

Jarosław GAWDZIK, Jolanta LATOSIŃSKA

Politechnika Świętokrzyska w Kielcach, Wydział Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki
al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce
e-mail: jgawdzik@tu.kielce.pl

Ocena immobilizacji metali ciężkich z popiołów ze spalania osadów ściekowych

W pracy badano popioły uzyskane w trakcie termicznej przeróbki osadów ściekowych pochodzących z oczyszczalni ścieków w Sitkówce-Nowiny i Olsztynie. Badane popioły poddano analizie ekstrakcyjnej według metodyki BCR. Zawartość metali ciężkich w wymienionych frakcjach oznaczono metodą dodawania wzorca na spektrofotometrze emisyjnym ze wzbudzoną plazmą ICP-OES Perkin-Elmer Optima 8000. Przeprowadzona analiza sekwencyjna wykazała obecność metali ciężkich we wszystkich wymienionych frakcjach. Dominującą formą występowania analizowanych metali są połączenia metaloorganiczne oraz glinokrzemiany. Stanowi to odpowiednio frakcję FIII oraz FIV. Zawartość metali ciężkich w mobilnych FI oraz FII jest znikoma i tylko dla kadmu przekroczyła 70% (Olsztyn) zawartości ogólnej masy badanego metalu. Podobnie niską mobilność metali potwierdziły wyniki badań metali ciężkich w eluatach uzyskanych z badanych popiołów zgodnie z PN-EN 12457-2. Mając to na uwadze, należy nadmienić, iż metale we frakcji FIV immobilizowane w popiołach z osadów ściekowych nie stanowią istotnego zagrożenia dla środowiska w aspekcie toksykologicznym. Popioły pochodzące z oczyszczalni ścieków w Olsztynie są w tym aspekcie znacznie mniej uciążliwe dla środowiska niż popioły z oczyszczalni ścieków w Sitkówce-Nowiny.

Słowa kluczowe: popiół z osadów ściekowych, metale ciężkie, mobilność

Wprowadzenie

W 2013 roku w 3191 oczyszczalniach ścieków komunalnych wytworzono 540,29 Gg s.m. Szacuje się, że do 2018 roku w Polsce będzie wytwarzanych 707 Gg suchej masy osadów ściekowych [1, 2]. Stały wzrost ilości komunalnych osadów ściekowych oraz wynikający z Rozporządzenia Ministra Gospodarki i Pracy zakaz ich składowania po 1 stycznia 2016 r. powodują, że zagospodarowanie tych odpadów stało się niezwykle istotnym problemem dzisiejszej gospodarki wodno-ściekowej [3].

Komunalne osady ściekowe mogą być termicznie przekształcane w spalarniach lub współspalane z paliwami kopalnianymi lub odpadami komunalnymi, poddane odzyskowi w kompostowniach albo biogazowniach lub wykorzystane bezpośrednio na powierzchni ziemi do ulepszania gleby po ich uprzednim ustabilizowaniu [4-6]. Osady ściekowe, będące produktem oczyszczania ścieków, charakteryzują się wysokimi walorami glebotwórczymi i nawozowymi, dzięki czemu możliwe jest ich przyrodnicze zastosowanie [7-9]. Wykorzystanie osadów ściekowych w rolnictwie związane jest z szeregiem ograniczeń wynikających z obecności w ich składzie substancji niebezpiecznych, w tym metali ciężkich oraz mikroorganizmów. Źródłem metali ciężkich w osadach ściekowych są głównie ścieki przemysłowe,

poddane procesom oczyszczania. Metale ciężkie w ściekach występują w formie zawieszin oraz w postaci rozpuszczonej [10].

Metoda termicznej stabilizacji osadów wykorzystuje procesy cieplne do zmian własności cząstek osadu lub w celu ich ostatecznego unieszkodliwienia. Sposób ten jest kosztowny oraz skomplikowany technicznie, dlatego stosowany jest w nielicznych dużych oczyszczalniach. Metoda przyczynia się do zdecydowanego zmniejszenia masy i objętości osadów. Szkodliwe i niebezpieczne substancje ulegają dezintegracji na substancje obojętne dla środowiska lub przechodzą w formy bardziej stabilne, minimalizując ryzyko zagrożenia ekologicznego [11].

Przedmiotem badań jest ocena wpływu spalania osadów ściekowych na mobilność metali ciężkich w popiołach z wybranych polskich instalacji o różnej technologii spalania osadów.

1. Materiały i metody

Do badań wykorzystano popioły z ustabilizowanych beztlenowo osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków w Olsztynie (osady ściekowe spalane w piecu rusztowym) oraz z oczyszczalni ścieków w Sitkówce-Nowiny (osady spalane w piecu ze złożem fluidalnym).

