



## Sorption capacity of conditioned sewage sludge in environmental conditions

*Elżbieta BEZAK – MAZUR, Magdalena DAŃCZUK<sup>2</sup>*

- 1 Politechnika Świętokrzyska, Katedra Inżynierii i Ochrony Środowiska, Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, tel.: 41 34-24-372, fax.: 41-34-24-535, e-mail: ebezak@tu.kielce.pl*
- 2 Politechnika Świętokrzyska, Katedra Inżynierii i Ochrony Środowiska, Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, tel.: 41-34-24-807, fax.: 41-34-24-535, e-mail: magdar@tu.kielce.pl*

---

### Abstract

The aim of the work was to estimate sorptive capacity of soil-sediment mixture conditioned at environmental conditions during one year according to nickel (II), cadmium (II) and lead (II). It was noticed that sorptive capacity of mixture depends on organic matter content and iodine adsorption number, however conditioned time decreases it by several percent

**Keywords:** sorption, sewage sludge, heavy metals

---

### Streszczenie

Zdolności sorpcyjne osadów ściekowych kondycjonowanych w warunkach środowiskowych

Celem badań była ocena zdolności sorpcyjnych mieszanek osadowo-glebowych w odniesieniu do wybranych metali ciężkich, tj. niklu (II), kadmu (II) i ołowiu (II). Badano mieszaniny poddawane działaniu czynników środowiskowych w okresie jednego roku. Zauważono, że zdolność sorpcyjna mieszaniny zależy od zawartości materii organicznej i liczby jodowej, która wraz z wydłużaniem czasu kondycjonowania zmniejsza się o kilka procent.

**Słowa kluczowe:** sorpcja, osady ściekowe, metale ciężkie.

---

### 1. Wstęp

Procesom oczyszczania ścieków towarzyszy zawsze powstawanie osadów ściekowych. Szacuje się, że w Polsce w skali roku powstaje około 400000 Mg s.m osadów ściekowych [7]. Osady ściekowe, zgodnie z klasyfikacją odpadów [8] są umieszczone w grupie 19-tej katalogu odpadów. W związku z tym podlegają zasadom gospodarki odpadami. Wśród możliwości zagospodarowywania proponuje się ich wykorzystanie na cele przyrodnicze i do rekultywacji terenów zdegradowanych [9]. Przy wprowadzaniu osadów ściekowych do środowiska, z jakim mamy do czynienia podczas ich wykorzystywania do rekultywacji gruntów i gleb oraz na cele przyrodnicze, ważne są cechy fizyczne i chemiczne osadów. Osady dzięki obecności specyficznych związków organicznych wykazują pewne zdolności sorpcyjne. Tak więc w warunkach środowiskowych, osady mogą uczestniczyć w procesach sorpcji substancji potencjalnie toksycznych obecnych w wodach i roztworach glebowych. Można również rozważyć migrację substancji obecnych w osadach do środowiska gruntowo-wodnego. We wcześniejszych badaniach wykazano, że osady ściekowe są-dobrymi sorbentami metali ciężkich i chlorowanych związków organicznych [1,2,3]. Wobec powyższego podjęto badania oceny zdolności sorpcyjnych osadów bezpośrednio w warunkach środowiskowych. Badaniami objęto metale takie jak kadm, ołów i nikiel.

---

## 2. Część eksperymentalna

### 2.1 Materiały

Na podstawie wyników wcześniejszych eksperymentów [3] wybrano do badań próbki osadów ściekowych przefermentowanych z oczyszczalni ścieków komunalnych obsługującej ponad 100 000 RLM. Osady, których odczyn wahał się w przedziale pH 6,8 – 7,3 zmieszano z piaszczystą glebą w stosunku 1:1, 1:2, 2:1 i umieszczono na poletkach terenowych, gdzie były poddawane działaniu czynników środowiskowych i klimatycznych (wiatr, opady, zmiany temperatury, zamarzanie-rozmarzanie).

### 2.2 Badania właściwości fizyczno-chemicznych mieszanek osad-gleba

Dla każdej mieszanki wyznaczono metodą Tiurina [4] zawartość materii organicznej oraz liczbę adsorpcji jodu [5].

