

Lidia DĄBROWSKA, Rafał NOWAK

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii  
ul. Dąbrowskiego 69, 42-200 Częstochowa  
e-mail: dabrowska@is.pcz.czest.p

## Frakcje chemiczne metali ciężkich w osadach ściekowych i w stałej pozostałości po ich spalaniu

Spalanie osadów ściekowych powoduje, że stężenie metali ciężkich w powstałych stałych pozostałościach jest wyższe niż w osadach, z drugiej jednak strony może przyczynić się do przemian chemicznych w mniej mobilne formy metali. Celem badań było wykazanie, w jakich formach chemicznych występują metale w wybranych osadach ściekowych oraz w stałej pozostałości otrzymanej po ich spalaniu w temperaturze 800°C. Frakcjonowanie metali (Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, Cr) w osadach ściekowych i w pozostałości po spalaniu osadów przeprowadzono zgodnie z procedurą ekstrakcji sekwencyjnej BCR. Wykazano, że w osadach ściekowych metale związane były głównie z frakcją organiczno-siarczkową (52÷90% całkowitej ilości). W znaczących ilościach cynk i kadm występowały również we frakcji tlenków żelaza i manganu, nikiel we frakcji wymiennie-węglanowej, natomiast ołów we frakcji rezydualnej, uważanej za trudno dostępną i chemicznie stabilną (metale znajdujące się w siatce krystalograficznej mineralów). Potwierdzono, że w stałych pozostałościach po spalaniu osadów stężenia metali we frakcjach rezydualnych były wyższe w odniesieniu do stężeń w tych frakcjach w osadach. Najwyższą zawartość w tej frakcji uzyskano dla chromu (98%), cynku (91÷95%), ołowiu (85÷96%), niklu (82÷92%), miedzi (74÷85%).

**Słowa kluczowe:** osady ściekowe, spalanie, metale ciężkie, ekstrakcja sekwencyjna

### Wprowadzenie

Według założeń Krajowego planu gospodarki odpadami 2014 dominującym sposobem zagospodarowania osadów ściekowych w Polsce po 2020 roku będzie termiczne unieszkodliwianie, wykorzystujące ich właściwości paliwowe, oraz przyrodnicze i rolnicze zagospodarowanie, w którym wykorzystywane są właściwości nawozowe osadów przy jednoczesnym spełnieniu wymogów dotyczących bezpieczeństwa sanitarnego i chemicznego. Technologie termicznego przekształcania oparte są na takich procesach, jak piroliza i spalanie. Procesy te umożliwiają zmniejszenie objętości i masy odpadów. Reakcjom towarzyszy wydzielanie ciepła, co stwarza możliwość odzysku energii [1].

Osady ściekowe zawierają metale ciężkie w postaci różnych związków chemicznych. Podczas spalania związki metali mogą ulegać transformacjom w zależności od warunków temperaturowych i środowiska reakcji. Popiół lotny powstający

w procesie spalania osadów zawiera w swoim składzie m.in. metale w postaci ich lotnych form, które są emitowane z gazami spalinowymi i popiołem lotnym, natomiast bardziej trwale termicznie pozostają w żużlu. Lotność pierwiastka zależy od postaci, w jakiej występuje, składu osadów oraz warunków procesu spalania [2-4]. Ważna jest identyfikacja form chemicznych metali ciężkich oraz ich ilościowe oznaczenie w celu oceny potencjalnego zagrożenia dla danego ekosystemu ze strony metali zakumulowanych w osadach czy też w stałych produktach powstających podczas spalania osadów. Drobne frakcje popiołów lotnych mogą mieć inny skład chemiczny niż frakcje pozostałe w żużlu. W celu oceny zawartości form mobilnych i niemobilnych metali ciężkich w osadach czy też żużlach i popiołach wykorzystuje się ekstrakcję sekwencyjną. Pozwala ona rozdzielić metale na formy chemiczne, które mogą być uwalniane do roztworu w różnych warunkach środowiskowych. Ekstrakcja sekwencyjna umożliwia wyekstrahowanie metali z frakcji wymiennie-węglanowej, tlenków żelaza i manganu, organiczno-siarczkowej oraz rezydualnej badanych próbek. Frakcja wymiennie-węglanowa uważana jest za najłatwiej uruchamianą w warunkach naturalnych, a przejście metalu z fazy stałej do cieczy może nastąpić np. przy zmianie pH czy też składu jonowego wody w wyniku przesunięcia równowagi w układzie sorpcja - desorpcja. Frakcja metali połączonych lub zatrzymanych na wodorotlenkach lub tlenkach żelaza i manganu (zwana redukowalną lub tlenkową) jest wrażliwa na zmiany potencjału oksydacyjno-redukcyjnego oraz termodynamicznie nietrwała w warunkach beztlenowych. Frakcja związana z materią organiczną i/lub siarczkami, zwana utleniającą, zawiera metale czasowo unieruchomione, jednak zachodzące procesy rozkładu tlenowego lub beztlenowego organicznej materii osadów mogą spowodować uwalnianie metali. Frakcję rezydualną stanowią głównie metale minerałów krzemianowych i glino-krzemianowych, jak również te, które nie zostały wyekstrahowane we wcześniejszych etapach ekstrakcji sekwencyjnej. W warunkach naturalnych metale te można uważać za trwale unieruchomione.

