

Stanisław KALEMBASA¹, Andrzej WYSOKIŃSKI¹, Dawid JAREMKO¹ i Maria POPEK¹

FRAKCJE KADMU W ŚWIEŻYCH I KOMPOSTOWANYCH MIESZANINACH OSADÓW ŚCIEKOWYCH Z CaO I POPIOŁAMI Z ELEKTROWNI

FRACTION OF CADMIUM IN FRESH AND COMPOSTED SEWAGE SLUDGE WITH CaO AND ASHES FROM POWER STATION ADDITION

Abstrakt: Określono wpływ mieszania osadów ściekowych z tlenkiem wapnia, popiołem z węgla brunatnego i kamiennego oraz kompostowania otrzymanych mieszanin na zawartość całkowitą i formy kadmu wydzielone sekwencyjnie. Mieszaniny osadów ściekowych z ww. komponentami zawierały najczęściej mniej kadmu niż same osady. W trakcie kompostowania stwierdzono na ogół niewielkie zwiększenie się zawartości kadmu w osadach ściekowych i ich mieszaninach ze wszystkimi komponentami. Zarówno w świeżych, jak i w kompostowanych osadach ściekowych bez dodatku i ze wszystkimi dodatkami największy udział stanowił kadm, niedający się wyekstrahować za pomocą użytych odczynników (tzw. frakcja rezydualna). W samych osadach ściekowych, a także w ich mieszaninach ze wszystkimi komponentami udział frakcji o największej mobilności (rozpuszczalnej w wodzie i wymiennej) był niewielki i nie przekraczał kilkunastu procent całkowitej zawartości opisywanego metalu ciężkiego. W trakcie kompostowania stwierdzono zmniejszenie ilości kadmu występującej we frakcji węglanowej, rozpuszczalnej w wodzie i zaadsorbowanej na tlenkach, natomiast zwiększeniu uległa ilość frakcji wymiennej i pozostałości niedającej się wyekstrahować.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, tlenek wapnia, popiół, kompostowanie, kadm

Powszechnym sposobem utylizacji osadów ściekowych w Polsce jest ich zagospodarowanie w rolnictwie jako nawozu. Sposób ten jest uzasadniony ekonomicznie ze względu na wykorzystanie znajdujących się w osadach dużych ilości substancji organicznej oraz pierwiastków biogennych wzbogacających glebę [1]. Rolnicze wykorzystanie osadów ściekowych ma pewne ograniczenia ze względu na ponadnormatywną zawartość składników niepożądanych, takich jak: metale ciężkie lub skażenia sanitarne [2]. Nadmierne ilości metali ciężkich wprowadzone do gleb mogą zmniejszać ilość oraz obniżać jakość uzyskiwanych plonów, a w konsekwencji stanowić zagrożenie dla konsumentów. Ilość metali ciężkich pobieranych przez rośliny nawożone osadami ściekowymi zależy nie tylko od ich ilości wprowadzonej do gleby, ale także od działania środków i zabiegów łagodzących skutki podwyższenia zawartości tych pierwiastków. Zmniejszenie rozpuszczalności, mobilności i przyswajalności dla roślin większości metali ciężkich można uzyskać, stosując wapnowanie gleb [3]. Interesującym rozwiązaniem pod kątem fitotoksyczności metali ciężkich są procesy sanitacji osadów poprzez ich mieszanie z tlenkiem wapnia lub substancjami o dużej zawartości wapnia (głównie popiołami z elektrowni). Takie postępowanie prowadzi nie tylko do ilościowych zmian zawartości metali ciężkich, ale również może wpływać na formy, w jakich one występują [4]. Zagrożenie ekosystemów metalami ciężkimi obok oznaczania ich całkowitej zawartości winno być uzupełniane oceną ich mobilności na podstawie określenia form, w jakich występują [5].

¹ Katedra Gleboznawstwa i Chemii Rolniczej, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach, ul. B. Prusa 14, tel. 25 643 12 87, email: kalembasa@uph.edu.pl, awysoki@uph.edu.pl

Celem przeprowadzonych badań było określenie całkowitej zawartości kadmu oraz jego frakcji w świeżych i kompostowanych osadach ściekowych z dodatkiem CaO, popiołu z węgla brunatnego i kamiennego stosowanych do higienizacji osadów.

