



Wpływ sposobu stabilizacji chemicznej na zmiany form Zn i Cu w osadach przefermentowanych

*Ewa Wiśniowska, Maria Włodarczyk-Makula, Rafał Nowak
Politechnika Częstochowska*

1. Wstęp

Zgodnie z obowiązującymi przepisami przefermentowane osady ściekowe mogą być wykorzystywane m.in. w rolnictwie (Rozporządzenie 2015 a). Wiąże się z koniecznością spełnienia przez te odpady wymagań rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Rozporządzenie 2015 b). W rozporządzeniu wprowadzono limity całkowitej zawartości w osadach ściekowych dla wybranych metali ciężkich, w tym cynku i miedzi, co nie jest miarodajne, ponieważ nie pozwala na określenie ich biodostępności dla roślin. Biodostępność jest definiowana jako całkowita zawartość zanieczyszczenia w matrycy, np. osadzie ściekowym, która nie jest z nią stale związana i w związku z tym zanieczyszczenie może być pobrane przez rośliny (Oleszczuk 2007). Biodostępność metali ciężkich zależy od formy chemicznej, w jakiej występują one w osadach ściekowych. Formy te zależą od właściwości metali oraz od charakterystyki osadów (Dąbrowska 2012). Najczęściej w osadach ściekowych badacze wyróżniają cztery lub pięć form chemicznych (frakcji) metali ciężkich. Według jednej z częściej stosowanych klasyfikacji, wg Tessiera, wyróżnia się pięć frakcji: I – wymienne, II – związane z węglanami, III – związane z uwodnionymi tlenkami Fe i Mn, IV – związane z materią organiczną i siarczkami, V – pozostałe (Dąbrowska 2012). Biodostępne są formy metali ciężkich, związane z frakcją I. Najmniejszą biodostępnością charakteryzują się metale związane z frakcją V (Gawdzik & Gawdzik 2012, Wilk & Gworek 2009). Na biodostępność metali wpływają takie procesy, jak m.in.: wymiana jono-

wa, strącanie i współstrącanie, tworzenie związków kompleksowych, adsorpcja (Gawdzik & Gawdzik 2012, Wilk & Gworek 2009).

Cynk i miedź w osadach ściekowych występują w największych, w porównaniu z innymi metalami ciężkimi, stężeniach. W większości osadów ściekowych stężenie cynku mieści się w zakresie 1000-2000 mg Zn/kg s.m., ale stężenia tego metalu sięgać mogą nawet > 5000 mg Zn/kg s.m. (Wilk & Gworek 2009). Miedź występuje w mniejszych stężeniach, tj. od 0,3 do 1340 mg Cu/kg s.m., średnio 200 mg Cu/kg s.m. (Siuta 2002). Miedź łatwo tworzy związki kompleksowe, cynk natomiast połączenia z siarką oraz związkami organicznymi, a także wytrąca się w postaci siarczków (Dąbrowska 2012). W osadach ściekowych do 60% cynku jest wiązane z frakcją tlenków Fe i Mn, natomiast ok. 25% to połączenia ze związkami organicznymi oraz węglanami (Wilk & Gworek 2009). Cynk jest uważany za metal stosunkowo łatwo wymywany z osadów ściekowych (Wilk & Gworek 2009). Jego rozpuszczalność zależy od odczynu środowiska i w roztworach wodnych zmniejsza się wraz ze wzrostem pH (Wilk & Gworek 2009). Miedź jest unieruchamiana w osadach przez kwasy huminowe, białka oraz torfową substancję organiczną. Powstające podczas rozkładu materii organicznej, prostsze związki organiczne o niskim ciężarze zwiększają natomiast jej mobilność (Dąbrowska 2012). Miedź jest także stosunkowo łatwo wiązana przez minerały ilaste. Wytrąca się w postaci siarczków, siarczanów i węglanów. Ze względu na łatwe tworzenie trudno rozpuszczalnych połączeń oraz wiązanie ze związkami humusowymi miedź w osadach występuje przede wszystkim w formie trudno biodostępnej (Wilk & Gworek 2009). Interesującym rozwiązaniem jest wykorzystanie osadów ściekowych do intensyfikacji produkcji biogazu na wysypiskach (Pawłowska i Siepak 2006, Staszewska i Pawłowska 2011).

