

Andrzej Wysokiński*, Stanisław Kalembasa*

**WPLYW DODATKU CaO I POPIOŁÓW Z ELEKTROWNI
DO OSADÓW ŚCIEKOWYCH ORAZ KOMPOSTOWANIA
OTRZYMANÝCH MIESZANIN NA ZAWARTOŚĆ NIKLU I CHROMU
W WYDZIELONYCH SEKWENCYJNIE FRAKCJACH**

**THE INFLUENCE OF THE ADDITION OF CaO AND ASHES FROM
POWER STATION TO SEWAGE SLUDGE AS WELL AS THE
COMPOSTING OF THESE MIXTURES ON THE CONTENT OF NICKEL
AND CHROMIUM IN FRACTIONS SEPARATED BY SEQUENTIAL
METHOD**

Słowa kluczowe: osady ściekowe, tlenek wapnia, popiół, kompostowanie, nikiel, chrom.

Key words: sewage sludge, calcium oxide, ash, composting process, nickel, chromium.

Streszczenie

W artykule określono wpływ mieszania osadów ściekowych z tlenkiem wapnia, popiołem z węgla brunatnego i węgla kamiennego oraz kompostowania otrzymanych mieszanin na zawartość całkowitą oraz frakcje niklu i chromu wydzielone sekwencyjnie. Mieszaniny osadów ściekowych z CaO zawierały mniej badanych metali ciężkich niż same osady. Zawartość niklu w mieszaninach osadowo-popiołowych była większa, a chromu najczęściej mniejsza niż w osadach bez dodatku. W trakcie kompostowania stwierdzono na ogół niewielkie zwiększenie zawartości oznaczanych metali ciężkich w osadach ściekowych i ich mieszaninach ze wszystkimi komponentami. W świeżych i kompostowanych osadach ściekowych bez dodatku i ze wszystkimi dodatkami największy udział stanowił nikiel i chrom we frakcji zaadsorbowanej na tlenkach żelaza i manganu (średnio 36,1% Ni i 48,7% Cr).

W osadach ściekowych bez dodatku, a także w ich mieszaninach ze wszystkimi komponentami udział frakcji niklu o największej mobilności (rozpuszczalnej w wodzie i wymiennej) średnio

* *Dr inż. Andrzej Wysokiński, prof. dr hab. Stanisław Kalembasa – Katedra Gleboznawstwa i Chemii Rolniczej, Wydział Przyrodniczy, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach, ul. Prusa 14, 08-110 Siedlce; tel.: 25 643 12 87, 25 643 13 86; e-mail: awysoki@uph.edu.pl, kalembasa@uph.edu.pl*

wynosił 32,0% całkowitej jego zawartości. Frakcje chromu rozpuszczalne w wodzie i wymienne stanowiły najczęściej śladowe ilości. W trakcie kompostowania badanych osadów ściekowych oraz ich mieszanin z CaO, popiołami z węgla brunatnego i kamiennego obserwowano najczęściej zmniejszenie procentowego udziału niklu i chromu w postaci frakcji mobilnych, tj. frakcji rozpuszczalnej w wodzie i frakcji wymiennej. Jednocześnie najczęściej obserwowano zwiększenie udziału frakcji rezydualnej i frakcji organicznej obydwu metali ciężkich.

Summary

The influence of ash from brown coal, ash from pit-coal and CaO addition to sewage sludge as well as the composting process of these mixtures on the total content of nickel and chromium and its fractions separated by sequential method was investigated. The mixtures of sewage sludge with calcium oxide contained less studied heavy metals than in only sludge. The nickel content in mixture of sewage sludge with ashes most often was higher, but chromium was smaller than in sludge without additions. During the composting process the content of nickel and chromium in sewage sludge and in mixtures with all materials added to them was slightly increased. In fresh and composted sewage sludge as well as in all mixtures the highest part of nickel and chromium was determined in fraction adsorbed on oxides of iron and manganese (average 36.1% Ni and 48.7% Cr).

In sewage sludge and in their mixtures with all additives the part of nickel in mobile fraction (dissolvable and exchange form) obtained the average 32.0 % of his total content.

The chromium in dissolvable and exchangeable fractions was present most often in vestigial amounts. The composting process of sewage sludge and their mixtures with all components caused a decrease in the content of nickel and chromium in mobile fractions (dissolvable and exchange form) but an increase in the organic and residual fractions.