Tabela 1. Schemat ekstrakcji sekwencyjnej zastosowanej do frakcjonowania metali w badanych popiołach z osadów ściekowych [12-14]

Table 1. The scheme of sequential extraction used to fractionation of metals in the researched sewage sludge ashes [12-14]

Fracja/forma występowania	Wersja EC/BCR
FI - jony wymienne, metale związane z węglanami	Do 2,0 g popiołu dodano 40 ml CH_3COOH 0,11 mol/l. Wytrząsano 16 godzin. Oddzielono ekstrakt od popiołów osadów ściekowych przez wirowanie (4000 obr/min).
FII - frakcje łatwo redukowalne (np. tlenki Mn) oraz frakcje średnio redukowalne (np. tlenki Fe)	Do popiołów z osadów ściekowych dodano 40 cm^3 0,1-molowego roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy o $\text{pH} = 2$. Do korekty pH wykorzystano kwas azotowy. Wytrząsano 16 godzin. Oddzielono ekstrakt od popiołów z osadów ściekowych przez wirowanie (4000 obr/min).
FIII - siarczki/frakcja organiczna	Popioły z osadów ściekowych przeniesiono ilościowo do parownic kwarcowych i dodano 10 cm^3 30% nadtlenku wodoru. Zawartość parownicy ogrzewano w łaźni wodnej w temperaturze 85°C w czasie jednej godziny. Czynność powtórzono, dodając do osadów ściekowych 10 cm^3 8,8-molowego roztworu nadtlenku wodoru. Po wystudzeniu próbę osadów ściekowych przeniesiono do probówek wirnikowych, po czym dodano 50 cm^3 roztworu octanu amonu (1 mol/ dm^3 , $\text{pH} = 2$). Próbę wytrząsano 16 h, a następnie oddzielono popioły z osadów ściekowych od ekstraktu.
FIV - frakcja rezydualna	Do kolby stożkowej o objętości 300 cm^3 zawierającej 0,2 g popiołów z osadów ściekowych dodano 30 cm^3 stężonego HCl i 10 cm^3 stężonego HNO_3 . Zawartość kolby ogrzewano 30 min, następnie odparowano do sucha. Po ochłodzeniu dodano 25 cm^3 HCl (1+5), rozpuszczono popioły z osadów ściekowych, przeniesiono do kolby miarowej i uzupełniono wodą destylowaną do 50 cm^3 .

W celu ilościowego oznaczenia form występowania metali ciężkich w popiołach z komunalnych osadów ściekowych przeprowadzono ekstrakcję sekwencyjną według procedury BCR [12] (tab. 1). W ekstrakcji sekwencyjnej BCR wprowadzono zmianę w sposobie mineralizacji frakcji rezydualnej, tj. zastosowano mineralizację wodą królewską.

Zawartość metali ciężkich w uzyskanych ekstraktach wykonano metodą dodawania wzorca na spektrofotometrze emisyjnym ze wzbudzoną plazmą ICP-OES Perkin-Elmer Optima 8000 w trzech niezależnych próbkach popiołów osadów ściekowych [15, 16].

Wymywanie metali ciężkich z popiołów z osadów ściekowych wykonano zgodnie z normą PN-EN 12457-2 [17].

2. Wyniki badań i ich interpretacja

Wyniki analizy specjacyjnej przedstawiono w tabelach 2 i 3 oraz na rysunku 1. Metalami uznanymi za najbardziej mobilne są formy frakcji FI, czyli metale zaadsorbowane na powierzchni ciał stałych oraz metale związane z węglanami. Do frakcji częściowo mobilnej FII zalicza się metale związane z tlenkami żelaza i manganu. Uwalnianie frakcji III przebiega wolniej niż frakcji FI i FII. Frakcja FIV to metale niedostępne dla roślin, ponieważ związane są z glinokrzemianami.

Badane popioły z osadów ściekowych charakteryzują się zróżnicowaniem sumarycznej zawartości metali ciężkich oraz różnorodnym udziałem poszczególnych frakcji. Średni udział metali ciężkich w wydzielonych frakcjach w popiele z osadów ściekowych z Sitkówki-Nowiny przedstawiał się w następujących szeregach malejących zawartości:

- dla Cu: FIV > FIII > FI > FII,
- dla Cr: FIV > FIII > FI > FII,
- dla Cd: FIII > FI > FII > FIV,
- dla Ni: FIV > FIII > FII > FI,
- dla Pb: FIII > FIV > FII > FI,
- dla Zn: FIV > FIII > FII > FI.