2. Cel badań

Celem wykonanych badań była ocena wpływu stabilizacji chemicznej za pomocą tlenku wapnia, odczynnika Fentona i kwasu nadcotowego na biodostępność Zn i Cu w osadach prefermentowanych.

3. Metodyka badań

3.1. Materiały wykorzystane w badaniach

Osad przefermentowany pobrano z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków wykorzystującej technologię niskoobciążonego osadu czynnego. Osady wstępny i nadmierny są zagęszczane, mieszane, a następnie stabilizowane w zamkniętej wydzielonej komorze fermentacyjnej. Pobrane próbki wstępnie ujednociano poprzez przesianie przez sito gęste o średnicy oczek 1 mm. Tak przygotowane osady przeznaczone były do badań technologicznych stabilizacji chemicznej. W osadach wykonano analizy podstawowych właściwości chemicznych, oraz zawartości wybranych metali ciężkich, w tym analizę specjacyjną.

3.2. Badania technologiczne

Do przefermentowanych osadów ściekowych ujednocionych w sposób wskazany powyżej wprowadzono:

- Tlenek wapnia CaO w postaci stałej. W dawce 1 g CaO/1g s.m. osadu,
- Odczynnik Fentona ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$). Jony Fe^{2+} dawkowano w postaci 10% roztworu FeSO_4 , natomiast H_2O_2 w postaci 30% roztworu. Dawka odczynnika Fentona była następująca: 6 g $\text{Fe}^{2+}/\text{dm}^3$ osadu oraz $2,5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ lub $25 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$ osadu. Dawkę tę ustalono na podstawie danych literaturowych (Wiśniowska 2008). Początkowy odczyn środowiska korygowano do $\text{pH} = 5,0$,
- Kwas nadoctowy (CH_3COOOH). Dawka kwasu nadoctowego wynosiła $2,5$ oraz $25 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ osadu.

Po wprowadzeniu reagentów chemicznych do osadów, próbki mieszano przez 60 minut, a następnie odstawiono na 23 godziny. Po tym czasie wykonano oznaczenia ogólnej zawartości jonów wybranych metali ciężkich oraz analizę specjacyjną. Próbkę kontrolną stanowił osad przefermentowany, do którego nie wprowadzano odczynników chemicznych.

3.3. Metody analityczne

Analiza wybranych właściwości chemicznych osadów ściekowych

Oznaczono podstawowe właściwości chemiczne osadów ściekowych wykorzystanych w badaniach. Analizy wykonywano zgodnie z następującą metodyką:

- pH – potencjometrycznie według PN EN 12176; niepewność wykonania oznaczenia $\pm 0,1$ jednostki pH,
- sucha pozostałość, straty przy prażeniu metodą wagową; niepewność metody $\pm 10\%$ w całym zakresie analizy według PN-EN 12880:2004 oraz PN-EN 12879:2004.

Analiza ogólnej zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych

Ogólną zawartość Zn i Cu w osadach ściekowych oznaczono po uprzedniej mineralizacji w 120°C w wodzie królewskiej. Ilościowo analizę metali ciężkich wykonano przy pomocy spektrofotometru absorpcji atomowej (spektrofotometr novAA 400, Analytic Jena). Oznaczenia ogólnej zawartości metali wykonywano w trzech równoległych powtórzeniach.

Analiza specjacyjna metali ciężkich

Analizę specjacyjną metali ciężkich przeprowadzono zmodyfikowaną metodą Tessiera (Janosz-Rajczyk i in. 2007). Do analizy przeznaczono naważkę 1 g wysuszonego substratu. Oznaczenia poszczególnych frakcji wybranych metali wykonywano w trzech równoległych powtórzeniach.

