



Mobility of heavy metals from sewage sludge and sewage sludge ash from the municipal wastewater treatment plant more than 200 000 equivalent population

Jolanta LATOSIŃSKA¹, Konrad KOWALSKI²

¹ Politechnika Świętokrzyska Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, tel. 41-34-24-571
e-mai: jlatosin@tu.kielce.pl

² absolwent Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach

Abstract

This paper presents the results of the research of heavy metals mobility from sewage sludge and sewage sludge ashes. The research was conducted with the use of methodology suggested by the Community Bureau of Reference (BCR). It was proven that heavy metals were present mostly in fractions of immobile sewage sludge, except for cadmium. It was discovered that the dominant fraction of heavy metals in ashes from sewage sludge was the immobile fraction.

Keywords: sewage sludge ash, heavy metals, mobility

Streszczenie

Mobilność metali ciężkich z osadów ściekowych i popiołu z osadów ściekowych z oczyszczalni powyżej 200 000 RLM

W pracy przedstawiono wyniki badań mobilności metali ciężkich z osadów ściekowych i popiołów z osadów ściekowych. Badania przeprowadzono wykorzystując metodykę proponowaną przez Community Bureau of Reference (BCR). Wykazano, że metale ciężkie występowały głównie we frakcjach niemobilnych osadów ściekowych, z wyjątkiem kadmu. Stwierdzono, że dominującą frakcją metali ciężkich w popiołach z osadów ściekowych była frakcja niemobilna.

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

1. Wstęp

Nieodłącznym produktem oczyszczania ścieków komunalnych jest powstawanie osadów ściekowych. Osady ściekowe charakteryzują się zawartością, obok substancji nawozowych, metali ciężkich, związków organicznych, makro i mikroelementów, mikroorganizmów chorobotwórczych oraz jaj pasożytów jelitowych [1,2]. Utylizacja osadów ściekowych może potencjalnie spowodować wtórne zanieczyszczenie środowiska [3].

Występującemu w kraju w ostatnim dziesięcioleciu wzrostowi ilości powstających komunalnych osadów ściekowych (2005 r. – 486,1 tys. Mg s.m.; 2009 r. – 563,1 tys. Mg s.m) towarzyszy stopniowy wzrost ilości osadów ściekowych unieszkodliwianych metodami termicznymi [4]. Termiczna stabilizacja osadów ściekowych wykorzystuje procesy cieplne do zmian własności cząstek osadu lub w celu ich ostatecznego unieszkodliwienia. Metoda przyczynia się do zdecydowanego zmniejszenia masy i objętości osadów. Szkodliwe i niebezpieczne substancje ulegają dezintegracji na substancje obojętne dla środowiska lub przechodzą w formy bardziej stabilne, minimalizując ryzyko zagrożenia ekologicznego [5]. Stabilizacja termiczna osadów ściekowych jest kosztowna oraz skomplikowana technicznie, dlatego stosowana jest w nielicznych oczyszczalniach ścieków.

Limity metali ciężkich w aspekcie zastosowania przyrodniczego osadów ściekowych reguluje w Polsce rozporządzenie [6], zgodne z Council Directive 86/278/EEC [7]. Obowiązujące przepisy prawa [6], podobnie jak projektowane zmiany [8], dotyczą sumarycznej zawartości ołowiu, kadmu, rtęci, niklu, cynku, miedzi i chromu (tabela 1.1).

Tabela 1.1. Dopuszczalne zawartości metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych przeznaczonych do wykorzystania według obowiązujących normatywów i planowanych zmian [6-8].

Metal	Dopuszczalne zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych przeznaczonych do stosowania [mg/kg s.m.]					
	w rolnictwie			Rozp. Min. Środ. Dz. U. Nr 137, poz. 924, 2010 [6]		
	1986/278/EU – obowiązujące [7]	ENV/E.3/LM – proponowane zmiany [8]		w rolnictwie oraz do rekultywacji gruntów na cele rolne	do rekultywacji terenów na cele nierolne	przy dostosowaniu gruntów do określonych potrzeb*
2015 rok		2025 rok				
Ołów	750 – 1200	500	200	750	1000	1500
Kadm	20-40	5	2	20	25	50
Rtęć	16-25	5	2	16	20	50
Nikiel	300-400	200	100	300	400	500
Cynk	2500 -4000	2000	1500	2500	3500	5000
Miedź	1000 -1750	800	600	1000	1200	2000
Chrom	-	800	600	500	1000	2500

*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

Metale ciężkie wprowadzone do środowiska mogą ulegać akumulacji zarówno w glebach jak i w organizmach żywych, co może doprowadzić do zakłócenia procesów metabolicznych. Metale ciężkie można podzielić na mobilne (występujące w kompleksach jonowymiennych, które ulegają migracji) i niemobilne (nie mające istotnego znaczenia w aspekcie toksykologicznym) [9].