Materiał i metody badań

W badaniach wykorzystano osady ściekowe pochodzące z mechaniczno-biologicznych oczyszczalni ścieków z Siedlec (18.7% s.m.) i Łukowa (13.8% s.m.), powstałe w wyniku oczyszczania ścieków komunalnych z niewielkim udziałem ścieków przemysłowych. W procesie technologicznym oczyszczalni osady ściekowe z Siedlec w końcowym etapie ich wydzielenia i zagęszczania poddawano fermentacji metanowej i odwodnieniu na prasie taśmowej. Stabilizacja osadów ściekowych z Łukowa odbywała się w warunkach tlenowych, a nadmiar wody usuwano poprzez odwirowanie. Świeże osady ściekowe mieszano z CaO, popiołem z węgla brunatnego ($2,77 \text{ mg Cd}\cdot\text{kg}^{-1}$) lub kamiennego ($1,30 \text{ mg Cd}\cdot\text{kg}^{-1}$) w stosunku masowym 2:1 w przeliczeniu na suchą masę. Tak otrzymane mieszaniny kompostowano przez okres 2 miesięcy w temperaturze ok. 20°C . Po 30 dniach od złożenia doświadczenia mieszano komposty, a po 60 dniach pobierano próbki do badań.

Całkowitą zawartość kadmu oznaczono metodą ICP-AES w roztworach podstawowych uzyskanych po mineralizacji badanych materiałów „na sucho” w temperaturze 450°C .

Frakcje kadmu wydzielono metodą sekwencyjną (wg Tessiera), wykorzystując do ekstrakcji kolejno: H_2O ; $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$; $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COONa}$ o pH ok. 5,0; $0,75 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ o pH 3,25; $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [6]. Ekstrakcję prowadzono przez 3 godziny w probówkach wirówkowych, następnie osad odwirowywano przez 20 minut przy prędkości obrotowej $5000 \text{ obr}\cdot\text{min}^{-1}$. Po dekantacji roztworu przed zastosowaniem kolejnego ekstrahenta fazę stałą przemywano 2-krotnie H_2O , ponownie odwirowywano i uzupełniano właściwy roztwór podstawowy. Następnie wszystkie roztwory poddano mineralizacji w H_2O_2 , odparowując roztwory podstawowe do ok. 5 cm^3 . Pozostałość po odparowaniu przeniesiono do kolb miarowych w 10% roztworze HCl i oznaczono zawartość kadmu metodą ICP-AES.

Wyniki i dyskusja

Zawartość kadmu w osadach ściekowych z Siedlec ($4,13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) była blisko o $2/3$ większa niż w osadach z Łukowa ($2,65 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), ale w obydwu przypadkach ilość tego pierwiastka nie przekroczyła norm dopuszczających te substancje do stosowania w rolnictwie [2] (tab. 1). Po dodaniu CaO do osadów ściekowych z Siedlec i Łukowa otrzymano mieszaniny o mniejszej zawartości kadmu odpowiednio o 39,1 i 44,5%. Mieszaniny osadów ściekowych z Siedlec z popiołem z węgla brunatnego zawierały o 8,2% mniej kadmu niż same osady, natomiast zawartość tego metalu w mieszaninach osadów z Łukowa z tym popiołem była większa niż w samych osadach o 12,6%. Mieszaniny badanych osadów ściekowych z popiołem z węgla kamiennego zawierały odpowiednio o 22,3 i 16,2% mniej kadmu niż osady bez dodatku.

Po dwóch miesiącach kompostowania osadów ściekowych poddanych wcześniej metanowej fermentacji uzyskano niewielkie zwiększenie całkowitej zawartości kadmu (o 4,6%). W przypadku osadów stabilizowanych w warunkach tlenowych zwiększenie zawartości tego metalu ciężkiego w efekcie kompostowania wynosiło 6,2% (tab. 1). Świeże

i kompostowane mieszaniny obydwu osadów ściekowych z CaO, popiołem z węgla brunatnego i kamiennego zawierały najczęściej zbliżoną ilość kadmu. Wyjątek stanowiła kompostowana mieszanina osadów ściekowych z Siedlec z popiołem z węgla kamiennego zawierająca o 8,0% więcej kadmu niż przed kompostowaniem.

