

JOLANTA LATOSIŃSKA
Kielce University of Technology
e-mail: jlatosin@tu.kielce.pl

THE TRANSFER COEFFICIENT OF HEAVY METALS FROM THE INPUT SEWAGE SLUDGE TO THE ASH

Abstract

Sewage sludge incineration may have adverse impact on the environment due to heavy metals toxicity. Heavy metals concentrations in sewage sludge ash increased in comparison to concentrations in sewage sludge. The aim of the study is to evaluate the impact of temperature and time incineration on the transfer coefficient of heavy metals from the sewage sludge into the sewage sludge ash. The transfer coefficient range from a minimum of 0.0 for lead and cadmium to a maximum of 3.5 for zinc. The study shows that the transfer coefficient of heavy metals mainly depend on the incineration temperature.

Keywords: sewage sludge, ash, heavy metals, incineration, transfer coefficient

1. Introduction

Nowadays thermal processes such as incineration, especially in fluidized bed furnace, are good solutions for the disposal of sewage sludge from wastewater treatment plants in large urban agglomerations [1]. Thermal utilization of sewage sludge offers the following advantages: volume reduction, oxidation of organic matter, destruction of pathogens and energy recovery. However, sewage sludge incineration may have adverse impact on the environment due to heavy metals toxicity [2].

One of the major problems related to heavy metals is their tendency towards bioaccumulation and biomagnification. The most commonly found heavy metals in sewage sludge include copper, cadmium and lead. Copper is an essential substance to human life, but its high values cause e.g. anemia, liver and kidney damage [3]. Cadmium distributed in the environment will remain in soils and sediments for several decades. Plants gradually take up this metal which get accumulated in them and concentrated along the food chain, reaching ultimately the human body [4].

According to [5], heavy metals concentrations in sewage sludge ash increased in comparison to concentration in sewage sludge. Metals which are present in wastes incinerated in fluidized bed furnace can either remain in the bottom ash, be retained in the fly ash or in raw flue gas. The metals portioning depends on, for instance, the physical and chemical properties of the metals [6, 7].

The transfer of zinc, lead, copper, manganese and cadmium in sewage sludge into flue gas was investigated through the incineration of sewage sludge. The transfer behavior of the heavy metals was expressed as a transfer coefficient [8].

The aim of the study is to evaluate the impact of incineration temperature and time on the transfer coefficients of heavy metals from the sewage sludge into the sewage sludge ash.

2. Material and methods

The sewage sludge from Wastewater Treatment Plant in Sitkówka-Nowiny was used in this research. The wastewater treatment plant receives sewage from Kielce agglomeration, located in the central part of Poland.

The sewage sludge ash was obtained as a result of sewage sludge incineration. The sewage sludge was dried in a laboratory drier at 105°C. Then, the sewage sludge was reduced to the fraction < 125 µm. The sewage sludge was incinerated in Nabetherm laboratory furnace for given temperatures within the range of 600-980°C and time of 2-20 minutes.

The research was conducted in accordance with the Box's two-factor experimental design [9]. The design was created by adding symmetrically positioned star points and a central point to the two-level design type 2². The experiment involved five independent repetitions in each point of the design (Table 1).

Table 1. Experimental design

Sample	Incineration temperature, T	Incineration time, t
S1	600	11
S2	980	11
S3	655.6	4.6
S4	790	20
S5	655.6	17.4
S6	924.4	17.4
S7	790	11
S7 ^{bis}	790	11
S8	790	2
S9	924.4	4.6

Concentrations of metals in sewage sludge and sewage sludge ashes are the sum of four fractions of the heavy metals studied in accordance with four-step BCR sequential extraction procedure [10-12]. A change in the method of residual fraction mineralisation was introduced, i.e. aqua regia was used in the process of mineralization [13].

The heavy metals in the obtained extracts were determined using an optical spectrometer with inductively coupled plasma ICP Perkin-Elmer Optima 8000.

The values of transfer coefficients of heavy metals input sewage sludge to the ash were calculated using the equation (1). The equation (1) was an adjustment of a formula proposed by Yao et al., describing transfer coefficient of heavy metals from input municipal solid waste to the bottom ash [14]:

$$K_{ij} = C_{BAij} * R_j / C_{wij} * (1 - y_j) \quad (1)$$

where: K_{ij} – transfer coefficient of heavy metal i from input sewage sludge to ash during combustion at temperature and time j , C_{BAij} – content of heavy metal i in ash at temperature and time j [mg/kg d.m.], C_{wij} – content of heavy metal i in input sewage sludge to combustion in temperature and time j [mg/kg d.m.], R_j – ash mass production ratio of combustion at temperature and time j , y_j – water ratio of input SS of combustion at temperature and time j .