Celem badań było wykazanie, w jakich formach chemicznych występują metale w wybranych osadach ściekowych oraz w stałej pozostałości otrzymanej po ich spalaniu w temperaturze 800°C. Wiedza uzyskana na podstawie wyników analizy specyjnej metali ciężkich w osadach ściekowych i żużlach po spalaniu osadów jest szczególnie istotna, gdy osady lub żużle będą zagospodarowywane przyrodniczo, bo od tego, w jakich frakcjach są związane metale, zależy ich mobilność, a to z kolei decyduje o ich dostępności dla roślin i tym samym o efekcie toksycznym.

## 1. Materiał i metody badawcze

Jako materiał wykorzystano wysuszone osady ściekowe pobrane z dwóch oczyszczalni ścieków komunalnych, znajdujących się w Częstochowie i w Łęczycy koło Zielonej Góry.

Proces oczyszczania ścieków w oczyszczalni w Częstochowie (C), o przepustowości 46 000 m<sup>3</sup>/dobę, prowadzony jest metodą osadu czynnego przy uwzględnie-

niu procesów nityfikacji, denityfikacji, biologicznej i chemicznej defosfatacji. Stabilizacja osadów w tej oczyszczalni prowadzona jest procesem mezofilowej fermentacji metanowej. Ustabilizowane osady odwadniane są mechanicznie na prasie taśmowej, a następnie poddawane suszeniu w suszarce kolumnowej.

Proces oczyszczania ścieków w oczyszczalni odbierającej ścieki z Zielonej Góry (Z) prowadzony jest metodą osadu czynnego przy wykorzystaniu nityfikacji, denityfikacji oraz biologicznej defosfatacji. Przepustowość oczyszczalni wynosi 51 000 m<sup>3</sup>/dobę. Na oczyszczalni nie jest prowadzona stabilizacja osadów. Osady ściekowe po odwodnieniu w komorowej prasie filtracyjnej poddawane są suszeniu w turbosuszarce.

Pobrane osady ściekowe (C) i (Z) w postaci kulek i beleczek o rozmiarach 5÷10 mm charakteryzowały się wilgotnością równą odpowiednio 4,8 i 8,6%. Rozdrobnione w laboratorium poniżej 1 mm i wysuszone w temp. 105°C do stałej masy osady ściekowe w ilości 100 gramów spalano w parownicach kwarcowych w piecu muflowym przez 1 godzinę w temp. 800°C. Następnie zarówno w osadach ściekowych, jak i w stałej pozostałości po ich spaleniu oznaczono całkowitą zawartość metali ciężkich oraz zawartość we frakcjach chemicznych zdefiniowanych zastosowaną procedurą ekstrakcji sekwencyjnej.

Do oznaczenia całkowitej zawartości metali ciężkich (Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, Cr) zastosowano mineralizację przy użyciu wody królewskiej (65% HNO<sub>3</sub> + 37% HCl). Czas mineralizacji wynosił 2 godz., temp. 120°C. W celu ilościowego oznaczenia form występowania metali ciężkich w osadach oraz w pozostałości po spaleniu osadów przeprowadzono ekstrakcję sekwencyjną zgodnie z procedurą BCR:

- etap pierwszy - ekstrakcja metali wymiennych i związanych z węglanami (FI), zastosowano 0,11 M CH<sub>3</sub>COOH, czas wytrząsania 16 godz., temp. 22°C,
- etap drugi - ekstrakcja metali związanych z tlenkami żelaza i manganu (FII - frakcja redukowalna), zastosowano 0,5 M NH<sub>2</sub>OH·HCl (pH 2), czas wytrząsania 16 godz., temp. 22°C,
- etap trzeci - ekstrakcja metali związanych z materią organiczną i siarczkami (FIII - frakcja utleniająca), użyto 8,8 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (pH 2÷3), czas wytrząsania 1 godz., temp. 22°C i czas wytrząsania 2 godz., temp. 85°C oraz 1 M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, czas wytrząsania 16 godz., temp. 22°C,
- etap czwarty - ekstrakcja metali występujących w połączeniach praktycznie nierozpuszczalnych (FIV - frakcja rezydualna), zastosowano mineralizację 65% HNO<sub>3</sub> i 37% HCl, czas mineralizacji 2 godz., temp. 120°C.

