



# Potencjalne zmniejszenie zdolności do wymywania substancji odżywczych z osadu ściekowego stosowanego w rekultywacji gleby

## Potential reduction in nutrient leachability from sewage sludge applied in land reclamation

Helena RACLAVSKÁ<sup>1)</sup>, Hana ŠKROBÁNKOVÁ<sup>2)</sup>, Šárka DOŠKÁŘOVÁ<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Prof. Ing., CSc.; Institute of Geological Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University Ostrava; 17.listopadu 15 708 33 Ostrava – Poruba, Czech Republic; e-mail: helena.raclavska@vsb.cz, tel.: (+420) 597 324 365

<sup>2)</sup> Ing., Ph.D.; Institute of Environmental Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University Ostrava; 17.listopadu 15 708 33 Ostrava – Poruba, Czech Republic; e-mail: hana.skrobankova@vsb.cz, tel.: (+420) 597 323 347

<sup>3)</sup> Institute of Environmental Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University Ostrava; 17.listopadu 15 708 33 Ostrava – Poruba, Czech Republic

### Streszczenie

Referat dotyczy uwalniania składników organicznych i węgla organicznego ze osadu ściekowego stosowanego w rekultywacji zgodnie z rekomendacjami BREF/IPPC dla odpadów i skał płonnych. Zawartości  $N_{\text{całk}}$  i  $P_{\text{całk}}$  w szlamie przekraczają standardy zanieczyszczenia powierzchni wody na co wskazuje rozporządzenie Rządu 229/2007. Dodanie 10% kaolinitu i bentonitu znacząco zmniejsza zdolność do wymywania  $P_{\text{total}}$ ; osiągnięto wskaźnik adsorpcji dla kaolinitu i bentonitu kolejno 83% i 88%. Podczas jednotygodniowej stabilizacji osadu nastąpił istotny rozpad związków organicznych, którego rezultatem był wzrost zawartości  $N_{\text{całk}}$  oraz nierozpuszczonego węgla organicznego w odcieku. Stężenie  $N_{\text{całk}}$  w odcieku wzrosło o połowę, w nierozpuszczonym węglu organicznym (DOC) zwiększyło się o 2/3. W przypadku wyższych stężeń  $N_{\text{całk}}$  i DOC w odcieku, wydajność adsorpcji kaolinitu i bentonitu jest wyższa. Efekt dodatku podstawowych minerałów gliny nie objawił się w formie zmniejszonej toksyczności osadu.

Słowa kluczowe: składniki odżywcze, zdolność do wymywania, ekotoksyczność, minerały gliny, adsorpcja

### Wprowadzenie

Optymalny plan regeneracji krajobrazu wpłynął na nakaz informowania przez górnictwo o wpływie odpadów i skały płonnej na otaczające środowisko. Rekultywacja nie bierze pod uwagę wyłącznie aspektu prawdopodobnego zanieczyszczenia środowiska, ale również źródło składników odżywczych i węgla organicznego w celu biologicznej rekultywacji zakończonej sukcesem.

Zastosowanie skały płonnej i odpadów w strukturach poddawanych rekultywacji związane jest z technicznymi wymaganiami dla produktów konstrukcyjnych odnoszącymi się do dokumentów EC i CR – uwolnienie substancji niebezpiecznej z produktów konstrukcyjnych do gleby i wody powierzchniowej.

### Summary

The paper deals with the release of nutrients and organic carbon from sewage sludge applied in land reclamation within BREF/ IPCC recommendations for tailings and waste rock management. The contents of  $N_{\text{total}}$  and  $P_{\text{total}}$  in the sludge leachate exceed the pollution standards of permissible surface water pollution according to Government Decree 229/2007 Coll. Adding 10% of kaolinite and bentonite significantly decreases the leachability of  $P_{\text{total}}$ ; the adsorption efficiency reached 83% in kaolinite and 88% in bentonite. During one-week stabilization of sludge there was a substantial decomposition of organic compounds, which resulted in a rise in the contents of  $N_{\text{total}}$  and dissolved organic carbon in the leachate. The content of  $N_{\text{total}}$  in the leachate increased by a half, in the dissolved organic carbon (DOC) it rose by 2/3. At higher concentrations of  $N_{\text{total}}$  and DOC in the leachate the efficiency of adsorption of kaolinite and bentonite is higher. The effect of additives on the base of clay minerals did not manifest in the form of reduced ecotoxicity of the sludge leachate.

Keywords: nutrients, leachability, ecotoxicity, clay minerals, adsorption

### Introduction

An optimal plan of landscape regeneration affected by mining must be grounded in the information on the environmental impacts of mining waste rock and tailings. Land reclamation does not only consider the aspect of possible contamination of the environment, but also the source of nutrients and organic carbon for a successful biological reclamation.

The application of waste rock and tailings in remediation-reclamation structures must comply with the technical requirements for constructional products according to EC and CR documents – release of hazardous substances from constructional products into the ground and surface water and soil.

Dekret 305/2011 obowiązujący w przypadku Republiki Czeskiej odnosi się do decyzji Parlamentu Europejskiego 768/2008/EC z dnia 9 lipca 2008 na temat powszechnej struktury dla marketingu produktów. Regulacja Parlamentu Europejskiego na temat produktów konstrukcyjnych zawiera monitorowanie występujących niebezpiecznych substancji w odniesieniu do ich ilości uwalnianych do wód gruntowych, powierzchniowych i gleby. Wraz z harmonizacją substancji niebezpiecznych obserwuje się odciek pod względem „agregatów”: podstawy, AOX, Sb, Ba, Bi, Co, Cr, Mo, Se, Tl, Sn, V, CN<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, PAH, nonylofenol, pod względem ciał stałych: TOC, As, Pb, Ba, Cd, Cr, Mo, Ni, Hg, Se, Tl, Sn, V, Zn, chlorków, cyjanków, fluorków, siarczanów, PAH, PCDD/PCDF i BTEX. Grupa „agregatów” nie zawiera skały płonnej czy odpadów, lecz tylko żużel i popiół lotny. Ocena uwolnienia niebezpiecznych substancji z produktów konstrukcyjnych do gleby i wody powierzchniowej jest również włączona do regulacji polityki wodnej EC i CR. Jednym z najważniejszych przepisów jest dekret rządu (NV) 61/2003 mówiący o wartościach dopuszczalnego zanieczyszczenia wody powierzchniowej i ścieków, będący niezbędnym w przypadku pozwolenia usuwania ścieków do wód powierzchniowych bądź systemów ściekowych. Odnosząc się do tej regulacji, istotna jest obserwacja uwalniania składników odżywczych z materiałów stosowanych w rekultywacji gleby.

W przypadku zarządzania skałą płonną i odpadami, technologie BAT wraz z IPPC w pierwszej kolejności skupiają się na ustaleniu prawdopodobnego występowania drenażu kwasowej kopalni (AMD), zapobieganiu i bieżącemu monitorowaniu. Większość metod prewencyjnych włącza hamowanie procesu oksydacji kwasowej, przez co następuje redukcja w AMD oraz uwolnienie groźnego składnika. Aby zapobiec przenikaniu tlenu stosuje się bariery transportujące (warstwa nałożona). „Poziom wody” lub materiały oznaczone jako „zużywające tlen” (kompost, odpady, szlam) są używane jako warstwy nałożone. W przypadku tlenu używa się przepuszczalną pokrywę natomiast wysoka zawartość wody i substancji organicznych konsumujących tlen podczas rozpadu (Raclavska H., 2007). Pośród innych ważnych środków zapobiegawczych można wymienić minimalizację aktywności bakteryjnej (*Thiobacillus ferrooxidans*), optymalizację rozmiaru powierzchni cząstek i dodanych minerałów, skał i innych produktów (popiół lotny) o działaniu buforowym. Aby usunąć AMD stosuje się czasami dodatki: materiały alkaliczne (wapień, wapno) – zneutralizowanie AMD, materiały pucolanowe (popiół lotny) – neutralizacja AMD i modyfikacja właściwości geotechnicznych (redukcja w średniej przepuszczalności) – nakładanie i formowanie się powłok barierowych, gliny (bentonit) – produkcja warstwy uszczelniającej o nis-

The Decree 305/2011 valid for the Czech Republic relates to the Decision of the European Parliament and the Council 768/2008/EC of 9th July 2008 on a common framework for the marketing of products. The EC Regulation on constructional products includes monitoring of the occurrence of hazardous substances with regard to the release into the ground water, surface water or the soil. Within the European harmonization of hazardous substances for the product group of “aggregates” the leachate is observed for: the basis, AOX, Sb, Ba, Bi, Co, Cr, Mo, Se, Tl, Sn, V, CN<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, PAH, nonylphenol, and in the solids: TOC, As, Pb, Ba, Cd, Cr, Co, Mo, Ni, Hg, Se, Tl, Sn, V, Zn, chlorides, cyanides, fluorides, sulphates, PAH, PCDD/PCDF and BTEX. The product group of “aggregates” does not include waste rock or tailings within the EC, but only slag and fly ash. The assessment of hazardous substance release from constructional products into the ground and surface water and the soil is also included in the water policy regulations valid both in the EC and CR. One of the most significant regulations in the field is Government Decree (NV) 61/2003 Coll. on markers and values of permissible pollution of surface and waste water, requisites for permitting discharge of waste water into surface water or sewage systems (as amended). Related to the regulation it is vital to observe the nutrient release processes from materials applied in land reclamation.

