

WYKORZYSTANIE POPIOŁÓW LOTNYCH DO USUWANIA METALI CIĘŻKICH Z OSADÓW ŚCIEKOWYCH PRZEZNACZONYCH DO NAWOŻENIA PÓL UPRAWNYCH

Krzysztof Kasprzyk¹✉, Arkadiusz Dyjakon²

¹ Instytut Elektrotechniki we Wrocławiu

² Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu

Streszczenie. Jednym z problemów związanych z wykorzystaniem ścieków przemysłowych oraz osadów ściekowych powstających w miejskich oczyszczalniach ścieków komunalnych do nawożenia pól uprawnych czy innych rolniczych zastosowań jest zbyt duża zawartość w nich metali ciężkich. Celem pracy było zbadanie możliwości adsorpcji metali ciężkich (Zn, Pb, Cr, Cd) przez popioły lotne pochodzące ze spalania węgla kamiennego oraz brunatnego. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem roztworów wodnych soli danego metalu o udziałach molowych odpowiednio: 50, 5 i 0,5 mmol. Wykazano, że popioły lotne charakteryzują się dobrymi własnościami adsorpcyjnymi. Wzrost wartości wskaźnika pH powoduje zwiększenie efektywności adsorpcji metali ciężkich. Dla pH = 8,0 uzyskano efektywność adsorpcji powyżej 95% dla każdego z badanych metali ciężkich, niezależnie od stężenia roztworu. Obniżenie pH w zależności od stężenia roztworu i rodzaju metalu ciężkiego skutkowało jednak pogorszeniem własności adsorpcyjnych. Utrzymanie odpowiednich warunków procesowych oraz użycie jako adsorbentów popiołów lotnych pozwala na zastosowanie w rolnictwie oczyszczonych z zanieczyszczeń metalicznych osadów ściekowych.

Słowa kluczowe: popiół lotny, metale ciężkie, osady ściekowe, adsorpcja, nawóz

WSTĘP

Uzyskanie i podtrzymanie właściwych plonów wymaga nawożenia gleby w celu uzupełnienia składników pokarmowych. Dotychczas najpowszechniej stosowanym nawozem organicznym w rolnictwie był obornik. Z uwagi na zmniejszanie w ostatnich latach

✉k.kasprzyk@iel.wroc.pl

produkcji zwierzęcej ilość dostępnego naturalnego obornika znacząco zmniejszyła się. W efekcie tego deficytu poszukuje się innych źródeł substancji organicznych oraz substancji mineralnych nadających się do wykorzystania w rolnictwie czy rekultywacji terenów zieleni. Jedną z możliwości jest wykorzystanie osadów ściekowych i przemysłowych bogatych w składniki mineralne i substancje organiczne [Czekala 2009, Rosik-Dulewska i in. 2016]. Niestety oprócz wartości nawozowej odpady mogą zawierać także różnego rodzaju zanieczyszczenia [Harrison i in. 2006], w tym metale ciężkie [Rosik-Dulewska 2001, Elicker i in. 2014, Jama-Rodzeńska i in. 2014]. Aby umożliwić ich przyrodnicze wykorzystanie, trzeba je odpowiednio przygotować i oczyścić na przykład z metali ciężkich do poziomów dopuszczalnych – bezpiecznych (tab. 1).

Tabela 1. Dopuszczalna zawartość metali ciężkich w osadach dla zastosowań rolniczych

Table 1. Maximal content of heavy metals in sewage sludge for agricultural applications

Metal	Sposób przyrodniczego użytkowania osadów Option of natural use of sludges		
	nawożenie, użyźnianie, rekultywacja gruntów na cele rolne fertilization, land reclamation for agricultural purposes	do rekultywacji terenów na cele nierolne land reclamation for non-agricultural purposes	agrotechniczne przetwarzanie osadów na kompost, roślinne utrwalanie powierzchni gruntów agro processing of sludges for compost, plant consolidation of land area
zawartość metali ciężkich – heavy metal content [mg·kg ⁻¹ smo]			
Pb	750	1000	1500
Cd	20	25	50
Cr	500	1000	2500
Cu	1000	1200	2000
Ni	300	400	500
Hg	16	20	25
Zn	2500	3500	5000

Źródło: Dz.U. 2015, poz. 257.

Source: Journal of Laws 2015, Item 257.

Podstawowymi metodami stosowanymi w adsorpcji metali ciężkich są procesy wykorzystujące zjawiska strącania, wymiany jonowej, filtracji, osmozy czy ekstrakcji, a stosowanymi adsorbentami są węgiel aktywny i zeolity [Kanawade 2015, Karniba i in. 2015].

