



The content of heavy metals in sewage sludge conditioned CaO

Joanna DŁUGOSZ¹, Jarosław GAWDZIK¹

¹ Politechnika Świętokrzyska Wydział Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki Katedra Inżynierii i Ochrony Środowiska Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, tel. 41 3424571 e-mail: j_dlugosz@interia.eu, jgawdzik@tu.kielce.pl

Abstract

The paper analyzes the impact of sewage sludge conditioning, with the use of lime, on heavy metal content. It was shown that this effect is ambiguous. Mixing sludge with lime often leads to a decrease in the copper content, together with an increase in the cadmium content. The mobility of metals, determined with the BCR method, also grows slightly. After disinfection with lime, sewage sludge is used as a fertilizer, however, the depreciation of ammonium nitrogen should be accounted for.

Keywords: sewage sludge, heavy metal, sequential extraction, metal speciation, BCR

Streszczenie

Zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych kondycjonowanych CaO

W publikacji dokonano analizy wpływu kondycjonowania osadów ściekowych przy pomocy wapna na zawartość metali ciężkich. Wykazano, że wpływ ten jest niejednoznaczny. Mieszanie osadu z wapnem prowadzi często do spadku zawartości miedzi, przy wzroście zawartości kadmu. Nieznacznie wzrasta również mobilność metali określona metodą BCR. Badane osady po higienizacji wapnem wykorzystywane są jako nawóz, należy jednak pamiętać o deprecjacji azotu amonowego.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, metale ciężkie, ekstrakcja sekwencyjna, specjacja metali, BCR

1. Wstęp

Powstające w procesie oczyszczania ścieków osady pod względem ilościowym stanowią niewielki procent odpadów wytwarzanych w gospodarce komunalnej. Skład fizyczno-chemiczny oraz biologiczny ścieków ma znaczący wpływ na jakość powstających osadów ściekowych, ponieważ m.in. podczas oczyszczania ścieków usuwane są z nich metale ciężkie, które kumulują się w osadach ściekowych [1]. Dlatego też niekontrolowane nawożenie gleb osadami ściekowymi może prowadzić do chemicznych i biologiczno-sanitarnych zanieczyszczeń gleby, wód gruntowych i powierzchniowych. W związku z tym, aby osady ściekowe mogły być stosowane rolniczo czy przyrodniczo, muszą spełniać szereg wymagań – w tym m.in. odnośnie dopuszczalnych limitów zawartości metali ciężkich (tabela 1.1) [2].

Metale ciężkie w osadach ściekowych występują w postaci rozpuszczonej, wytrąconej, współstrąconej z tlenkami metali, zaadsorbowane lub zasocjowane na cząstkach resztek biologicznych. Ponadto mogą mieć formę tlenków, wodorotlenków, siarczków, siarczanów, fosforanów, krzemianów, organicznych połączeń w postaci kompleksów huminowych oraz związków z cukrami złożonymi. Powyższe przemiany wpływają na zróżnicowanie form chemicznych metali ciężkich skumulowanych w osadach ściekowych, z których jedynie formy mobilne mogą przenikać z osadów do środowiska gruntowego [3].

Tabela 1.1 Maksymalne dopuszczalne zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych przeznaczonych do rolniczego/przyrodniczego stosowania [4-7]

Metale	Dyrektywa 86/278/EEC	Proponowane wartości maksymalne dla krajów UE w kolejnych etapach czasu		Rozporządzenie Ministra Środowiska Dz. U. Nr 137, poz. 924, 2010		
		2015r	2025r	Dopuszczalne zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych przeznaczonych do stosowania		
				W rolnictwie oraz do rekultywacji gruntów na cele rolne	Do rekultywacji i terenów na cele nie rolne	Przy dostosowaniu gruntów do określonych potrzeb*
		mg/kg _{s.m.}				
Ołów – Pb	750-1200	500	200	750	1000	1500
Kadm – Cd	20-40	5	2	20	25	50
Chrom – Cr	-	800	600	500	1000	2500
Miedź – Cu	1000-1750	800	600	1000	1200	2000
Nikiel – Ni	300-400	200	100	300	400	500
Rtęć – Hg	16-25	5	2	16	20	25
Cynk – Zn	2500-4000	2000	1500	2500	3500	5000

* wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach i zagospodarowaniu terenu, do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu, do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz

Podczas procesów przeróbki i unieszkodliwiania osadów ściekowych formy występowania metali ciężkich mogą ulec przemianom. Jednym z procesów jakim poddawane są osady ściekowe zanim zostaną zagospodarowane jest kondycjonowanie. Jest to proces mający na celu zmianę struktury i właściwości osadu (zmniejszenie oporu właściwego) w stopniu pozwalającym na zwiększenie efektywności ich odwadniania. Procesy kondycjonowania można stosować w przypadku wszystkich osadów, a dominującą metodą jest kondycjonowanie chemiczne, polegające na mieszanii osadu z nieorganicznymi lub organicznymi substancjami chemicznymi. Takie działanie prowadzi do koagulacji, flokulacji i dehydratacji osadu. Alternatywnymi metodami kondycjonowania osadów są m.in. pogłębione utlenianie, kondycjonowanie termiczne, stosowanie ultradźwięków czy ultraszybkiego zamrażania [8,9].

Analizowane osady ściekowe poddawane były chemicznej metodzie kondycjonowania. W wyniku dodania elektrolitu – CaO – w osadach ściekowych dochodzi do łączenia się cząstek w większe zespoły. Ponadto stosowany elektrolit powoduje obniżenie wartości potencjału cząstek rozpuszczonych lub zanik stabilizującej warstewki dyfuzyjnej wokół cząstki [10]. Oprócz tego w wyniku dodawania wapna do osadów ściekowych zachodzi higienizacja i ich stabilizacja. Mieszanie osadu z wapnem może jednak powodować utratę azotu amonowego poprzez emisję amoniaku do atmosfery. Osady po higienizacji wapnem wykorzystywane są jako nawóz.

2. Opis obiektów badań

Analizie poddano osady ściekowe przed oraz po kondycjonowaniu pochodzące z dwóch oczyszczalni ścieków – Kostomłoty-Laskowa (O1) oraz Sandomierz (O2). W przypadku obu obiektów do kondycjonowania osadów ściekowych stosowany jest CaO.

Oczyszczalnia ścieków w Kostomłoty-Laskowa jest mechaniczno-biologiczną oczyszczalnią ścieków pracującą w oparciu o reaktory porcjowe SBR. $Q_{d\text{sr}}=450 \text{ m}^3/\text{d}$, RLM=3333. W oczyszczalni Laskowa zastosowano prasę odwadniającą osad firmy AQUA-PRIM typ SAV 10/05, o wydajności 150 kg s.m./d, co odpowiada ok. 10 m³ osadu nadmiernego o zawartości 1,5% s.m. Proces odwadniania jest wspomagany polimerem Floerger. Odcieki powstające podczas odwadniania osadu, odprowadzane są bezpośrednio do zbiornika retencyjnego reaktora SBR, a odwodniony osad kondycjonuje się wapnem i gromadzi na placu składowania osadu, skąd okresowo wywożony jest na składowisko odpadów.

Oczyszczalnia ścieków w Sandomierzu jest oczyszczalnią mechaniczno-biologiczną o nominalnej przepustowości 7500 m³/d. Obecnie rzeczywista średniodobowa wydajność obiektu jest o ponad połowę niższa, niż ta zakładana i wynosi 3132 m³/d. Mimo to obiekt osiąga bardzo wysokie stopnie redukcji η poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń (dla BZT₅ η =96%, ChZT η =94,1%, zawiesiny ogólnej η =98,7%, Nog η =82,1%, Pog η =97,3%).

