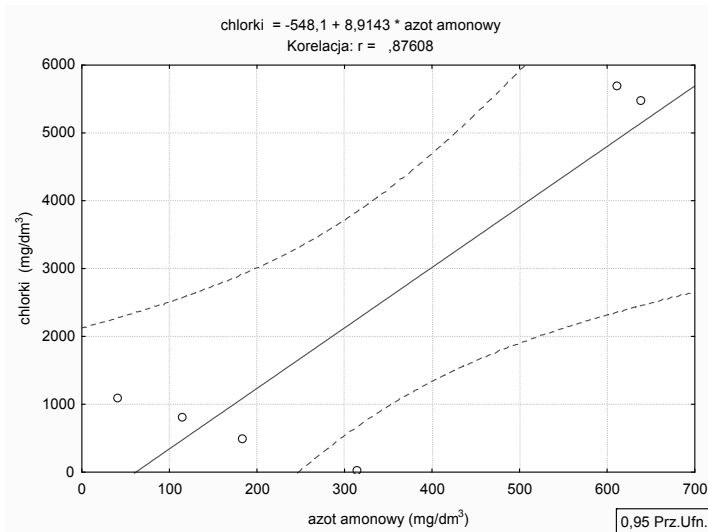
Rys. 3. Skategoryzowany wykres rozrzutu wraz z linią regresji dla ChZT i azotu amonowego

Fig. 3. Categorized graph of dispersion with the regression line for COD and ammoniacal nitrogen



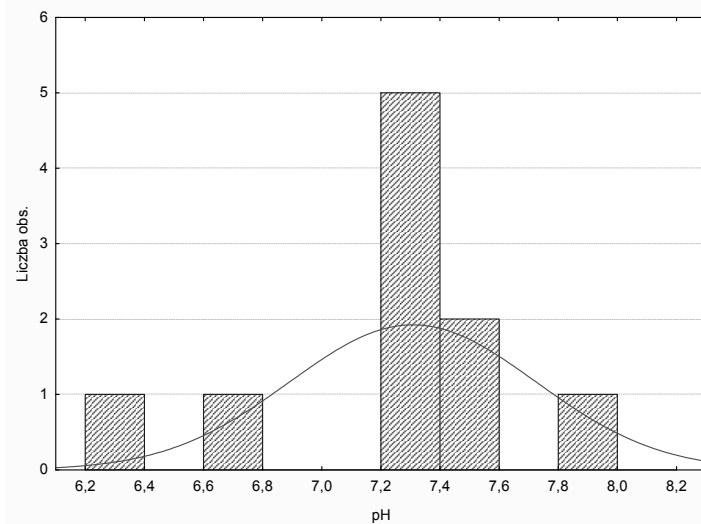
Rys. 4. Skategoryzowany wykres rozrzutu wraz z linią regresji dla suchej pozostałości i azotu amonowego

Fig. 4. Categorized graph of dispersion with the regression line for dry residue and ammoniacal nitrogen



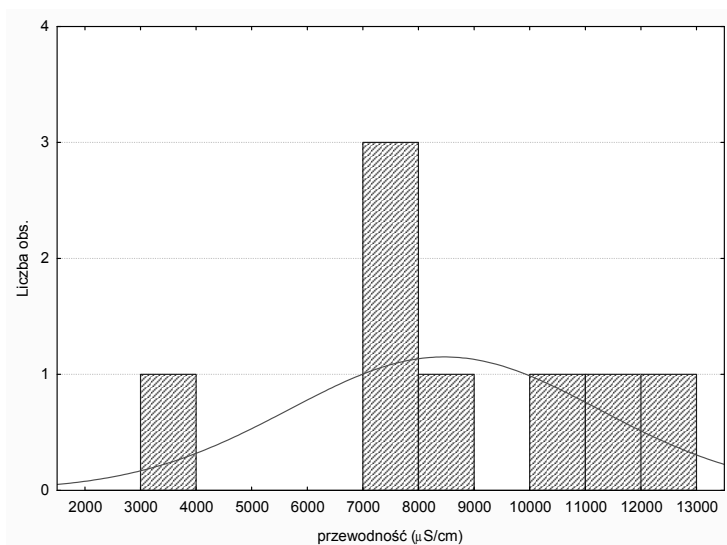
Rys. 5. Skategoryzowany wykres rozrzutu wraz z linią regresji dla chlorków i azotu amonowego

Fig. 5. Categorized graph of dispersion with the regression line for chlorides and ammoniacal nitrogen



Rys. 6. Histogram zbiorczy odczynu pH badanych odcieków z lat 1979–2011

Fig. 6. Histogram summary of pH of tested leachate from years 1979–2011



Rys. 7. Histogram zbiorczy na podstawie danych z lat 1979–2011

Fig. 7. Histogram summary based on data from years 1979–2011

4. Wnioski

Z przeprowadzonych badań odcieków składowiskowych wynika, że wykonane na terenie składowiska zabiegi techniczne w postaci: stałego zagęszczania odpadów, tworzenia przesypek poszczególnych warstw, odgazowania składowiska, częściowej rekultywacji kwater oraz deponowania tam odpadów częściowo wysegregowanych, wpłynęły znacząco na zmianę składu fizykochemicznego odcieków w ciągu 32. lat jego eksploatacji, w tym:

- nastąpił zauważalny wzrost wartości odczynu pH, co sprzyja procesom wytrącania niektórych zanieczyszczeń mineralnych, w tym metali ciężkich,
- obniżyło się stężenie związków fosforu występujących głównie w postaci fosforanów, co można tłumaczyć procesami strącania oraz sedimentacji tych związków z odcieków,
- nastąpił wyraźny wzrost stężenia azotu amonowego w poszczególnych latach eksploatacji składowiska, w stosunku do okresu początkowego, co świadczy o zmianie warunków utleniająco-redukcyjnych, występujących w generowanych odciekach. Największą wartość po-

tencjału redox odnotowano po czwartym i piątym roku eksploatacji obiektu. Sprzyja to generowaniu gazu składowiskowego, który wykorzystywany jest na terenie składowiska do produkcji energii elektrycznej,

- nadal utrzymuje się wysoki poziom stężenia chlorków w odciekach składowiskowych. Tym niemniej w stosunku do 1983 i 1984 roku, obserwuje się w ostatnich latach 10-krotnie mniejsze stężenie tych zanieczyszczeń w badanym ośrodku,
- obecność zanieczyszczeń mineralnych rzutuje na utrzymującą się podwyższoną wartość suchej pozostałości oraz wysokie przewodnictwo właściwe,
- wskazane są monitoringowe badania odcieków składowiskowych, umożliwiające podejmowanie skutecznych decyzji w kwestii ich oczyszczania,
- zabiegi techniczne podejmowane w kwestii składowiskowego sposobu unieszkodliwiania odpadów komunalnych przyniosły pozytywny skutek, wyrażony generowaniem odcieków zawierających obecnie zdecydowanie mniej zanieczyszczeń niż w latach poprzednich.

Literatura

1. **Błaszczak T., Górski J.:** *Odpady a problemy zagrożenia i ochrony wód podziemnych*. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Warszawa 1996.
2. **Epstein E.:** *The science of composting* CH-4055 Basel, Switzerland, 1997.
3. **Hopfield J.J., Tank D.W.:** *Neural computation of decisions in optimization problems*. Biolog. Cybern., 1985.
4. **Hopfield J.J., Tank D.W.:** *Computing with neural network circuits....* . *Science*, vol. 233, 1986.
5. **Kempa E.S.:** *Gospodarka odpadami miejskimi*. Arkady. Warszawa 1983.
6. **Koda E.:** *Rekultywacja starych wysypisk odpadów komunalnych*. Materiały III Międzynarodowego Forum Gospodarki Odpadami: Techniczne i społeczne aspekty gospodarki odpadami. Poznań. 1999.
7. **Kohonen T.:** *Self-organization and associative memory*. Berlin, Springer-Verlag, 1984.
8. **Rowe R.K.:** *Leachate characteristics for MSW landfills*. Fifth International Landfill Symposium. Cagliari. 1995.
9. **Rumelhart D.E., Hinton G.E., Williams R.J.:** *Learning internal representation by error propagation*. in Rumelhart D.E., McClelland J.L.: *Parallel Distributed Processing*. Cambridge, MIT Press, 1986.

10. **Sobczyński T., Siepak J.:** *Aspekty metodyczne ekstrakcji sekwencyjnej metali osadów dennych.* Materiały VII konf. Gospodarka odpadami komunalnymi. Kołobrzeg maj 2001.
11. **Szpadt R.:** *Wysypiska odpadów komunalnych charakterystyka odcieków.* COIB Biuletyn Informacyjny Budownictwa nr 4, 1988.
12. **Szymański K., Siebielska I.:** *Usage of PTI Method for Evaluation of Land-fill Leachate Influence on Underground Waters.* Materiały Konferencyjne Sympozjum: Forum Chemiczne 2000. Warszawa 2000.
13. **Szymański K.:** *Migracja odcieków z wysypisk odpadów komunalnych w gruncie.* Wydawnictwo uczelniane WSiInż. Koszalin 1987.
14. **Szymański K., Ewertowska Z., Sidelko R.:** *Gospodarka odpadami komunalnymi w zlewni rzeki.* Wyd. Politechniki Koszalińskiej. Koszalin 1996.
15. **Żygadło M.:** *Strategia gospodarki odpadami komunalnymi.* Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych. Poznań 2001.

Transformations of Leachate as a Result of Technical Treatment at Municipal Waste Landfills

Abstract

Research on landfill leachate proves that technical activities conducted on the site of the landfill of municipal waste: permanent compaction of waste, making strata between individual layers of waste, landfill degassing, partial reclamation of landfill quarters and landfilling of partially segregated waste, had a significant impact on change of physico-chemical composition of leachates over 32 years of its operation.

It was found that there was a noticeable increase of pH which favours processes of elimination of certain mineral impurities including heavy metals.

Concentration of phosphorus compounds occurring mainly in the form of phosphates decreased which can be explained by processes of precipitation and sedimentation of those compounds in leachates.

There was a substantial increase in the concentration of ammonia nitrogen in individual years of the operation of the landfill in relation to the initial period, which shows the clear nature of reduction conditions in the generated leachate.

Maximum concentrations of this parameter was noted after the fourth and fifth year of operation of the object.

This promotes generation of landfill gas, which is used on the landfill site to produce electricity.

There is still a high level of concentration of chlorides in landfill leachates.

However, in relation to the 1983 and 1984 years, much lower concentrations of those pollutants in the evaluated medium is observed in the recent years. Presence of mineral impurities impacts on the sustaining increased parameters of dry residue and high conductivity.

It should be noted that all forms of technical activities undertaken in the issue of landfill method of municipal waste disposal have a positive effect in generation of leachates containing currently far less pollutants than in previous years. It is necessary to conduct field monitoring of landfill leachates, permitting effective decisions regarding their treatment.