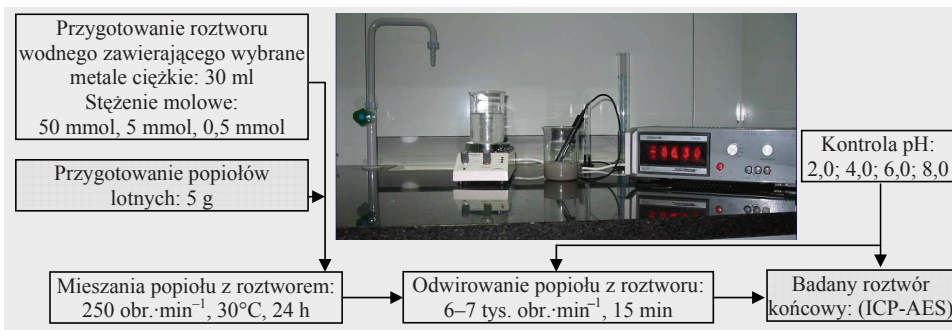
W Polsce rocznie generuje się 20 mln Mg odpadów zawierających popioły (mieszanki popiołowo-żużłowe z mokrego odprowadzania odpadów paleniskowych, mieszaniny popiołów lotnych i odpadów stałych z wapniowych metod odsiarczania gazów wylotowych), z czego popioły lotne z węgla stanowią 4,5 mln Mg [GUS 2014]. Powstałe popioły lotne wymagają odpowiedniego zagospodarowania lub kosztownego deponowania na składowisku. Jednym z możliwych zastosowań popiołów lotnych jest ich użycie do oczyszczania ścieków z zanieczyszczeń metalicznych. Popioły lotne będące w zasadniczej mierze glinokrzemianami [Polowczyk i in. 2010] są bardzo interesującą alternatywą adsorbentów metali ciężkich stosowanych w technologiach oczyszczania ścieków. Ich działanie jest dwójakie: popioły lotne ze spalania węgla zawierające wapń mogą pełnić

funkcję alkalizatora w procesie strącania chemicznego, cząstki popiołu są również zdolne adsorbować metale ciężkie drogą wymiany jonowej w roztworach wodnych dzięki swojej strukturze glinokrzemianów.

Celem pracy było zbadanie możliwości adsorpcji metali ciężkich przez popioły lotne pochodzące ze spalania węgla kamiennego oraz brunatnego.

MATERIAŁ I METODY

Badania adsorpcji metali ciężkich w popiołach lotnych zostały przeprowadzone w skali laboratoryjnej (rys. 1). Proces sorpcji odbywał się w szklanej zlewce cylindrycznej ustawionej na mieszadle magnetycznym (model ES 21H) ze stabilizacją temperatury. Temperaturę roztworu mierzono, używając termometru rtęciowego. Kontrola odczynu roztworu odbywała się z wykorzystaniem elektrody pH-metrycznej ERH 111 oraz pH-metru 5170. Odczyn danego roztworu (pH 2,0; 4,0; 6,0; 8,0) uzyskiwano, dodając odpowiednio kwas solny (HCl) oraz wodorotlenek sodowy (NaOH).



Rys. 1. Stanowisko laboratoryjne oraz schemat procedury badawczej

Fig. 1. Experimental set-up and scheme of the research procedure

W badaniach wykorzystano popioły lotne ze spalania węgla brunatnego (z Elektrowni Turów – kocioł pyłowy OP-650b) oraz węgla kamiennego (z EC Czechnica – kocioł pyłowy OP-130), których wyniki analizy elementarnej przedstawiono w tabeli 2. Analizę chemiczną popiołów lotnych wykonano na spektrometrze absorpcji atomowej ASA-400 oraz na spektrometrze emisyjnym (ICP-AES) Liberty 220 firmy Varian.

Przed przystąpieniem do zasadniczej części badań sprawdzono na ile zawarte w wybranych do badań popiołach lotnych metale ciężkie, których zdolności adsorpcyjne badano, są wymywane do roztworów wodnych (tab. 3). W celu dokonania porównania stężeń metali wymytych z popiołów i wprowadzonych do roztworów wodnych użytych w doświadczeniach, w tabeli 4 podano udziały wybranych do badań metali ciężkich.