Przygotowanie wymaganych odczynników i przeprowadzenie ekstrakcji wykonano zgodnie z wytycznymi zamieszczonymi w pracy [5]. Stężenia metali ciężkich (Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, Cr) w uzyskanych ekstraktach oznaczono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (spektrometr novAA 400, Analytik Jena) w czterokrotnym powtórzeniu.

Sposobem kontroli jakości wyników jest porównanie wyników oznaczeń zawartości poszczególnych indywidualnych z całkowitą zawartością metali oznaczoną niezależnie [6]. Sprawdzone zgodność całkowitej zawartości (T) metali w osadach

i w pozostałości po spaleniu z sumą zawartości metali w poszczególnych frakcjach (FI + FII + FIII + FIV). Zgodność obliczono wg wzoru:

$$\% \text{ zgodności} = \frac{FI + FII + FIII + FIV}{T} \cdot 100$$

## 2. Wyniki

Strata masy podczas spalania wysuszonych do stałej masy osadów (C) pochodzących z oczyszczalni w Częstochowie wyniosła 64%, natomiast osadów (Z) z oczyszczalni w Łęczycy koło Zielonej Góry - 66%. Całkowitą zawartość metali ciężkich w osadach i pozostałościach po spaleniu (wartość średnia) oraz sumę zawartości metali w poszczególnych frakcjach wraz ze zgodnością uzyskanych wyników przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Całkowita zawartość metali ciężkich i sumaryczna we frakcjach chemicznych osadów ściekowych i pozostałościach po spaleniu osadów

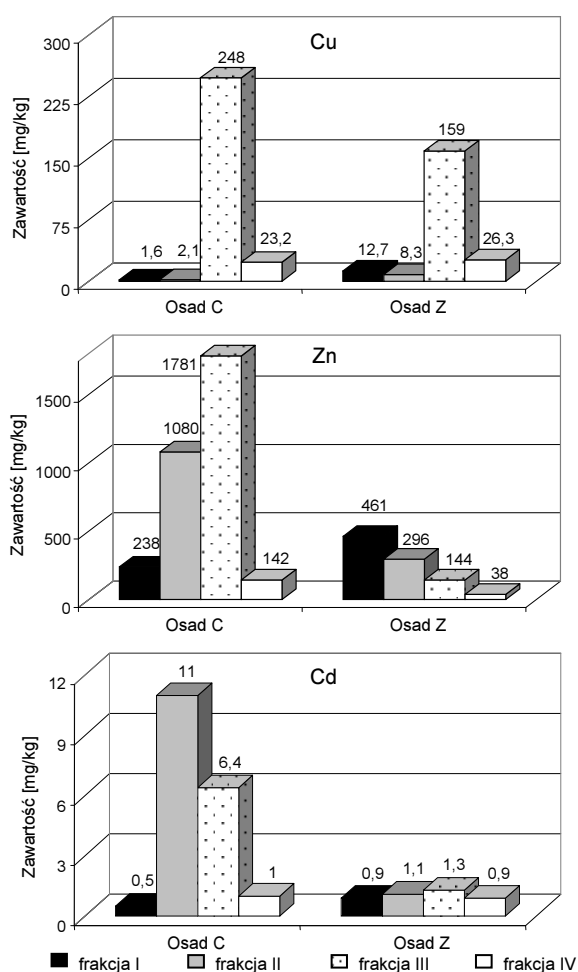
Table 1. Total content and chemical fractionation of heavy metals in sewage sludge and residue after ignition sludge

Próbka		Zawartość metali mg/kg s.m.					
		Cu	Zn	Cd	Ni	Pb	Cr
Osad C	Całkowita zawartość	283,0	3329,0	8,5	124,0	107,0	475,0
	∑ zawartość we frakcjach	274,9	3241,0	9,0	118,3	113,8	526,9
	Zgodność, %	97	97	106	95	106	111
Pozostałość C	Całkowita zawartość	728,0	8958,0	22,6	340,0	311,0	1051,0
	∑ zawartość we frakcjach	713,8	8776,0	21,5	326,0	320,1	1187,7
	Zgodność, %	98	98	95	96	103	113
Osad Z	Całkowita zawartość	215,0	986,0	4,0	36,3	70,3	25,2
	∑ zawartość we frakcjach	206,3	939,0	4,2	34,9	73,1	28,7
	Zgodność, %	96	95	105	96	104	114
Pozostałość Z	Całkowita zawartość	565,0	2740,0	9,5	95,3	205,0	55,9
	∑ zawartość we frakcjach	537,4	2630,0	10,1	90,5	197,0	64,9
	Zgodność, %	95	96	106	95	96	116