Mobilność i biodostępność metali ciężkich w środowisku zależy nie tylko od całkowitego stężenia, ale także od formy ich występowania. W osadach metale występują w postaci rozpuszczonej, wytrąconej, współstrąconej z tlenkami metali, zaadsorbowane lub zasocjowane z resztkami biologicznymi. Mogą mieć formę tlenków, wodorotlenków, siarczków, siarczanów, fosforanów, krzemianów, organicznych połączeń w postaci kompleksów huminowych oraz związków z cukrami złożonymi [10].

Przedmiotem badań była ocena mobilności metali ciężkich z komunalnych osadów ściekowych i popiołu z osadów ściekowych.

Analiza sekwencyjna prowadzi do uzyskania frakcji metali, różniących się mobilnością występujących w nich metali ciężkich [11-16]:

- Etap I: ekstrakcja CH_3COOH – mająca na celu zidentyfikowanie i pomiar zawartości metali przyswajalnych i związanych z węglanami (frakcja I);
- Etap II: ekstrakcja $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ – w celu zidentyfikowania i pomiaru zawartości metali związanych z amorficznymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II);
- Etap III: ekstrakcja $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COONH}_4$ – w celu zidentyfikowania i pomiaru zawartości frakcji metaloorganicznej i siarczkowej (frakcja III).
- Etap IV: mineralizacja frakcji rezydualnej mieszaniną stężonych kwasów (HCl , HF , HNO_3) – w celu zidentyfikowania i pomiaru zawartości metali związanych z krzemianami (frakcja IV).