Z porównania danych w tabelach 3 i 4 wynika, że zmiana stężenia metali ciężkich w roztworze wynikająca z ich wymywalności z popiołów lotnych jest pomijalnie mała w porównaniu do stężenia tych metali w stosowanych w badaniach roztworach i wynoszą odpowiednio, np. dla popiołu z Elektrowni Turów: Pb ($c_{mi} = 2,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), Cd ($c_{mi} = 6,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), Cr ($c_{mi} = 3,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) oraz Zn ($c_{mi} = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

Tabela 2. Analiza tlenkowa użytych w badaniach popiołów lotnych

Table 2. Oxide analysis of the investigated fly ashes

Związek Compound	Udział w popiele lotnym ze spalania węgla [% mas.] Share in the fly ash from coal combustion [% wt.]						
	EC Czechnica (węgiel kamienny) CHP Czechnica (bituminous coal)		Związek Compound	Elektrownia Turów (węgiel brunatny) PP Turów (lignite)			
SiO ₂	77,8	SO ₃	0,62	SiO ₂	69,6	SO ₃	0,38
Al ₂ O ₃	6,71	K ₂ O	0,63	Al ₂ O ₃	14,6	K ₂ O	0,68
Fe ₂ O ₃	4,03	Na ₂ O	0,35	Fe ₂ O ₃	3,96	Na ₂ O	2,54
CaO	0,64	inne (m.in. P ₂ O ₅ , TiO ₂)	7,54	CaO	0,31	inne (m.in. P ₂ O ₅ , TiO ₂)	6,77
MgO	1,68			MgO	1,16		

Tabela 3. Udział danych metali ciężkich i składników matrycy w badanych popiołach lotnych

Table 3. Content of selected heavy metals and matrix components in the investigated fly ashes

EC Czechnica				Elektrownia Turów											
Udział metalu w popiele lotnym Metal content in the fly ash		Udział metalu w wyciągu wodnym Metal content in aqueous extract		Udział metalu w popiele lotnym Metal content in the fly ash		Udział metalu w wyciągu wodnym Metal content in the fly ash									
mg·kg ⁻¹															
Pb	40,45	SiO ₂	778·10 ³	Pb	0,0003	SiO ₂	18,62	Pb	8,010	SiO ₂	696·10 ³	Pb	0,0007	SiO ₂	1,224
Cr	65,00	Al ₂ O ₃	671·10 ²	Cr	0,02	Al ₂ O ₃	26,26	Cr	55,75	Al ₂ O ₃	146·10 ³	Cr	0,003	Al ₂ O ₃	96,77
Cd	2,000	Fe ₂ O ₃	403·10 ²	Cd	0,0005	Fe ₂ O ₃	<0,15	Cd	2,750	Fe ₂ O ₃	396·10 ²	Cd	0,0002	Fe ₂ O ₃	<0,15
Zn	84,02	CaO	64·10 ²	Zn	0,003	CaO	<0,15	Zn	51,75	CaO	31·10 ²	Zn	0,004	CaO	<0,15

Tabela 4. Udział wybranych metali ciężkich w roztworach wodnych użytych w badaniach

Table 4. Content of selected heavy metals in the water solution used in the tests

Metal	Stężenie roztworu c_{mi} Solution concentration c_{mi}		
	0,5 mmol·dm ⁻³	5 mmol·dm ⁻³	50 mmol·dm ⁻³
g·dm ⁻³			
Pb	0,188	1,880	18,80
Cr	0,358	3,580	35,80
Cd	0,139	1,396	13,96
Zn	0,142	1,420	14,20

Jedną z ważnych cech popiołów lotnych jest ich zdolność do zmiany odczynu roztworu w kierunku odczynu zasadowego (alkalizacji roztworu). W celu sprawdzenia zdolności popiołów lotnych do alkalizacji roztworów o odczynie obojętnym (tab. 5) oraz kwaśnym (tab. 6) przeprowadzono badania poprzez wprowadzanie określonej dawki popiołu do przygotowanego roztworu wodnego o danym pH. Uzyskane wyniki wykazały, że wzrost udziału popiołu lotnego w roztworze podnosi wartość pH.

Tabela 5. Wpływ dawki popiołu na pH roztworu

Table 5. Influence of fly ash portion on pH solution

Elektrownia Power Station	Dawka popiołu – Fly ash portion [$\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$]									
	$D=0$	$D=2,5$	$D=5$	$D=10$	$D=20$	$D=30$	$D=40$	$D=60$	$D=80$	$D=90$
	pH									
Elektrownia Turów	5,90	7,10	8,00	9,80	10,40	10,90	11,30	11,50	11,75	11,85
EC Czechnica	5,90	7,30	7,90	10,15	10,95	11,10	11,45	11,65	11,80	12,00

