

WPLYW DODATKU POPIOŁÓW DO OSADÓW ŚCIEKOWYCH ORAZ KOMPOSTOWANIA OTRZYMANYCH MIESZANIN NA ZAWARTOŚĆ MIEDZI I CYNKU W WYDZIELONYCH FRAKCJACH

Stanisław Kalembasa, Andrzej Wysokiński

Katedra Gleboznawstwa i Chemii Rolniczej, Akademia Podlaska w Siedlcach

Wstęp

Źródłem antropogenicznego zanieczyszczenia gleb miedzią i cynkiem są m.in. substancje odpadowe wykorzystywane w nawożeniu, np. osady ściekowe, popioły elektrowniane [GORLACH 1995; GORLACH, GAMBUŚ 2000]. Pierwiastki te należą do grupy metali ciężkich niezbędnych do prawidłowego wzrostu i rozwoju roślin. Jednak w warunkach ich nadmiaru stają się pierwiastkami toksycznymi [KABATA-PENDIAS, PENDIAS 1993; TERELAK i in. 1995; GORLACH, GAMBUŚ 2000].

Intensywność pobierania miedzi i cynku przez rośliny jest uzależniona od ich ilości w glebie w postaci dostępnej dla roślin oraz od gatunku uprawianych roślin [GORLACH 1995; GĘBSKI 1998; SPIAK 1996]. Obok w/w czynników bioprzyswajalność tych pierwiastków może być również uzależniona od formy w jakiej zostają wprowadzone do gleby oraz pH gleby.

Celem przeprowadzonych badań była ocena wpływu dodatku popiołu z węgla brunatnego lub kamiennego do osadów ściekowych oraz kompostowania otrzymanych mieszanin na zawartość różnych frakcji miedzi i cynku wydzielonych sekwencyjnie.

Materiał i metody

W badaniach wykorzystano osady ściekowe pochodzące z mechaniczno-biologicznych oczyszczalni ścieków komunalno-przemysłowych w Siedlcach i Łukowie, zawierających kolejno 18,7 i 13,8% suchej masy. Osady ściekowe z Siedlec w końcowym etapie wydzielania i zagęszczania osadu były poddane metanowej fermentacji i częściowemu odwodnieniu na prasie, natomiast osady z Łukowa poddane były biologicznej stabilizacji i częściowemu odwodnieniu na wirówkach. Świeże osady mieszano z popiołem z węgla brunatnego lub kamiennego w stosunku wagowym 2 : 1 w przeliczeniu na suchą masę. Tak otrzymane mieszaniny kompostowano przez okres 3 miesięcy. Całkowitą zawartość miedzi i cynku oznaczono metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z indukcyjnie wzbudoną plazmą (ICP-AES) w roztworach podstawowych uzyskanych po mineralizacji osadów „na sucho” w temperaturze 450°C, rozłożeniu połączeń trudno rozpuszczalnych w 6 mol HCl-dm⁻³, odparowaniu jego nadmiaru i ilościowym przeniesieniu zawar-

tości porcelanowego tygla do kolby miarowej w 10% roztworze HCl.

Fracje miedzi i cynku wydzielono metodą sekwencyjną wykorzystując do ekstrakcji kolejno: H_2O – frakcja wodnorozpuszczalna; $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$ – fr. wymienna; $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COONa}$ o pH 5 – fr. węglanowa; $0,175 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ o pH 3,25 – fr. tlenkowa; $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – fr. organiczna [KALEMBASA, DESKA 1997]. Ekstrakcję prowadzono przez 3 godziny, następnie odwirowano przez 20 minut przy prędkości obrotowej $5000 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$. Po dekantacji roztworu przed zastosowaniem kolejnego ekstrahenta fazę stałą przemycano 2-krotnie wodą, odwirowano (j.w.) i uzupełniono właściwy roztwór podstawowy. Następnie wszystkie roztwory poddano mineralizacji w H_2O_2 odparowując roztwory podstawowe do ok. 5 cm^3 . Pozostałość po odparowaniu przeniesiono do kolb miarowych w 10% roztworze HCl i oznaczono zawartość miedzi i cynku metodą ICP-AES.