1. WPROWADZENIE

W gronie substancji mających negatywny wpływ na środowisko na jednym z czołowych miejsc sklasyfikowano metale ciężkie. Ich szkodliwość polega na możliwości kumulowania się w organizmach żywych i ich chronicznej toksyczności [Krogmann i in. 1999; Gruca-Królikowska, Waclawek 2006]. Skutki zdrowotne regularnego spożywania nawet śladowych ilości metali ciężkich mogą ujawnić się po dłuższym okresie czasu. Zasobnym źródłem tych pierwiastków dla ludzi i zwierząt mogą być spożywane rośliny. Metale ciężkie stanowią więc zagrożenie dla jakości płodów rolnych. W glebach użytkowanych rolniczo źródłem metali ciężkich dla roślin mogą być mineralne i organiczne materiały odpadowe stosowane w nawożeniu. Często do rolniczego zagospodarowania kierowane są osady ściekowe. Taki sposób ich utylizacji jest uzasadniony ekonomicznie ze względu na wykorzystanie znajdujących się w osadach dużych ilości substancji organicznej oraz pierwiastków biogennych, wzbogacających glebę [Górecki 1997]. Ponadnormatywna zawartość

składników niepożądanych w osadach ściekowych, takich jak: metale ciężkie lub skażenia sanitarne, dyskwalifikuje te materiały odpadowe pod względem rolniczego wykorzystania [Rozporządzenie... 2010]. Ilość metali ciężkich pobieranych przez rośliny nawożone osadami ściekowymi zależy nie tylko od bezwzględnej ich ilości wprowadzonej do gleby, ale także od działania środków i zabiegów łagodzących skutki podwyższenia zawartości tych pierwiastków. Zmniejszenie rozpuszczalności, mobilności i przyswajalności dla roślin większości metali ciężkich można uzyskać przez wapnowanie gleb [Gorlach, Gambuś 2000, Soriano-Disla i in. 2008, Biolkova i in. 2011].

Interesującym rozwiązaniem pod kątem fitotoksyczności tych pierwiastków są procesy sanitacji osadów przez ich mieszanie z tlenkiem wapnia lub substancjami o wysokiej zawartości wapnia, np. z popiołami z energetyki. Takie postępowanie prowadzi nie tylko do ilościowych zmian zawartości metali ciężkich, ale również może wpływać na formy, w jakich one występują [Rosik-Dulewska 2000, Kalembasa, Wysokiński 2004]. Zagrożenie ekosystemów metalami ciężkimi, oprócz oznaczania ich całkowitej zawartości, powinno być uzupełniane oceną ich mobilności na podstawie określenia form, w jakich występują [Bień i in. 2011, Jakubus, Czekala 2001]. Zastosowanie analizy specjacyjnej metali ciężkich w osadzie ściekowym pozwala na określenie zawartości form o różnej biodostępności, w tym form rozpuszczalnych w wodzie, w stosunku do ich całkowitej ilości. Informacja ta jest pomocna przy ocenie zdolności migracji jonów metali z osadów ściekowych do innych elementów środowiska [Wilk, Gworek 2009, Gawdzik 2010].

Według rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie katalogu odpadów [2001] uboczne produkty spalania (UPS), jakimi są popioły wytwarzane w energetyce, nie są odpadami niebezpiecznymi i jest możliwe ich rolnicze wykorzystanie. Obok dużej zawartości związków o charakterze alkalicznym w popiołach występują znaczne ilości pierwiastków zaliczanych do grupy mikroelementów oraz metali ciężkich. Zawartość metali ciężkich w popiołach nie stanowi zagrożenia dla nawożonych nimi roślin [Bogacz i in. 1995, Kalembasa i in. 2008, Antonkiewicz 2009]. Dlatego należy rozważyć szersze wykorzystanie popiołów jako sorbentów metali ciężkich.

Celem przeprowadzonych badań było określenie całkowitej zawartości niklu i chromu oraz ich frakcji w świeżych i kompostowanych osadach ściekowych z dodatkiem CaO, popiołu z węgla brunatnego i kamiennego stosowanych do higienizacji osadów.