Biologiczne oczyszczanie napływających ścieków realizowane jest w zablokowanym obiekcie dwóch bioreaktorów (PUB). Każdy z bioreaktorów składa się z radialnego osadnika końcowego zablokowanego z pierścieniowo po obwodzie usytuowanymi komorami anaerobową, anoksyczną i aerobową, oraz przepompownią osadu nadmiernego i recykulowanego. Komory anaerobowe, do których odprowadzane są ścieki surowe z pompowni poprzez komorę rozprężania i recykulowany osad z osadnika (za pomocą pomp zatapialnych) wyposażone są w mieszadło wolnoobrotowe zapewniające pełne wymieszanie zawartości komór. Eksploatacja obiektu trwa nieprzerwanie od 1998 r., a jego wielkość RLM wynosi 29550. W wyniku zawarcia umowy w 2009 r. osady ściekowe z oczyszczalni ścieków odbierane są przez firmę BIO-MED. Sp. z o.o. i zagospodarowywane między innymi poprzez odzysk przyrodniczy pod uprawę wierzby energetycznej w miejscowościach na terenie województwa świętokrzyskiego (Ublinek, Romanów, Czyżów Szlachecki). Osady ściekowe wykorzystywane są również do produkcji kompostu, peletów oraz nawozu mineralno-organicznego.

3. Materiały i metody badań

Do badań wykorzystano komunalne osady ściekowe pobrane zgodnie z PN-EN ISO 5667-13:2004 z dwóch oczyszczalni ścieków z województwa świętokrzyskiego – z oczyszczalni ścieków O1 i O2 [11].

Pobraną próbkę 2kg osadów ściekowych zredukowano metodą ćwiartowania do masy 8 g, i suszono w temperaturze 20°C przez 48 h uzyskując wilgotność 69%. Próbki poddano czterostopniowej ekstrakcji sekwencyjnej BCR [12,13] przy czym do mineralizacji frakcji rezydualnej zastosowano wodę królewską [14].

Krok pierwszy – ekstrakcja metali wymiennalnych i/lub związanych z węglanami (F-I):

Odważono 2 g osadu ściekowego i przeniesiono do próbki wirnikowej o pojemności 100 cm³. Następnie dodano 40 cm³ 0,11-molowego roztworu kwasu octowego. Próbę wytrząsano 16 h w temperaturze pokojowej. Oddzielono ekstrakt od osadu ściekowego poprzez wirowanie (4000 obr./min.). W cieczy oznaczono zawartość metali ciężkich.

Krok drugi – ekstrakcja frakcji redukowalnych (F-II):

Osad ściekowy przemyto 20 cm³ wody destylowanej (wytrząsano i wirowano). Następnie do osadu ściekowego dodano 40 cm³ 0,1-molowego roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy o pH = 2. Do korekty pH wykorzystano kwas azotowy. Postępowano jak w kroku pierwszym (wytrząsano i wirowano). W cieczy oznaczono metale frakcji II.

Krok trzeci – ekstrakcja frakcji utleniających (F-III):

Osad ściekowy przeniesiono ilościowo do parownic kwarcowych i dodano 10 cm³ 30% nadtlenku wodoru. Zawartość parownicy ogrzewano w łaźni wodnej w temperaturze 85°C w czasie jednej godziny. Czynność powtórzono dodając do osadu ściekowego 10 cm³ 8,8-molowego roztworu nadtlenku wodoru. Po wystudzeniu próbę osadu ściekowego przeniesiono do próbek wirnikowych, po czym dodano 50 cm³ roztworu octanu amonu (1 mol/dm³, pH = 2). Próbę wytrząsano 16 h, a następnie oddzielono osad ściekowy od ekstraktu. W roztworze oznaczono formy metali III.