In the field of waste rock and tailings management, BAT technologies within IPPC predominantly focus on the determination of possible occurrence of acid mine drainage (AMD), prevention and follow-up monitoring. The majority of prevention methods include inhibition of sulphide oxidation, and thus a reduction in AMD production and risk element liberation. To prevent the penetration of oxygen, transport barriers are used (overlay). “Water level” or materials labelled as “oxygen-consuming” (composts, sewage sludge) are used as overlays. As an oxygen diffusion barrier it is possible to use a cover with a low permeability, high content of water and organics that consume oxygen during decomposition (Raclavská H., 2007). Among other important preventive measures there is minimization of bacterial activity (*Thiobacillus ferrooxidans*), optimization of surface size of the particles and added minerals, rocks or other products (fly ash) with buffer action. To eliminate AMD, additives are sometimes applied: alkaline materials (limestone, lime) – to neutralize AMD, pozzolanic materials (fly ash) – neutralization of AMD and modification of geotechnical properties (reduction in the medium permeability) – overlay, formation of barriers, clays (bentonite) – producing a sealing layer with a low permeability and materials

kiej przenikalności oraz materiałów o wysokiej zawartości procentowej komponentów organicznych (szlam ściekowy), które są głównie używane do rekultywacji gleby – stworzenie warunków anaerobowych. Ostatnio do rekultywacji używa się również biowęglą pochodzącego z pirolizy biomasy. (Fellet G. i inni 2011).

Aplikacja osadu ściekowego jest ważną alternatywą. Właściwości tegoż osadu zależą od jakości ścieków oraz tego, w jaki sposób przebiegał proces przetwarzania. Ponieważ osad ściekowy bogaty jest w organiczne i nieorganiczne składniki roślin, może on pełnić rolę nawozu, ale występowanie potencjalnych metali trujących ogranicza jego użycie (Singh R.P. i Agrawal M. 2008). Obecnie osad stosowany jest w celu zwiększenia ilości biodostępnego węgla organicznego. Z drugiej strony osad wpływa na zdolność do ługowania składników niebezpiecznych (Smith S.R. 2009, Navarro F.A. oraz Francisco M.S. 2008), a przez to również na toksyczność (Fjällborg B. i Dave G. 2003). Na zdolność do ługowania składników niebezpiecznych może mieć wpływ zastosowanie dodatków (Sprynskyy M. i inni 2007, Sajwan K.S. i inni 2003, Samara P. i inni 2008, Ram L.C. i Mastro R.E. 2010). Absorpcja azotu przez roślinność zredukowała ilość azotu dostępnego dla ługowania (Vogel I. i inni 2006). Również nieodpowiednie ilości i tempo zastosowania osadu mogą prowadzić do mało wydajnej utylizacji przez rośliny co z kolei objawia się nitrowaniem, zanieczyszczeniem zasobów wody (Shepherd M.A. 1996) oraz eutrofizacji. Suhadolc M. i inni (2010) opisali wpływ osadu na jakość gleby w odniesieniu do jego zawartości składników odżywczych. Odwodniony osad znacząco zwiększył w górnych 2 cm ilość materii organicznej w glebie (z 20,6% początkowej zawartości),  $N_{\text{całk}}$  (odpowiednio do 33% i 220% początkowej ilości), jak również  $P_{\text{całk}}$  (odpowiednio do 11% i 170% ilości początkowej) oraz K (odpowiednio do 70% i 47% początkowej ilości). Przyrost materii organicznej był największy 3 dni po zastosowaniu osadu, po 3 miesiącach nie był już taki znaczący. Zawartości składników odżywczych były znacząco wyższe w glebie badanej pod względem dodatku osadu aż do końca eksperymentu. Jest zatem jasne, że ważnym dla rezultatów środowiskowych musi być zminimalizowanie biogeochemicznej emisji z osadu, a co za tym idzie, składniki odżywcze i inne zasoby mogą być użyte w sposób wydajny (Johansson K. i inni 2008). Ilość składników odżywczych i ich uwolnienie musi być kontrolowane podczas rekultywacji dla prawidłowego wzrostu rośliny.

Celem referatu jest otrzymanie informacji na temat możliwości eliminacji składników odżywczych uzyskanych z osadu ściekowego podczas rekultywacji biologicznej za pomocą stosowanych dodatków (glina, ił).

with a high percentage of organic component (sewage sludge), which are predominantly used in land reclamation – provision of anaerobic conditions. Newly, biochar from pyrolysis of biomass is used in land reclamation. (Fellet G. et al. 2011).

Land application of sewage sludge is an important disposal alternative. Characteristics of sewage sludge depend upon the quality of sewage and type of treatment processes followed. Being rich in organic and inorganic plant nutrients, sewage sludge may substitute for fertilizer, but availability of potential toxic metals often restricts its uses (Singh R.P. and Agrawal M. 2008). Currently, the sewage sludge is used to improve the nutrient contents (Almendro-Candel M.B. et al. 2007) as well as to increase the quantity of bioavailable organic carbon. On the other hand, it also influences the leachability of risk elements (Smith S.R. 2009, Navarro F.A. and Francisco M.S. 2008), and thus toxicity too (Fjällborg B. and Dave G. 2003). The leachability of risk elements may be affected by additives (Sprynskyy M. et al. 2007, Sajwan K.S. et al. 2003, Samaras P. et al. 2008, Ram L.C. and Mastro R.E. 2010). Uptake of nitrogen by vegetation reduced the quantity of nitrogen available for leaching (Vogel I. et al. 2006). Also inappropriate application times or rates of sewage sludges may lead to poor utilisation by vegetation and, thus, to nitrate leaching and contamination of water supplies (Shepherd M. A. 1996) and eutrophication. Suhadolc M. et al. (2010) describe the effects of sewage sludge on soil quality with regard to its nutrient content. Dehydrated sewage sludge significantly increased soil organic matter (up to 20.6% of initial content), total and available forms of N (up to 33% and 220% of initial amount, respectively), as well as total and plant available forms of P (up to 11% and 170% of initial amount, respectively) and K (up to 70% and 47% of initial amount, respectively) in the upper 2 cm soil layer. The increase of organic matter was most prominent 3 days after the application of sewage sludge, after 3 months it was no longer significant. Contents of nutrients kept to be significantly higher in the sewage sludge treated soil till the end of experiment. It is clear that it is important for the environmental outcome of sludge treatment options that biogeochemical emissions from sludge must be minimized and that nutrients and other resources are utilized efficiently (Johansson K., et al. 2008). The quantity of nutrients and their release for plant growth must be controlled in land reclamation.

The objective of the paper is to obtain information on possible elimination of nutrients released from sewage sludge in biological reclamation by means of suitable additives (clay minerals).

## Formy fosforu w materiałach rekultywacyjnych

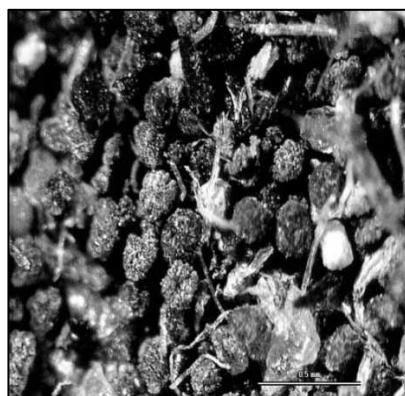
Fosfor znajduje się wśród podstawowych składników biogenicznych. Bierze udział w formowaniu kwasów nukleinowych i związku ATP, który przechowuje energię chemiczną organizmów. Według normy CSN szacuje się, że fosfor jest dostępny w skale płonnej w ilości 21,60 mg/kg. Tylko w 12% próbek zawartość fosforu wynosi ponad 50 mg/kg, co jest jednocześnie wyznacznikiem poziomu „dobrego” dla traw trwałych; inne próbki zawierają niewielkie ilości fosforu (< 25 mg/kg). Rządowy dekret nr 61/2003 mówiący o wartościach dopuszczalnego zanieczyszczenia wody powierzchniowej i odpływowej zastrzega, że dozwolona jest wielkość 0,20 mg/l fosforu całkowitego ( $P_{\text{całk}}$ ) mieszcząca się w generalnych wymaganiach dotyczących jakości wody. W przypadku wody odpływowej mamy do czynienia z wartością 0,12–0,6 mg/l natomiast w osadzie ściekowym limit ten jest przekroczony 5 razy (1,24–1,89 mg/l).