A high transfer coefficient indicates that the heavy metal is mainly transferred to the ashes [5].

The correlation coefficients of transfer coefficients were analysed with STASISTICA version 8 software.

3. Results and discussion

Table 2 shows the heavy metals content in sewage sludge and sewage sludge ashes. In sewage sludge, the maximum concentration of heavy metals was zinc – 344.68 mg/kg d.m. and the minimum concentration was cadmium – 1.36 mg/kg d.m.

The heavy metals content in the sewage sludge followed the increasing sequence of $Cd < Ni < Cr < Pb < Cu < Zn$. The content of copper, nickel and lead was maximum in sewage sludge after incineration at the temperature of 600°C during 11 minutes. Whereas the maximum of zinc content was in sewage sludge after incineration at temperature 655.6°C during 17.4 minutes. The minimum of contents of chrome, zinc and lead were in sewage sludge, which was incinerated at the temperature of 924.4°C during 4.6 minutes.

The sewage sludge incinerated at temperature 980°C during 11 minutes was characterized the maximum of cadmium concentration. Seven out of ten ashes had less content of cadmium compared to the content in sewage sludge. The specific behavior of this element potentially was impacted by the temperature of the incineration of sewage sludge. The temperature range was excess the melting point and boiling point of the cadmium compounds present in the sewage sludge [15, 16].

The average heavy metals content in the sewage sludge ashes followed the sequence of $Zn > Cu > Cr > Ni > Cd > Pb$. The sequence of heavy metals content in sewage sludge ashes was partly coherent with sequence in researched sewage sludge. In all sewage sludge ashes, the minimum content was cadmium, while the maximum contents were copper and zinc. Furthermore, the sequence of heavy metals in the sewage sludge ashes is similar to sequence of heavy metals in municipal solid waste incineration bottom ash [14].

The high variation of the heavy metals concentrations in sewage sludge ashes can attribute to volatile of their and incineration conditions, like temperature and time.

Table 2. Concentration of heavy metals in sewage sludge and sewage sludge ashes, mg/kg d.m.

Sample	Cr	Zn	Cu	Cd	Ni	Pb
Sewage sludge	61.98	344.68	222.42	1.36	26.27	130.51
S1	174.8.0	2755.23	553.51	1.09	53.76	170.28
S2	70.48	1430.76	351.79	0.81	38.40	0.32
S3	105.33	2479.30	383.80	0.9	42.22	108.82
S4	103.24	2730.79	433.90	bd.	52.47	93.83
S5	166.92	3091.66	462.88	0.70	57.27	156.01
S6	96.00	1620.01	314.94	0.06	46.59	0.25
S7	97.97	2542.87	388.93	0.18	47.88	87.37
S7 ^{bis}	106.32	2616.96	387.36	0.16	51.68	97.65
S8	84.24	2844.42	401.13	bd.	54.22	75.55
S9	53.66	1398.53	326.37	bd.	40.25	bd.

bd. – below detection threshold

Table 3. Average mass reductions of samples after incineration

Sample	Mass reduction, %
S1	56.49 (± 3.68)
S2	70.87 (± 0.10)
S3	62.64 (± 2.48)
S4	70.28 (± 0.89)
S5	65.3 (± 2.12)
S6	70.88 (± 0.32)
S7	69.46 (± 2.43)
S7 ^{bis}	69.51 (± 2.43)
S8	68.1 (± 1.35)
S9	70.22 (± 1.24)

Furthermore, concentrations of chrome, zinc, copper, nickel and lead in incinerated sewage sludge increased because of the mass reduction of samples. The average mass reductions equaled 56.49-70.88% (tab. 3).

Figure 1 shows the transfer coefficients of heavy metals from the input sewage sludge to the ashes. The transfer coefficients range from a minimum of 0.0 for lead and cadmium to a maximum of 3.5 for zinc. The maximum transfer coefficients of heavy metals were in sewage sludge incinerated at the temperature of 600°C (during 11 minutes) and 655.6°C (during 4.6 minutes).

The results indicated that the transfer of studied heavy metals in sewage sludge during combustion could be explained by thermodynamic equilibrium. Copper, cadmium and lead are transferred to gas when temperature is more than 800°C [17].