### 2.3 Ocena zdolności sorpcyjnych mieszanek osad-gleba

Co trzy miesiące pobierano próbki mieszanek z poletek terenowych i w warunkach statycznych badano sorpcję niklu, ołowiu i kadmu. Nawazkę 10,0 g próbki zalewano 50 cm<sup>3</sup> 0,1M roztworu dobrze rozpuszczalnej soli tj. azotanów odpowiednich metali. Proces sorpcji prowadzono przez 4 godziny wytrząsając próbkę na wytrząsarce. Jak wykazano uprzednio[3], jest to czas wystarczający na osiągnięcie równowagi sorpcyjnej. Po tym czasie próby sączono, a w przesączu oznaczano stężenie Pb(II), Ni(II) i Cd(II). Oznaczenia stężeń metali wykonywano metodą spektrofotometryczną [6]. Pomiaru te były wykonywane przy pomocy spektrofotometru Nova60 firmy Merck. Uzyskane wartości stężeń równowagowych pozwoliły na obliczenie adsorpcji właściwej A, według wzoru:

$$A = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{m} \quad (2.3.1)$$

gdzie:

A- adsorpcja właściwa, [mg/g]

V- objętość roztworu azotanu odpowiednio niklu, ołowiu lub kadmu, [dm<sup>3</sup>]

C<sub>0</sub> i C<sub>i</sub> – stężenie początkowe i równowagowe azotanu odpowiedniego metalu, [mg/dm<sup>3</sup>]

m – masa mieszaniny sorbentów, [g]

Dla każdej mieszanki osadowo - glebowej zostały ponadto wykonane izotermy sorpcji dla prób bezpośrednio przygotowanych, bez kondycjonowania w warunkach środowiskowych. W tym celu przygotowano kilka nawazek próbek mieszanki osadowo – glebowej (2,0; 5,0; 7,0; 10,0; 12,0; 15,0 g) i zalano je odpowiednio 50 cm<sup>3</sup> 0,1 M roztworu azotanu niklu, kadmu i ołowiu. Próbki były wytrząsane przez 4 godziny, a następnie po rozdzieleniu frakcji cieklej oznaczano stężenie równowagowe metali.

## 3. Wyniki i dyskusja

Ponieważ zdolności sorpcyjne osadów zależą od zawartości w nich materii organicznej [11] w pierwszym etapie badań mieszanek osadowo-glebowych oznaczono tę wielkość (tabl.3.1.).

Tabela 3.1. Zawartość materii organicznej i wartości liczby jodowej dla mieszanek osadowo-glebowych

Skład mieszanki, osad:gleba	Zawartość materii organicznej, %	Liczba jodowa (mgJ/g s.m.)
2:1	57,10	412
1:1	34,10	280
1:2	21,20	190

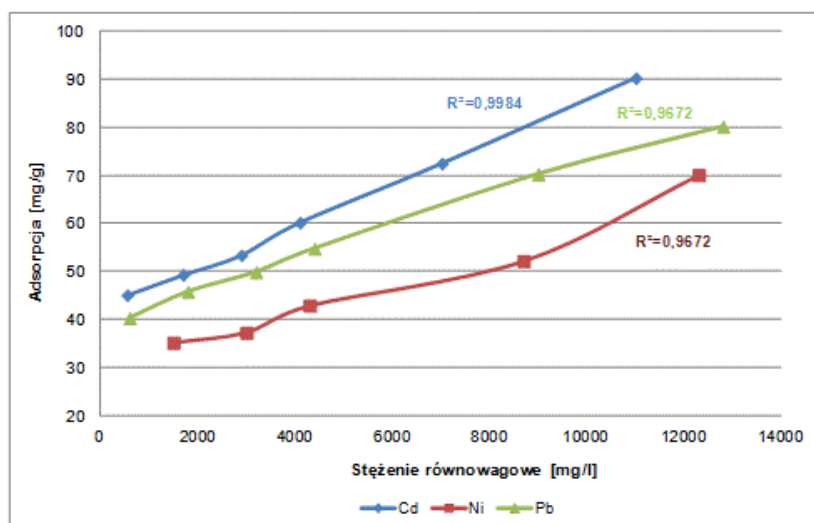
Następnie oznaczono wartości liczby jodowej, która jak wykazały wcześniejsze badania może być traktowana jako miarodajne kryterium oceny zdolności sorpcyjnych [1,2]. Oznaczenie liczby jodowej wykonano także dla każdej kolejnej próby mieszanek osadowo-glebowych pobieranych z poletek terenowych (tab. 3.2).