Aby zbadać potencjalne wykorzystanie fosforu w rekultywacji biologicznej (dostępność biologiczną) trzeba znać jego formy występowania. Coker E.G. i Carlton-Smith S.H. (1986) stwierdzili, że aż 60% osadu ściekowego jest obecne w postaci superfosfatu. Badania nad formami fosforu (Raclavska i inni 2003, Frossard E. i inni 1997) wskazuje, że główną fazą w osadzie jest fosforan żelaza – wiwianit ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3 \times 8\text{H}_2\text{O}$ ). Wiwianit jest najbardziej zakumulowany o wielkości cząstek od 0,071 do 0,125 mm (Rys. 1, Rys. 2). Zwykle zawartość wiwianitu w osadzie równa się 3,76%. Wiązanie fosforowe na żelazie zostało również potwierdzone przez Rydina E. (1996). Frakcjonowanie fosforu pokazało, że 75%  $P_{\text{całk}}$  w osadzie początkowo odkryto w NaOH reprezentującym P zaadsorbowane na Fe. Wiązanie fosforowe na związkach organicznych jest prawdopodobnie ważne (Rys. 3). Inni autorzy (Le Corre S. i inni 2004, Pastor L. i inni 2008) określili

## Forms of phosphorus in reclamation materials

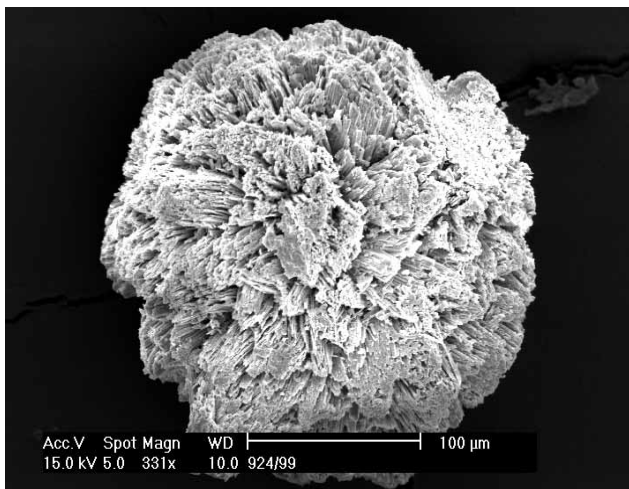
Phosphorus ranks among basic biogenic elements. It participates in the formation of nucleic acids and ATP compound, which preserves chemical energy in the bodies of all organisms. The mean value of available phosphorus determined according to ČSN Standard in waste rock fill is 21.60 mg/kg. Only in 12% of the samples the content of available phosphorus was over 50 mg/kg, which is on the assessment level of “good” for permanent grass covers; other samples had a low phosphorus content (<25 mg/kg). Government Decree 61/2003 Coll. on markers and values of permissible pollution of surface and waste water stipulates a limit of 0.20 mg/l  $P_{\text{total}}$  within general requirements for surface water quality. This requirement is not met by waste rock leachate (0.12–0.6 mg/l) and in sewage sludge leachate the limit is exceeded 5 times (1.24–1.89 mg/l).

To study the potential utilization of phosphorus in biological reclamation (bioavailability) its form of occurrence must be known. Coker E.G. and Carlton-Smith S.H. (1986) state that as much as 60% of phosphorus in sludge is present as superphosphate. The study of phosphorus forms (Raclavská et al. 2003, Frossard E. et al. 1997) implies that the major phase in sewage sludge is ferric phosphate – vivianite ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3 \times 8\text{H}_2\text{O}$ ). Vivianite is most accumulated in the particle size 0.071–0.125 mm (Fig. 1, Fig. 2). The mean content of vivianite in sludge ranges around 3.76%. The phosphorus bond onto iron was also confirmed by Rydin E. (1996). Phosphorus fractionations demonstrated that 75% of the total P in sludge initially was found in the NaOH leachable fraction representing P adsorbed to Fe compounds. Phosphorus bond onto organics is also probably important (Fig. 3). Other authors (Le Corre S. et al. 2004, Pastor L. et al. 2008) state struvite ( $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) as the major



Rys. 1  
Sferoidalne ziarna wiwianitu o uziarnieniu 0,5–1 mm

Fig. 1  
Spherulitic grains of vivianite in the particle size 0.5–1mm



Rys. 2  
Skład chemiczny ziarna wiwianitu wydzielonego z osadów ściekowych w oczyszczalni ścieków w Ostrawie

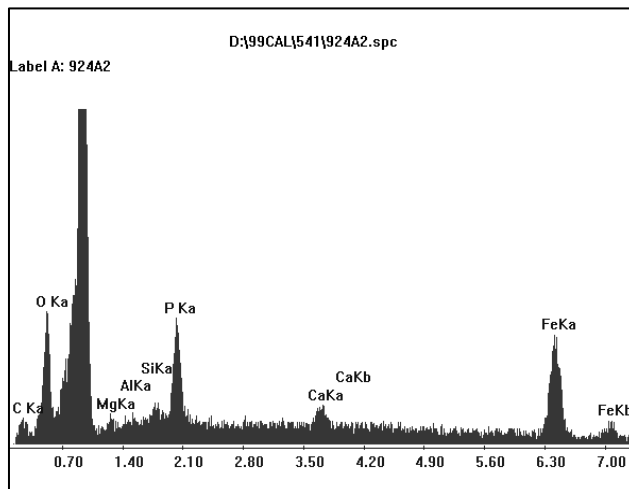
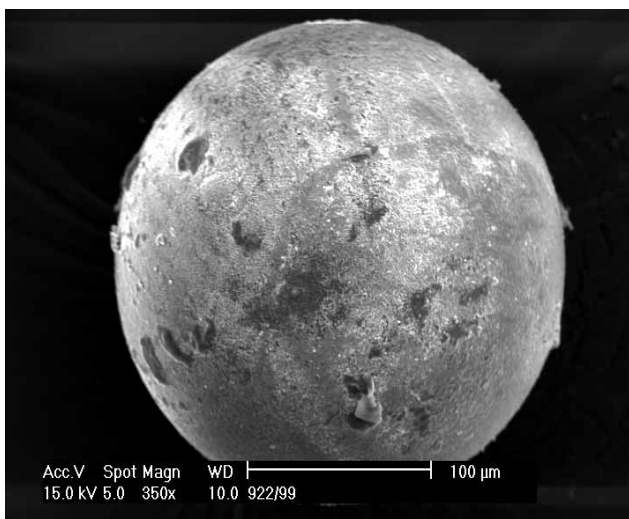


Fig. 2  
Chemical composition of vivianite grain separated from sewage sludge from Wastewater Treatment Plant in Ostrava



Rys. 3  
Charakterystyka cząstek organicznych ze zwiększoną zawartością fosforu

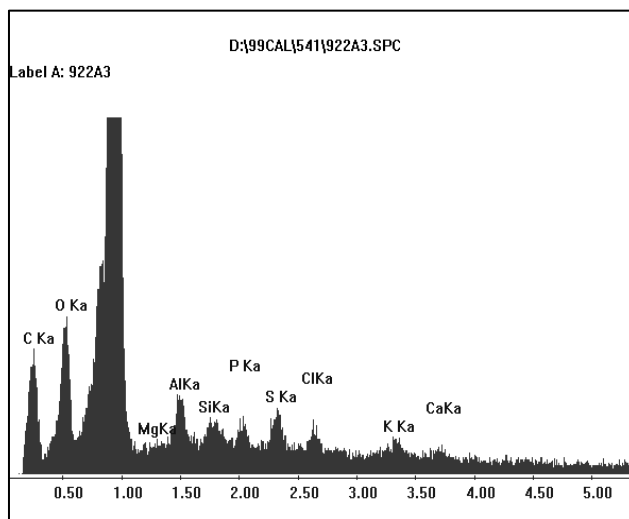


Fig. 3  
Particle of an organic character with an increased phosphorus content

struwit ( $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) jako główny minerał zawierający fosfor. Struwit i wiwianit są trudnorozpuszczalne w środowisku neutralnym bądź alkalicznym, ale dobrze rozpuszczalne w środowisku kwasowym przy  $\text{pH} < 4$  (Biswas B.K. i inni 2009). Wartość  $\text{pH}$  osadu ściekowego mieściła się w warunkach neutralnych lub alkalicznych (7,0–7,4). Zdolność do ługowania fosforu z osadu powinna odbywać w minimalnie wystarczających warunkach. Podobne wyniki zostały opisane przez Rydina E. (1996). Rydin E. (1996) stwierdził, że przy różnych temperaturach i różnych warunkach tlenowych podczas 160 dni trwania eksperymentu w warunkach anaerobowych i temperaturze

mineral with phosphorus content in sludge. Struvite and vivianite are difficult to solve in neutral or alkaline conditions, but they are well soluble in acidic medium at  $\text{pH} < 4$  (Biswas B.K. et al. 2009). The  $\text{pH}$  of sewage sludge was in the neutral to slightly alkaline values (7.0–7.4). The leachability of phosphorus from sludge should be minimum under such conditions. Similar results are reported by Rydin E. (1996). Rydin E. (1996) states that at different temperatures and different oxygen conditions during 160 days, follows that under anaerobic conditions and at a temperature of  $20^\circ\text{C}$ , 95% of the total P in sludge was released as phosphate. In contrast, in an aerobic

20°C 95% fosforu całkowitego uwalnia się w postaci fosforanu. W przypadku warunków aerobowych w tej samej temperaturze uwolniło się 20–30% fosforu. Za główne czynniki kontrolujące uwalnianie fosforu przyjęto ilość tlenu w wodzie oraz wartość jej przepływu.