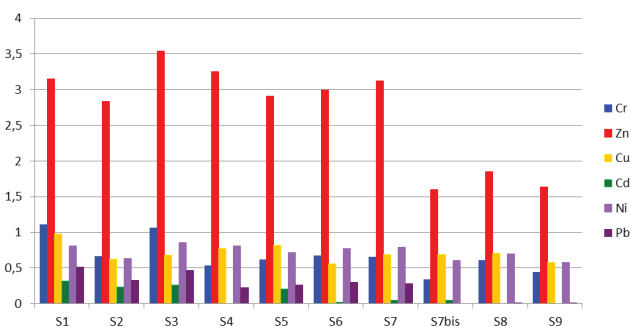


Figure 1. Transfer coefficients of heavy metals from the input sewage sludge to sewage sludge ashes

Linear regression coefficients R^2 and models of transfer coefficients of research heavy metals are shown in table 4. It can be noted that transfer coefficients mainly depend on the incineration temperature of sewage sludge. Therefore, the values

of transfer coefficients were determined by metal characteristics, especially of volatility.

Table 4. Linear regression coefficients and models of transfer coefficients of heavy metals from the input sewage sludge to sewage sludge ashes

Metal	R^2	Model
Cr	0.86	$f(\text{Cr}) = 0.6736 - 0.3039T + 0.1473t$
Zn	0.71	$f(\text{Zn}) = 2.6897 - 0.8952T + 0.136t$
Cu	0.72	$f(\text{Cu}) = 0.71 - 0.1536T + 0.0357t$
Cd	0.28	$f(\text{Cd}) = 0.113 - 0.0993T - 0.0072t$
Ni	0.51	$f(\text{Ni}) = 0.7277 - 0.0915T + 0.0502t$
Pb	0.95	$f(\text{Pb}) = 0.2388 - 0.2698T + 0.0393t$

4. Conclusions

The concentrations of chrome, zinc, copper and nickel in sewage sludge ashes were higher level compared to contents in sewage sludge. Mainly because of the mass reduction of the sewage sludge concentrations of heavy metals in incinerated sludge increased. Average heavy metals contents in sewage sludge ashes followed the increasing sequence of $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Pb}$.

The quantities of the transfer coefficients indicated that heavy metals were concentrated in the sewage sludge ashes. The study of statistical results showed that the transfer coefficients of heavy metals mainly depend on the incineration temperature of sewage sludge. The higher incineration temperature mainly causes lower quantities of transfer coefficients.

Acknowledgements

The project was funded by the National Science Centre allocated on the basis of the decision DEC-2011/03/D/ST8/04984

References

- [1] Chen M. Blanc D. Gautier M. Mehu J. Gourdon R.: *Environmental and technical assessments of the potential utilization of sewage sludge ashes (SSAs) as secondary raw material in construction*, Waste Management 33 (2013), pp. 1268-1275.
- [2] Marani D., Barguglia 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 23 (2003), pp. 117-124.
- [3] Khalizadeh Shirazi E., Marandi R.: *Evaluation of heavy metals leakage from concretes containing municipal wastewater sludge*. Environment and Pollution 1 (2012) pp. 176-182.
- [4] Jaishankar M., Tseten T., Anbalagan N., Mathew B.B., Beeregowda K.N.: *Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals*. Interdisciplinary Toxicology 7 (2014), pp. 60-72.

- [5] Zorpas A.A., Vlyssides A.G., Zorpas G.A., Katlis P.K., Arapoglou D.: *Impact of thermal treatment on metal in sewage sludge from the Psittalias wastewater treatment plant*, Athens, Greece, Journal of Hazardous Materials B82 (2001), pp. 291-298.
- [6] Van Caneghem J., Brems A., Lievens P., Block C., Billen P., Vermeulen I., Dewil R., Baeyens J., Vandecasteele C.: *Fluidized bed waste incineration: Design, operational and environmental issues*. Progress in Energy and Combustion Science 38 (2012) pp. 551-582.
- [7] Van de Velden M., Dewil R., Baeyens J., Josson L., Lanssens P.: *The distribution of heavy metals during fluidized bed combustion of sludge (FBSC)*, Journal of Hazardous Materials 151 (2008), pp. 96-102.
- [8] Hu Y., Wang J., Deng K., Ren J.: *Characterization on heavy metals transferring into flue gas during sewage sludge combustion*, Energy Procedia 61 (2014), pp. 2867-2870.
- [9] Piasta Z., Lenarcik A.: *Methods of statistical multi-criteria optimisation*. [in:] A.M. Brandt. *Optimization Methods for Material Design of Cement-based Composites*. E & FN Spon. London. New York; 1998. pp. 45-59.
- [10] Chen T., Yan B.: *Fixation and partitioning of heavy metals in slag after incineration of sewage sludge*, Waste Management 32 (2012), pp. 957-964.
- [11] Dąbrowska L.: *Fractions of heavy metals in residue after incineration of sewage sludge*, Environmental Protection Engineering 39 (2013), pp. 105.
- [12] Latosińska J., Gawdzik J.: *Effect of incineration temperatures on mobility of heavy metals in sewage sludge ash*, Environmental Protection Engineering 38 (2012), pp. 31-44.
- [13] Latosińska J., Gawdzik J.: *The impact of combustion technology of sewage sludge on mobility of heavy metals in sewage sludge ash*, Ecological Chemistry and Engineering S 21 (2014), pp. 465-475.
- [14] Yao J., Li W.-B., Kong Q.-N., Wu Y.-Y., He R., Shen D.-S.: *Content, mobility and transfer behavior of heavy metals in MSWI bottom ash in Zhejiang province, China*, Fuel 89 (2010), pp. 616-622.
- [15] Buhl F., Ciba J., Ciba L., Górka P., John E., Rubel St.: *Poradnik Chemika Analityka (Guide Chemist Analytics)*, WNT, Warszawa, 1994.
- [16] Magdziarz A., Wilk M.: *Thermal characteristics of the combustion process of biomass and sewage sludge*, J Therm Anal Calorim, 114 (2013), pp. 519-529.
- [17] Hoffman G., Schingnitz D., Bilitewski B.: *Comparing different methods of analysing sewage sludge dewatered sewage sludge and sewage sludge ash*. Desalination 250 (2010), pp. 399-403.