2. MATERIAŁ I METODY BADAŃ

W badaniach wykorzystano osady ściekowe pochodzące z mechaniczno-biologicznych oczyszczalni ścieków w Siedlcach i Łukowie, powstałe w wyniku oczyszczania ścieków komunalnych z niewielkim udziałem ścieków przemysłowych (głównie z przemysłu rolno-spożywczego). W procesie technologicznym oczyszczalni osady ściekowe z Siedlec w końcowym etapie ich wydzielenia i zagęszczania poddawano fermentacji metanowej

i odwodnieniu na prasie taśmowej. Stabilizacja osadów ściekowych z Łukowa odbywała się w warunkach tlenowych, a nadmiar wody usuwano przez odwirowanie. Wykorzystane w badaniach organiczne materiały odpadowe zawierały odpowiednio 18,7% oraz 13,8% suchej masy (s.m.). Świeże osady ściekowe mieszano oddzielnie z CaO, popiołem z węgla brunatnego i popiołem z węgla kamiennego, w stosunku wagowym 2:1 w przeliczeniu na suchą masę. Tak otrzymane mieszaniny kompostowano w 200 dm³ pojemnikach z tworzyw sztucznych przez okres 3 miesięcy w temperaturze około 20°C. Co 30 dni komposty mieszano. Popiół z węgla brunatnego pochodzący z trzeciego filtra odpylenia spalin w elektrociepłowni Pątnów, spalającej węgiel brunatny z kopalni Bełchatów, zawierał 32,06 mg Ni i 74,82 mg Cr w 1 kg s.m. Popiół z węgla kamiennego pochodzący z przedsiębiorstwa energetycznego PEC w Siedlcach zawierał 71,99 mg Ni oraz 30,05 mg Cr w 1 kg s.m.

Całkowitą zawartość niklu i chromu oznaczono metodą ICP-AES w roztworach podstawowych uzyskanych po mineralizacji badanych materiałów „na sucho” w temperaturze 450°C. Uzyskany popiół po mineralizacji zalano 6 mol·dm⁻³ HCl w celu rozłożenia węglanów i odparowano na łaźni piaskowej do sucha. Następnie uzyskane chlorki przeniesiono do kolb miarowych w 10% roztworze HCl.

Frakcje niklu i chromu wydzielono metodą sekwencyjną (wg Tessier'a), wykorzystując do ekstrakcji kolejno: H₂O, 1 mol·dm⁻³ CaCl₂, 1 mol·dm⁻³ CH₃COONa o pH ok. 5,0; 0,75 mol·dm⁻³ (NH₄)₂C₂O₄ o pH 3,25; 0,1 mol·dm⁻³ Na₄P₂O₇ [Tessier 1979, Szumska, Gworek 2009]. Ekstrakcję prowadzono przez 3 godziny w probówkach wirówkowych, następnie osad odwirowywano przez 20 minut przy prędkości obrotowej 5000 obr·min⁻¹. Po dekantacji roztworu przed zastosowaniem kolejnego ekstrahenta fazę stałą przemywano 2-krotnie H₂O, odwirowywano (j.w.) i uzupełniano właściwy roztwór podstawowy. Następnie wszystkie roztwory poddano mineralizacji w H₂O₂ odparowując roztwory podstawowe do ok. 5 cm³. Pozostałość po odparowaniu przeniesiono do kolb miarowych w 10% roztworze HCl i oznaczono zawartość badanych metali ciężkich metodą ICP-AES.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

Zawartość niklu w osadach ściekowych z Siedlec (27,44 mg·kg⁻¹) była prawie o połowę większa niż w osadach z Łukowa (19,46 mg·kg⁻¹, tab. 1), ilość chromu oznaczona w osadach ściekowych z Łukowa (320,1 mg·kg⁻¹) była natomiast ponad 11-krotnie większa niż w osadach z Siedlec (27,44 mg·kg⁻¹, tab. 2). Dość wysoką zawartość chromu w osadach ściekowych z Łukowa można wiązać z działalnością na terenie zlewni ścieków tamtejszej oczyszczalni wielu zakładów obuwniczych i garbarni skór. Zawartość oznaczonych metali ciężkich w osadach ściekowych wykorzystanych w badaniach nie przekroczyła norm dopuszczających te substancje do stosowania w rolnictwie [Rozporządzenie... 2010].

Po dodaniu CaO do osadów ściekowych z Siedlec i Łukowa otrzymano mieszaniny o mniejszej zawartości niklu – odpowiednio o 41,0 i 44,3% (tab. 1).