Tabela 6. Zdolność popiołów lotnych do alkalizacji roztworów kwaśnych

Table 6. Fly ash ability to alkalization of acidic solutions

Elektrownia Power Station	Dawka popiołu – Fly ash portion [$\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$]									
	$D=0$	$D=2,5$	$D=5$	$D=10$	$D=20$	$D=30$	$D=40$	$D=60$	$D=80$	$D=90$
	pH									
Elektrownia Turów	1,50	1,80	2,00	2,20	3,50	4,20	5,00	6,50	7,10	8,00
EC Czechnica	1,50	1,70	2,40	3,10	6,80	9,90	10,70	11,30	11,80	12,20

Do badań wybrano bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie metale ciężkie (Cr, Cd, Zn i Pb) charakteryzujące się toksycznością oraz łatwością przedostawania się ze ścieków przemysłowych do gleby i wód gruntowych. W badaniach zastosowano je w postaci rozpuszczalnych w wodzie soli (wodziany), bowiem tylko w takiej postaci mogą być adsorbowane przez popiół z roztworów wodnych. Użyto następujących uwodnionych soli tych metali: siarczan chromu $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}]$, siarczan cynku $[\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}]$, octan kadmu $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{OO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, octan ołowiu $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{OO})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$. Efektywność adsorpcji danego metalu w popiele lotnym η była zdefiniowana następująco:

$$\eta = \left(1 - \frac{c_{m,k}}{c_{m,0}} \right) \cdot 100\%$$

gdzie:

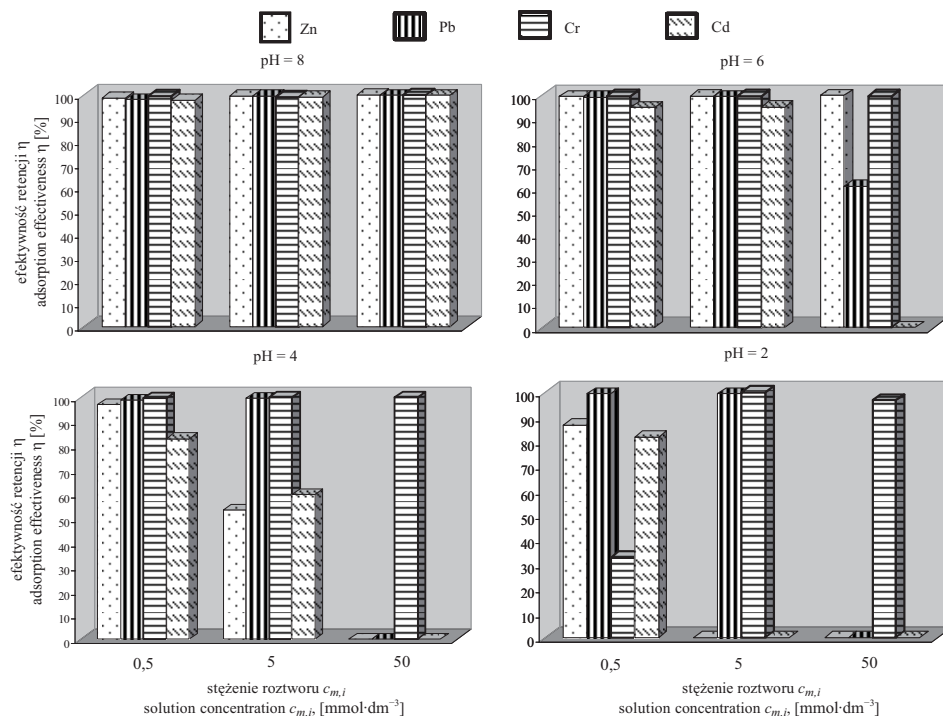
$c_{m,k}$ – stężenie molowe metalu w roztworze po wprowadzeniu próbki popiołu lotnego,

$c_{m,0}$ – stężenie molowe metalu w roztworze przed wprowadzeniem próbki popiołu lotnego.

WYNIKI I DISKUSJA

Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono wyniki badań wpływu stężenia popiołu lotnego powstałego ze spalania węgla brunatnego oraz pH przygotowanego roztworu na efektywność adsorpcji wybranych metali ciężkich: chromu, kadmu, ołowiu i cynku.