Tabela 3.2. Zmiana wartości liczby jodowej w mieszankach osadowo-glebowych w zależności od czasu kondycjonowania

Czas kondycjonowania (miesiące)	Wartości liczby jodowej		
	skład mieszanki 2:1	skład mieszanki 1:1	skład mieszanki 1:2
0	401	278	187
3	398	275	185
6	396	272	184
9	390	270	181
12	388	269	180

Uzyskane wartości liczby jodowej zmniejszają się w miarę zmniejszania się zawartości materii organicznej w mieszankach osadowo-gruntowych. Najwyższą wartość liczby jodowej równą 412 mgJ/g s.m. uzyskano dla mieszanki zawierającej dwie porcje osadu i jedną gleby piaszczystej wykazującej zawartość materii organicznej na poziomie 57,10%. Mieszanka najbardziej uboga w osad, tj. mieszanka zawierająca jedną część osadu i dwie części gleby piaszczystej zawierała tylko 21,2 % materii organicznej i odpowiednio najniższą wartość liczby jodowej wynoszącą 190 mgJ/g s.m.

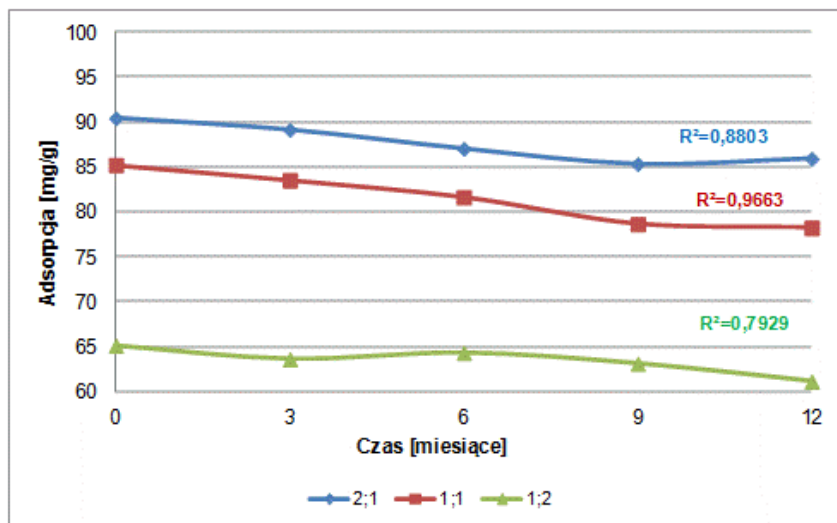
W przypadku próbek mieszanek poddawanych działaniu czynników środowiskowych liczba adsorpcji jodu nieznacznie zmniejszała się w miarę wydłużania czasu kondycjonowania prób (tab. 3.2). Można przypuszczać że w miarę wydłużania czasu kondycjonowania obniżeniu uległa zawartość rozpuszczalnych frakcji humusowych wypłukiwanych przez opady atmosferyczne. Należy podkreślić, że wartości liczby jodowej dla mieszanek w porównaniu z wartościami dla gleb są wyższe (średnio dla gleb piaszczystych przyjmuje się od 100 do 150 mgJ/g s.m.) [10], co wskazuje na wyższe zdolności sorpcyjne tych mieszanek. Zdolności sorpcyjne mieszanek były sprawdzone w odniesieniu do wybranych metali ciężkich. Zbadano sorpcję niklu, ołowiu i kadmu. W pierwszym etapie badań sorpcji przeanalizowano izotermy sorpcji niklu, ołowiu, kadmu wykonane dla mieszanek osadowo - glebowych bezpośrednio po ich przygotowaniu. Na rysunku 3.1 przytoczono izotermy dla mieszanek w układzie 2 części osadu i 1 część gleby.



Rys. 3.1. Izotermy sorpcji ołowiu, kadmu i niklu dla mieszanki 2:1

Uzyskane wyniki adsorpcji właściwej pozwoliły na dopasowanie modelu adsorpcji spełniającego doświadczone izotermy. W tabeli 3.3 zaprezentowano parametry dla izotermy Freundlicha i izotermy Langmuira. Wartości współczynnika  $r^2$  w przypadku obu modelowych izoterm są wysokie i podobne, co nie pozwala na jednoznaczny wybór modelowej izotermy opisującej sorpcję badanych mieszanek.

Następnie przedstawiono zmiany wartości adsorpcji właściwej w funkcji czasu kondycjonowania w warunkach środowiskowych (rys. 3.2 – 3.4). Dla kadmu maksymalną wartość adsorpcji właściwej, wynoszącą 90,4 mg/g s.m. uzyskano dla mieszanki osadowo-glebowej 2:1 bezpośrednio po jej przygotowaniu, zaś w miarę wydłużania czasu poddawania mieszanki wpływom środowiskowym, jej wartość obniżyła się do 85,9 mg/g.s.m (rys. 3.2).