Tabela 1. Zawartość całkowita oraz frakcje niklu ($\text{mg Ni}\cdot\text{kg}^{-1}$ w s.m.) w świeżych i kompostowanych osadach ściekowych i ich mieszaninach z CaO oraz popiołami

Table 1. Total content and fraction of nickel ($\text{mg Ni}\cdot\text{kg}^{-1}$ w D.M.) in fresh and composted sewage sludge and their mixtures with CaO and ashes

Rodzaj osadu	Rodzaj dodatku	Przed lub po kompostowaniu	Frakcje						Zawartość całkowita
			rozpuszczalna w wodzie	wymienna	węglanowa	tlenkowa	organiczna	rezydualna	
Osady ściekowe z Siedlec	bez dodatku	świeże kompostowane	7,08 5,64	2,39 3,26	2,23 3,83	10,56 14,81	2,48 2,86	2,70 4,86	27,44 35,26
	CaO	świeże kompostowane	3,31 3,36	1,09 1,40	1,74 1,36	4,78 5,78	2,05 1,68	3,21 5,12	16,18 18,70
	popiół 1 ²	świeże kompostowane	6,28 4,03	4,05 3,83	3,01 3,11	12,43 15,40	1,89 2,89	2,55 8,88	30,21 38,14
	popiół 2 ³	świeże kompostowane	11,33 10,24	2,68 4,35	3,84 3,27	19,95 17,00	1,74 2,58	2,75 15,75	42,29 53,19
Osady ściekowe z Łukowa	bez dodatku	świeże kompostowane	5,44 4,94	3,30 2,46	2,30 2,51	4,20 9,94	2,15 2,25	2,07 2,39	19,46 24,49
	CaO	świeże kompostowane	2,74 2,36	2,39 2,85	0,99 1,27	2,86 3,35	1,70 1,37	0,16 1,11	10,84 12,31
	popiół 1 ²	świeże kompostowane	4,82 2,40	3,33 3,73	4,32 4,69	11,37 15,35	1,60 1,25	1,93 9,78	27,37 37,20
	popiół 2 ³	świeże kompostowane	6,43 6,98	3,88 3,89	2,21 2,70	6,46 14,08	2,97 1,95	16,22 18,33	38,17 47,93
Średnie dla dodatków	bez dodatku		5,78	2,85	2,72	9,88	2,44	3,01	26,66
	CaO		2,94	1,93	1,34	4,19	1,70	2,40	14,51
	popiół 1 ²		4,38	3,74	3,78	13,64	1,91	5,79	33,23
	popiół 2 ³		8,75	3,70	3,01	14,37	2,31	13,26	45,40
NIR _{0,05}			0,70	0,39	0,36	1,54	0,25	1,33	4,44

Objaśnienia: popiół 1² – popiół z węgla brunatnego, popiół 2³ – popiół z węgla kamiennego.

Zawartość chromu w mieszaninach badanych osadów ściekowych z CaO była odpowiednio o 37,8 i 34,4% mniejsza niż w tych osadach bez dodatku (tab. 2).

Tabela 2. Zawartość całkowita oraz frakcje chromu ($\text{mg Cr}\cdot\text{kg}^{-1}$ w s.m.) w świeżych i kompostowanych osadach ściekowych i ich mieszaninach z CaO i popiołami

Table 2. Total content and fraction of chromium ($\text{mg Cr}\cdot\text{kg}^{-1}$ in D.M.) in fresh and composted sewage sludge and their mixtures with CaO and ashes

Rodzaj osadu	Rodzaj dodatku	Przed lub po kompostowaniu	Frakcje						Zawartość całkowita
			rozpuszczalna w wodzie	wymienna	węglanowa	tlenkowa	organiczna	rezydualna	
Osady ściekowe z Siedlec	bez dodatku	świeże kompostowane	0,375 0,380	n.o. n.o.	0,382 0,193	12,231 12,514	8,149 8,721	6,341 6,616	27,478 28,424
	CaO	świeże kompostowane	0,314 0,228	0,065 n.o.	n.o. 0,015	7,173 7,877	6,265 6,736	3,277 5,115	17,094 19,971
	popiół ¹²	świeże kompostowane	0,379 0,359	0,012 n.o.	0,298 0,139	21,559 21,725	9,991 10,140	7,808 8,508	40,047 40,871
	popiół ²³	świeże kompostowane	0,549 0,234	0,059 n.o.	0,100 0,201	10,642 11,060	10,272 9,398	3,686 7,602	25,308 28,495
Osady ściekowe z Łukowa	bez dodatku	świeże kompostowane	7,016 5,394	0,753 0,434	2,372 2,781	166,608 208,630	61,847 66,132	81,526 89,823	320,122 373,194
	CaO	świeże kompostowane	0,766 0,587	0,459 0,579	0,098 0,137	82,096 90,877	41,367 36,318	85,282 87,846	210,068 216,344
	popiół ¹²	świeże kompostowane	5,965 1,392	0,567 0,131	4,133 2,514	140,777 149,752	37,799 41,315	48,700 50,629	237,941 245,733
	popiół ²³	świeże kompostowane	5,395 2,479	0,556 0,095	2,652 1,935	131,046 145,053	46,031 48,920	41,128 34,662	226,808 233,144
Średnie dla dodatków	bez dodatku		3,291	0,297	1,432	99,996	36,212	46,077	187,305
	CaO		0,474	0,276	0,063	47,006	22,672	45,380	115,869
	popiół ¹²		2,024	0,178	1,771	83,453	24,811	28,911	141,148
	popiół ²³		2,164	0,178	1,222	74,450	28,655	21,770	128,439
NIR _{0,05}			0,351	0,038	0,193	12,448	4,227	5,184	22,048

Objaśnienia: popiół¹² – popiół z węgla brunatnego, popiół²³ – popiół z węgla kamiennego, n.o. – nie oznaczono.