Analizę specjacyjną form wybranych metali przeprowadzono w następujący sposób:

- Frakcja I – formy wymienne metali. Do naważki wprowadzano 10 cm^3 $1\text{ M CH}_3\text{COONH}_4$. Skorygowano odczyn do $\text{pH} = 7$. Wytrząsano na wytrząsarce poziomej przez 1 godz. (w temp. $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$). Następnie do próbek dodawano 10 cm^3 wody redestylowanej i wytrząsano w tych samych warunkach przez kolejną godzinę. Próbki odwirowano (15 min. , 9000 obr./min),
- Frakcja II – jony metali związane z węglanami. Do pozostałego osadu wprowadzono 20 cm^3 $1\text{ M CH}_3\text{COONa}$, zakwaszono kwasem octowym do $\text{pH} = 5$. Mieszaninę wytrząsano przez 4 godz. W temperaturze $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$, a następnie odwirowano (15 min. , 9000 obr./min),
- Frakcja III – metale związane z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu. W celu oznaczenia frakcji III do osadu pozyskanego w wyniku wirowania wprowadzono 20 cm^3 $0,04\text{ M NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ w 25% (v/v) CH_3COOH . Mieszaninę wytrząsano przez 4 godziny w łaźni wodnej (w temp. 95°C). Następnie próbki odwirowano

(15 min., 9000 obr./min). Do oznaczenia zawartości Zn i Cu we frakcji III przeznaczano otrzymaną ciecz nadosadową,

- Frakcja IV – metale związane z materią organiczną i siarczkami. Do pozostałości po oznaczeniu frakcji III dodano 5 cm³ 0,02 M HNO₃ i 5 cm³ 30% H₂O₂. Próbki wytrząsano przez 2 godziny w temperaturze 85°C, ponownie dodawano 5 cm³ H₂O₂ (30%) i wytrząsano w tej samej temperaturze przez kolejne 3 godziny. Następnie do próbek wprowadzono 10 cm³ 3,2 M CH₃COONH₂ w 20% (v/v) HNO₃. Wytrząsano przez 0,5 godz. w temperaturze pokojowej. Tak przygotowane próbki odwirowano (15 min., 9000 obr./min),
- Frakcja V – frakcja pozostała. Do pozostałości z oznaczania frakcji IV dodano 3 cm³ 10 M HNO₃, oraz trzykrotnie po 2 cm³ 30% H₂O₂. Próbki wytrząsano przez 1 godz. w temp. Wrzenia, dodawano 10 cm³ wody destylowanej i wytrząsano pół godziny w temperaturze wrzenia.

4. Wyniki badań

Wybrane właściwości chemiczne osadu wykorzystanego w badaniach przedstawiono w tabeli 1.

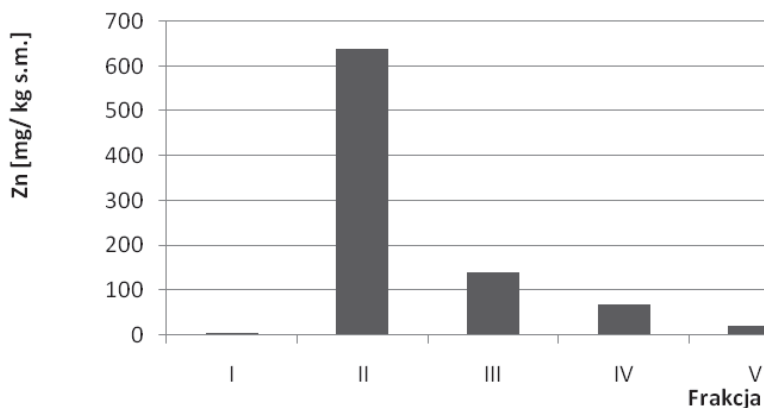
Tabela 1. Wybrane właściwości chemiczne osadów ściekowych wykorzystanych w badaniach