Wyniki i dyskusja

Zawartość całkowitą miedzi i cynku oraz ich frakcje w osadach ściekowych i ich mieszaninach z popiołami przedstawiono w tabeli 1 i 2. Dodatek popiołu z węgla brunatnego i kamiennego do osadów ściekowych z Siedlec i Łukowa zmniejszył zawartość miedzi (średnio o 7%) i cynku (średnio o 31,2%) w otrzymanych mieszaninach w porównaniu do koncentracji tych pierwiastków w osadach bez dodatków, co jest wynikiem tzw. zjawiska rozcieńczenia. W trakcie kompostowania osadów oraz ich mieszanin z popiołami zaobserwowano zwiększenie zawartości miedzi i cynku, co jest wynikiem koncentracji metali ciężkich na skutek mineralizacji substancji organicznej.

W ogólnej zawartości miedzi w samych osadach jak i w sporządzonych mieszaninach świeżych oraz kompostowanych najwyższy udział (od 45,8 do 74,3%) stanowiła frakcja nie dająca się wyekstrahować za pomocą użytych odczynników, tzw. pozostałość po ekstrakcji, natomiast cynk w przeważającej części (od 62,2 do 74,3%) występował w postaci frakcji związanej z tlenkami. Zastosowane popioły do osadów ściekowych zmniejszyły zawartość miedzi w formie wymiennej, organicznej i tzw. pozostałości po ekstrakcji kolejno o 32,4; 28,7 i 27,8%. Jednocześnie stwierdzono zwiększenie ilości miedzi we frakcji rozpuszczalnej w wodzie, węglanowej i tlenkowej kolejno o 7,1; 49,3 i 50,4%.

Zawartość cynku związanego z tlenkami oraz występującego w formie organicznej i tzw. pozostałości po ekstrakcji, zmniejszyła się w efekcie dodatku popiołów kolejno o 29,1; 43,7 i 72,6%. Ponadto dodatek popiołu z węgla brunatnego zmniejszył, a dodatek popiołu z węgla kamiennego zwiększył ilość cynku rozpuszczalnego w wodzie.

Dominującą zawartość miedzi we frakcji organicznej oraz cynku związanego z tlenkami Fe i Mn, a także zmniejszenie udziału tych frakcji w uzyskanych mieszaninach po dodaniu popiołu z elektrowni Opole uzyskała ROSIK-DULEWSKA [2000]. Kompostowanie osadów i ich mieszanin z popiołami spowodowało zmniejszenie zawartości miedzi we frakcji rozpuszczalnej w wodzie, wymiennej i węglanowej kolejno o 40,9; 28,1 i 17,1%. Proces kompostowania zwiększył ilość miedzi w formie związanej z tlenkami i tzw. pozostałości po ekstrakcji kolejno o 9,8 i 23,6%. Ponadto w trakcie kompostowania zmniejszyła się zawartość cynku rozpuszczalnego w wodzie (o 42,8%) oraz nastąpiło zwiększenie ilości form węglanowych i tlenkowych w ogólnej zawartości tego pierwiastka kolejno o 7,3 i 7,9 %.

Tabela 1; Table 1

Zawartość całkowita i frakcje miedzi w osadach ściekowych ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.)
Copper content total and in fractions in sewage sludge ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ DM)