Jolanta Latosińska

Współczynnik transferu metali ciężkich z osadów ściekowych do popiołu

1. Wprowadzenie

Współcześnie procesy termiczne, szczególnie spalanie w złożu fluidalnym są dobrym rozwiązaniem unieszkodliwiania osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków w dużych aglomeracjach [1]. Termiczne unieszkodliwianie osadów ściekowych oferuje następujące korzyści: redukcję objętości, utlenienie materii organicznej, destrukcję patogenów oraz odzysk energii. Jednak z powodu toksyczności metali ciężkich, spalanie osadów ściekowych może niekorzystnie wpływać na środowisko [2].

Jednym z głównych problemów związanych z metalami ciężkimi jest ich tendencja do biokumulacji oraz biomagnifikacji. Według [5], stężenia metali ciężkich w popiele z osadów wzrastają w porównaniu do stężeń w osadach ściekowych. Metale, które

są obecne w odpadach spalanych w złożu fluidalnym mogą pozostać w popiele dennym, popiele lotnym lub w spalinach. Transfer metali zależy od ich fizycznych i chemicznych właściwości [7].

Przejście cynku, ołowiu, miedzi, magnezu i kadmu z osadów ściekowych do spalin było badane przez spalanie osadów ściekowych, a zachowanie przejścia metali ciężkich było wyrażone współczynnikiem przejścia [8].

Celem badań jest ocena wpływu temperatury i czasu spalania na współczynnik przejścia metali ciężkich z osadów ściekowych do popiołu z osadów.

2. Materiał i metody

Osady ściekowe pobrano z komunalnej oczyszczalni ścieków w Sitkówce-Nowiny, która odbiera

ścieki z aglomeracji Kielce, zlokalizowanej w centralnej części Polski. Popioły z osadów ściekowych otrzymano w wyniku spalania osadów ściekowych. Osady ściekowe wysuszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 105°C. Następnie osady ściekowe rozdrobniono do frakcji < 125 µm i spalono w piecu laboratoryjnym Naberthem dla zadanych temperatur z zakresu 600-980°C i czasu 2-20 minut.

Badania zrealizowano zgodnie z dwuczynnikowym planem kompozycyjnym Boxa [9]. Plan ten powstał przez dodanie do dwupoziomowego planu typu 2² symetrycznie położonych punktów gwiazdnych oraz punktu centralnego. Eksperyment obejmował pięć niezależnych powtórzeń w każdym punkcie planu (tab. 1).

Stężenie metali w osadach ściekowych i popiołach z osadów ściekowych jest sumą czterech frakcji metali ciężkich, badanych zgodnie z czterostopniową procedurą ekstrakcji sekwencyjnej BCR [10-12]. Wprowadzono zmianę w sposobie mineralizacji frakcji rezydualnej, tj. zastosowano mineralizację wodą królewską [13]. Metale ciężkie w otrzymanych ekstraktach oznaczono, używając spektrofotometru emisyjnego ze wzbudzoną plazmą ICP-OES Perkin-Elmer Optima 8000.