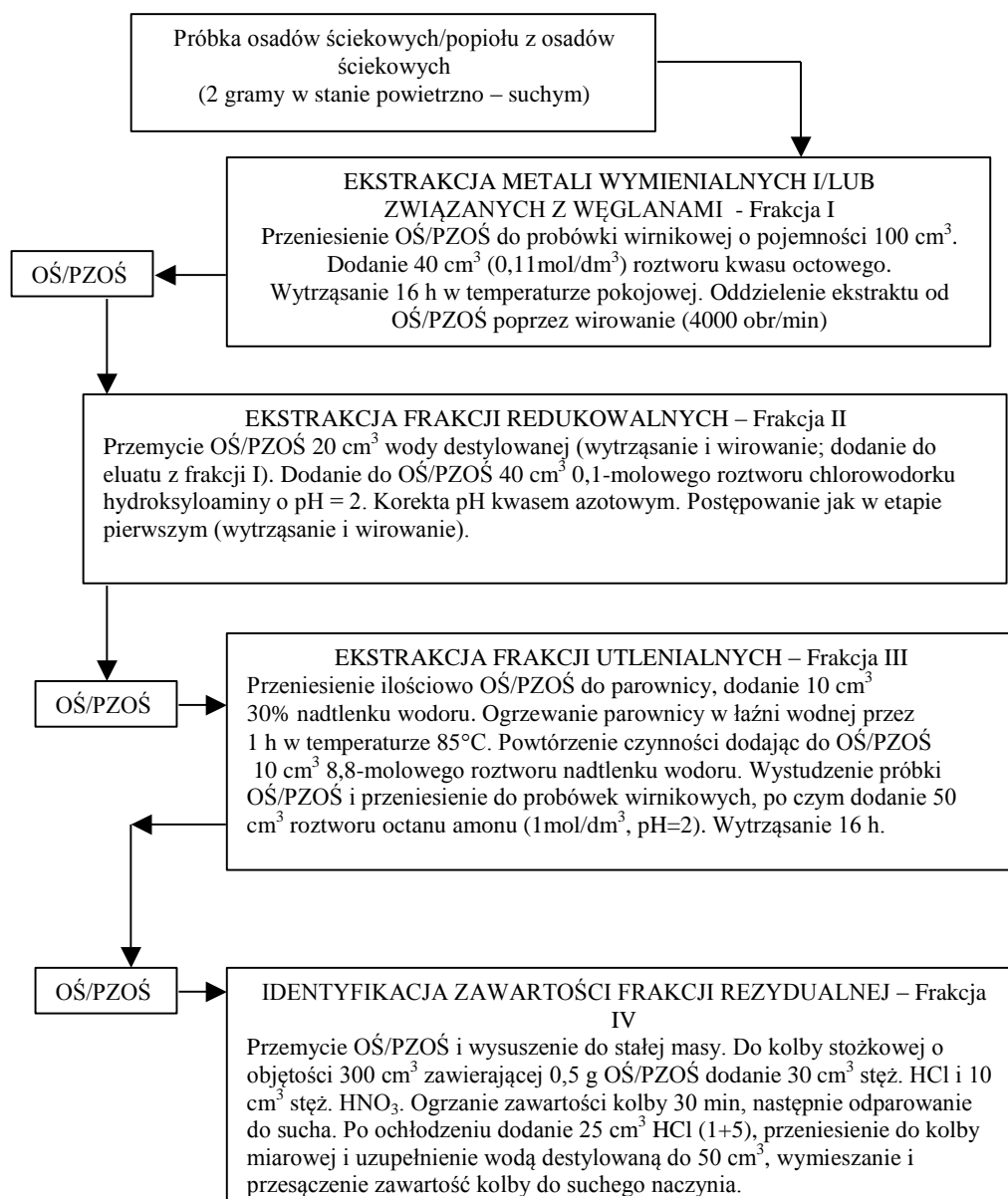
2. Materiały i metody

Do badań wykorzystano osady ściekowe i popiół z osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków w Sitkówce – Nowiny. Oczyszczalnia przyjmuje ścieki doprowadzane z Kielc, gminy Sitkówka – Nowiny oraz zachodniej części gminy Masłów. Badane osady ściekowe pobrano po ustabilizowaniu beztlenowym na drodze fermentacji metanowej, odwodnieniu i wysuszeniu w suszarce dyskowej. Popiół z osadów ściekowych na oczyszczalni ścieków powstaje w wyniku spalania osadów ściekowych w piecu ze złożem fluidalnym. Maksymalna

wydajność instalacji spalania osadów ściekowych wynosi 740 kg s.m./godz., a czas pracy instalacji – 7500 godz./rok [17].

W ogólnej ilości ścieków dopływających 85% stanowią ścieki socjalno – bytowe, a 15% ścieki przemysłowe – głównie z przemysłu spożywczego i metalowego. Nominalna przepustowość oczyszczalni wynosi 72 000 m³/d przy obciążeniu 275 000 RLM [17-18].

Badanie mobilności metali ciężkich z osadów ściekowych oraz z popiołu z osadów ściekowych przeprowadzono według procedury European Community Bureau of Reference (rys.2.1.). W ekstrakcji sekwencyjnej BCR wprowadzono zmianę w sposobie mineralizacji frakcji rezydualnej, tj., zastosowano mineralizację wodą królewską.



Rys.2.1. Schemat zastosowanej ekstrakcji sekwencyjnej metali ciężkich z osadów ściekowych (OŚ) i popiołu z osadów ściekowych (PZOŚ).

Oznaczenie zawartości metali ciężkich w uzyskanych ekstraktach wykonano zgodnie z ISO 9001:2000 na spektrofotometrze absorpcji atomowej Perkin-Elmer 3100 FAAS-BG (impact bead). Każde oznaczenie powtórzono trzykrotnie.

3. Wyniki badań i dyskusja

Wyniki analiz przedstawiono w tab. 3.1. ÷ 3.2. uwzględniając zawartość metali ciężkich oraz udział form mobilnych i niemobilnych metali ciężkich w osadach ściekowych i popiele z osadów ściekowych. Podstawowymi formami badanych metali ciężkich w osadach ściekowych są frakcje utleniające F – III i rezydualne F – IV. Udział tych frakcji w całkowitej zawartości metali w osadach ściekowych ma wartość 97,16% dla miedzi, 88,84% dla chromu. W przypadku kadmu udział wynosi 45,76%, niklu jest rzędu 69,45%. Cynk i ołów mieszczą się w przedziale 81,26 – 84,76%. Należy zwrócić uwagę, że z wyjątkiem kadmu, którego udział frakcji F – III i F – IV nie przekracza 46%, udział procentowy frakcji F – III i F – IV w pozostałych badanych pierwiastkach wynosi powyżej 69%.