Zdolność do ługowania fosforu została zaobserwowana dzięki użyciu metody zastosowanej w analizie gleby – odniesienie do Mehlich'a. Odkryto, że tylko 0,06% całkowitej zawartości  $P_2O_5$  wymywana jest do osadu, który odpowiada 2,2 mg  $(PO_4)^{3-}/l$ . Potencjał ługowania fosforanu jest niemal 5 razy większy niż wymagany dla jakości wody powierzchniowej określonej normą NV 229/2007. Wyniki wskazują, że fosfor zawarty w osadzie jest minimalnie biodostępny i można się spodziewać jego wymywania do wód gruntowych i powierzchniowych z powodu deszczu. Dlatego też istotna jest jego stabilizacja przy użyciu odpowiedniego dodatku. W ten sposób wydajność adsorpcji fosforanu (PAC) jest ważna w przewidywaniu ryzyka związanego z zanieczyszczeniem fosforanem środowiska wodnego z powodu przenawożenia (Borggaard O.K. i inni 2004). Maksymalna adsorpcja fosforanu dla gliny ( $< 2 \mu m$ ) mieści się w zakresie około 70 do 160  $\mu mol P g^{-1}$  gliny (fontem M.P.F. i Weed S.B. 1996). Kasama T. i inni (2004) odkryli, że kolumnowe smektyty wykazują większą o dwa rzędy adsorpcję fosforanów niż smektyty (montmorillonit) nie posiadające modyfikacji strukturalnej. Maksymalna adsorpcja wynosiła od 660 do 670  $\mu mol P/g$ . Adsorpcja fosforanów zależy od ilości funkcjonalnych grup OH w kolumnowej strukturze gliny.

### Formy azotu

Azot występuje w osadzie ściekowym w formie związanej organicznie bądź nieorganicznie (kation amonowy lub azot azotanowy). Postać w jakiej występuje azot jest ważna dla określenia jego dostępności dla roślin. Warunki aerobiczne przyczyniają się do szybszej nityfikacji w osadzie ściekowym, który, z drugiej strony jest hamowany przez warunki anaerobowe. Azot organiczny jest zasobny głównie w aminokwasy, co jest spowodowane obecnością substancji o charakterze proteinowym. Po zastosowaniu osadu ściekowego na glebie, azot organiczny jest szybciej mineralizowany przez mikroorganizmy. Mineralizacja węgla i azotu jest znacząco spowodowana przez temperaturę, dodatek substratu i stan gleby. Temperatura i dodatek nietrwałego węgla zmieniły funkcjonowanie środowiska mikrobiologicznego. Temperatura, dodatek substratu i stan gleby wpłynęły na mikrobiologiczną różnorodność funkcjonalną i mineralizację C i N (Teklay T. i inni 2010). W organicznie związanym azocie okres półtrwania szacowany jest na jeden rok (Hall, 1984). Wilden i inni (2001) stwierdzili wpływ

environment at the same temperature, only between 20 and 30% of the total phosphorus was released. Water oxygen status and flow size through the sludge were found to be the main factors controlling the P release.

The leachability of phosphates from sludge was observed using a method applied in soil analyses – according to Mehlich. It was discovered that only 0.06% of the total content of  $P_2O_5$  leaches into the sludge, which corresponds to 2.2 mg  $(PO_4)^{3-}/l$ . The leach potential of phosphates is about 5 times higher than the general requirement for the surface water quality according to NV 229/2007 Coll. The stated results imply that phosphorus contained in sludge is minimally bioavailable and its leaching due to rain into ground and surface water may be expected. Therefore, its stabilization using a suitable additive is vital. Thus, the phosphate adsorption capacity (PAC) is important in predicting the risk of phosphate pollution of the aquatic environment because of overfertilisation (Borggaard O.K., et al. 2004). Phosphate adsorption maxima for the soil clays ( $< 2 \mu m$ ) ranged from about 70 to 160  $\mu mol P g^{-1}$  of clay (Fontes M.P.F. and Weed S.B. 1996). Kasama T. et al. (2004) discovered that pillared smectites show higher adsorption of phosphates by two 2 orders than smectites (montmorillonite) without structure modification. Maximum adsorption ranged from 660 to 670  $\mu mol P/g$ . Adsorption of phosphates depends on the amount of functional OH groups in the pillared clay structure.

### Forms of nitrogen

In sewage sludge nitrogen occurs as organically combined or inorganic (ammonium or nitrate nitrogen). The form of nitrogen is important for the determination of nitrogen availability for plants. Aerobic conditions contribute to a faster course of nitrification in sewage sludge, which, on the contrary, is inhibited by anaerobic treatment. Organic nitrogen is abundant mainly in amino acids, which is mainly influenced by the presence of protein character substances. After sewage sludge application in the soil, the organic nitrogen is mineralized by microorganisms rather quickly. Carbon and N mineralization is significantly affected by temperature, substrate addition and stand age. Temperature and labile C addition changed microbial community functions. Temperature, substrate addition and stand age interacted to affect microbial functional diversity and C and N mineralization (Teklay T. et al., 2010). In organically combined nitrogen in sewage sludge the half-life is reported as one year (Hall, 1984). Wilden et al. (2001) report an impact of organic fertilizer appli-

nawozu organicznego na ruchliwość azotu w profilu glebowym głębokości 130 cm.

Wartość kwasowości gleby od 5,5 do 6,5 czy 7 jest uważana za optymalną dla pobierania składników odżywczych przez rośliny. Dostępność tychże składników jest spowodowana przez wiele procesów, wśród których jednym z najważniejszych jest proces elucji składników odżywczych. Składniki zawarte w glebie są dostępne dla roślin jeśli występują w glebie w formie jonowej lub jeśli formują nieorganiczne bądź organiczne kompleksy o niskiej masie cząsteczkowej (Raclavská H., 2007). Aby oszacować ilość składników odżywczych w glebie stosuje się wskaźnik całkowitego węgla organicznego odniesionego do całkowitego azotu – TOC/N. W osadzie ściekowym z oczyszczalni ścieków (ÚČOV) w Ostrawie stosunek ten mieści się w zakresie 6,68–6,93. W rekultywacji wymaga się, aby wskaźnik TOC/N wynosił 20–30:1 (rozporządzenie nr 341/2008). Jakość substratu zależy od zawartości nieorganicznego azotu. Azot ten nie może przekraczać 10% całkowitej ilości azotu (Zorpas i inni, 2000). Średnia zawartość azotu nieorganicznego w osadzie ściekowym z ÚČOV w Ostrawie wynosi 12,64%.

W odcieku po ługowaniu pochodzącego ze skały płonnej (12 zwałów w obszarze Ostrawa-Karvina), przygotowanego w odniesieniu do Regulacji 294/2005 zidentyfikowano jony  $\text{NH}_4^+$  w ilości od 0,699 do 3,524 mg/l (6,99–35,24 mg/kg skały płonnej). W odcieku pochodzącym z ÚČOV wartości te mieściły się w zakresie 37,8–52,6 mg/l (378–526 mg/kg masy suchej osadu). Nie pokrywa się to z limitem określonym ustawą 229/2007 dotyczącej zawartości kationów amonowych (0,5 mg/l). Wysokie stężenie jonów amonowych i azotanów wskazuje na zagrożenie środowiska spowodowane odciekami z osadów ściekowych (Almendro-Candel M.B. 2007). Optymalny stopień ługowania składników odżywczych z nawozów organicznych może być osiągnięty przez zastosowanie odpowiednich dodatków, które mogą wpływać na proces ługowania bazując na procesach adsorpcji.

## Zastosowane metody analityczne

### I technologiczne procedury, materiały

Aby dowiedzieć się więcej od ługowaniu składników odżywczych i węgla przeprowadzono testy mające na celu dodanie kaolinitu i bentonitu z okolic Rokle, niedaleko miejscowości Karlove Vary w Czechach. Próbkę odwapnionego osadu ściekowego z ÚČOV w Ostrawie (100 g substancji stałej) została uzupełniona sorbentem w następujących ilościach: 10 g, 20 g, 40 g, 70 g i 100 g. Próbkę gliny nie były przetwarzane w celu zastosowania. Po 24 godzinach pracy w sorbencie odciek został przygotowany zgodnie z wymaganiami regulacji 294/2005. Wyznaczono

the nitrogen mobility in the soil profile as deep as 130 cm.

The value of acidobasic reaction of soil (pH) from 5.5 to 6.5 or 7 is considered as optimal conditions for the uptake of nutrients by plants. The nutrient availability to plants is affected by a whole number of processes, among which one of the most important is the process of nutrient elution. The nutrients contained in soils are available to plants if present in an ion form in the soil water or if they form inorganic or low-molecular organic complexes (Raclavská H., 2007). To evaluate the nutrient quantity in the soil the rate of total organic carbon to total nitrogen – TOC/N – is used. In sewage sludge from Wastewater Treatment Plant (ÚČOV) in Ostrava it ranges from 6.68 to 6.93. The requirement for TOC/N rate in land reclamation substrates is 20–30:1 (Decree No. 341/2008). The substrate quality depends on the inorganic nitrogen content. Inorganic nitrogen must not exceed 10% of total nitrogen (Zorpas et al. 2000). The mean content of  $\text{N}_{\text{inorg}}$  in sewage sludge from ÚČOV Ostrava is 12.64%.