Tabela 1

Zawartość całkowita i frakcje kadmu w osadach ściekowych i ich mieszaninach z CaO i popiołami [mg Cd·kg⁻¹ s.m.]

Table 1

Total content and fraction of cadmium in sewage sludge and their mixtures with CaO and ashes [mg Cd·kg⁻¹ d.m.]

Badane czynniki			Frakcje						Zawartość całkowita
Rodzaj osadu	Rodzaj dodatku	Kompostowanie	Rozpuszczalna w wodzie	Wymien-na	Węglano-wa	Tlen-kowa	Orga-niczna	Rezy-dualna	
Osady ściekowe z Siedlec	bez dodatku	świeże kompostowane	0,076 0,079	0,419 0,225	0,265 0,169	0,225 0,341	0,534 0,431	2,609 3,075	4,128 4,320
	CaO	świeże kompostowane	0,079 0,064	0,050 0,249	0,129 0,152	0,381 0,243	0,333 0,214	1,541 1,617	2,513 2,539
	popiół 1 ²	świeże kompostowane	0,069 0,077	0,282 0,374	0,406 0,388	0,090 0,119	0,234 0,442	2,707 2,452	3,788 3,852
	popiół 2 ³	świeże kompostowane	0,250 0,167	0,519 0,740	0,557 0,402	0,096 0,083	0,478 0,347	1,308 1,726	3,208 3,465
Osady ściekowe z Łukowa	bez dodatku	świeże kompostowane	0,122 0,055	0,120 0,047	0,078 0,065	0,240 0,259	0,562 0,581	1,531 1,811	2,653 2,818
	CaO	świeże kompostowane	0,039 0,056	0,101 0,167	0,071 0,020	0,283 0,219	0,285 0,281	0,694 0,748	1,473 1,491
	popiół 1 ²	świeże kompostowane	0,025 0,029	0,198 0,446	0,192 0,327	0,151 0,090	0,379 0,203	2,042 1,955	2,987 3,050
	popiół 2 ³	świeże kompostowane	0,072 0,069	0,326 0,295	0,296 0,294	0,148 0,101	0,389 0,279	0,992 1,159	2,223 2,199
Średnie dla rodzaju dodatku do osadów ściekowych	bez dodatku		0,083	0,203	0,144	0,266	0,527	2,257	3,480
	CaO		0,060	0,142	0,093	0,282	0,278	1,150	2,004
	popiół 1 ²		0,050	0,325	0,328	0,113	0,315	2,289	3,419
	popiół 2 ³		0,140	0,470	0,387	0,108	0,373	1,296	2,774
NIR _{0,05}			0,009	0,045	0,042	0,028	0,050	0,249	0,361

popiół - ash 1² - popiół z węgla brunatnego - ash from brown coal

popiół - ash 2³ - popiół z węgla kamiennego - ash from pit coal

Średnia zawartość kadmu w kompostowanych osadach ściekowych i ich mieszaninach ze wszystkimi komponentami była nieco większa niż w tych materiałach przed kompostowaniem, ale uzyskana różnica nie była statystycznie istotna (tab. 2). Efekt niewielkiego zwiększenia zawartości kadmu w badanych materiałach organicznych

i organiczno-mineralnych w czasie kompostowania był spowodowany mineralizacją substancji organicznej w nich zawartej.

Tabela 2

Średnie całkowitej zawartości oraz frakcji kadmu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.] w osadach ściekowych w zależności od ich rodzaju oraz kompostowania

Table 2

The average of total content and fraction of cadmium [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ d.m.] in sewage sludge for kind of sludge as well as for composting process

Badany czynnik		Frakcje						Zawartość całkowita
		Rozpuszczalna w wodzie	Wymieniana	Węglanowa	Tlenkowa	Organiczna	Rezydualna	
Rodzaj osadu ściekowego	z Siedlec	0,108	0,357	0,309	0,197	0,377	2,129	3,477
	z Łukowa	0,058	0,213	0,168	0,187	0,370	1,367	2,362
	NIR _{0,05}	0,005	0,024	0,022	n.i.	n.i.	0,133	0,191
Kompostowanie	osad świeży	0,092	0,252	0,249	0,202	0,399	1,678	2,871
	osad kompostowany	0,075	0,318	0,227	0,182	0,347	1,818	2,967
	NIR _{0,05}	0,005	0,024	0,022	0,015	0,028	0,133	n.i.