Table 1. Selected chemical properties of sewage sludge used in the study

Parametr	Jednostka	Osad przefermentowany	Osad stabilizowany CaO	Osad stabilizowany kwasem nadcotowym		Osad stabilizowany odczynnikiem Fentona	
				2,5 cm ³	25 cm ³	2,5 cm ³ + 6 g Fe ²⁺	25 cm ³ + 6 g Fe ²⁺
pH	-	6,9	10,8	6,1	4,2	4,9	4,7
Sucha pozostałość	g/dm ³	215,1	389,2	208,1	216,3	213,5	210,6
Straty przy prażeniu	% s.m.	48,6	32,1	47,2	46,5	47,3	45,8

4.1. Analiza specyjacyjna form cynku i miedzi w osadach przefermentowanych

Zawartość cynku w poszczególnych frakcjach w osadzie przefermentowanym (osad kontrolny) przedstawiono na rysunku 1.

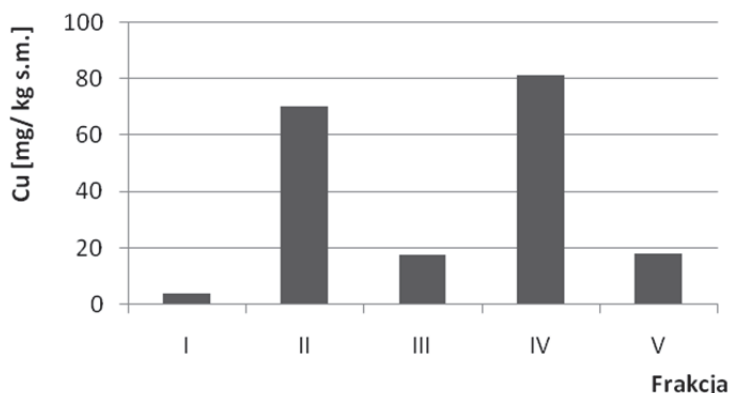


Rys. 1. Zawartość Zn w poszczególnych frakcjach w osadzie kontrolnym)

Fig. 1. Zn content in individual fractions of control sludge

Sumaryczna zawartość cynku w tym osadzie wynosiła 863,5 mg Zn/kg s.m. Zn występował przede wszystkim we frakcji II (74%) oraz III (16%). We frakcji IV było 8% Zn. Frakcja V stanowiła natomiast jedynie 2% ogólnej ilości Zn. Z frakcją I, wmywaną, związane były znikome (< 0,1% zawartości sumarycznej) ilości tego metalu. Uzyskane wyniki potwierdzają badania innych autorów (Wilk & Gworek 2009, Dąbrowska 2012), którzy wskazują, że w osadach cynk wiązany jest przez tlenki żelaza i manganu (frakcja III), węglany (frakcja II) oraz związki organiczne (frakcja IV). Jednak w porównaniu do wyników badań innych autorów zaobserwowano inne proporcje pomiędzy tymi frakcjami. Jak podaje Dąbrowska w osadzie przefermentowanym cynk wiązany był w największej ilości z frakcją organiczno-siarczkową, a w następnej kolejności z pozostałościową i tlenków Fe i Mn (Dąbrowska 2012). W badaniach własnych dominującą formą był cynk wiązany we frakcji węglanowej. W porównaniu z badaniami Dąbrowskiej osad użyty w badaniach własnych charakteryzował się mniejszą wartością strat przy prażeniu, oraz ok. dwukrotnie większym stężeniem cynku, oraz pobrany był z innej oczyszczalni ścieków, co miało wpływ na uzyskane wyniki.

Miedź (rys. 2) w osadzie kontrolnym występowała w największej ilości we frakcji IV (42,5%).