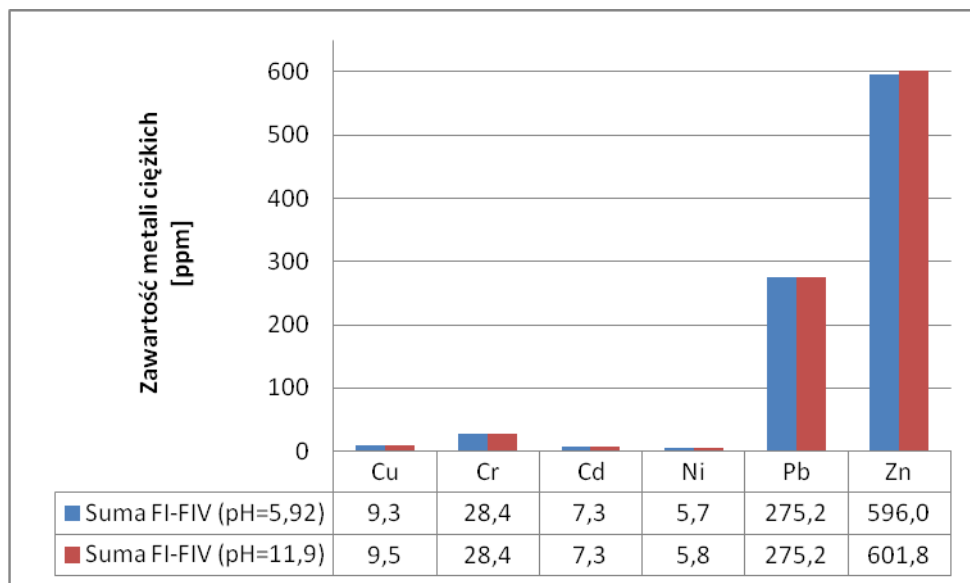
Krok czwarty – identyfikacja zawartości frakcji rezydualnej, ZFR (F-IV):

Osad przemyto i wysuszono do stałej masy. Mineralizację frakcji rezydualnej przeprowadzono z udziałem wody królewskiej. Do kolby stożkowej o objętości 300 cm³ zawierającej 0,5 g osadu dodano ostrożnie 30 cm³ stęż. HCl i 10 cm³ stęż. HNO₃. Zawartość kolby ogrzewano 30 min., następnie odparowano do sucha. Po ochłodzeniu dodano 25 cm³ HCl (1+5), rozpuszczono osad ściekowy i przeniesiono do kolby miarowej i uzupełniono wodą destylowaną do 50 cm³, następnie wymieszano i przesączono zawartość kolby do suchego naczynia. W przesączu oznaczono metale frakcji IV.

Zawartość metali ciężkich w uzyskanych ekstraktach oznaczono zgodnie z PN-EN 1233:2000 oraz PN-ISO 8288:2002 na spektrofotometrze absorpcji atomowej Perkin-Elmer 3100 AAS-BG w czterech niezależnych próbkach osadów ściekowych [15,16].

4. Wyniki badań i ich interpretacja

W wyniku kondycjonowania osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków O1 uzyskano m.in. wzrost pH z 6,5 do 11,9. W wyniku zastosowania wspomnianego procesu zawartość Cr, Cd oraz Pb nie uległa zmianie (rys.4.1). W pozostałych przypadkach odnotowano śladowy wzrost zawartości metali ciężkich – zawartość Zn wzrosła jedynie o 0,97% (5,8ppm), Cu o 2,2% (0,2ppm) oraz Ni o 1,8% (0,1ppm).



Rys. 4.1 Zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych [ppm] z oczyszczalni ścieków O1

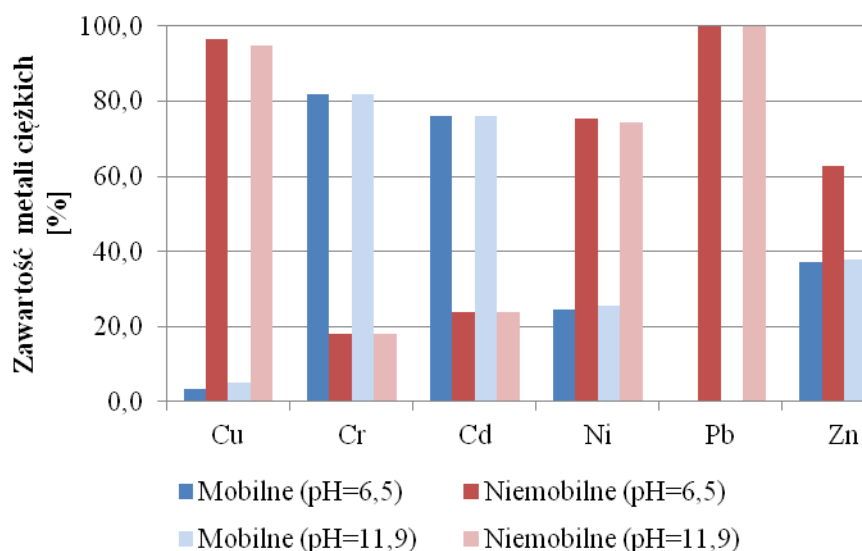
Stężenie metali ciężkich wyrażone w mg/kg_{s.m.} przed oraz po kondycjonowaniu przedstawiono w następującym szeregu malejących wartości:

przed: Zn (596,0 mg/kg_{s.m.}), Pb (275,2 mg/kg_{s.m.}), Cr (28,4 mg/kg_{s.m.}), Cu (9,3 mg/kg_{s.m.}), Cd (7,3 mg/kg_{s.m.}), Ni (5,7 mg/kg_{s.m.}),

po: Zn (601,8mg/kg_{s.m.}), Pb (275,2 mg/kg_{s.m.}), Cr (28,4 mg/kg_{s.m.}), Cu (9,5 mg/kg_{s.m.}), Cd (7,3 mg/kg_{s.m.}), Ni (5,8 mg/kg_{s.m.}).

Żadna z powyżej podanych wartości nie przekracza maksymalnej dopuszczalnej zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych przeznaczonych do rolniczego/przyrodniczego stosowania określonych polskim prawem (tab. 1.1).

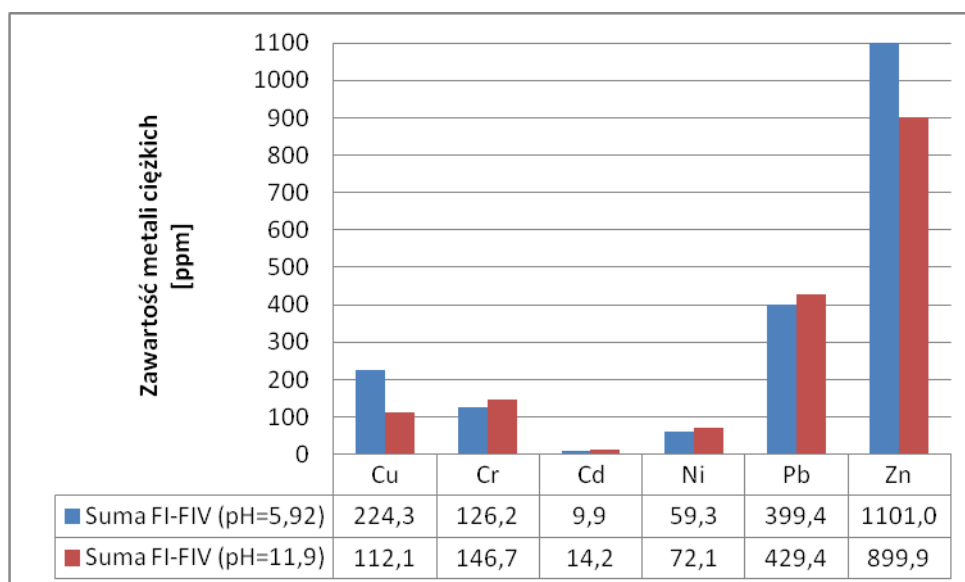
Kondycjonowanie CaO nie wpłynęło również w znaczny sposób na mobilność poszczególnych metali ciężkich w osadach ściekowych z oczyszczalni O1 (rys. 4.2). W większości przypadków odnotowano niewielki spadek procentowej zawartości form niemobilnych metali ciężkich (od 0,03% dla Cr do 1,78% dla Cu). Wyjątek stanowi jedynie Pb, gdzie zawartość formy niemobilnej nie uległa zmianie i wynosiła 100%. Oznacza to, iż metale pozostają w formie niemającej istotnego znaczenia w aspekcie toksykologicznym w określonych warunkach środowiskowych.