In the leachate from waste rock (12 heaps in Ostrava-Karviná District), prepared according to Regulation 294/2005 Coll., contents ranging from 0.699 to 3.524 mg/l  $\text{NH}_4^+$  were identified (6.99–35.24 mg/kg waste rock). In the leachate from sewage sludge from ÚČOV the contents from 37.8 to 52.6 mg/l  $\text{NH}_4^+$  were identified (378–526 mg/kg sludge solids). This does not meet the limits of NV 229/2007 Coll. on the content of ammonium ions (0.5 mg/l). High concentrations of ammonium and nitrates imply an important environmental risk found in leachates from sewage sludges (Almendro-Candel M.B. 2007). Optimal leaching of nutrients from organic fertilizers may be determined adding a suitable additive which may influence the leaching process on the grounds of adsorption processes.

## Applied analytical methods and technological procedures, materials

To examine the leaching of nutrients and carbon, tests were carried out with added kaolinite and bentonite from the locality of Rokle near Karlovy Vary in the Czech Republic. The sample of unlimed sewage sludge from ÚČOV Ostrava (100 g of solids) was complemented with sorbent in the following quantities: 10g, 20g, 40g, 70g, and 100g. The clay samples were not treated prior to application. After 24-hour working in the sorbent (stand age) leachate was prepared according to the requirements of Regulation 294/2005 Coll. The following parameters were deter-

następujące parametry odcieku: pH, przewodność, jony amonowe, azotany, azot całkowity, rozpuszczony węgiel organiczny i fosforany. Zawartość wody została oznaczona w próbce osadu po dodaniu sorbentu co miało na celu odniesienie jonów zdolnych do ługowania do masy suchej osadu, a co za tym idzie dokonanie porównania w testach indywidualnych. Rozważając fakt, że nie jest możliwe przewidzenie zachowania węgla i azotu całkowitego w materii stałej, wybrano inne analizy w celu zaobserwowania kinetyki reakcji adsorpcji (po 7 dniach kolejnego mieszania). W przypadku większości oznaczeń (oprócz całkowitego azotu) zastosowano znormalizowane metody:

- ČSN ISO 7150-1: Spektrofotometryczne oznaczanie jonów amonu,
- ČSN EN ISO 6878: Spektrofotometryczne oznaczanie fosforu całkowitego w wodzie,
- EN ISO 7890-3: Spektrofotometryczne oznaczanie azotanów za pomocą salicylanu sodu,
- ČSN ISO 10523: Potencjometryczne oznaczanie pH,
- ČSN EN 1484: Jakość wody – oznaczanie całkowitego węgla organicznego (TOC) i rozpuszczonego węgla organicznego (DOC).

Aby oznaczyć ekotoksyczność w odcieku użyto metody ČSN EN ISO 11348: Jakość wody – Oznaczanie efektów hamowania reakcji próbek wody podczas emisji światła *Vibrio fischeri*. (Badania bakterii luminoscencyjnych).

### Proces adsorpcji

Adsorpcja typu wymiany kationowej występuje pomiędzy roztworem glebowym a jonową warstwą podwójną granicy fazy mineralnej i organicznej koloidów glebowych powstałych na skutek dyfuzji. Jej intensywność zależy od właściwości sorbentu, wartości pH roztworu glebowego, stężenia jonów i siły jonowej, temperatury, stopnia hydratacji jonowej itp. Charakterystyka ta jest typowa głównie dla gliny. Centrami adsorpcji wymiany kationowej w kaolinach są tylko wolne wartościowości tlenu w rozłączonych warstwach pomiędzy sąsiadującymi tetraedrami. W glinach montmorylinitowych (bentonit) ujemny ładunek formuje się poprzez izomorficzną wymianę dodatniego  $\text{Si}^{4+}$  w krzemianowych tetraedrach  $\text{Al}^{3+}$  oraz przez izomorficzną wymianę jonową  $\text{Al}^{3+}$  w minerałach gliny wewnątrz oktaedrycznej warstwy naładowanej dodatnio jonami  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . Ta wymiana jest typowa dla montmorylonitu. W takiego rodzaju minerałach glin rozpuszczone elementy (uwodnione wody) wraz z wodą wnikają do warstewek, które mogą wymieniać się z jonami. Wywołuje to proces adsorpcji intermicelarniej składników odżywczych w wewnętrznej warstwie minerałów. Wy-

mined in the leachate: pH, conductivity, ammonium ions, nitrates, total nitrogen, dissolved organic carbon (DOC) and phosphates. Water content was determined in the sludge sample after adding the sorbent in order to be able to relate the leachable proportion of ions to the sludge solids so that it was comparable in the individual tests. Considering the fact it is not possible to anticipate the behaviour of carbon and total nitrogen in the solid matrix, another leachability analysis was selected to observe the kinetics of adsorption reaction, namely after 7 days following mixing. For the majority of determinations (apart from total nitrogen) standardized determination methods were used, stated in the following summary:

- ČSN ISO 7150-1: Spectrophotometric determination of ammonium ions,
- ČSN EN ISO 6878: Spectrophotometric determination of total phosphorus in water,
- ČSN EN ISO 7890-3: Spectrophotometric determination of nitrates by sodium salicylate,
- ČSN ISO 10523: Potentiometric determination of pH,
- ČSN EN 1484: Water quality – determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC).

To determine ecotoxicity in leachate we used the method of ČSN EN ISO 11348: Water quality – Determination of inhibition effects of water samples on light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test).

### Adsorption processes

Cation-exchange adsorption occurs between the soil solution and ion double-layer of the phase boundary of mineral and organic soil colloids caused by diffusion. Its intensity depends on the sorbent properties, soil solution pH value, ion concentration and ionic strength, temperature, degree of ion hydration, etc. This characteristic is typical mainly for clay minerals. In kaolinites the centres of cation-exchange adsorption are only the free oxygen valences in disconnected layer sites between the neighbouring tetrahedrons. In clay minerals of montmorillonite type (bentonite) the negative charge forms by isomorphic exchange of positive  $\text{Si}^{4+}$  in silicate tetrahedrons  $\text{Al}^{3+}$  and by isomorphic ion exchange  $\text{Al}^{3+}$  in the clay mineral inner octahedral layer charged by positive ions  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ . This exchange is typical for montmorillonite. In such clay minerals dissolved elements (hydrated ions) along with water penetrate into the lamellas, which may exchange with ions found in such sites. This brings about intermicellar adsorption of nutrients in the inner surface of clay minerals. Cation-exchange occurs in identical va-



miana kationowa występuje w przypadku identycznej wartościowości ( $K^+ - NH_4^+$ ,  $Ca^{2+} - Mg^{2+}$ ) lub różnej wartościowości ( $Ca^{2+} - K^+$ ,  $Mg^{2+} - NH_4^+$  itp.). Przy wystarczającej wilgotności gleba adsorbuje kationy na drugim stopniu utlenienia bardziej intensywnie, a adsorpcja kationów na pierwszym stopniu utlenienia spada.  $K^+$ ,  $NH_4^+$  oraz  $Na^+$  przenoszą się do roztworu gleby (Richter R. 2004).

Usunięcie fosforanu przez kaolinit jest funkcją pH, czasu kontaktu, dawkowania gliny, konkurencyjny jonów i początkowego stężenia fosforanu (Kamiyango M.W. i inni 2009). Najwyższy stopień usunięcia fosforanu wystąpiło przy wysokich wartościach pH równych 11,22 (97,1%). Przy maksymalnym dawkowaniu równym 80 g/L, procentowa usuwalność fosforanu wyniosła  $69,7 \pm 0,100\%$  i  $98,5 \pm 0,0577\%$  kolejno dla surowego i oczyszczonego kaolinitu. Wskazuje to na zapotrzebowanie na wysokie dawki w celu usunięcia fosforanu z roztworów wodnych. Badania dotyczące zjawiska konkurowania jonów wskazują, że adsorpcja fosforanu zmniejsza się w obecności węglanu, była wywoływana w niewielkim stopniu przez siarczan (Violante A. i inni 2002) i zwiększyła się w obecności jonów  $Ca^{2+}$  i  $Mg^{2+}$  (Kamiyango M.W. i inni 2009). Na konkurencyjną adsorpcję fosforanu i organicznych ligandów (np. szczawian, winian, jabłczan, cytrynian) wpływa pH, natura ligandów i natura powierzchni minerałów gliny (Violante A. i inni 2002).

### **Ilość uwalnianych do środowiska składników odżywczych**

Rozpuszczony węgiel organiczny (w formie humusowej), substancje azotowe i fosforanowe uwalniane są z osadu ściekowego do odcieku po ługowaniu. Kaolinit dodany do osadu zmniejszył zawartość fosforanów w odcieku z 15,86 mg do 10,48 mg/l (sprawność 34%). Znacząco lepszy rezultat odkryto w stabilnej mieszance, gdzie zawartość fosforanu spadła do 0,88 mg/l (sprawność 94,50%). Podobny trend wystąpił w przypadku bentonitu, w którym maksymalna zawartość fosforanu w odcieku spadł do 0,562 mg/l (sprawność 96,40%). Przy 10-procentowej dawce kaolinitu sprawność usuwania fosforanu wyniosła 83%, a w bentonicie 88%. Ogólny wymóg dla jakości wody powierzchniowej określa rozporządzenie 229/2007 i przewiduje 0,20 mg/l fosforu całkowitego. Po dodaniu obu sorbentów zawartość fosforanu w odcieku zbliżyła się do wartości granicznej (Rys. 4).