W przypadku popiołu lotnego z Elektrowni Turów dużą skuteczność adsorpcji (powyżej 95%) dla wszystkich metali ciężkich (powyżej 95%), niezależnie od stężenia roztworu, uzyskano przy pH = 8,0. Wraz z obniżaniem się pH roztworu obserwowano stopniowo spadek efektywności adsorpcji, zwłaszcza dla wyższego stężenia metali ciężkich w bada-



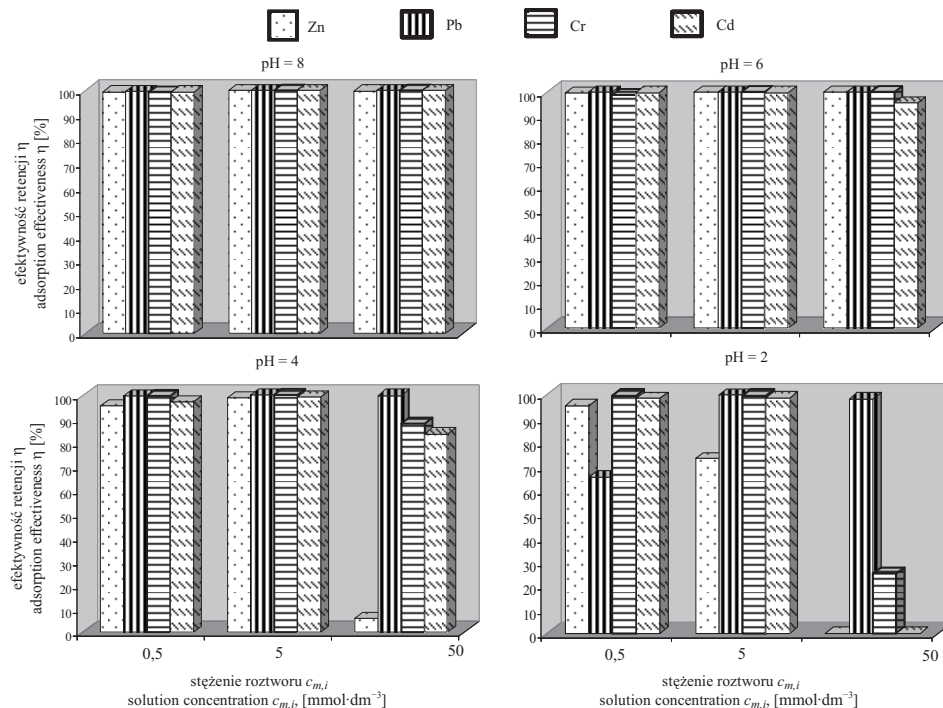
Rys. 2. Wpływ pH na efektywność adsorpcji metali ciężkich (popiół lotny z Elektrowni Turów)
 Fig. 2. Influence of pH on effectiveness of heavy metals adsorption (fly ash from PP Turów)

nej próbce (5 mmol·dm⁻³). Należy jednak zaznaczyć, że spadek efektywności adsorpcji wybranych metali miał selektywny charakter, zwłaszcza przy pH = 2,0. Dla przykładu przy stężeniu 5 mmol·dm⁻³ i pH = 2,0 efektywność adsorpcji chromu wynosiła ponad 90%, podczas gdy dla pozostałych metali (kadmu, ołowiu i cynku) zjawiska adsorpcji w zasadzie nie stwierdzono. Można wnioskować, że dla roztworów kwaśnych (niskie pH) duży wpływ na efektywność usuwania metali za pomocą popiołu lotnego z roztworu wodnego ma początkowe stężenie metalu w roztworze wodnym.

Podobne wyniki uzyskano dla popiołu lotnego powstałego ze spalania węgla kamiennego z EC Czechnica, chociaż spadek efektywności adsorpcji badanych metali jest mniejszy przy pH = 6,0 oraz pH = 4,0. Wyraźne zróżnicowanie zaobserwowano dopiero przy pH = 2,0.

Duża skuteczność usuwania metali ciężkich przy wykorzystaniu popiołów lotnych ze spalania węgla (kamiennych i brunatnych) ze wzrostem pH roztworu związana jest ze zdolnością popiołów do alkalizacji roztworów kwaśnych. Wynika to z obecności w popiołach alkaliów M (głównie Ca, ale też K i Na), które odgrywają ważną rolę w procesie usuwania kationów metali.

Zdolność usuwania zanieczyszczeń metalicznych z roztworów wodnych przez adsorbenty Q_1 określa się jako stosunek masy usuniętego z roztworu metalu do masy wprowadzonego do roztworu adsorbentu [Rio i Delebarre 2003]. W pracy obliczono zdolność



Rys. 3. Wpływ pH na efektywność adsorpcji metali ciężkich (popiół lotny z EC Czechnica)
 Fig. 3. Influence of pH on effectiveness of heavy metals adsorption (fly ash from CHP Czechnica)

usuwania wybranych do badań metali z roztworów dla badanych popiołów lotnych węgla kamiennego i brunatnego.