n.i. - różnice pomiędzy wartościami średnimi nieistotne - differences among average unimportant

Największy udział w ogólnej zawartości kadmu w świeżych osadach ściekowych stanowiła frakcja rezydualna (tzw. pozostałość po ekstrakcji - niedająca się wyekstrahować za pomocą użytych odczynników), której ilość wynosiła 63,2% w osadach z Siedlec i 57,7% w osadach z Łukowa (tab. 1). Kolejną pod względem ilościowym była frakcja organiczna, a jej udział w osadach z Siedlec i Łukowa wynosił odpowiednio 12,9 i 21,2%. Udział frakcji o największej mobilności w środowisku, tzn. rozpuszczalnej w wodzie i wymiennej, w całkowitej zawartości kadmu wynosił kolejno 1,8 i 10,2% w osadach Siedlec oraz 4,6 i 4,5% w osadach z Łukowa. Frakcje węglanowa i tlenkowa stanowiły ogółem po 11,9% w całkowitej zawartości kadmu zarówno w osadach z Siedlec, jak i z Łukowa. Przedstawione wyniki potwierdzają tezę, że w osadach ściekowych niewielka część całkowitej zawartości metali ciężkich występuje w postaci frakcji mobilnych, lecz tworzą one najczęściej połączenia z frakcją organiczną i glinokrzemianową [7]. Jednak mobilność kadmu zawartego w osadach ściekowych jest większa w porównaniu z innymi metalami ciężkimi [8].

Po dodaniu CaO do obydwu osadów ściekowych zwiększył się procentowy udział tlenkowej frakcji kadmu (z 7,2 do 17,2%). Jednocześnie odnotowano zmniejszenie udziału frakcji rezydualnej z 60,5 do 54,2%. Po dodaniu CaO do osadów ściekowych z Siedlec uzyskano wyraźne zmniejszenie udziału frakcji wymiennej (z 10,2 do 2,0%). Odmienne wyniki przedstawili Szymański i Janowska [9], którzy pod wpływem stabilizacji osadów wapnem uzyskali zwiększenie zawartości badanych metali ciężkich we frakcji jonowymiennej, a także wzrost tempa mineralizacji substancji organicznej prowadzący do powstawania ich form mobilnych. Udział frakcji rozpuszczalnej w wodzie, węglanowej i organicznej nie zmienił się znacząco po dodaniu CaO do badanych osadów ściekowych. Po dodaniu popiołów z węgla brunatnego do osadów ściekowych z Siedlec zmniejszył się udział frakcji wymiennej, tlenkowej i organicznej, natomiast zwiększył się udział frakcji węglanowej i rezydualnej. W efekcie dodania tego popiołu do osadów z Łukowa

zmniejszył się udział frakcji rozpuszczalnej w wodzie, tlenkowej i organicznej, a zwiększył się udział frakcji wymiennej, węglanowej i rezydualnej. Po dodaniu popiołu z węgla kamiennego do osadów ściekowych z Siedlec zwiększeniu uległ udział frakcji rozpuszczalnej w wodzie, wymiennej i węglanowej, a zmniejszył się udział frakcji tlenkowej i rezydualnej. W mieszaninach osadów z Łukowa z popiołem z węgla kamiennego odnotowano mniejszy udział frakcji rozpuszczalnej w wodzie, tlenkowej, organicznej i rezydualnej, a większy udział frakcji wymiennej i węglanowej niż w samych osadach.

W wyniku kompostowania badanych organicznych i organiczno-mineralnych materiałów odpadowych uzyskano zmniejszenie udziału frakcji kadmu rozpuszczalnej w wodzie, węglanowej, tlenkowej i organicznej, natomiast zwiększył się udział frakcji wymiennej i rezydualnej (tab. 2).