Zgodnie z obowiązującymi normatywnymi prawnymi [6,7] badane komunalne osady ściekowe nie mogą być wykorzystane przyrodniczo, w tym rolniczo.

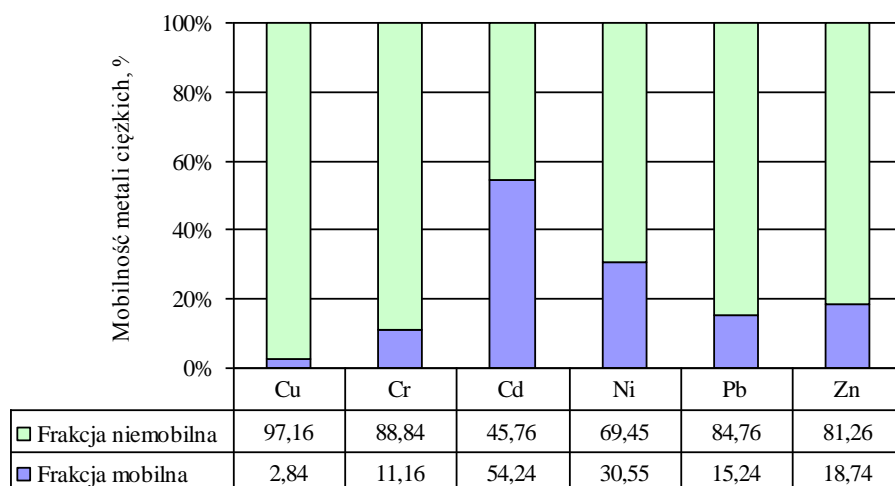
Tabela 3.1. Mobilność metali ciężkich z osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków Sitkówka Nowiny.

Osady ściekowe	Średnia zawartość metali ciężkich [mg/kg s.m.]					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
Frakcja I	1,75	1,5	14,65	6,3	3,45	12,65
Frakcja II	2,35	2,5	12,65	6,25	5,85	80,15
Frakcja III	111,55	11,3	8,9	14,55	3,70	260,00
Frakcja IV	28,65	20,55	14,13	13,98	48,03	142,50
Suma: FI+FII+FIII+FIV	144,3	35,85	50,33	41,08	61,03	495,30

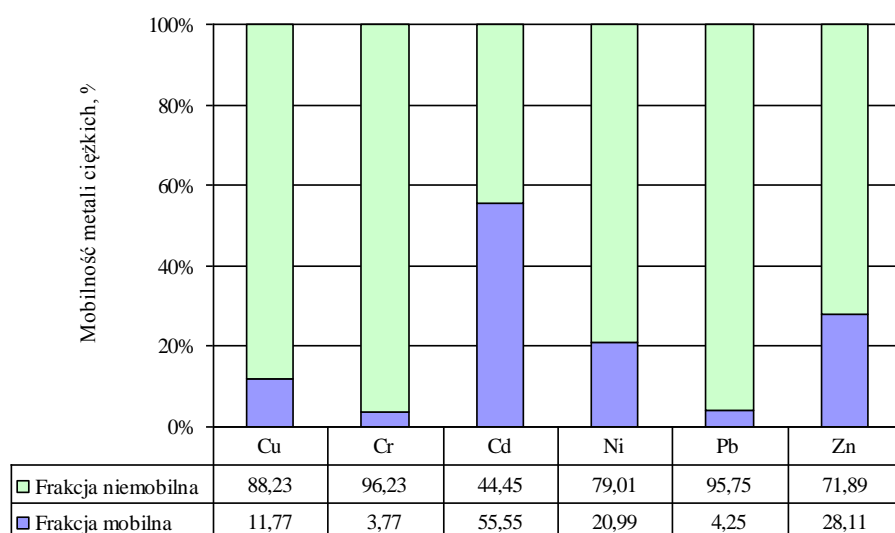
Tabela 3.2. Mobilność metali ciężkich z popiołów z osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków Sitkówka Nowiny.