Wyszczególnienie Specification		Frakcja; Fraction						Zawartość całkowita Total content
		rozpuszczalna w wodzie water soluble	wymienna exchangeable	węglanowa carbonate	tlenkowa oxide	organiczna organic	pozostałość residue	
Osad z Siedlec Sludge from Siedlce	bez dodatku without addition	10,3	9,3	1,8	28,7	10,6	68,0	128,7
	I**	3,9	2,0	1,3	25,5	10,7	97,7	141,1
	0*	5,4	1,9	2,2	35,8	6,6	44,3	96,2
	I** popiół I ash I	3,1	1,4	1,6	30,8	7,3	54,5	98,7
	0* popiół II ash II	12,3	1,8	1,9	37,1	7,8	52,3	113,2
Osad z Łukowa Sludge from Łuków	bez dodatku without addition	8,7	2,0	1,7	43,5	7,2	53,3	116,4
	I**	6,2	2,3	1,3	13,5	8,7	62,2	94,2
	0*	4,7	1,2	1,2	14,5	9,3	89,2	120,1
	I** popiół I ash I	7,6	2,6	2,5	21,9	6,4	37,2	78,2
	0* popiół II ash II	3,7	1,8	2,1	30,1	6,2	42,8	86,7
0* – świeże; fresh	I** popiół I – popiół z węgla brunatnego; ash I – brown coal ash	8,3	2,7	2,3	25,0	6,6	54,1	99,0
	I** popiół II – popiół z węgla kamiennego; ash II – hard coal ash	5,3	2,8	2,0	30,5	6,1	61,8	108,5

0* – świeże; fresh

I** – kompostowane; composted

popiół I – popiół z węgla brunatnego; ash I – brown coal ash

popiół II – popiół z węgla kamiennego; ash II – hard coal ash

Tabela 2; Table 2

Zawartość całkowita i frakcje cynku w osadach ściekowych ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.)
Zinc content total and in fractions in sewage sludge ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ DM)

Wyszczególnienie Specification		Frakcja; Fraction						Zawartość całkowita Total content
		rozpuszczalna w wodzie water soluble	wymienna exchangeable	węglanowa carbonate	tlenkowa oxide	organiczna organic	pozostałość residue	
Osad z Siedlec Sludge from Siedlec	bez dodatku without addition	24,8	29,2	80,2	877,4	152,8	168,1	1332,5
	I**	16,3	20,2	88,7	985,2	162,3	140,3	1413,0
	popiół I ash I	13,2	15,2	68,9	608,8	84,4	44,1	834,6
	I**	7,0	18,0	67,1	573,6	95,8	31,7	793,2
	popiół II ash II	40,6	40,0	86,7	691,9	96,0	27,3	982,5
	I**	22,1	34,0	93,1	692,5	93,7	30,8	966,2
Osad z Łukowa Sludge from Łuków	bez dodatku without addition	25,5	15,7	52,1	673,6	119,1	129,7	1015,7
	I**	18,2	13,2	52,8	848,0	128,2	81,3	1141,7
	popiół I ash I	20,9	17,9	86,4	432,4	57,2	27,8	642,6
	I**	10,9	21,7	104,0	459,5	57,9	18,5	672,5
	popiół II ash II	39,3	37,2	84,6	478,3	70,2	59,4	769,0
	I**	18,2	33,0	90,2	520,8	69,7	64,4	796,3

0* – świeże; fresh

I** – kompostowane; composted

popiół I – popiół z węgla brunatnego; ash I – brown coal ash

popiół II – popiół z węgla kamiennego; ash II – hard coal ash

W świetle uzyskanych wyników, a także podawanych przez innych autorów [ROSIK-DULEWSKA 2001] kompostowane osady ściekowe z dodatkiem popiołów elektrownianych zawierają miedź i cynk w formach o niskiej dostępności dla roślin.

Wnioski

1. Dodatek popiołów z węgla brunatnego i kamiennego do osadów ściekowych zmniejszył ilość miedzi i cynku w postaci frakcji organicznej i nie dającej się wyekstrahować – tzw. pozostałości oraz zwiększył zawartość form węglanowych.
2. Kompostowanie mieszanin osadowo-popiołowych zmniejszyło zawartość miedzi i cynku w formie rozpuszczalnej w wodzie i wymiennej oraz zwiększyło ich ilość we frakcji związanej z tlenkami.