W tabeli 7 przedstawiono obliczone wartości zdolności badanych popiołów lotnych do usuwania metali ciężkich z roztworów Q_i w zależności od początkowego pH roztworu, dla stężenia soli metali w roztworze o $c_{m,i} = 5 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (pH 2,0–8,0).

Analizując wyniki obliczeń przedstawione w tabeli 7, można ocenić, że dla pH 8,0 i dla udziału molowego ich soli w roztworze wodnym wynoszącego $5 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, udział ołowiu w popiele lotnym z Elektrowni Turów osiągał 7,4%, a chromu, kadmu i cynku

Tabela 7. Zdolność popiołu lotnego do usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych Q_i

Table 7. Ability of fly ash to heavy metal removal from aqua solutions Q_i

pH roztworu wodnego pH aqua solution	Elektrownia Turów				EC Czechnica			
	Pb	Cr	Zn	Cd	Pb	Cr	Zn	Cd
pH ($c_{m,i} = 5 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$							
2,0	–	11,9	–	–	64,2	8,1	–	–
4,0	–	36,5	–	–	63,5	26,2	0,95	30,0
6,0	48,3	35,9	21,9	–	80,4	26,3	19,6	36,2
8,0	73,9	35,4	32,2	36,0	69,6	32,8	19,6	38,1

3,5%. Uzyskane wyniki są zbliżone dla badanych popiołów tylko w przypadku pH 8,0, kiedy pH malało następowało ich zróżnicowanie. Różna jest także zdolność adsorpcji poszczególnych metali, szczególnie efektywnie był usuwany chrom i ołów, najgorzej kadm. Najłabszą efektywność w usuwaniu metali z roztworów wykazywał popiół węgla brunatnego z kotła pyłowego Elektrowni Turów.

W celu oceny znaczenia wiązania metali w popiołach, po ich usunięciu z roztworu, zmierzono udział wybranych do badań metali ciężkich w popiele lotnym z EC Czechnica po eksperymencie. Gdy wyniki oznaczeń przedstawione w tabeli 8 porówna się z wynikami podanymi w tabeli 7 (dla pH 8,0) okazuje się, że masa zaadsorbowanego metalu w popiele lotnym z EC Czechnica jest tylko o około 10% mniejsza od masy metalu usuniętego z roztworu. To pozytywny efekt stosowania popiołów lotnych jako sorbentów, ponieważ oznacza to, że prawie cały usunięty z roztworu wodnego metal został związany w popiele lotnym.

Tabela 8. Zdolność popiołu lotnego z EC Czechnica do adsorpcji metali ciężkich z roztworów wodnych Q_1 ($c_{m,i} = 5 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$)

Table 8. Ability of fly ash from EC Czechnica to heavy metal adsorption from aqua solutions Q_1 ($c_{m,i} = 5 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$)

pH roztworu wodnego	Pb	Cr	Zn	Cd
pH aqua solution	$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$			
8,0	59,6	30,2	16,3	29,9

Nie oznacza to jednak, że zawarty w popiele lotnym metal dostał się do niego jedynie drogą wymiany jonowej, przez adsorpcję. W przypadku niektórych metali ważne jest także lokalne strącanie objawiające się odkładaniem metalu na cząstkach popiołu [Ayala i in. 1998].

Wyniki wykonanych badań potwierdzają, że dla skutecznego usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych wystarcza, żeby początkowo kwaśny odczyn roztworu stał się zasadowy. W przypadku chromu i ołowiu stwierdzono dużą efektywność adsorpcji nawet dla roztworów kwaśnych, ale zależało to także od użytego popiołu lotnego.

Dużą skuteczność usuwania metali ciężkich z roztworów o wysokim pH z użyciem popiołów lotnych można tłumaczyć podstawowymi mechanizmami usuwania kationów metali z roztworów: strącaniem chemicznym i adsorpcją na powierzchni cząstek. W roztworach wodnych o wysokim pH kationy ulegają hydrolizie według ogólnego schematu:



Produkty hydrolizy są nawet lepszymi adsorberami i łatwiej ulegają strącaniu, ponieważ mają większy ładunek i lepsze właściwości wiązania z adsorbentami [Lim i in. 1997]. Wykorzystywane do usuwania zanieczyszczeń ze ścieków zjawisko strącania chemicznego występuje dla wysokich stężeń metali [Zhao i in. 2011] i jest efektywne dla wartości $\text{pH} \geq 7,0$ [Veli i Alyuz 2007].