Podczas 7-dniowej stabilizacji osadu ściekowego nastąpił znaczący rozpad substancji organicznych w nim zawartych oraz ich uwolnienie do odcieku (azot całkowity i rozpuszczony węgiel całkowity). W odwapnowanym osadzie rozpad substancji organicznych postępował

lence ( $K^+ - NH_4^+$ ,  $Ca^{2+} - Mg^{2+}$ ) or different valence ( $Ca^{2+} - K^+$ ,  $Mg^{2+} - NH_4^+$  etc.). At sufficient moisture the soil adsorbs cations in the second oxidation degree more intensely and the cation adsorption in the first oxidation degree falls.  $K^+$ ,  $NH_4^+$ , and  $Na^+$  all transfer into the soil solution (Richter R. 2004).

Phosphate removal by kaolinite is as a function of pH, contact time, clay dosage, competing ions and initial phosphate concentration (Kamiyango M.W., et al. 2009). Maximum phosphate removal occurred at high pH values of 11.22 (97.1%). At the maximum dosage of 80 g/L, percent phosphate removal was  $69.7 \pm 0.100\%$  and  $98.5 \pm 0.0577\%$  for raw and treated kaolinite, respectively. This indicates requirement for high dosages to effect phosphate removal from the aqueous solutions. Studies on the effects of competing ions indicate that phosphate uptake decreased in the presence of carbonate, was little affected by sulphate (Violante A. et al. 2002), and increased in the presence of  $Ca^{2+}$ , and  $Mg^{2+}$  ions (Kamiyango M.W., et al. 2009). Competitive adsorption of phosphate and organic ligands (e.g., oxalate, tartrate, malate, citrate) is influenced by pH, the nature of the ligands, and the nature of the surfaces of clay minerals (Violante A., et al. 2002).

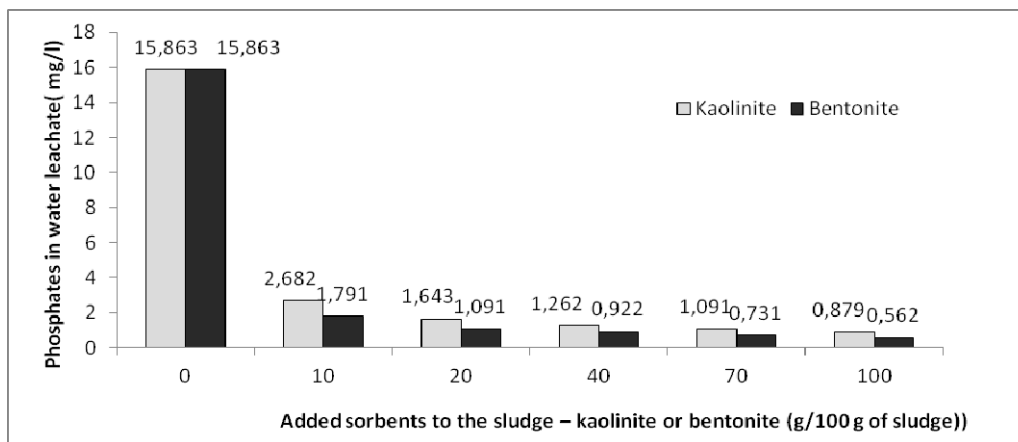
### **Capacity of nutrient release into the environment**

Dissolved organic carbon (in the form of humates), nitrogenous substances and phosphates preferentially release from sewage sludge into the leachate. Kaolinite added to sludge decreased the content of phosphates in the leachate from 15.86 mg to 10.48 mg/l (34% efficiency). A significantly better result was registered in the stabilized mixture, where the phosphate content dropped to 0.88 mg/l (94.5% efficiency). A similar trend was manifested in case of bentonite, where at maximum dose the phosphate content in the leachate dropped to 0.562 mg/l (96.40% efficiency). At 10% kaolinite dose the phosphate removal efficiency was 83% and in bentonite it was 88%. General requirements for surface water quality in Government Decree 229/2007 Coll. stipulate 0.20 mg/l  $P_{total}$ . Having added both the sorbents, the phosphate contents in the leachate approach the limit value (Fig.4).

During 7-day sludge stabilization there was a substantial decomposition of organics contained in the sludge and they released into the leachate ( $N_{total}$  and total dissolved carbon). In unlimed sludge the decomposition of organics proceeded under the support of

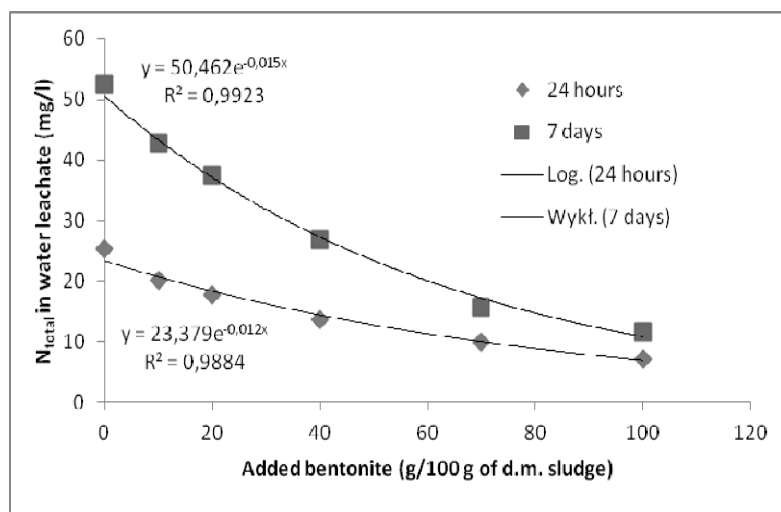
przy pomocy mikroorganizmów obecnych w osadzie. Zawartość azotu całkowitego w odcieku wzrósł z 25,41 mg/l do 52,41 mg/l (o około 100%). Kaolinit wykazał niższą wydajność adsorpcji azotu całkowitego w procesie krótkotrwałym. Jedyne dodanie 100% kaolinitu spowodowało uzyskanie adsorpcji na poziomie 50%. Odkryto, że w przypadku kaolinitu i bentonitu wskaźnik adsorpcji rośnie wraz z ilością azotu całkowitego w odcieku. Współczynnik adsorpcji azotu całkowitego w osadzie z dodanym bentonitem wyniósł 72% w teście krótkotrwałym i 77% w ustabilizowanym osadzie. Wskaźnik 50% został osiągnięty przy 40% dodatku bentonitu. Przebieg adsorpcji azotu całkowitego w zależności od dodawanego bentonitu przedstawia rysunek 5.

microorganisms present in the sludge. The content of  $N_{total}$  in the leachate increased from 25.41 mg/l to 52.41 mg/l (by about 100%). Kaolinite showed a low efficiency of  $N_{total}$  adsorption in the short-time test. Only having added 100% of kaolinite the adsorption efficiency was 50%. It was discovered that in kaolinite and bentonite the adsorption efficiency rises along with the amount of  $N_{total}$  in the leachate. The adsorption efficiency of  $N_{total}$  in sludge with added bentonite was 72% in the short-time test and 77% in the stabilized sludge. 50% adsorption efficiency was reached at 40% bentonite additive. The course of  $N_{total}$  adsorption in dependence on added bentonite is shown in Figure 5.



Rys. 4  
Wpływ dodatku kaolinitu/bentonitu na adsorpcję fosforanu w teście krótkotrwałym i po 7-dniowej stabilizacji osadów

Fig. 4  
Effect of added kaolinite/bentonite on phosphate adsorption in a short-time test and after 7-day stabilization of sludge



Rys. 5  
Wpływ dodatku bentonitu na adsorpcję  $N_{całk}$  w teście krótkotrwałym i po 7-dniowej stabilizacji osadów

Fig. 5  
Effect of added bentonite on  $N_{total}$  adsorption in a short-time test and after 7-day stabilization of sludge

Rozpuszczony węgiel organiczny (DOC) zachowuje się podobnie do azotu całkowitego. Zawartość DOC w ustabilizowanym osadzie jest 2,8 razy większa. Adsorpcja DOC jest znacznie niższa w kaolinicie niż w bentonicie (Rys. 6). Wydajność adsorpcji DOC w osadzie domieszkowanym kaolinitem wynosi tylko 30% po 24 godzinach i 68% po 7 dniach. Podobnie do  $N_{\text{całk}}$  adsorpcja DOC jest bardziej efektywna w przypadku wyższych zawartości. Bezpośredni wskaźnik adsorpcji w bentonicie wynosi 71%, a po 7 dniach sięga już 81%. Dodanie 40% bentonitu powoduje uzyskanie wydajności adsorpcji DOC na poziomie 58%.

Po 7 dniach stabilizacji osadu zawartość azotu całkowitego wyniosła 0,14%, węgla całkowitego 0,17%, a fosforanów w odcieku 0,045%. Takie zawartości są niskie, ale ilość fosforu całkowitego i azotu całkowitego w osadzie bez dodanego sorbentu są wyższe niż limity ustalone w rozporządzeniu NV 229/2007. Granicą do azotu całkowitego jest 8 mg/l natomiast dodanie 100 – bentonitu wiązało się z uzyskaniem w odcieku 11,60 mg/l azotu całkowitego. Z drugiej strony, przypuszcza się, że procentowość składników odżywczych będzie dalej użyta przez pokrywę roślinną, a w przypadku fosforu związanego z wiwianitem jego procentowość nie będzie dostępna biologicznie.