Tabela 2. Zawartość metali ciężkich w popiołach z osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków w Sitkówce-Nowiny

Table 2. The content of heavy metals in sewage sludge ash from wastewater treatment plant in Sitkówka-Nowiny

Specjacja BCR	Metale ciężkie, mg·kg ⁻¹					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
I frakcja	11,98 ±0,21	0,33 ±0,02	0,90 ±0,01	2,97 ±0,02	0,01 ±0,09	71,60 ±1,03
II frakcja	8,23 ±0,08	0,08 ±0,08	0,74 ±0,01	3,81 ±0,04	0,15 ±0,18	72,96 ±0,35
III frakcja	85,41 ±1,26	1,48 ±0,13	3,76 ±0,05	9,91 ±0,02	310,9 ±2,0	256,2 ±2,8
IV frakcja	291,0 ±6,4	73,91 ±5,29	0,00 ±0,00	28,89 ±0,05	112,5 ±1,0	336,8 ±5,5
∑FI...IV	396,6	75,81	5,40	45,59	423,5	737,7

Należy podkreślić, że immobilizacja miedzi, chromu oraz niklu w popiołach pochodzących z oczyszczalni ścieków Sitkówka-Nowiny jest znacząca. Świadczy o tym wysoka koncentracja tych metali we frakcji rezydualnej (tab. 2).

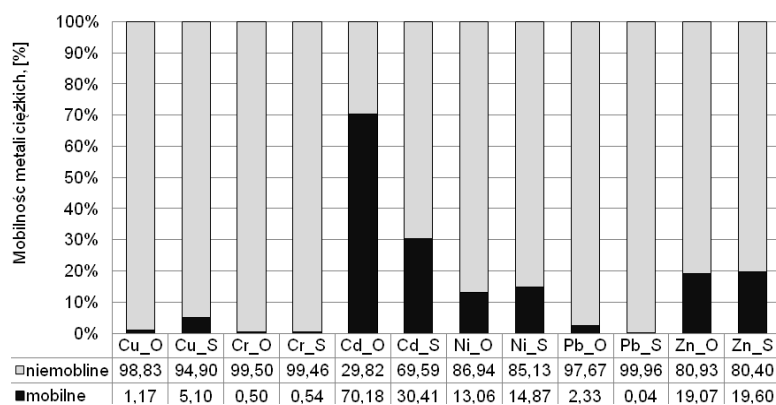
Średni udział metali ciężkich w wydzielonych frakcjach w popiele z osadów ściekowych z Olsztyna przedstawiał się w następujących szeregach malejących zawartości:

- dla Cu: FIV > FIII > FI > FII,
- dla Cr: FIV > FIII > FI > FII,
- dla Cd: FI > FII > FIII > FIV,
- dla Ni: FIV > FIII > FI > FII,
- dla Pb: FIV > FIII > FII > FI,
- dla Zn: FIV > FIII > FII > FI.

Tabela 3. Zawartość metali ciężkich w popiołach z osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków w Olsztynie

Table 3. The content of heavy metals in sewage sludge ash from wastewater treatment plant in Olsztyn

Specjacja BCR	Metale ciężkie, mg·kg ⁻¹					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
I frakcja	8,519 ±0,23	0,29 ±0,03	0,33 ±0,01	4,22 ±0,03	0,16 ±0,12	56,57 ±0,74
II frakcja	1,11 ±0,08	0,27 ±0,05	0,26 ±0,02	3,33 ±0,02	0,63 ±0,11	58,48 ±1,33
III frakcja	58,09 ±1,72	0,54 ±0,08	0,25 ±0,02	5,76 ±0,08	1,49 ±0,22	78,27 ±0,22
IV frakcja	757,3 ±16,9	110,0 ±10,5	0,00 ±0,00	44,57 ±0,39	31,93 ±0,34	410,1 ±5,4
∑FI...IV	825,0	111,1	0,85	57,91	34,23	603,4



Rys. 1. Procentowa zawartość form mobilnych (FI+FII) i niemobilnych (FIII+FIV) metali ciężkich w popiołach z osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków w Olsztynie (O) i Sitkówce-Nowiny (S)

Fig. 1. The percentage content of heavy metals in sewage sludge ash from wastewater treatment plant in Olsztyn (O) and Sitkówka-Nowiny (S); FI+FII - mobile form, FIII+FIV - immobile form

Cechą charakterystyczną popiołu pochodzącego z oczyszczalni ścieków w Olsztynie jest silna immobilizacja miedzi, chromu, niklu oraz ołowiu we FIV. W tym aspekcie badane popioły z osadów ściekowych są znacznie mniej uciążliwe dla środowiska niż popioły z oczyszczalni ścieków w Sitkówce-Nowiny. Wyjątek stanowi mobilność kadmu, która jest wyższa o 39,8% w porównaniu do popiołów z Sitkówki-Nowiny (tab. 2, 3 i rys. 1).