Znaczenie pH dla procesu adsorbowania kationów przez cząstki materiałów ceramicznych wynika także ze zmiany ich potencjału elektrycznego. Należy podkreślić, że zdolności adsorpcyjne mineralnych adsorbentów zależą istotnie od właściwości elektrycznych [Kosmulski 2001]. Dla przebadanych popiołów zmiana wartości potencjału ζ (w funkcji pH) z dodatniej na ujemną, powodującą przyciąganie kationów metali Me^{++} do cząstek popiołu lotnego, wynosiła $pH_{IEP} < 3$ (IEP – z ang. *isoelectric point*). Tłumaczy to dodatkowo zdolność popiołów do sorpcji metali ciężkich przy wyższym pH [Kasprzyk 2014]. Wyniki pomiarów wartości pH_{IEP} oraz powierzchni właściwej cząstek popiołów BET (istotnej dla jego zdolności adsorpcyjnej) podano w tabeli 9.

Tabela 9. Powierzchnia właściwa oraz pH_{IEP} popiołów lotnychTable 9. Specific surface area and pH_{IEP} of fly ashes

Elektrownia Power Station	Powierzchnia właściwa (metoda BET) Specific surface area (BET method) [$m^2 \cdot g^{-1}$]	pH_{IEP}
Elektrownia Turów	5,1319	< 3
EC Czechnica	4,6152	< 3

WNIOSKI

Ograniczenie ilości obornika w Polsce oraz konieczność zagospodarowania odpadów z oczyszczalni ścieków komunalnych stwarzają nowe kierunki ich wykorzystania, zwłaszcza w rolnictwie, jako nawóz do wzbogacania pól uprawnych w składniki organiczne i mineralne. Osady ściekowe i ścieki wymagają jednak odpowiedniego oczyszczenia i przygotowania. Jednym z zanieczyszczeń wymagającym usunięcia są metale ciężkie. Do tego celu wykorzystano popioły lotne pochodzące ze spalania węgla kamiennego i brunatnego w kotłach energetycznych. Na podstawie przeprowadzonych badań i uzyskanych wyników można sformułować następujące wnioski końcowe:

1. Popioły lotne ze spalania węgla mogą być stosowane jako adsorbent metali ciężkich ze ścieków przemysłowych czy osadów komunalnych.
2. Istotnym czynnikiem dla efektywności usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych za pomocą popiołów lotnych jest ich zdolność do alkalizacji roztworów.
3. Usuwanie metali ciężkich z wykorzystaniem popiołów lotnych ma selektywny charakter, zwłaszcza dla małych wartości pH roztworu.
4. Przy wysokim pH stężenie roztworu nie ma większego wpływu na skuteczność adsorpcji, o ile nie nastąpi nasycenie roztworu.
5. Dużą skuteczność usuwania metali ciężkich z roztworów o wysokim pH z użyciem popiołów lotnych można tłumaczyć, posiłkując się podstawowymi mechanizmami usuwania kationów metali z roztworów: strącania chemicznego i adsorpcji na powierzchni cząstek.
6. Znaczenie pH dla procesu adsorbowania kationów przez cząstki materiałów ceramicznych wynika ze zmiany ich potencjału elektrycznego powierzchni dla charakterystycznej wartości pH_{IEP} .