Całkowita zawartość miedzi, cynku, kadmu, niklu, ołowiu i chromu wynosiła w osadzie C odpowiednio 283; 3329; 8; 124; 107; 475 mg/kg, w osadzie Z - 215; 986; 4; 36; 70; 25 mg/kg. Całkowita zawartość metali ciężkich w pozostałościach po spaleniu w odniesieniu do 1 kg była 2,2÷2,8-krotnie wyższa niż w osadach ściekowych. Wynika to z zagęszczania metali zawartych w częściach niepalnych, pozostałych po procesie spalania materii organicznej, z uwagi na ubytek masy osadów. Należy zaznaczyć, że ze 100 g wysuszonych osadów ściekowych otrzymano

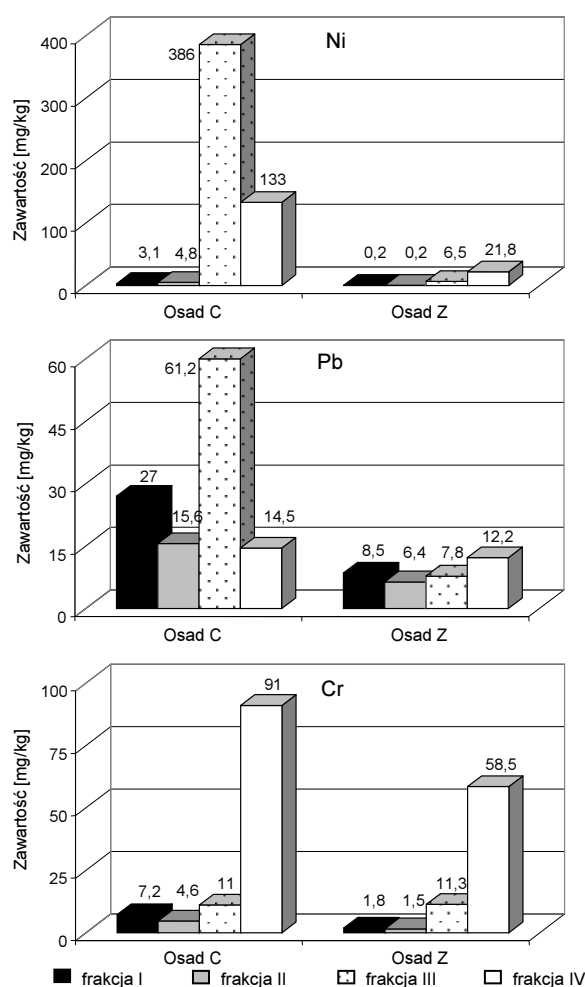
odpowiednio 36 i 34 gramy pozostałości po spaleniu. Najniższy wzrost zawartości stwierdzono dla kadmu oraz dla chromu. Suma zawartości miedzi, cynku, kadmu, niklu i ołowiu w czterech analizowanych frakcjach wynosiła 95÷106% całkowitej ich ilości w osadach (lub pozostałościach) oznaczonej bez frakcjonowania. Świadczy to o poprawności zastosowanej metodyki badań i wiarygodności uzyskanych wyników [7, 8]. Tylko w przypadku chromu zgodność sumy z całkowitą zawartością wyniosła 111÷116%.

Zawartość metali ciężkich we frakcjach chemicznych osadów i stałej pozostałości po ich spaleniu, podaną w mg w odniesieniu do kg suchej masy, przedstawiono na rysunkach 1-4, natomiast procentowy rozkład metali we frakcjach - na rysunkach 5 i 6.



Rys. 1. Zawartość Cu, Zn i Cd we frakcjach chemicznych osadów z oczyszczalni w Częstochowie (C) i Łężyca k. Zielonej Góry (Z): I - wymiennie-węglanowa, II - redukowalna, III - utleniaalna, IV - rezydualna