Rys. 4.2 Procentowa zawartość form mobilnych i niemobilnych metali ciężkich w osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków O1

W wyniku kondycjonowania osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków O2 uzyskano tak, jak i w przypadku O1 m.in. wzrost pH do 11,9 z 5,92. Zawartość wszystkich sześciu analizowanych metali ciężkich uległa zmianie (rys. 4.3) – najbardziej spadła zawartość Cu (o 50%), natomiast największy wzrost uzyskano w przypadku Cd (o 43,6%). Ponadto odnotowano:

- wzrost zawartości – Cr (o 20,59ppm), Cd (o 4,32ppm), Ni (o 12,79ppm), Pb (o 29,98ppm),
- spadek zawartości – Cu (o 112,13ppm) oraz Zn (201,09ppm).



Rys. 4.3 Zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych [ppm] z oczyszczalni ścieków O2

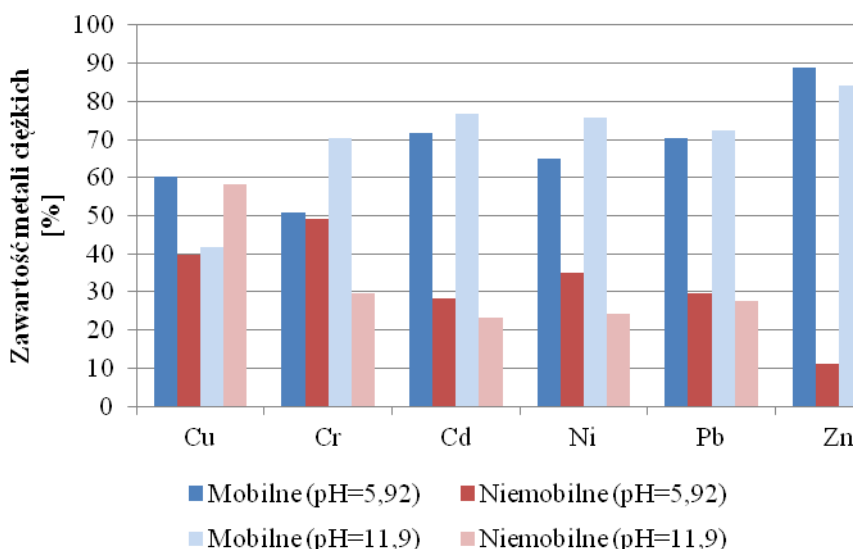
Stężenie metali ciężkich wyrażone w mg/kg_{s.m.} przed oraz po kondycjonowaniu przedstawiono w następującym szeregu malejących wartości:

- przed: Zn (1101,0 mg/kg_{s.m.}), Pb (399,4 mg/kg_{s.m.}), Cu (224,26 mg/kg_{s.m.}), Cr (126,15 mg/kg_{s.m.}), Ni (59,31 mg/kg_{s.m.}), Cd (9,9 mg/kg_{s.m.}),

- po: Zn (899,91 mg/kg_{s.m.}), Pb (429,38 mg/kg_{s.m.}), Cr (146,74 mg/kg_{s.m.}), Cu (112,13 mg/kg_{s.m.}), Ni (72,1 mg/kg_{s.m.}), Cd (14,22 mg/kg_{s.m.}).

Żadna z powyżej podanych wartości nie przekracza maksymalnej dopuszczalnej zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych przeznaczonych do rolniczego/przyrodniczego stosowania określonych polskim prawem (tab. 1.1).

Kondycjonowanie CaO osadów ściekowych wpłynęło na zawartość form mobilnych i niemobilnych wszystkich analizowanych metali ciężkich w oczyszczalni O2 (rys. 4.4). Największy wzrost procentowej zawartości form niemobilnych odnotowano dla Cu (o 18,3%), natomiast największy spadek form niemobilnych odnotowano w przypadku Cr (o 19,8%). Spadek zawartości form niemobilnych metali ciężkich oznacza, iż wzrosła zawartość metali ciężkich w formach mobilnych, które migrują z osadów do nawożonej gleby.