Popiół z osadów ściekowych	Średnia zawartość metali ciężkich [mg/kg s.m.]					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
Frakcja I	26,09	1,57	12,23	7,46	1,78	117,01
Frakcja II	17,26	1,93	10,51	9,29	3,50	280,00
Frakcja III	58,22	1,98	7,11	14,67	2,99	284,26
Frakcja IV	266,70	87,28	11,09	48,38	116,02	730,96
Suma: FI+FII+FIII+FIV	368,27	92,76	40,94	79,8	124,29	1412,23

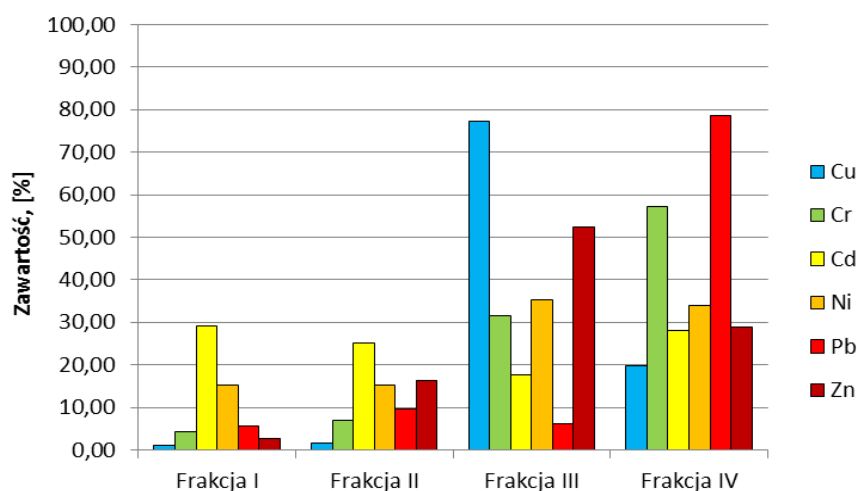
Porównanie zawartości metali ciężkich w popiołach z osadów ściekowych wykazuje, że około 3 razy dla Cu, Cr i Zn a 2 razy są większe dla Ni i Pb w stosunku do osadów ściekowych. Jedynie zawartość Cd zmniejszyła się. W popiołach z osadów ściekowych największy udział stanowi frakcja F – IV, od 72% dla miedzi, do 94% w przypadku chromu. Natomiast udział kadmu w każdej z frakcji rozkłada się podobnie, dla niklu ok. 68% w F – IV, dla ołowiu 93% udział w pozostałych frakcji jest mało znaczący. Jedynie w przypadku cynku udział frakcji F – II i F – III jest na poziomie 20% jego całkowitej zawartości w popiele z osadów ściekowych.



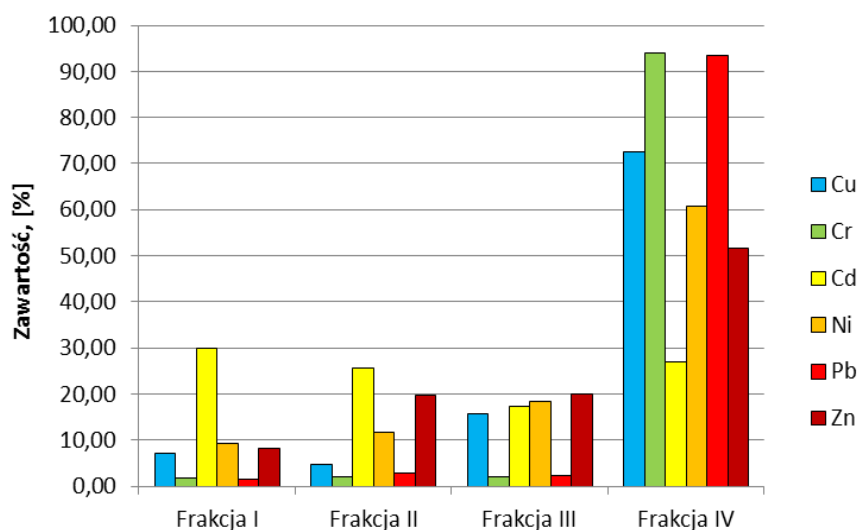
Rys. 3.1. Średni udział procentowy metali nie/mobilnych w osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków w Siktówce – Nowiny.