Wartości współczynnika transferu metali ciężkich z osadów ściekowych do popiołów obliczono na podstawie równania (1). Równanie (1) było zaproponowane przez Yao i inni do opisu współczynnika przejścia metali ciężkich ze stałych odpadów komunalnych do popiołu [14].

3. Wyniki i dyskusja

Tabela 2 przedstawia zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych i popiołach z osadów ściekowych. Największe stężenie w osadach ściekowych było cynku – 344,68 mg/kg s.m., a najmniejsze kadmu – 1,36 mg/kg s.m. Stężenia badanych metali ciężkich w osadach ściekowych były w następującej kolejności rosnącej: Cd < Ni < Cr < Pb < Cu < Zn. Stężenie cynku, miedzi, niklu oraz ołowiu było największe w osadach ściekowych spalonych w temperaturze 600°C w czasie 11 minut. Natomiast największą zawartość cynku stwierdzono w osadach ściekowych po spalaniu w temperaturze 655,6°C w czasie 17,4 minuty. Najniższa zawartość chromu, cynku i ołowiu była w osadach ściekowych po spalaniu w temperaturze 924,4°C w czasie 4,6 minuty.

Stężenie kadmu w osadach ściekowych spalonych w temperaturze 980°C w czasie 11 minut było największe spośród próbek badanych popiołów. Dla siedmiu z dziesięciu badanych popiołów zawartość

kadmu była mniejsza w porównaniu do stężenia w osadach ściekowych. Na specyficzne zachowanie tego pierwiastka potencjalnie wpłynęły temperatura spalania osadów ściekowych ze względu na zakres przekraczający temperaturę topnienia oraz wrzenia związków tego metalu występujących w osadach ściekowych [15, 16].

Średnie zawartości metali ciężkich w popiołach z osadów ściekowych były następującej kolejności: Zn > Cu > Cr > Ni > Cd > Pb. Kolejność stężeń badanych metali ciężkich w popiołach z osadów była częściowo zgodna z kolejnością w osadach ściekowych. Dla wszystkich badanych popiołów z osadów najmniejsze stężenie było kadmu, a największe miedzi i cynku.

Ponadto kolejność badanych metali ciężkich w popiołach z osadów ściekowych jest podobna do kolejności metali ciężkich w popiole ze spalania stałych odpadów komunalnych [14].

Wysoka zmienność stężeń metali ciężkich w popiołach z osadów ściekowych może być przypisana ich lotności oraz warunkom spalania, takich jak temperatura i czas.

Ponadto stężenia chromu, cynku, miedzi i ołowiu w spalonych osadach ściekowych wzrosły z powodu redukcji masy próbek. Średnia redukcja masy równała się od 56,49% do 70,88% (tab. 3).

Rysunek 1 przedstawia współczynniki przejścia metali ciężkich z osadów ściekowych do popiołów. Zakres współczynnika przejścia był od minimum – 0,0 dla ołowiu i kadmu do wartości maksymalnej – 3,5 dla cynku. Maksymalne współczynniki przejścia metali ciężkich były dla osadów ściekowych spalonych w temperaturze 600°C (przez 11 minut) oraz w temperaturze 655,6°C (przez 4,6 minuty).

Otrzymane wyniki wskazują, że przejście badanych metali ciężkich w osadach ściekowych podczas spalania może być wyjaśnione równowagą termodynamiczną. Miedź, kadm i ołów przechodzą w formę gazową, kiedy temperatura spalania jest wyższa od 800°C [17].

Współczynnik liniowej regresji i modele współczynnika transferu badanych metali ciężkich przedstawia tabela 4. Współczynnik przejścia głównie zależał od temperatury spalania osadów ściekowych. Zatem wartości współczynników przejścia były determinowane charakterystyką metali, szczególnie lotności.

4. Wnioski

Stężenia chromu, cynku, miedzi i niklu w popiołach z osadów ściekowych były na wyższym pozio-

mie w porównaniu do stężeń w osadzie ściekowym. Stężenia metali ciężkich w spalonym osadzie ściekowym wzrosły głównie z powodu redukcji masy osadów. Średnie zawartość metali ciężkich w popiołach z osadów ściekowych były następującej kolejności rosnącej: Zn > Cu > Cr > Ni > Cd > Pb.

Wartości współczynników przejścia wskazują, że metale ciężkie koncentrują się w popiołach z osadów ściekowych. Wyniki analizy statystycznej pokazały, że współczynniki przejścia metali ciężkich głównie zależą od temperatury spalania osadów ściekowych. Wyższa temperatura spalania osadów spowodowała głównie mniejsze wartości współczynników przejścia.

Podziękowania

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki na podstawie decyzji nr DEC-2011/03/D/ST8/04984.