Po dodaniu popiołu z węgla brunatnego do osadów ściekowych z Siedlec otrzymano mieszaniny zawierające o 10,1% więcej niklu oraz o 45,7% więcej chromu w porównaniu z ich zawartością w osadach przed dodatkiem. Mieszaniny z tym popiołem osadów ściekowych z Łukowa zawierały o 40,6% więcej niklu oraz o 25,7% mniej chromu niż same osady. Mieszaniny osadów ściekowych z Siedlec i Łukowa z popiołem z węgla kamiennego zawierały odpowiednio o 54,1 i 96,1% więcej niklu niż same osady.

Po dodaniu do tych osadów popiołu z węgla kamiennego otrzymano mieszaniny o mniejszej zawartości chromu – odpowiednio o 7,9 i 29,1%. Kompostowanie osadów ściekowych po metanowej fermentacji i stabilizowanych w warunkach tlenowych zwiększyło w nich zawartość niklu odpowiednio o 28,5 i 25,8%. Kompostowane mieszaniny osadów z CaO, popiołem z węgla brunatnego i kamiennego zawierały więcej niklu odpowiednio o 14,6; 31,1 i 25,7% w porównaniu z jego zawartością przed kompostowaniem (wartości średnie dla osadów z Siedlec i Łukowa, tab. 1).

Po trzech miesiącach kompostowania osadów ściekowych z Siedlec uzyskano niewielkie zwiększenie całkowitej zawartości chromu (o 3,4%). W osadach ściekowych z Łukowa zwiększenie zawartości tego metalu ciężkiego w efekcie kompostowania wynosiło 16,6% (tab. 2). Zawartość chromu w kompostowanych mieszaninach osadów ściekowych ze wszystkimi komponentami była nieco większa niż w tych materiałach przed kompostowaniem. Efekt niewielkiego zwiększenia zawartości niklu i chromu w badanych materiałach organicznych i organiczno-mineralnych w czasie kompostowania był spowodowany prawdopodobnie mineralizacją substancji organicznej w nich zawartej.

Największy udział w całkowitej zawartości niklu w świeżych osadach ściekowych z Siedlec i Łukowa stanowiły frakcje zaadsorbowana na tlenkach i rozpuszczalna w wodzie. Ich procentowy udział wynosił odpowiednio 38,4 i 25,7% w osadach z Siedlec oraz 21,6 i 28,0% w osadach z Łukowa (tab. 1). Udział frakcji wymiennej, węglanowej organicznej i rezydualnej w całkowitej zawartości niklu wynosił po około 10% całkowitej jego zawartości w badanych osadach.

Największy udział w ogólnej zawartości chromu w świeżych osadach ściekowych stanowiła frakcja zaadsorbowana na tlenkach, której ilość wynosiła 44,5% w osadach z Siedlec i 52,0% w osadach z Łukowa (tab. 2). Kolejną pod względem ilościowym była frakcja organiczna, której udział w osadach z Siedlec i Łukowa wynosił odpowiednio 29,7 i 19,3% oraz frakcja rezydualna: 23,1 i 25,5%. Frakcje chromu o największej mobilności w środowisku, tzn. rozpuszczalna w wodzie i wymienna, w całkowitej zawartości tego metalu stanowiły bardzo niewielki udział (do 2,2%). Frakcja węglanowa, podobnie jak dwie poprzednie, występowała w śladowej ilości – do 1,4% całkowitej zawartości chromu.

Przedstawione wyniki potwierdzają tezę, że w osadach ściekowych niewielka część całkowitej zawartości metali ciężkich występuje w postaci frakcji mobilnych, lecz tworzą one najczęściej połączenia z frakcją organiczną i glinokrzemianową [Obarska-Pempkowiak i in. 2003].