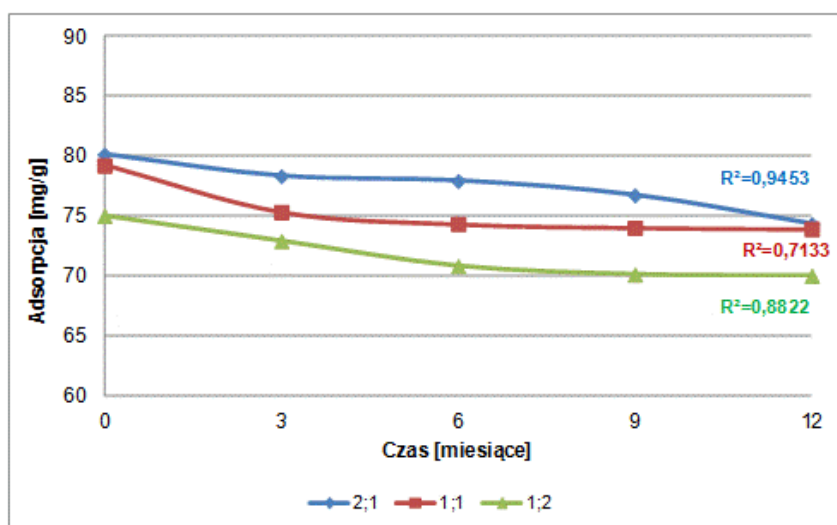


Rys. 3.2. Zmiana zdolności sorpcyjnych Cd dla mieszanek osadowo-glebowych w zależności od czasu leżakowania; mieszanka osad : gleba = 2:1, mieszanka osad:gleba = 1:1, mieszanka osad : gleba =1:2

Tabela 3.3. Wartości parametrów opisujących równania izotermy Freundlicha i Langmuira

Skład mieszanki	Pb					
	Izoterma Freundlicha			Izoterma Langmuira		
	k	n	r <sup>2</sup>	a <sub>m</sub>	k	r <sup>2</sup>
2:1	8,689	4,405	0,925	90,91	0,0005	0,975
1:1	7,907	4,237	0,943	83,33	0,0006	0,982
1:2	6,730	4,016	0,938	83,33	0,0005	0,980
	Ni					
2:1	3,184	3,165	0,894	83,33	0,0003	0,926
1:1	3,698	3,425	0,932	71,43	0,0003	0,961
1:2	3,589	3,521	0,963	62,50	0,0004	0,988
	Cd					
2:1	9,683	4,405	0,870	100	0,0005	0,954
1:1	8,222	4,132	0,927	90,91	0,0005	0,968
1:2	12,16	5,952	0,816	66,67	0,0007	0,967

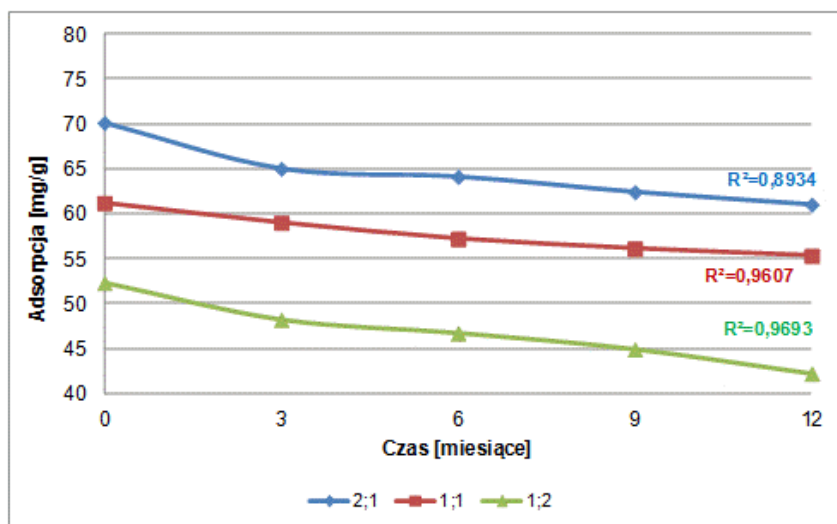
Podobną tendencję zmian adsorpcji właściwej obserwowano dla mieszanek o składzie 1:1 i 1:2. Maksymalna adsorpcja właściwa dla ołowiu wynosiła 80,1 mg/g s.m. w przypadku bezpośrednio przygotowanej mieszanki 2:1 oraz 70,0 mg/g s.m. po 12 miesiącach jej kondycjonowania (rys. 3.3). Zdolności sorpcyjne niklu zmieniały się podczas rocznego kondycjonowania dla tej samej mieszanki od 70,1 mg/g s.m. do 61,0 mg/g s.m. (rys. 3.4), co stanowiło obniżenie zdolności sorpcyjnych o 13%. Również dla mieszanek osad : gleba o składzie 1:1 i 1:2 zaobserwowano najsilniejsze zmniejszenie zdolności sorpcyjnych. Wynosiło ono dla mieszanki 1:1 – 9,6% i 19,3% dla mieszanki o składzie 1:2 (tab. 3.4).