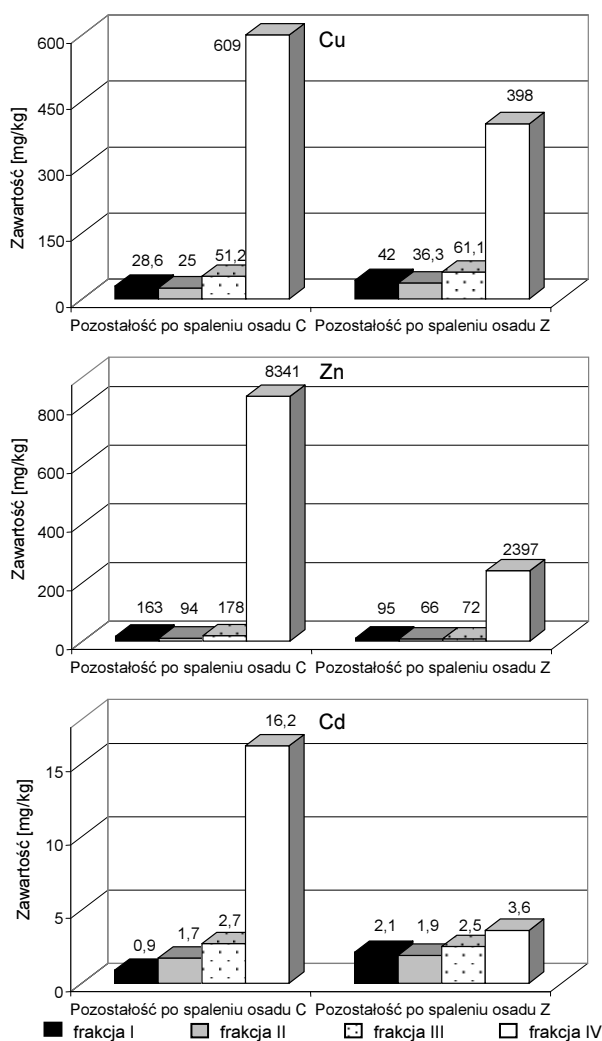
Fig. 1. Content of Cu, Zn and Cd in fractions of sludge from wastewater treatment plants in Częstochowa (C) and Zielona Góra (Z): I - exchangeable/carbonates, II - reducible, III - oxidizable, IV - residual



Rys. 2. Zawartość Ni, Pb i Cr we frakcjach chemicznych osadów z oczyszczalni w Częstochowie (C) i Łężyca k. Zielonej Góry (Z): I - wymiennie-węglanowa, II - redukowalna, III - utleniaalna, IV - rezydualna

Fig. 2. Content of Ni, Pb and Cr in fractions of sludge from wastewater treatment plants in Częstochowa (C) and Zielona Góra (Z): I - exchangeable/carbonates, II - reducible, III - oxidizable, IV - residual

Miedź w osadach występowała we frakcji organiczno-siarczkowej - 248 i 159 mg/kg odpowiednio dla osadów C i Z (rys. 1). Stanowiło to 90 i 77% całkowitej zawartości miedzi w osadach. Miedź wykazuje znaczne powinowactwo do związków organicznych, co podkreślano w pracach [9-11]. Jest czasowo unieruchomiona, jednak zachodzące z upływem czasu procesy rozkładu materii organicznej mogą spowodować jej uwalnianie. W pozostałości po spaleniu metal ten występował głównie we frakcji związków praktycznie nierozpuszczalnych, odpowiednio dla pozostałości C - 609 mg/kg (85%), dla Z - 398 mg/kg (74%) (rys. 3 oraz 5 i 6). Frakcja ta charakteryzuje się brakiem mobilności.

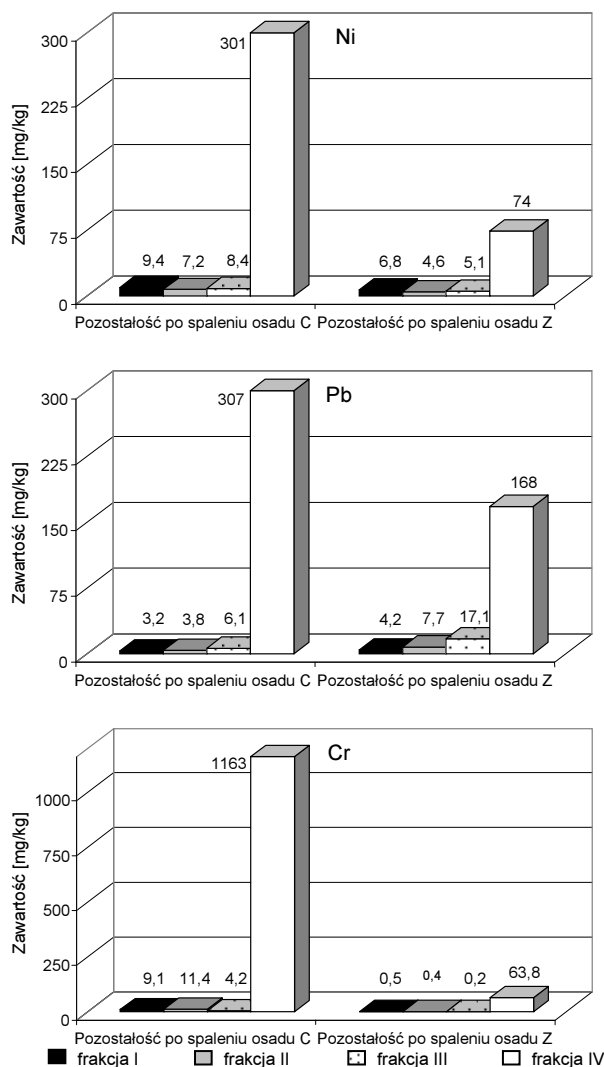


Rys. 3. Zawartość Cu, Zn i Cd we frakcjach chemicznych pozostałości po spaleniu osadów z oczyszczalni w Częstochowie (C) i Łęczycy k. Zielonej Góry (Z): I - wymiennie-węglanowa, II - redukowalna, III - utleniaalna, IV - rezydualna