Oznaczona niewielka ilość chromu we frakcjach najbardziej mobilnych znajduje potwierdzenie w badaniach innych autorów [Gondek 2006]. W porównaniu z chromem i innymi metalami ciężkimi, znacznie wyższą mobilnością, wynikającą z oznaczenia znacznego udziału frakcji rozpuszczalnej w wodzie, wymiennej i węglanowej, odznacza się nikiel [Latosińska, Gawdzik 2011].

Dodatek CaO do osadów ściekowych z Siedlec zwiększył procentowy udział niklu we frakcji węglanowej, organicznej i rezydualnej, a zmniejszył udział frakcji rozpuszczal-

nej w wodzie, wymiennej i tlenkowej. Po dodaniu CaO do osadów z Łukowa otrzymano mieszaniny o większym procentowym udziale frakcji wymiennej, tlenkowej i organicznej, a mniejszym udziale frakcji rozpuszczalnej w wodzie węglanowej i rezydualnej w całkowitej zawartości tego metalu ciężkiego. Mieszaniny osadów ściekowych z Siedlec z popiołem z węgla brunatnego zawierały większy niż w samych osadach udział niklu we frakcji wymiennej, węglanowej i tlenkowej, a mniejszy udział frakcji rozpuszczalnej w wodzie, organicznej i rezydualnej. Po dodaniu tego popiołu do osadów z Łukowa otrzymano mieszaniny o większym udziale niklu w postaci frakcji węglanowej i tlenkowej i mniejszym udziale pozostałych frakcji, w porównaniu z ich ilością w samych osadach.

Dodatek popiołu z węgla kamiennego do osadów ściekowych z Siedlec zwiększył udział niklu we frakcji rozpuszczalnej w wodzie, węglanowej i tlenkowej, natomiast zmniejszył się udział frakcji wymiennej, organicznej i rezydualnej. Po dodaniu tego popiołu do osadów z Łukowa zwiększył się udział niklu we frakcji rezydualnej, udział pozostałych frakcji natomiast uległ zmniejszeniu. Dodatek CaO do obydwu osadów ściekowych zwiększył procentowy udział wymiennej i organicznej frakcji chromu, zmniejszył natomiast udział frakcji rozpuszczalnej w wodzie, węglanowej i tlenkowej. Udział rezydualnej frakcji chromu zmniejszył się po dodaniu popiołu z węgla kamiennego do osadów z Siedlec, a zwiększył po jego dodaniu do osadów z Łukowa. Po dodaniu popiołu z węgla brunatnego do osadów ściekowych z Siedlec zwiększył się udział chromu we frakcji tlenkowej, zmniejszył się natomiast udział frakcji rozpuszczalnej w wodzie, węglanowej, organicznej i rezydualnej. W efekcie dodania tego popiołu do osadów z Łukowa zwiększył się udział frakcji rozpuszczalnej w wodzie, węglanowej i tlenkowej, a zmniejszył się udział frakcji organicznej i rezydualnej.

Po dodaniu popiołu z węgla kamiennego do osadów ściekowych z Siedlec zwiększeniu uległ udział frakcji rozpuszczalnej w wodzie, wymiennej i organicznej, a zmniejszył się udział frakcji węglanowej, tlenkowej i rezydualnej. W mieszaninach osadów z Łukowa z popiołem z węgla kamiennego odnotowano mniejszy udział frakcji rezydualnej, a większy udział frakcji rozpuszczalnej w wodzie, węglanowej, tlenkowej i organicznej niż w samych osadach.

Badania przeprowadzone przez Gawdzik [2010] i Rosik-Dulewską [2000 i 2001] wskazują na niewielki udział mobilnych frakcji niklu i chromu w osadach ściekowych z dodatkiem mineralnych substancji odpadowych. Pierwiastki te są związane we frakcjach słabo rozpuszczalnych, o niewielkiej dostępności dla roślin. Są to frakcje związane z tlenkami żelaza i manganu, frakcja organiczna oraz frakcja związana minerałami krzemianowymi i innymi trwałymi związkami.

W trakcie kompostowania badanych osadów ściekowych oraz ich mieszanin z CaO, popiołami z węgla brunatnego i kamiennego uzyskano najczęściej zmniejszenie procentowego udziału niklu i chromu w postaci frakcji mobilnych, tj rozpuszczalnej w wodzie i wymiennej. Jednocześnie najczęściej obserwowano zwiększenie udziału frakcji rezydualnej i organicznej obydwu metali ciężkich, ale istotności różnic pomiędzy wartościami średnimi tych cech nie zawsze potwierdzono statystycznie (tab. 3, 4).