Sumaryczna ilość metali ciężkich oraz zawartość metali ciężkich w poszczególnych frakcjach FI - FIV w obu badanych popiołach z osadów ściekowych charakteryzuje się porównywalnym poziomem do wyników przedstawionych w literaturze [18].

Tabela 4. Wymywalność metali ciężkich z popiołów z osadów ściekowych

Table 4. Leaching of heavy metals in sewage sludge ashes

Popiół z osadów ściekowych	Metale ciężkie, mg · dm ⁻³					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
Sitkówka-Nowiny	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Olsztyn	0,000	0,0003	0,000	0,000	0,000	0,012

Bardzo małą mobilność metali ciężkich potwierdziły wyniki badań zawartości metali w eluatach uzyskanych z badanych popiołów z osadów ściekowych zgodnie z PN-EN 12457-2 (tab. 4). Niskiej koncentracji metali ciężkich w eluatach towarzyszy podwyższona wartość przewodnictwa związana z wysoką mineralizacją osadów poddanych procesowi termicznej stabilizacji (tab. 5).

Tabela 5. Wartości pH i przewodnictwa wyciągów wodnych popiołów z osadów ściekowych

Table 5. pH and conductivity of water extracts of sewage sludge ash

Popiół z osadów ściekowych z oczyszczalni	Przewodnictwo	pH
	mS	–
Sitkówka-Nowiny	18,58	9,36
Olsztyn	11,04	8,03

Podsumowanie

Przeprowadzona analiza sekwencyjna wykazała obecność metali ciężkich we wszystkich wymienionych frakcjach, jednak należy stanowczo podkreślić, iż dominującą formą występowania analizowanych metali są ich niemobilne połączenia z glinokrzemianami. Stanowią one odpowiednio frakcję IV wg metodyki BCR. Zawartość metali ciężkich we frakcjach mobilnych (FI+ FII) jest znikoma i jedynie dla kadmu przekroczyła odpowiednio: 30% (Sitkówka-Nowiny) oraz 70% (Olsztyn)

zawartości ogólnej masy badanego metalu. Podobnie, bardzo niską mobilność metali ciężkich potwierdziły wyniki badań metali w eluatach uzyskanych z analizowanych popiołów zgodnie z PN-EN 12457-2. Przy analizie gleb, osadów oraz popiołów na zawartość metali ciężkich warto stosować metodykę wielostopniowej ekstrakcji sekwencyjnej, która jest pomocna przy pozyskaniu kluczowych informacji o ryzyku, jakie stwarzają.

Wykazano, że sumaryczna zawartość metali ciężkich w popiołach pochodzących z przeróbki termicznej osadów ściekowych nie jest obiektywnym kryterium oceny zagrożenia środowiska. Mając to na uwadze, należy nadmienić, iż immobilizowane w popiołach z osadów ściekowych metale we frakcji FIV nie stanowią istotnego zagrożenia dla środowiska w aspekcie toksykologicznym. Popioły pochodzące z oczyszczalni ścieków w Olsztynie są w tym aspekcie znacznie mniej uciążliwe dla środowiska niż popioły z oczyszczalni ścieków w Sitkówce-Nowiny.

Podziękowania

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki na podstawie decyzji nr DEC-2011/03/D/ST8/04984.