Rys. 3.3. Zmiana zdolności sorpcyjnych Pb dla mieszanek osadowo-glebowych w zależności od czasu leżakowania; mieszanka osad : gleba = 2:1, mieszanka osad:gleba = 1:1, mieszanka osad : gleba =1:2

Tabela 3.4. Procentowa zmiana zdolności sorpcyjnych mieszanek osadowo-glebowych

Skład mieszanki	% obniżenie dla Cd	% obniżenie dla Pb	% obniżenie dla Ni
2:1	5,0	8,0	13,0
1:1	8,1	6,7	9,6
1:2	6,2	6,7	19,3



Rysunek 3.4. Zmiana zdolności sorpcyjnych Ni dla mieszanek osadowo-glebowych w zależności od czasu leżakowania; mieszanka osad : gleba = 2:1, mieszanka osad:gleba = 1:1, mieszanka osad : gleba =1:2

#### 4. Podsumowanie

Uzyskane wyniki oceny zdolności sorpcyjnych mieszanek osadowo-glebowych wskazują na znaczną sorpcję metali ciężkich, która rośnie w miarę wzrostu zawartości osadów ściekowych w tych mieszankach. Zauważono, że zdolności sorpcyjne badanych mieszanek osadowo – glebowych wzrastają w miarę zwiększania się

procentowego udziału materii organicznej i wartości liczby jodowej. Tak więc w przypadku przyrodniczego wykorzystywania osadów ściekowych, po ich wprowadzeniu do gleby bądź gruntu należy oczekiwać zatrzymywania przez nie metali ciężkich. Fakt ten może mieć pozytywne znaczenie dla jakości wód gruntowych, które mogą być w ten sposób oczyszczane z zawartych w nich zanieczyszczeń ale z drugiej strony pozostające w fazie stałej zanieczyszczenia mogą stanowić swoisty depozyt. Depozyt ten w przypadku zmiany warunków w środowisku gruntowo-wodnym, np. zmiany pH wód gruntowych z obojętnej do lekko kwaśnej ulega desorpcji i przyczynia się do ich zanieczyszczenia. Wydaje się, że w świetle powyższych badań celowym staje się rozważenie ograniczania przyrodniczego wykorzystywania osadów ściekowych.

## Literatura

1. Bezak-Mazur E., Dąbek L., Ozimina E., Assessing the migration of chloroorganic compounds from sewage sludge to water phase. *Environ. Protect. Engin.* 33, 3, 35-51, 2007
2. Bezak-Mazur E., Dąbek L., Ozimina E., Assessing the sorption of sewage sludge with respect to organic halogen derivative compounds *Pol. J. Environ. Stud* 194, 677-684, 2010
3. Bezak-Mazur E., Piec A., Jamrozek A., *Sorption capacity of sewage sludge for ions of selected metals*. *Ecol. Chem.Eng.* 17, 11, 1415-1422, 2010
4. Myślińska E., *Laboratoryjne badanie gruntów*, PWN, Warszawa, 1998
5. PN-83/C-975555.04. Węgle aktywne. Metody badań. Oznaczanie liczby adsorpcji jodu.
6. Hermanowicz W., Dojldo J., Dożańska W., Kozirowski. B., Zerbe J., *Fizyczno – chemiczne badanie wody i ścieków*, Arkady, Warszawa, 1999
7. *Rocznik statystyczny GUS 2009, Ochrona Środowiska*, Warszawa, 2009
8. Rozporządzenie MŚ z dnia 27 września 2001 w sprawie katalogu odpadów, Dz.U. Nr 112, poz. 1206
9. Rozporządzenie MŚ z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie przyrodniczego wykorzystywania osadów ściekowych Dz.U. Nr 137, poz.924
10. Siebec G., Stuczyński T., Kukla H., Saperski W., *Metal sorption by sewage sludge produced by different technologies of water treatment and sludge stabilization*. Gorban G., Lepp. N. (eds). *Proc. Extended Abstract from the 7<sup>th</sup> International Congress Biogeochemistry of Trace Elements*, Uppsala, 228-229, 2003
11. Weber W.J., *The organic geochemistry of soils and sediment and related effects on the environmental fate and transport of organic contaminants* The V-th International Symposium Chemistry, Forum Warsaw 99, *Proceedings* 7-10