Fig. 3. Content of Cu, Zn and Cd in fractions of residue after ignition sludge from wastewater treatment plants in Częstochowa (C) and Zielona Góra (Z): I - exchangeable/carbonates, II - reducible, III - oxidizable, IV - residual

Cynk w osadzie C występował głównie we frakcji organiczno-siarczkowej (1781 mg/kg), a w osadzie Z we frakcji wymiennie-węglanowej (461 mg/kg) (rys. 1). Stanowiło to odpowiednio 55 i 49% całkowitej jego zawartości w osadach. Również dużą ilość cynku stwierdzono we frakcji tlenków żelaza i manganu, odpowiednio 33 i 32% całkowitej zawartości (rys. 5 i 6). Na silne wiązanie cynku przez tlenki żelaza i manganu w osadach ściekowych zwracano uwagę w pracach [7, 8, 12]. W pozostałościach po spaleniu osadów w temperaturze 800°C cynk związany był

głównie we frakcji rezydualnej, czyli frakcji związków praktycznie nierozpuszczalnych: 8341 mg/kg (95%) w przypadku pozostałości C i 2397 mg/kg (91%) pozostałości Z (rys. 3, 5 i 6).



Rys. 4. Zawartość Ni, Pb i Cr we frakcjach chemicznych pozostałości po spaleniu osadów z oczyszczalni w Częstochowie (C) i Łęczycy k. Zielonej Góry (Z): I - wymiennie-węglanowa, II - redukowalna, III - utleniaalna, IV - rezydualna

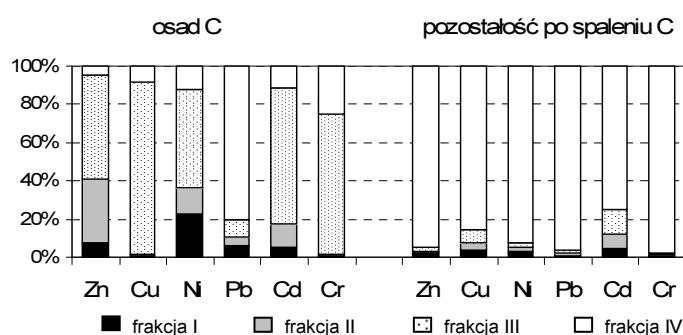
Fig. 4. Content of Ni, Pb and Cr in fractions of residue after ignition sludge from wastewater treatment plants in Częstochowa (C) and Zielona Góra (Z): I - exchangeable/carbonates, II - reducible, III - oxidizable, IV - residual

Kadm związany był w osadzie C głównie z frakcją organiczno-siarczkową - 6,4 mg/kg (71%), natomiast w osadzie Z we wszystkich frakcjach: organiczno-siarczkowej, tlenków żelaza i manganu, wymiennie-węglanowej i pozostałości-



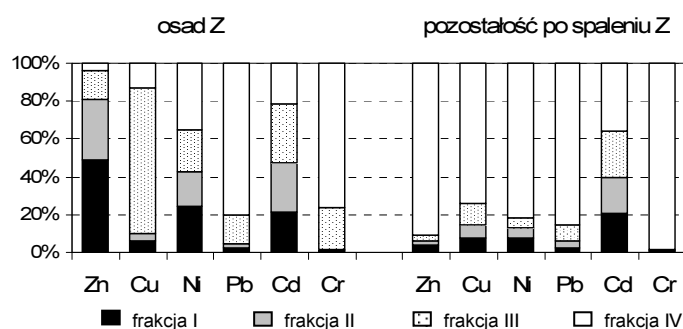
wej odpowiednio 31; 26; 22 i 21% całkowitej jego zawartości. Na dominującą rolę frakcji organiczno-siarczkowej w wiązaniu kadmu wskazano w pracach [8, 13, 14]. W pozostałości po spaleniu osadu C kadm związany był we frakcji związków praktycznie nierozpuszczalnych - 16,2 mg/kg (75%), a w pozostałości Z we frakcji utleniającej i rezydualnej - 2,5 mg/kg (25%) i 3,6 mg/kg (36%).

Nikiel w osadzie C występował we frakcji organiczno-siarczkowej - 61 mg/kg (52% całkowitej ilości) oraz we frakcji wymiennie-węglanowej - 27 mg/kg (23%) (rys. 2 oraz 5 i 6). Wysoką zawartość niklu we frakcji wymiennie-węglanowej osadów stwierdzono w [7, 11, 12]. Frakcja uważana jest za najłatwiej uruchamianą w warunkach naturalnych. W pozostałości po spaleniu osadu C nikiel związany był we frakcji rezydualnej, czyli w związkach praktycznie nierozpuszczalnych - 301 mg/kg (92%) (rys. 3 i 5). W przypadku zarówno osadu, jak i pozostałości Z nikiel występował głównie we frakcji rezydualnej, odpowiednio 12 mg/kg (35%) i 74 mg/kg (82%).