Literatura

- [1] Uchwała Nr 217 Rady Ministrów z dnia 24 grudnia 2010 r. w sprawie Krajowego planu gospodarki odpadami 2014, MP Nr 101, poz. 1183.
- [2] Główny Urząd Statystyczny, GUS 2014, Bank danych lokalnych, Stan i Ochrona Środowiska, www.stat.gov.pl
- [3] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 8 stycznia 2013 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu, DzU 2013, poz. 38.
- [4] Werther J., Ogada T., Sewage sludge combustion, *Progress in Energy and Combustion Science* 1999, 25, 55-116.
- [5] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych, DzU 2010, Nr 137, poz. 924.
- [6] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 21 marca 2006 r. w sprawie odzysku lub unieszkodliwiania odpadów poza instalacjami i urządzeniami, DzU 2006, Nr 49, poz. 356.
- [7] Bauman-Kaszubska H., Sikorski M., Możliwości rolniczego i przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych na przykładzie wybranych obiektów, *Inżynieria Ekologiczna* 2007, 18, 123-124.
- [8] Ociepa A., Bień J., Kacprzak M., Wpływ zróżnicowanego nawożenia gleb na wysokość plonów miskanta olbrzymiego i ślazuowca pensylwańskiego, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2008, 11, 255-260.
- [9] Antonkiewicz J., Influence of various ash-sludge and ash-peat mixtures on quantity and quality of maize yield. Part 2, Microelements, *Chemia i Inżynieria Ekologiczna* 2007, 14, 257-263.
- [10] Latosińska J., Gawdzik J., The effect of incineration temperatures on mobility of heavy metals in sewage sludge ash, *Environment Protection Engineering* 2012, 3, 38, 31-44.
- [11] Hanay Ö., Hasar H., Kocer N.N., Aslan S., Evaluation for agricultural usage with speciation of heavy metals in a municipal sewage sludge, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 2008, 81, 42-46.

- [12] Latosińska J., Gawdzik J., Specjacja metali ciężkich w osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków w Daleszycach, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2010, 13(4), 301-309.
- [13] Chen M., Total concentration and speciation of heavy metals in sewage sludge from Chanasha, Zhuzhou and Xiangatan in middle-south region of China, *Journal of Hazardous Materials* 2008, 324-329.
- [14] Gawdzik J., Gawdzik B., Mobility of heavy metals in municipal sewage sludge from different throughput sewage treatment plant, *Polish Journal of Environmental Studies* 2012, 21, 6, 1603-1611.
- [15] PN-EN ISO 15587:2002. Water quality. Digestion for the determination of selected elements in water. Part 1: Aqua regia digestion.
- [16] PN-EN ISO 11885:2009. Jakość wody - Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną.
- [17] PN-EN 12457-2. Charakteryzowanie odpadów. Wymywanie. Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów. Część 2: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg w przypadku materiałów wielkości cząstek poniżej 4 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości).
- [18] Dąbrowska L., Fractions of heavy metals in residue after incineration of sewage sludge, *Environment Protection Engineering* 2013, 39, 105-113.

Assessment of Heavy Metals Immobilization from the Ashes from the Incineration of Sewage Sludge

The subject of the research is the evaluation of the impact of sewage sludge incineration on the mobility of heavy metals in ashes. Sewage sludge ashes from the wastewater treatment plants in Sitkówka-Nowiny and Olsztyn were analyzed in accordance with the extraction method proposed by the Community Bureau of Reference (BCR). Municipal sewage sludge can be thermally utilized in incineration plants or co-incinerated with fossil fuels or municipal wastes, subjected to the process of recovery in composting plants or biogas plants or used directly on the surface of the ground for the improvement of soil after its prior stabilization. Sewage sludge, being the product of sewage treatment, is characterised by high soil forming and fertilizing properties, thanks to which the natural utilization is possible. The use of sewage sludge in agriculture is connected with a number of limitations resulting from the presence of hazardous substances, microorganisms and heavy metals in its composition. The source of heavy metals in this sewage sludge is sewage subjected to the processes of treatment. Heavy metals in sewage occur in suspended and dissolved forms. The method of thermal stabilization of sludge uses thermal processes for the change of the properties of sludge particles or for its definite neutralization. This method is expensive and technically complex, therefore it is used in not many large treatment plants. This method contributes to the significant reduction of mass and volume of sludge. Heavy metals were determined by means of the standard addition with the use of the Perkin-Elmer Optima 8000 ICP-OES spectrophotometer. The sequence analysis revealed the presence of heavy metals in all fractions (FI, FII, FIII, FIV). It should be strongly emphasised that aluminosilicates constitute the most prevalent forms of metals under consideration. Those, according to BCR, make fraction IV, respectively. The maximum content of heavy metals in the mobile fraction I was found for cadmium (39.3% - Olsztyn). In the mobile fraction II, cadmium again turned out to be a heavy metal of the maximum content (31.0% - Olsztyn). Cadmium was thus the most mobile metal. The results for sewage sludge ashes confirmed a trend being observed in heavy metals concentration in the immobile fractions, here in combination with aluminosilicates (lead - 93.3%, chromium - 99%; Olsztyn). On the basis of the investigations, it can be concluded that the dominant forms of heavy metals are immobile. It was shown that the total content of heavy metals in the sewage sludge ashes does not provide an objective criterion for the environmental risk evaluation. It should be noted that heavy metals immobilized in the fraction FIV, pose no threat a potential hazard to environment.

Keywords: sewage sludge ash, heavy metals, mobility