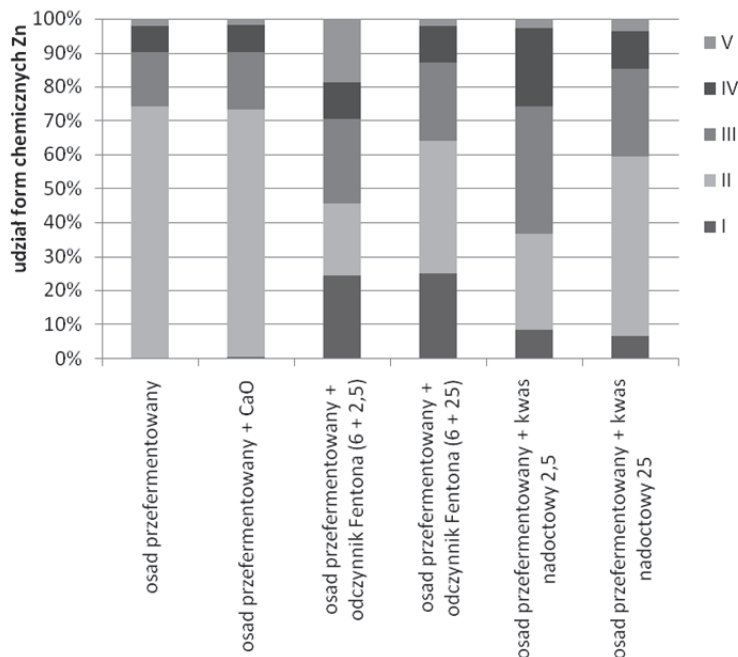
Rys. 2. Zawartość Cu w poszczególnych frakcjach w osadzie kontrolnym
Fig. 2. Cu content in individual fractions of control sludge

Mniejszy udział miała we frakcji II (37%). We frakcjach III i V miedź występowała w podobnej ilości, stanowiąc odpowiednio 9 i 9,5% ogólnej zawartości. We frakcji I natomiast zawartość jonów miedzi była najmniejsza i nie przekraczała 2% ogólnej zawartości. Sumaryczna zawartość miedzi wyniosła 190,8 mg/kg s.m.

W porównaniu z wynikami uzyskanymi dla cynku, miedź w większym stopniu była związana z frakcją organiczną i siarczkami (frakcja IV). Według Garcii-Delgado i in. (2007) jony miedzi w osadach związane są w dużym stopniu z materią organiczną i siarczkami (5-25%), a większość (do 60%) występuje we frakcji V. Wyniki uzyskane przez tych autorów wskazują także na dużą zmienność udziału form chemicznych tego metalu w osadach.

4.2. Analiza specjacyjna form cynku i miedzi w osadach prefermentowanych i stabilizowanych chemicznie

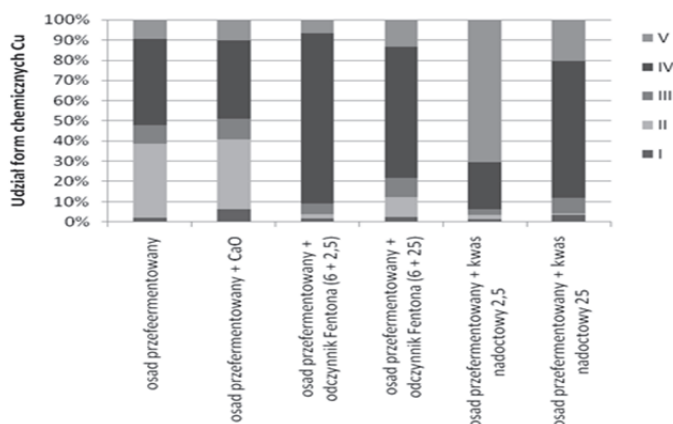
Stabilizacja chemiczna osadów prefermentowanych z wykorzystaniem CaO nie spowodowała istotnych zmian form chemicznych Zn w osadzie (rys. 3).