LITERATURA

- Ayala J., Blanco F., Garcia P., Rodriguez P., Sancho J., 1998. Asturian fly ash as a heavy metals removal material. *Fuel* 77, 1147–1154.
- Czekala J., 2009. Evaluation of the chemical composition and fertilization value of composts reduced from sewage sludges supplemented with organic wastes. *J. Res. Appl. Agric. Engng.* 54(3), 43–50.
- Elicker C., Sanches Filho P.J., Castagno K.R.L., 2014. Electroremediation of heavy metals in sewage sludge. *Braz. J. Chem. Eng. Sao Paulo* 31(2), 365–371.
- GUS, 2014. Ochrona środowiska 2013. Informacje i opracowania statystyczne. Warszawa.
- Harrison E.Z., Oakes S.R., Hysell M., Hay A., 2006. Organic chemicals in sewage sludges. *Sci. Total Environ.* 367, 481–497.
- Jama-Rodzeńska A., Bocianowski J., Nowak W., 2014. Wpływ komunalnych osadów ściekowych na zawartość metali ciężkich w pędach klonów wierzby krzewistej (*Salix viminalis* L.). *ZPPNR* 576, 45–56.
- Kanawade S.M., 2015. Removal of Heavy Metals from Wastewater by Using Natural Zeolites as Adsorbent. *IJESTA* 1 (1), 30–38.
- Karniba M., Kabbanib A., Holaila H., Olama Z., 2014. Heavy Metals Removal Using Activated Carbon, Silica and Silica Activated Carbon Composite. *En. Procedia.* 50, 113–120.
- Kasprzyk K., Kogut K., Zboromirska-Wnukiewicz B., 2014. Utilization of lignite fly ashes from power plants. W: 12th International Scientific Conference Energy-Ecology-Economy 2014, Tatrzańskie Matliare, Numerical Modelling and Simulation, 210–214.
- Kosmulski M., 2001. Chemical properties of material surfaces. Marcel Dekker, New York.
- Lim T.T., Tay J.H., Teh C.I., 1997. Sorption and speciation of heavy metals from incinerator fly ash in a marine clay. *J. Environ. Eng., Nov.*, 1107–1115.
- Polowczyk I., Bastrzyk A., Sawiński W., Koźlecki T., Rudnicki P., Sadowski Z., Sokołowski A., 2010. Właściwości sorpcyjne popiołów ze spalania węgla. *Inż. Ap. Chem.* 49(1), 93–94.
- Rosik-Dulewska Cz., Nocoń K., Karwaczyńska U., 2016. Wytwarzanie granulatu z komunalnych osadów ściekowych i popiołów lotnych w celu ich przyrodniczego (nawozowego) odzysku. *IPIŚ PAN, Prace i Studia* 87.
- Rosik-Dulewska Cz., 2001. Zawartość składników nawozowych oraz metali ciężkich i ich frakcji w kompostach z odpadów komunalnych. *ZPPNR* 477, 467–477.
- Rio S., Delebarre A., 2003. Removal of mercury in aqueous solution by fluidized bed plant fly ash. *Fuel* 82, 153–159.
- Veli S., Alyuz B., 2007. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *J. Hazard. Mater.* 149, 226–233.
- Zhao G., Wu X., Tan X., Wang X., 2011. Sorption of heavy metal ions from aqueous solutions: a review. *TOCOLLSJ* 4, 19–31.

THE USE OF FLY ASHES FOR HEAVY METALS REMOVAL FROM SEWAGE SLUDGES ASSIGNED TO AGRICULTURAL FIELD FERTILIZATION

Summary. In Poland, there are annually produced ca. 20 million Mg of wastes containing ashes, out of this, the fly ashes are 4.5 million Mg. However, fly ashes require proper management or expensive storage. From the other hand, sewage treatment plants produce also large amounts of sludges having valuable organic compounds for agriculture. Unfortunately, one of the main issues of industrial and sewage sludge applications for agricultural

purposes is a high content of heavy metals. The reduction of heavy metals concentration in the sewage sludge may make the product attractive for farm field fertilization. The aim of the work was to investigate the possibility of selected heavy metals retention (Zn, Pb, Cr, Cd) using fly ashes coming from bituminous coal and lignite combustion. The research were carried out with the use of aqueous solutions of given soluble metal hydrated salts [$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{OO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{OO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] at molar concentrations 50, 5 and 0.5 mmol, respectively. To the solution sample the amount of 5 g of fly ash was added and mixed for 24 h. The initial and final pH (in the test pH = 2.0; 4.0; 6.0 and 8.0 was maintained) was regulated by the addition of HCl and NaOH. The obtained solution samples were analysed for metal ions by spectroscopic methods ICP-AES employing a VARIAN spectrometer Liberty 220. The efficiency of retention of the selected metals by the fly ashes was calculated as ratio of molar concentrations of the metal in the solution before and after contact with the fly ash. It was shown that fly ashes are characterized by the good adsorption propensities. The increase of pH causes the increase of heavy metals retention effectiveness. For pH = 8.0 the retention effectiveness above 95% for each investigated heavy metal, independently of the concentration of metal ions in the aqueous solution, was observed. However, for lower pH values the decrease of adsorption effectiveness was identified. Moreover, the retention efficiency was different for investigated heavy metals and depended also on the aqueous concentration of the solution. Higher sorption effectiveness of heavy metals at greater pH values is caused also by the change of electric potential of fly ash particles. Negative potential of fly ashes used in the tests (isoelectric point $\text{pH}_{\text{IEP}} < 3$) increased the attraction of metal cations in the solution. It was concluded, that the use of fly ashes from combustion of fossil fuels and maintenance of proper process conditions may insure high effectiveness of heavy metals retention and prepare the sewage sludge for fertilization in the agriculture.

Key words: fly ash, heavy metals, sewage sludge, adsorption, fertilizer