Rys. 3.2. Średni udział procentowy metali nie/mobilnych w popiołach z osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków w Siktówce – Nowiny.



Rys. 3.3. Średni udział procentowy frakcji metali ciężkich w osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków w Sitkówce - Nowiny.



Rys. 3.4. Średni udział procentowy frakcji metali ciężkich w popiołach z osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków w Sitkówce - Nowiny.

4. Podsumowanie

Badane komunalne osady ściekowe ze względu na przekroczenie dopuszczalnego stężenia kadmu nie mogą być wykorzystane w rolnictwie, do rekultywacji gruntów na cele rolne i nierolne, przy dostosowaniu gruntów do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach i zagospodarowaniu terenu, do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu, do upraw roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz.

Wykazano, że metale ciężkie występowały głównie we frakcjach niemobilnych osadów ściekowych, z wyjątkiem kadmu.

Zmiana stężenia metali ciężkich w popiele z osadów ściekowych w porównaniu do osadów ściekowych była spowodowana charakterystycznym zachowaniem się pierwiastka pod wpływem obróbki termicznej osadów (m.in. lotności metalu). Ze względu na ubytek masy organicznej osadów ściekowych względna zawartość metali ciężkich w popiele wzrosła.

Stwierdzono, że dominującą frakcją metali ciężkich w popiołach z osadów ściekowych była frakcja niemobilna. Stanowi to o możliwości zagospodarowania popiołów w budownictwie lub drogownictwie.

Literatura

1. Evaluation of Sludge Treatments for Pathogen Reduction, Final Report, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 52, 2001.
2. Gantzer C., Gaspard P., Galvez L., Huyard A., Dumouthier N., Schwartzbrod J., Monitoring of bacterial and parasitological contamination during various treatment of sludge, *Water Res*, 35, 16, 2001, 3763-3770.
3. Alcantara, S., Pérez, D.V., Almeida, M. R. A., Silva, G.M., Polidoro, J.C., Bettiol W., Chemical Changes and Heavy Metal Partitioning in an Oxisol Cultivated with Maize (*Zea mays*, L.) after 5 Years Disposal of a Domestic and an Industrial Sewage Sludge, *Water, Air, and Soil Pollution*, 203, 1-4, 2009, 3-16.
4. Ochrona Środowiska, Informacje i opracowania statystyczne, 2012, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa.
5. Hanay Ö., Hasar H., Kocer, N. N., Aslan S., Evaluation for Agricultural Usage with Speciation of Heavy Metals in a Municipal Sewage Sludge. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 81, 2008, 42 – 46.
6. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych, Dz. U. Nr 137, poz. 924.
7. 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.
8. Working document on sludge. 3rd Draft – EC DG XI, ENV/E.3/LM, 2000.
9. Alvarez E. A., Mochón M.C., Jiménez Sánchez J.C., Rodríguez M.T., Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants, *Chemosphere*, 47, 2002, 765 –775.
10. Werther J., Ogada T., Sewage sludge combustion, *Progress in Energy and Combustion Science*, 25, 1999, 55–116.
11. 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.
12. Latosińska J., Gawdzik J., Analiza mobilności metali ciężkich z komunalnych osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków w Sobkowie, *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 13, 2, 2011, 39 – 46.
13. Latosińska J., Gawdzik J., Mobilność metali ciężkich w osadach ściekowych na wybranym przykładzie, *GWITS*, 5, 2011, 186 – 189.
14. Gawdzik J., Latosińska J., Speciation of heavy metals in municipal sewage sludge from the three sewage treatment plants, *Structure and Environment*, 2, 2010, 39-44.
15. Bezak-Mazur E., Dańczuk M., Zdolności sorpcyjne osadów ściekowych kondycjonowanych w warunkach środowiskowych, *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 15, 1, 2013, 87 – 92.
16. Bezak-Mazur E., Dąbek L. Analiza metali ciężkich w osadach ściekowych z wykorzystaniem ekstrakcji sekwencyjnej, *Zeszyty Naukowe Politechniki Koszalińskiej. Seria Inżynieria Środowiska*, 2003.
17. Materiały informacyjne Wodociągów Kieleckich, Oczyszczalnia ścieków w Sitkówce, materiały niepublikowane.
18. Projekt 2004/PL/16/C/PE/009 Informacje ogólne, www.sitkowka.wod-kiel.com.pl.