Rys. 3. Zmiany zawartości Zn w osadach stabilizowanych chemicznie w porównaniu z osadem kontrolnym

Fig. 3. Changes of Zn content in chemically stabilised sewage sludge compared to control sample

W przypadku, gdy osady przefermentowane były stabilizowane z wykorzystaniem odczynnika Fentona oraz kwasu nadoctowego zwiększał się udział frakcji wymiennej Zn w sumarycznej zawartości tego metalu w osadzie. Równocześnie malał udział Zn we frakcji węglanowej. Obniżenie zawartości cynku we frakcji węglanowej było przewidywalne ponieważ metale w formie węglanów lub współstrącone z węglanami są uwalniane w warunkach spadku odczynu pH środowiska (Wilk & Gworek 2009), a odczyn podczas stabilizacji chemicznej był w zakresie 4,2-6,1 (kwas nadoctowy) i 4,7-4,9 (odczynnik Fentona). Uwolnione metale mogą następnie ulegać adsorpcji fizycznej i chemisorpcji na powierzchni cząstek osadów zwiększając udział metalu we frakcji wymiennej. Podobne zależności zaobserwować można w przypadku Cu (rys. 4).



Rys. 4. Zmiany zawartości Cu w osadach stabilizowanych chemicznie w porównaniu z osadem kontrolnym

Fig. 4. Changes of Cu content in chemically stabilised sewage sludge compared to control sample

Wymieszanie osadu przefermentowanego z tlenkiem wapnia nie spowodowało zmian w udziałach procentowych Cu w poszczególnych frakcjach, w tym w węglanowej. Można wytłumaczyć to faktem, że przy niewielkim udziale Cu we frakcji wymiennej w osadzie przefermentowanym dostępność wymiennych jonów miedzi, które mogłyby ulec strąceniu lub współstrąceniu w postaci węglanów była niewielka. Tym samym zawartość Cu we frakcji węglanowej pozostała na podobnym poziomie. Ze względu na stosunkowo wysokie pH (10,8) nie następowało także wmywanie Cu z osadu. W procesie stabilizacji osadu z wykorzystaniem silnych utleniaczy nastąpił także znaczący spadek zawartości Cu w osadzie we frakcji II czemu towarzyszył równoczesny wzrost udziału procentowego Cu we frakcjach IV i V. Stabilizacji chemicznej osadów ściekowych towarzyszyło wmywanie metali z osadów do cieczy osadowych. Podobną zależność obserwowano w przypadku Zn. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że oddziaływanie silnymi utleniaczami chemicznymi na osady w dawkach zastosowanych w badaniach powoduje wmywanie Zn i Cu głównie z frakcji węglanowej. Nie uwalnia natomiast metali silnie związanych z osadami. Zmiany form chemicznych Cu i Zn nie następowały proporcjonalnie do zwiększenia dawki. Może to wynikać z heterogenności osadów ściekowych, jak również ze zmian chemicznych, które zachodziły w środowisku reakcji pod wpływem dodanych odczynników chemicznych. Reagenty do stabilizacji che-

micznej wprowadzone do osadów w przyjętych dawkach nie wywołały na tyle istotnych zmian w strukturze osadów ściekowych, aby spowodować uwolnienie Cu i Zn związanych z frakcją IV i V. Metale ciężkie wymywane były głównie z frakcji węglanowej.

5. Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że w dawkach zastosowanych w badaniach odczynnik Fentona oraz kwas nadoctowy spowodowały przede wszystkim wymywanie jonów Zn i Cu związanych z węglanami. Nie następowała natomiast destrukcja połączeń organicznych (frakcja IV) ani też pozostałych związków (frakcja V). Zastosowanie tlenu wapnia CaO w dawce przyjętej w badaniach nie wywołało istotnych zmian zawartości Zn i Cu w poszczególnych frakcjach.