Literatura

- GĘBSKI M. 1998. Czynniki glebowe oraz nawozowe wpływające na przyswajanie metali ciężkich przez rośliny. *Post. Nauk Roln.* 5: 3–16.
- GORLACH E. 1995. Metale ciężkie jako czynnik zagrażający żyzności gleby. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 421a: 113–22.
- GORLACH E., GAMBUŚ F. 2000. Potencjalnie toksyczne pierwiastki śladowe w glebach (nadmiar, szkodliwość, przeciwdziałanie). *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 472: 275–296.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 1993. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. Nauk. PWN Warszawa: 398 ss.
- KALEMBASA S., DESKA J. 1997. Organiczne i nieorganiczne związki kadmu i niklu w osadach ściekowych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 448a: 189–196.
- ROSIK-DULEWSKA CZ. 2000. Sanitation of waste water sludge with mineral wastes as metals speciation forms. *Archives Environmental Protection* 26/3: 29–42.
- ROSIK-DULEWSKA CZ. 2001. Metale ciężkie i ich frakcje w osadach ściekowych higienizowanych popiołem z węgla brunatnego. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 475: 349–356.
- SPIAK Z. 1996. Aktualny stan badań nad zanieczyszczeniem nadmiaru metali ciężkich w glebach i roślinach. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 434: 769–776.
- TERELAK H., PIOTROWSKA M., MOTOWICKA-TERELAK T., STUCZYŃSKI T., BUDZYŃSKA K. 1995. Zawartość metali ciężkich i siarki w glebach użytków rolnych Polski oraz ich zanieczyszczenie tymi składnikami. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 418: 45–60.

Słowa kluczowe: Cu, Zn, frakcje, osady ściekowe, popioły, proces kompostowania

Streszczenie

Badano wpływ dodatku popiołu z węgla brunatnego lub kamiennego do osadów ściekowych po metanowej fermentacji i tlenowej stabilizacji oraz kompostowania otrzymanych mieszanin na zawartość różnych form miedzi i cynku wydzielonych sekwencyjnie. Zastosowane dodatki do osadów zmniejszyły zawartość cynku i miedzi w formie organicznej i nie dającej się wyekstrahować, a także cynku związanego z tlenkami w porównaniu z ilością tych frakcji przed dodatkiem. W trakcie kompostowania osadów i ich mieszanin z popiołami stwierdzono zmniejszenie udziału frakcji cynku rozpuszczalnej w wodzie oraz zwiększenie udziału form węglanowych w ogólnej zawartości tego pierwiastka. Ponadto kompostowanie wpłynęło na zmniejszenie ilości miedzi występującej w postaci rozpuszczalnej w wodzie, węglanowej i nie dającej się wyekstrahować oraz zwiększenie udziału frakcji tlenkowej.

INFLUENCE OF ASH ADDITION TO SEWAGE SLUDGES AND THE COMPOSTING PROCESS OF SUCH MIXTURES ON THE CONTENT OF COPPER AND ZINC IN SOME SEPARATED FRACTIONS

Stanisław Kalembasa, Andrzej Wysokiński

Soil Science and Plant Nutrition Department, Academy of Podlasie, Siedlce

Key words: Cu, Zn, fractions, sewage sludges, coal ashes, composting process

Summary

The effects of brown and hard coal ashes added to the sewage sludges after methane fermentation and biological stabilization as well as the composting process of such mixtures, on the contents of total Cu and Zn and some their fractions separated by sequential analysis, were investigated. The ashes added to sewage sludges decreased the contents of Zn and Cu in organic and not extractable fractions as well as amount of zinc bound with the oxides, in comparison to forms of those elements in sewage sludges without addition of ashes. Composting process of sewage sludges and their mixtures with ashes decreased the Zn content in water soluble fraction and increased the content in carbonate fraction in total content of this element. Composting process decreased also the Cu content in water soluble, carbonate and not extractable forms and increased the oxide bound fraction.

Prof. zw. dr hab. Stanisław **Kalembasa**
Katedra Gleboznawstwa i Chemii Rolniczej
Akademia Podlaska
ul. B. Prusa 14
08-110 SIEDLCE
e-mail: kalembasa@ap.siedlce.pl