Rys. 5. Procentowa zawartość metali we frakcjach chemicznych osadu ściekowego C i pozostałości po spaleniu: I - wymiennie-węglanowa, II - redukowalna, III - utleniająca, IV - rezydualna

Fig. 5. Percentage content of heavy metals in fractions of sewage sludge C and residue after ignition: I - exchangeable/carbonates, II - reducible, III - oxidizable, IV - residual



Rys. 6. Procentowa zawartość metali we frakcjach chemicznych osadu ściekowego Z i pozostałości po spaleniu: I - wymiennie-węglanowa, II - redukowalna, III - utleniająca, IV - rezydualna

Fig. 6. Percentage content of heavy metals in fractions of sewage sludge Z and residue after ignition: I - exchangeable/carbonates, II - reducible, III - oxidizable, IV - residual

Zarówno w osadzie C i Z, jak i w pozostałości po spaleniu tych osadów ołów występował we frakcjach związków praktycznie nierozpuszczalnych, od 91 i 59 mg/kg w osadach do 307 i 168 mg/kg w pozostałości po spaleniu (rys. 2 i 4). Stanowiło to odpowiednio 80% całkowitej jego zawartości w osadach oraz 96 i 85% w pozostałości po ich spaleniu. Dominującą rolę frakcji rezydualnej w wiązaniu ołowiu w osadach potwierdzają badania [13-16].

Chrom w osadzie C dominował we frakcji organiczno-siarczkowej - 345 mg/kg (73%), natomiast w pozostałości po spaleniu osadu C we frakcji związków praktycznie nierozpuszczalnych - 1163 mg/kg (98%). W przypadku zarówno osadu Z, jak i pozostałości po spaleniu chrom występował we frakcji związków praktycznie nierozpuszczalnych: 22 mg/kg (76%) i 64 mg/kg (98%) (rys. 2 oraz 5 i 6).

Przeprowadzone frakcjonowanie metali ciężkich w stałej pozostałości otrzymanej po spaleniu osadów w temperaturze 800°C wykazało, że metale związane były głównie z frakcją związków praktycznie nierozpuszczalnych. Najwyższą zawartość w tej frakcji uzyskano dla chromu (98%), cynku (91÷95%), ołowiu (85÷96%) i niklu (82÷92%). Również autorzy [17] wykazali, że metale: chrom, nikiel i cynk związane były w ponad 90% we frakcji rezydualnej żużli powstałych po spaleniu osadów w temperaturze 800°C. Frakcja rezydualna uważana jest za chemicznie stabilną i biologicznie nieaktywną. Zawiera głównie metale wbudowane w sieć krystaliczną minerałów pierwotnych i wtórnych, wchodzących w skład osadów ściekowych, żużli i popiołów. Stanowią ją głównie metale minerałów krzemianowych i glinokrzemianowych. W warunkach naturalnych można je uważać za trwale unieruchomione.

## Podsumowanie

Wykazano, że w osadach ściekowych metale związane były głównie z frakcją organiczno-siarczkową. W znaczących ilościach cynk i kadm występował we frakcji uwodnionych tlenków żelaza i manganu, nikiel i również cynk we frakcji wymiennie-węglanowej, natomiast ołów we frakcji związków praktycznie nierozpuszczalnych. W stałych pozostałościach po spaleniu osadów stężenia metali we frakcji rezydualnej (związków praktycznie nierozpuszczalnych) były wyższe w odniesieniu do stężeń w tej frakcji w osadach. Najwyższą zawartość uzyskano we frakcji rezydualnej dla chromu, cynku, ołowiu i niklu. Spalenie osadów w temperaturze 800°C przyczyniło się do tworzenia się struktur krystalicznych, a tym samym do powstawania niemobilnych form metali ciężkich.