Badania finansowano w ramach BS-BP-402-301/11

Literatura

- Dąbrowska, L. (2012). *Wpływ termofilowej i mezofilowej fermentacji metanowej na skład frakcyjny metali ciężkich w osadach ściekowych*. Częstochowa: Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej.
- Garcia-Delgado, M., Rodriguez-Cruz, M.S., Lorenzo, L.F., Arienzo, M., Sanchez-Martin, M.J. (2007). Seasonal and Time Variability of Heavy Metal Content and of Its Chemical Forms in Sewage Sludges from Different Wastewater Treatment Plants. *Science of the Total Environment*, 387, 82-92 (cytowano za Wilk & Gworek 2009).
- Gawdzik, J., Gawdzik, B. (2012). Mobility of Heavy Metals in Municipal Sewage Sludge from Different Throughput Sewage Treatment Plants, *Polish Journal of Environmental Studies*, 21(6), 1603-1611.
- Janosz-Rajczyk, M., Dąbrowska, L., Rosińska, A., Płoszaj, J., Zakrzewska, E. (2006). *Zmiany ilościowo-jakościowe PCB, WWA i metali ciężkich w kondycjonowanych osadach ściekowych stabilizowanych biochemicznie*. Częstochowa: Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej.
- Oleszczuk, P. (2007). Biodostępność i bioakumulacja hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych. Część I. Informacje ogólne, *Biotechnologia*, 1(76), 9-25.
- Pawłowska, M., Siepak, J. (2006). Enhancement of methanogenesis at a municipal landfill site by addition of sewage sludge. *Environmental Engineering Science* 23(4), 673-679.
- PN-EN 12176. Charakterystyka osadów ściekowych. Oznaczanie wartości pH.

- PN-EN 12879:2004. Charakterystyka osadów ściekowych. Oznaczanie strat przy prażeniu suchej masy osadu.
- PN-EN 12880:2004. Charakterystyka osadów ściekowych. Oznaczanie suchej pozostałości i zawartości wody.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z 20 stycznia 2015 r. w sprawie procesu odzysku R10, Dz.U. 2015, poz. 132.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych, Dz.U. 2015, poz. 257.
- Staszewska, E., Pawłowska, M. (2011). *Environment Protection Engineering*, 37(4), 119-130.
- Wilk, M., Gworek, B. (2009). Metale ciężkie w osadach ściekowych, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 39, 40-59.
- Wiśniowska, E. (2008). Effect of Chemical Stabilisation of Sewage Sludge on the Fate of PAHs, *Archives of Environmental Protection*, 34(3), 249-257.

Effect of Chemical Stabilisation Method on Zn and Cu Forms in Digested Sewage Sludge

Abstract

The aim of the study was to evaluate the bioavailability of Zn and Cu in digested sewage sludge chemically stabilised with CaO, Fenton's reagent or peracetic acid. Sewage sludge samples were taken from closed fermentation chamber of municipal wastewater treatment plant. Calcium oxide (CaO), Fenton's reagent or peracetic acid were added into the sludge. Total reaction time was equal to 24 h. After stabilisation, total Zn and Cu content in the sludge was analysed. Speciation of chemical forms of heavy metals was also done. Speciation of heavy metals was done by modified Tessier method. Five fractions were separated. Total concentration of Zn in sewage sludge was equal to 863.5 mg Zn/kg s.m. Zn in control sludge was mainly present in fraction II (74%). Total concentration of Cu in sewage sludge was equal to 190.8 mg/kg s.m. Cu in control sludge was mainly present in fractions IV (42.5%) and II (37%). Chemical stabilisation with CaO did not cause important changes in Zn and Cu content in individual fractions. Stabilisation with Fenton's reagent and peracetic acid decreased these metals content in fraction II (bonded with carbonates). The use of advanced oxidation processes did not release Zn and Cu from fractions IV and V.

Słowa kluczowe:

osady ściekowe, stabilizacja, CaO, odczynnik Fentona, kwas nadoctowy

Key words:

sewage sludge, stabilization, CaO, Fenton's reagent, peracetic acid