### Ekotoksyczność

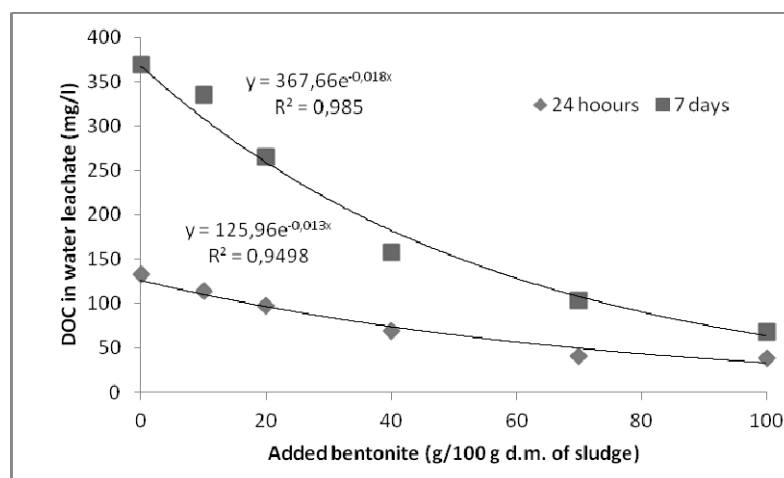
Ekotoksyczność jest właściwością braną pod uwagę w rozporządzeniu 294/2005 dotyczącym uwalnianiem zanieczyszczeń podczas oczyszczania i rekultywacji gruntów powierzchniowych. Ekotoksyczność osadu ściekowego i skały płonnej została zbadana w odniesieniu do normy ISO 11348, która ustala wstrzymywanie lumi-

Dissolved organic carbon (DOC) behaves similarly to the total nitrogen. The DOC content in the stabilized sludge leachate is 2.8× higher. The adsorption of DOC is considerably lower in kaolinite than in bentonite (Fig. 6). The adsorption efficiency of DOC in the sludge doped by kaolinite in the leachate is only 30% after 24 hours and 68% after 7 days. Similarly to  $N_{\text{total}}$  the adsorption of DOC is more efficient in higher contents. In bentonite the immediate adsorption efficiency is 71% and after 7 days it is 81%. Having added 40% of bentonite the adsorption efficiency of DOC is 58%.

After 7-day sludge stabilization there was 0.14% of the total nitrogen content, 0.17% of the total carbon content and 0.045% of the total phosphorus content in the leachate. These contents are low, but the contents of  $P_{\text{total}}$  and  $N_{\text{total}}$  in the leachate in stabilized sludge with no added sorbent are higher than the limits stated in NV 229/2007 – general requirements. The limit for  $N_{\text{total}}$  is 8 mg/l, having added 100% of bentonite the  $N_{\text{total}}$  content in the leachate was 11.60 mg/l. On the other hand, it is presumed that a percentage of nutrients will be used by the vegetation cover and in case of phosphorus which is combined in vivianite its high percentage will not be biologically available.

### Ecotoxicity

Ecotoxicity is a characteristic observed by course of Regulation 294/2005 Coll. on waste application in the ground surface remediation and reclamation. Ecotoxicity of sewage sludge and waste rock was examined according to ISO 11348, which sets inhibition of luminiscence emitted by sea bacteria *Vibrio*



Rys. 6  
Wpływ dodatku bentonitu na adsorpcję DOC w teście krótkotrwałym i po 7-dniowej stabilizacji osadów

Fig. 6  
Effect of added bentonite on DOC adsorption in a short-time test and after 7-day stabilization of sludge

nescencji emitowanej przez bakterię morską *Vibrio fischeri*. Wskaźnik inhibicji zmierzony w odcieku odwapnowanego osadu wyniósł 83,73%. Tabela 1 zestawia wpływ dodania sorbentów na redukcję ekotoksyczności osadu ściekowego. Najwyższą redukcję uzyskano w przypadku węgla aktywnego TH90G i SAE, gdzie przy 4-krotnym rozcieńczeniu odcieku inhibicja mieściła się poniżej 30%.

W przeciwieństwie do wyników uzyskanych przez G. Gupta i W. Gardnera (2005), którzy z sukcesem zastosowali minerał gliny (montmorylonit) aby zredukować toksyczność odpadów drobiowych (EC<sub>50</sub>), sorbenty na bazie materiałów nieorganicznych (ekobent i kaolinit) miały niską efektywność w procesie redukcji toksyczności. Informacje dotyczące wpływu na środowisko – ekotoksyczność towarzysząca bentonitowi, kaolinitowi lub innym glinom – są ograniczone. Aby móc oszacować wpływ nanocząstek gliny na proces hamowania *Vibrio fischeri* przeprowadzono doświadczenia z kaolinitem i bentonitem. Oba sorbenty zostały zastosowane w celu przygotowania odciek wodny w zgodzie z normą NV 294/2005. Widać z wyników w Tabeli 1, że fizyczny charakter rozproszonych cząsteczek minerałów gliny (rozmiar cząsteczki i liczba) wpływa na inhibicję *Vibrio fischeri*; innym negatywnym czynnikiem może być adhezja cząsteczek mineralnych gliny na powierzchni bakterii *Vibrio fischeri*. Otrzymane rezultaty wskazują, że nieorganiczne sorbenty na bazie glin mineralnych nie mogą być stosowane w celu redukcji toksyczności. Przyspieszona produkcja i użycie nanocząstek (minerałów gliny) może powodować ich uwolnienie do środowiska

*fischeri*. The inhibition measured in the leachate of unlimed sludge was 83.73%. Table 1 summarizes the effect of added sorbents on the reduction in ecotoxicity of sewage sludge leachate. The most prominent reduction in inhibition was obtained with activated coal TH90G and SAE, where at 4-fold dilution of the leachate the inhibition was below 30%.

Unlike the results obtained by Gupta G. and Gardner W. (2005), who successfully applied clay mineral (montmorillonite) to reduce poultry litter leachate toxicity (EC<sub>50</sub>), the sorbents on the base of inorganic materials (ekobent and kaolinite) had a low effect on the toxicity reduction. Information on environmental effects – ecotoxicity associated with bentonite, kaoline, or other clays is limited. To be able to evaluate the effect of clay mineral nanoparticles on the inhibition of *Vibrio fischeri* we conducted tests with kaolinite and bentonite. Both sorbents were used to prepare water leachate according to NV 294/2005 Coll. It is apparent from the results in Table 1 that the physical character of the dispersed clay mineral particles (particle size and number) influences the inhibition of *Vibrio fischeri*; another negative factor may be adhesion of clay mineral particles onto the surface of *Vibrio fischeri* bacteria. The stated results imply that inorganic sorbents on the base of clay minerals cannot be applied to reduce toxicity. Accelerated production and use of nanoparticles (clay minerals) may cause their release in the environment and facilitate the frequent interactions with biotic and abiotic com-

Tabela 1  
Hamowanie (*Vibrio fischeri*) w odcieku z dodatkami

Table 1  
Inhibition (*Vibrio fischeri*) in the leachate with additives

Warunki Conditions	TH 90G 0.5%	SAE 2-0.5%	Ekobent 10%	Kaolinite 10%
	(Zahamowanie H30 w %) (Inhibition H30 in %)			
Rozcieńczenie odcieków – 1× Dilution of leachate – 1×	48,04	62,84	64,33	77,72
Rozcieńczenie odcieków – 2× Dilution of leachate – 2×	39,89	36,41	53,57	61,04
Rozcieńczenie odcieków – 4× Dilution of leachate – 4×	22,70	29,11	46,28	56,01
Rozcieńczenie odcieków – 8× Dilution of leachate – 8×	19,85	16,68	32,25	53,02
Odciek kaolinitu Kaolinite leachate	50,09			
Zawiesina kaolinitu [1 g/l] Kaolinite suspension [1 g/l]	80,42			
Odciek bentonitu Bentonite leachate	54,19			
Zawiesina bentonitu [1 g/l] Bentonite suspension [1 g/l]	82,75			

i ułatwienie częstych interakcji z biotycznymi i abiotycznymi elementami ekosystemu. Ich obecność w naturze może przysporzyć niebezpiecznych biologicznych skutków (Bhatt I. i Tripathi B.N. 2011).