Tabela 3. Średnie całkowitej zawartości oraz frakcji niklu ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.) w osadach ściekowych dla rodzaju osadu oraz procesu kompostowania

Table 3. The average of total content and fraction of nickel ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ D.M.) in sewage sludge for kind of sludge as well as for composting process

Badany czynnik		Frakcje						Zawartość całkowita
		rozpuszczalna w wodzie	wymienna	węglanowa	tlenkowa	organiczna	rezydualna	
Rodzaj osadu ściekowego	z Siedlec	6,41	2,88	2,80	12,59	2,27	5,73	32,68
	z Łukowa	4,51	3,23	2,62	8,45	1,91	6,50	27,22
	NIR _{0.05}	0,37	0,21	n.i.	0,82	0,13	0,71	2,36
Proces kompostowania osadów	osad świeży	5,93	2,89	2,58	9,08	2,07	3,95	26,50
	osad kompostowany	4,99	3,22	2,84	11,96	2,10	8,28	33,40
	NIR _{0.05}	0,37	0,21	0,19	0,82	n.i.	0,71	2,36

Objaśnienie: n.i. – różnice pomiędzy wartościami średnimi nieistotne.

Tabela 4. Średnie całkowitej zawartości oraz frakcji chromu ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.) w osadach ściekowych dla rodzaju osadu oraz procesu kompostowania

Table 4. The average of total content and fraction of chromium ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ D.M.) in sewage sludge for kind of sludge as well as for composting process

Badany czynnik		Frakcje						Zawartość całkowita
		rozpuszczalna w wodzie	wymienna	węglanowa	tlenkowa	organiczna	rezydualna	
Rodzaj osadu ściekowego	z Siedlec	0,352	0,017	0,166	13,098	8,709	6,119	28,461
	z Łukowa	3,624	0,447	2,078	139,355	47,466	64,950	257,919
	NIR _{0.05}	0,187	0,020	0,103	6,619	2,248	2,756	11,724
Proces kompostowania osadów	osad świeży	2,595	0,309	1,254	71,517	27,715	34,719	138,108
	osad kompostowany	1,382	0,155	0,989	80,936	28,460	36,350	148,272
	NIR _{0.05}	0,187	0,020	0,103	6,619	n.i.	n.i.	n.i.

Objaśnienie: n.i. – różnice pomiędzy wartościami średnimi nieistotne.

Przedstawione wyniki badań własnych oraz dane podawane w literaturze, dotyczące form, w jakich nikiel i chrom występują w świeżych i kompostowanych osadach ściekowych, oraz ich mieszaninach z CaO oraz mineralnymi substancjami odpadowymi o dużej zawartości związków wapnia – np. popiołami z elektrowni, wskazują na niewielkie zagrożenie środowiska ich wpływem. Badane metale ciężkie w przeważającej ilości związane są z tlenkami żelaza i manganu oraz z substancją organiczną, co w znaczny sposób ogranicza ich mobilność w środowisku [Wilk, Gworek 2009, Ignatowicz i in. 2011].

4. WNIOSKI

1. Dodatek popiołów z elektrowni do osadów ściekowych o małej zawartości niklu i chromu zwiększył zawartość tych metali ciężkich w otrzymanych mieszaninach. Po dodaniu tych popiołów do osadów o dość dużej zawartości chromu (z Łukowa) uzyskano mieszaniny o mniejszej zawartości tego metalu ciężkiego niż w samych osadach.
2. W osadach ściekowych bez dodatków, a także w ich mieszaninach z CaO oraz z popiołami z węgla brunatnego i kamiennego, największy udział w całkowitej zawartości niklu stanowiła frakcja zaadsorbowana na tlenkach żelaza i manganu oraz rozpuszczalna w wodzie. Chrom w badanych materiałach występował głównie w postaci frakcji zaadsorbowanej na tlenkach, rezydualnej i organicznej. Zawartość mobilnych form chromu była znikoma.
3. Proces kompostowania zwiększył całkowitą zawartość niklu i chromu w samych osadach oraz w ich mieszaninach z CaO, z popiołami z węgla brunatnego i kamiennego. Zmniejszył się natomiast procentowy udział niklu i chromu w postaci frakcji mobilnych, tj. rozpuszczalnej w wodzie i wymiennej. Jednocześnie najczęściej obserwowano zwiększenie udziału frakcji rezydualnej i organicznej obydwu metali ciężkich.