Wnioski

1. Dodatek popiołów z elektrowni do osadów ściekowych najczęściej prowadził do zmniejszenia zawartości kadmu w otrzymanych mieszaninach.
2. W osadach ściekowych bez dodatków, a także w ich mieszaninach z CaO i z popiołami z węgla brunatnego i kamiennego największy udział w całkowitej zawartości kadmu stanowiła frakcja rezydualna (nieudająca się wyekstrahować) i organiczna. Zawartość mobilnych form kadmu była niewielka.
3. Dodatek popiołów z elektrowni do osadów ściekowych najczęściej zwiększył udział frakcji wymiennej i węglanowej, a zmniejszył udział frakcji tlenkowej i organicznej. Udział frakcji rezydualnej w osadach ściekowych zwiększył się po dodaniu popiołu z węgla brunatnego, natomiast zmniejszył się po dodaniu popiołu z węgla kamiennego. Dodatek CaO zwiększył udział frakcji tlenkowej, a zmniejszył udział pozostałości po ekstrakcji.
4. Proces kompostowania nie wpłynął istotnie na całkowitą zawartość kadmu w samych osadach i w ich mieszaninach z CaO oraz z popiołami z węgla brunatnego i kamiennego. Zmniejszył się natomiast udział frakcji rozpuszczalnej w wodzie, węglanowej, tlenkowej i organicznej, a zwiększył udział frakcji wymiennej i rezydualnej.

Literatura

- [1] Górecki H. Nawozy mineralno-organiczne na bazie odpadów przemysłowych i rolniczych. Prace Nauk. AE we Wrocławiu. 1998;792:134-152.
- [2] Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie komunalnych osadów ściekowych z dnia 13 lipca 2010 roku. DzU Nr 137, poz. 924.
- [3] Gorlach E, Gambuś F. Potencjalnie toksyczne pierwiastki śladowe w glebie (nadmiar, szkodliwość, przeciwdziałanie). Zesz Probl Post Nauk Roln. 2000;472:275-296.
- [4] Rosik-Dulewska C. Sanitation of wastewater sludge with mineral wastes as metals speciation forms. Arch Environ Protect. 2000;26(3):29-42.
- [5] Bień J, Chlebowska-Ojrzyńska M, Zabochnicka-Świątek M. Ekstrakcja sekwencyjna w osadach ściekowych. Proc ECOpole. 2011;5(1):173-178.
- [6] Szumska M, Gworek B. Metody oznaczania frakcji metali ciężkich w osadach ściekowych. Ochr Środow Zasob Natural. 2009;41:42-63.

- [7] Obarska-Pempkowiak H, Butajło W, Staniszewski A. Możliwości przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych ze względu na zawartość metali ciężkich. W: Nowe spojrzenie na osady ściekowe - odnawialne źródła energii. Cz. I. Częstochowa: Wyd Polit Częstochow; 2003; 143-153.
- [8] Czekala J, Jakubus M. Metale ciężkie oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne integralnymi składnikami osadów ściekowych. Fol Univ Agric Stetin 200 Agric.1999;77:39-44.
- [9] Szymański K, Janowska B. Formy występowania metali ciężkich w osadach ściekowych. W: Nowe spojrzenie na osady ściekowe - odnawialne źródła energii. Cz. I. Częstochowa: Wyd Polit Częstochow; 2003;117-129.

FRACTION OF CADMIUM IN FRESH AND COMPOSTED SEWAGE SLUDGE WITH CaO AND ASHES FROM POWER STATION ADDITION

Department of Soil Science and Plant Nutrition, Siedlce University of Natural Science and Humanities

Abstract: The influence of the addition of ash from brown coal, ash from pit-coal and CaO to sewage sludge as well as the composting process of these mixtures on the content of cadmium and its fractions separated by sequential method was investigated. The mixtures of sewage sludge with all components most often contained less cadmium than sludge without additions. During the composting process the content of cadmium in sewage sludge and mixtures with all materials added to them was slightly increased. In fresh and composted sewage sludge as well as in the mixtures of sludge with calcium oxide and ashes the highest part of cadmium was determined in residual fraction. In sewage sludge and in their mixtures with all additives the part of mobile fraction (dissolvable and exchange form) was very small and not exceeded than twenty percentage of total content. The composting process caused a decrease in the content of cadmium in carbonate, adsorbed and dissolvable fractions but an increase in the exchangeable and residual fractions.

Keywords: sewage sludge, calcium oxide, ash, composting process, cadmium