## Wnioski

Stosowanie osadu ściekowego w rekultywacji zwalów węgla jest ważne z dwóch powodów: minimalizacja produkcji AMD, a w ten sposób ługowanie niebezpiecznych elementów jak i wzrost ilości dostępnych składników odżywczych dla nowowyrosniętych roślin. Użycie osadu ściekowego rekomendowanego przez BREF IPPC musi być zoptymalizowane tak dla dostępności biologicznej składników odżywczych do wzrostu pokrywy roślinnej, jak również dla aspektu możliwego do uwolnienia  $P_{\text{całk}}$  i  $N_{\text{całk}}$  do otaczającego środowiska. W odniesieniu do powiązanego prawodawstwa, to jest NV 229/2007, zawartość odżywcza  $P_{\text{całk}}$  i  $N_{\text{całk}}$  w odcieku wodnym pochodzącym z osadu nie spełnia ograniczeń związanych z zanieczyszczeniem wód powierzchniowych. Dowiedziono, że już 10-procentowy dodatek minerałów gliny (kaolinit, montmorylonit – bentonit) zmniejsza zdolność do ługowania fosforu całkowitego do 12%. Podobny wskaźnik nie został otrzymany w przypadku zdolności do ługowania azotu całkowitego, gdzie dodanie 40% sorbentu zmniejszyło zdolność do ługowania tylko do 50%. Z punktu widzenia ryzyka eutrofizacji wód powierzchniowych, minimalizacja  $P_{\text{całk}}$  staje się bardzo ważna. Dodane sorbenty na bazie glin mineralnych nie przejawiały redukcji jeśli chodzi o toksyczność osadu. Przewidywano, że adsorpcja na minerałach gliny mogła zmniejszyć ilości poddanych ługowaniu niebezpiecznych składników i jonów amonowych, ale z drugiej strony, ukazała fizyczny charakter cząstek gliny (rozmiar i liczba cząstek przekazywanych do odcieku wodnego) bądź adhezję minerałów gliny na bakterii *Vibrio fischeri*.

## Podziękowania

Referat ten został zrealizowany w ramach projektu badawczego INTERVIRON 2B06068 – Ministerstwo Edukacji, Młodzieży i Sportu, Republika Czeska.

ponents of the ecosystems. Their presence in the nature may cause hazardous biological effects (Bhatt I. and Tripathi B.N. 2011).

## Conclusion

Application of sewage sludge in the reclamation of coal heaps is important for two reasons: minimization of AMD production, and thus leaching of risk elements as well as an increase in the available nutrient quantity for the newly grown vegetation. Application of sewage sludge which is recommended within BREF IPPC must be optimized as for the nutrient bioavailability for the arising vegetation cover as well as the aspect of possible nutrient release of  $P_{\text{total}}$ ,  $N_{\text{total}}$  into the surrounding environment. According to relevant legislation, i.e. NV 229/2007 Coll., the nutrient contents of  $P_{\text{total}}$  and  $N_{\text{total}}$  in the water leachate from sludge do not meet the pollution limits for surface water. It was proved that already a 10-percent-additive of clay minerals (kaolinite, montmorillonite – bentonite) reduces leachability of  $P_{\text{total}}$  as low as 12%. A similar efficiency was not obtained in the leachability of total nitrogen, where adding 40% of sorbent the leachability was reduced only to 50%. From the point of view of the risk of eutrophication of surface water the minimization of  $P_{\text{total}}$  gains on importance. The added sorbents on the base of clay minerals did not manifest a reduction in sludge toxicity either. It was expected that adsorption onto clay minerals could reduce the amounts of leached risk elements and ammonium ions, but on the other hand, the physical character of clay particles showed (particle size and number transferring into the water leachate) or clay mineral adhesion onto the *Vibrio fischeri* bacteria.

## Acknowledgement

This paper was supported by research project INTERVIRON 2B06068 – The Ministry of Education, Youth and Sport, the Czech Republic.

## Literatura – References

1. Almendro-Candel M.B., M.M. Jordán M.M., Navarro-Pedreño J., Mataix-Solera J., Gómez-Lucas I. (2007): *Environmental evaluation of sewage sludge application to reclaim limestone quarries wastes as soil amendments. Soil Biology and Biochemistry*, V.39, 1328-1332.
2. Biswas B.K., Inoue K., Harada H., Keisuke Ohto K., Kawakita H. (2009): *Leaching of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by means of acid leachateion followed by adsorption on orange waste gel. Journal of Environmental Sciences*, V.21, 1753-1760.

3. Borggaard O.K., Szilas A. L., Gimsing C., Rasmussen L. H. (2004): Estimation of soil phosphate adsorption capacity by means of a pedotransfer fiction. *Geoderma*, V.118, I.1-2, 55-61.
4. Coker E.G., Carlton-Smith S.H. (1986): Phosphorus in sewage sludges as a fertilizer. *Waste Management & Research*. V.4, 303-319.
5. Fjällborg B. Dave G. (2003): Toxicity of copper in sewage sludge. *Environment International*, V.28, I.8, 761-769.
6. Fellet G., L. Marchiol L., Delle Vedove G., A. Peressotti A. (2011): Application of biochar on mine tailings: Effects and perspectives for land reclamation. *Chemosphere.*, V.83, I.9, 1262-1267.
7. Fontes M.P.F., and S. B. Weed S.B. (1996): Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols: relationships with specific surface area and mineralogy. *Geoderma*. V.72, I.1-2, 37-51.
8. Frossard E., Bauer J. P., Lothe F. (1997): Evidence of vivianite in FeSO<sub>4</sub>-flocculated sludges. *Water Research*, V.31, 2449-2454.
9. Gupta G., Gardner W. (2005): Use of clay mineral (montmorillonite) for reducing poultry litter leachate toxicity (EC50). *Journal of Hazardous Materials*. V.118, I.1-3, 81-83.
10. Johansson K., Perzon M., Fröling M., Mossakowska A., Svanström M. (2008): Sewage sludge handling with phosphorus utilization – life cycle assessment of four alternatives. *Journal of Cleaner Production*. V.16, 135-151.
11. Kamiyango M.W., Masamba W.R.L., Sajidu S.M.I., Fabiano E. (2009): Phosphate removal from aqueous solutions using kaolinite obtained from Linthipe, Malawi. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, V.34, I.13-16, 850-856.
12. Kasama T., Watanabe Y., Yamada H., Takashi M. (2004): Sorption of phosphates on Al-pillared smectites and mica at acidic to neutral pH. *Applied Clay Science*, V.25, 167-177.
13. Le Corre K.S., Valsami-Jones E., Hobbs P., Jefferson B., Parsons S.A. (2007): Agglomeration of struvite crystals. *Water Research*, V.41, 419-425.
14. Navarro F. A., Francisco M. S. (2008): Effects of sewage sludge application on heavy metal leaching from mine tailings impoundments. *Biosource Technology*, V.99, 7521-7530.
15. Pastor L., Marti N., Bouzas A., Seco A. (2008): Sewage sludge management for phosphorus recovery as struvite in EBPR wastewater treatment plants. *Bioresource Technology*, V.99, I.11, 4817-4824.
16. Raclavská H. (2007): Technology of processing and utilization of sludge from waste water treatment plant (in Czech). VŠB – TU Ostrava, ISBN 978-80-248-1600-5, 1-178.
17. Ram L.C., Masto R.E. (2010): An appraisal of the potential use of fly ash for reclaiming coal mine spoil. *Journal of Environmental Management*. V.91, I.3, 603-617.
18. Rydin E. (1996): Experimental studies simulating potential phosphorus release from municipal sewage sludge deposits. *Water Research*, V.30, 1695-1701.
19. Sajwan K.S., Paramasivam S., Alva A.K., Adriano D.C., Hooda P.S. (2003): Assessing the feasibility of land application of fly ash, sewage sludge and their mixtures. *Advances in Environmental Research*. V.8, I.1, 77-91.
20. Samaras P., Papadimitriou C.A., Haritou I., Zouboulis A.I. (2008): Investigation of sewage sludge stabilization potential by the addition of fly ash and lime. *Journal of Hazardous Materials*. V.154, 1052-1059.
21. Singh R.P., Agrawal M. (2008): Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. *Waste Management*. V.28, 347-358.
22. Shepherd M. A. (1996): Factors affecting nitrate leaching from sewage sludges applied to a sandy soil in arable agriculture. *Agriculture, Ecosystems & Environment*. V.58, 171-185.

23. Smith S.R. (2009): *A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge. Environment International.*, V.35, I.1, 142-156.
24. Sprynskyy M., Kosobucki P., Kowalkowski T., Buszewski B. (2007): *Influence of clinoptilolite rock on chemical speciation of selected heavy metals in sewage sludge. Journal of Hazardous Materials.*, V.149, 310-316.
25. Suhadolc M., Schroll R., Hagn A., Dörfler U., Schloter M., Lobnik F. (2010): *Single application of sewage sludge – Impact on the quality of an alluvial agricultural soil. Chemosphere.* V.81, I. 11, 1536-1543.
26. Teklay T., Shi Z., Attaeian B., Scott X. Chang S.X. (2010): *Temperature and substrate effects on C & N mineralization and microbial community function of soils from a hybrid poplar chronosequence. Applied Soil Ecology.* V.46, I.3, 413-421.
27. Violante A., Pigna M., Ricciardella M., Gianfreda L. (2002): *Adsorption of phosphate on variable charge minerals and soils as affected by organic and inorganic ligands. Developments in Soil Science.* V.28, P.1, 279-295.
28. Vogele I., Green S.R., Mills T., Clothier B.E. (2006): *Modelling nitrate and bromide leaching from sewage sludge. Soil and Tillage Research.* V.89, 177-184.
29. Wilden R., Schaaf W., Hüttl R.F. (2001): *Element budgets of two afforested mine sites after application of fertilizer and organic residues. Ecological Engineering.* V.17, I.2-3, 253-273.