PIŚMIENNICTWO

- ANTONKIEWICZ J. 2009. Wykorzystanie popiołów paleniskowych do wiązania metali ciężkich występujących w glebie. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*. 41: 398–405.
- BIEŃ J., CHLEBOWSKA-OJRZYŃSKA M., ZABOCHNICKA-ŚWIĄTEK M. 2011. Ekstrakcja sekwencyjna w osadach ściekowych. *Proceedings of ECOpole*. 5, 1: 173–178.
- BJELKOVA M., VETROVCOVA M., GRIGA M., SKARPA P. 2011. Effect of sewage sludge in soil on Cd, Pb and Zn accumulation in the *Linum usitatissimum* L. *Ecol. Chem. Eng. A*. 18, 2: 265–274.
- BOGACZ A., CHODAK T., SZERSZEŃ L. 1995. Badania nad przydatnością popiołów lotnych z elektrowni Opole do zagospodarowania rolniczego. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 418: 671–676.

- GAWDZIK J.I. 2010. Specjacja metali ciężkich w osadzie ściekowym na przykładzie wybranej oczyszczalni komunalnej. *Ochrona Środowiska*. 32, 4: 15–19.
- GONDEK K. 2006. Zawartość różnych form metali ciężkich w osadach ściekowych i kompostach. *Acta Agroph.* 8, 4: 825–838.
- GORLACH E., GAMBUŚ F. 2000. Potencjalnie toksyczne pierwiastki śladowe w glebie (nadmiar, szkodliwość, przeciwdziałanie). *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 472: 275–296.
- GÓRECKI H. 1998. Nawozy mineralno-organiczne na bazie odpadów przemysłowych i rolniczych. *Prace Nauk. AE we Wrocławiu*. 792: 134–152.
- GRUCA-KRÓLIKOWSKA S., WACŁAWEK W. 2006. Metale w środowisku. Cz. II. Wpływ metali ciężkich na rośliny. *Chemia – Dydaktyka – Ekologia – Metrologia*. 11, 1–2: 41–56.
- IGNATOWICZ K., GARLICKA K., BREŃKO T. 2011. Wpływ kompostowania osadów ściekowych na zawartość wybranych metali i ich frakcji. *Inżynieria Ekologiczna*. 25: 231–241.
- JAKUBUS M., CZEKAŁA J. 2001. Heavy metal speciation in sewage sludge. *Polish J. Environ. Stud.* 10, 4: 245–250.
- KALEMBASA S., WYSOKIŃSKI A. 2004. Wpływ dodatku popiołów do osadów ściekowych oraz kompostowania otrzymanych mieszanin na zawartość miedzi i cynku w wydzielonych frakcjach. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 502: 825–830.
- KALEMBASA S., GODLEWSKA A., WYSOKIŃSKI A. 2008. Skład chemiczny popiołów z węgla brunatnego i kamiennego w aspekcie ich rolniczego zagospodarowania. *Roczniki Gleboznawcze* 59, 2: 93–97.
- KROGMANN U., BOYLES L.S., BAMKA W.J., CHAIPRAPAT S., MARTEL C.J. 1999. Biosolids and sludge management. *Water Environment Research*. 71: 692–714.
- LATOSIŃSKA J., GAWDZIK J. 2011. Analiza mobilności metali ciężkich z komunalnych osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków w Sobkowie. *Arch. Waste Management and Environ. Prot.* 13, 2: 39–46.
- OBARSKA-PEMPKOWIAK H., BUTAJŁO W., STANISZEWSKI A. 2003. Możliwości przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych ze względu na zawartość metali ciężkich. W: *Nowe spojrzenie na osady ściekowe – odnawialne źródła energii*. Cz. I: Wyd. Polityki Częstochowskiej. 143–153.
- ROSIK-DULEWSKA CZ. 2000. Sanitation of waste water sludge with mineral wastes as metals speciation forms. *Arch. Envir. Prot.* 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.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie katalogu odpadów z dnia 27 września 2001 roku** (Dz. U. nr 112, poz. 1206).
- Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie komunalnych osadów ściekowych z dnia 13 lipca 2010 roku** (Dz. U. nr 137, poz. 924).
- SORIANO-DISLA J.M., GOMEZ I., GUERRERO C., JORDAN M.M., NAWARRO-PEDRENO J. 2008. Soil factors related to heavy metal bioavailability after sewage sludge ap-

- plication. *Fres. Environ. Bull.* 17, 11a: 1839–1845.
- SZUMSKA M., GWOREK B. 2009. Metody oznaczania frakcji metali ciężkich w osadach ściekowych. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 41: 42–63.
- TESSIER A., CAMPBELL P.B.C., BISSON M. 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry* 51, 7: 844–851.
- WILK M., GWOREK B. 2009. Metale ciężkie w osadach ściekowych. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 39: 40–59.