## Podziękowania

*Badania wykonano w ramach realizacji pracy BS-PB-402-301/2011.*

## Literatura

- [1] Bień J.B., Wystalska K., Przekształcanie osadów ściekowych w procesach termicznych, Wyd. Seidel-Przywecki Sp. z o.o., Warszawa 2009.
- [2] Marani D., Braguglia C.M., Mininni G., Maccioni F., Behaviour of Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, and Zn in sewage sludge incineration by fluidised bed furnace, *Waste Management* 2003, 23, 117-124.
- [3] Han J., Xu M., H. Yao H., Furuuchi M., T. Sakano T., Kim H.J., Influence of calcium chloride on the thermal behavior of heavy and alkali metals in sewage sludge incineration, *Waste Management* 2008, 28, 833-839.
- [4] Szczepaniak W., Frakcjonowanie metali w procesach termicznego przetwarzania biomasy i stałych odpadów komunalnych, Wyd. Zakład Narodowy im. Ossolińskich, Wrocław 2005.
- [5] Rauret G., Lopez-Sanchez J.F., Sahuquillo A., Barahona E., Lachica M., Ure A.M., Davidson C.M., Gomez A., Luck D., Bacon J., Yli-Halla J., Muntau H., Quevauviller Ph., Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content, *Journal of Environmental Monitoring* 2000, 2, 228-233.
- [6] Hulanicki A., Współczesna chemia analityczna. Wybrane zagadnienia, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2001.
- [7] Walter I., Martinez F., Cala V., Heavy metal speciation and phytotoxic effects of three representative sewage sludges for agricultural uses, *Environmental Pollution* 2006, 139, 507-514.
- [8] Chen M., Li X., Yang Q., Zeng G., Zhang Y., Liao D., Liu J., Hu J., Guo L., Total concentrations and speciation of heavy metals in municipal sludge from Changsha, Zhuzhou and Xiangtan in middle-south region of China, *Journal of Hazardous Materials* 2008, 160, 324-329.
- [9] Szymański K., Janowska B., Formy występowania metali ciężkich w osadach ściekowych, *Mat. Konferencji Naukowo-Technicznej nt. Nowe spojrzenie na osady ściekowe - odnawialne źródła energii*, Częstochowa 2003, 117-129.
- [10] Rosik-Dulewska C., Karwaczyńska U., Głowala K., Zmienność form występowania metali ciężkich w osadach ściekowych w zależności od technologii ich przeróbki, *Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej, seria: Inżynieria Środowiska* 2005, 22, 117-129.
- [11] Lasheen M.R., Ammar N.S., Assessment of metals speciation in sewage sludge and stabilized sludge from different Wastewater Treatment Plants, Greater Cairo, Egypt, *Journal of Hazardous Materials* 2009, 164, 740-749.
- [12] Jamali M.K., Kazi T.G., Arain M.B., Afridi H., Jalbani N., Kandhro G.A., Shah A.Q., Baig J.A., Speciation of heavy metals in untreated sewage sludge by using microwave assisted sequential extraction procedure, *Journal of Hazardous Materials* 2009, 163, 1157-1164.
- [13] Obarska-Pempkowiak H., Butajło W., Staniszewski A., Możliwości przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych ze względu na zawartość metali ciężkich, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2003, 6, 179-190.
- [14] Fuentes A., Llorens M., Saez J., Aguilar M.I., Ortuno J.F., Meseguer V.F., Comparative study of six different sludges by sequential speciation of heavy metals, *Bioresource Technology* 2008, 99, 517-525.
- [15] Alonso Alvarez E., Callejon Mochon M., Jimenez Sanchez J.C., Ternero Rodriguez M., Heavy metal extractable forms in sewage sludge from wastewater treatment plants, *Chemosphere* 2002, 47, 765-775.
- [16] Gawdzik J., Specjacja metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych na przykładzie wybranej oczyszczalni ściekowych, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 2011, 1, 29-31.
- [17] Chen T., Yan B., Fixation and partitioning of heavy metals in slag after incineration of sewage sludge, *Waste Management* 2012, 32, 956-964.

## Chemical Fractions of Heavy Metals in Sewage Sludge and in Residue after Incineration of Sewage Sludge

Sewage sludge combustion results in increase of heavy metal concentration in obtained ash, however it may contribute to chemical transitions into less mobile forms (heavy metals bond to residual fraction). The aim of this research was to determine whether sewage sludge combustion at temperature of 800°C results in formation of non-mobile forms of heavy metals in obtained ash. Dried sewage sludge samples were collected at two different mechanical-biological wastewater treatment plants. For sewage sludge and residue on ignition (ash) heavy metal speciation analysis according to BCR procedure was conducted. It is shown that in sewage sludge heavy metals are mainly associated with the organic sulfide fraction. The significant amounts of zinc were also present in the fraction of iron and manganese oxides, of nickel and cadmium in the exchangeable-carbonate fraction, and of lead in the residual fraction. In ash obtained after incineration in temperature of 800°C there occurred mainly metal enrichment of nearly insoluble compound fraction (residual fraction). The content of chromium in this fraction was 98%. The residual fraction is considered to be chemically stable and biologically inactive. For other metals: zinc, lead, and nickel, their content in the residual fraction was 91÷95; 85÷96; 82÷92%, respectively. The accumulation of the metals in the residual fraction is beneficial from the perspective of groundwater protection.

**Keywords:** sewage sludge, incineration, heavy metals, sequential extraction