Rys. 4.4 Procentowa zawartość form mobilnych i niemobilnych metali ciężkich w osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków O2

5. Wnioski

Zawartość metali ciężkich w analizowanych osadach ściekowych nie przekroczyła dopuszczalnych wartości granicznych dla osadów ściekowych przeznaczonych do rolniczego/przyrodniczego wykorzystania.

W przypadku O1 nie odnotowano znaczącego wpływu kondycjonowania CaO na zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych.

W przypadku O2 odnotowano istotny wpływ kondycjonowania CaO na zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych (od spadku zawartości Cu (o 50%) do wzrost zawartości Cd (o 43,6%)).

W przypadku oczyszczalni O1 odnotowano jedynie niewielki spadek zawartości niemobilnych form metali ciężkich (od 0,03% dla Cr do 1,78% dla Cu). Odmianą sytuację odnotowano w przypadku obiektu O2 – wystąpiły znaczne zmiany zawartości form niemobilnych metali ciężkich (od wzrostu o 18,3% - Cu do spadku o 19,8% - Cr).

Sumaryczna zawartość metali ciężkich w osadzie ściekowym nie jest równoznaczna z możliwością ich uwolnienia do środowiska gruntowo-wodnego. Bardzo ważna jest ich forma występowania co wykazano poprzez analizę mobilności.

Literatura

1. Bauman-Kaszubska H. Sikorski M.: Wstępne wyniki badań zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych na przykładzie wybranych oczyszczalni ścieków, Instal, 6, 2013, 59-62

2. Siuta J.: Uwarunkowania i sposoby przyrodniczego użytkowania osadów ściekowych, *Inżynieria Ekologiczna*, 9, 2003, 7-42
3. Gawdzik J., Długosz J.: Mobility of heavy metals in sewage sludge selected based on sewage treatment plant in an Ostrowiec Świętokrzyski, *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 15, 3, 2013, 9-16
4. Council Directive of 12 June 1986, on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture, 86/278/EEC
5. Working document on sludge. 3rd Draft – EC DG XI, ENV/E.3/LM, 2000
6. Ming C., Xiao-Ming L., Qi Y., Guang-Ming Z., Ying Z., De-Xiang L., Jing-Jin L., Jing-Mei H., Liang G.: Total concentration and speciation of heavy metals in sewage sludge from Changasha, Zhuzhou and Xiangtan in middle – south region of China. *Journal of Hazardous Materials*, 160, 2008, 324–329
7. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz. U. 2010 nr 137 poz. 924)
8. Kowalczyk M., Parkitna K., Kamizela T.: Wpływ kondycjonowania osadów ściekowych polem ultradźwiękowym wspomaganym substancjami chemicznymi na efektywność procesu odwadniania, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 14, 1, 2011, 87-94
9. Dąbrowska L. Papis D.: Specjacja metali ciężkich w kondycjonowanych osadach ściekowych stabilizowanych w procesie fermentacji metanowej, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 9, 4, 2006, 365-37
10. Brzezicka S.: Chemiczne metody stabilizacji osadów ściekowych – kondycjonowanie, *Ekologia przemysłowa*, 1, 2008, 48-49
11. PN-EN ISO 5667-13:2004. Jakość wody-Pobieranie próbek-Część 13: Wytyczne dotyczące pobierania próbek osadów z oczyszczalni ścieków i stacji uzdatniania wody.
12. Alvarez E. A., Mochón M.C., Jiménze Sánchez J.C., Rodríguez M.T.: Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants, *Chemosphere*, 47, 2002, 765 –775
13. Rogers H. R.: Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludge. *The Science of the Total Environment*, 185, 3–26, 1996
14. EN ISO 15587:2002. Water quality. Digestion for the determination of selected elements in water. Part 1: Aqua regia digestion
15. PN-EN 1233:2000. Jakość wody. Oznaczanie chromu. Metody absorpcyjnej spektrometrii atomowej
16. PN-ISO 8288:2002. Jakość wody. Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu. Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu

