

**Lidia DĄBROWSKA**

Politechnika Częstochowska, Katedra Chemii, Technologii Wody i Ścieków  
ul. Dąbrowskiego 69, 42-200 Częstochowa

## **Specjacja metali ciężkich w osadach ściekowych stabilizowanych procesem fermentacji termofilowo-mezofilowej**

Modyfikacje procesów stabilizacji osadów ściekowych są zwykle wynikiem poszukiwania metod intensyfikacji rozkładu substancji organicznych oraz higienizacji osadów bez użycia środków chemicznych. Cele te można osiągnąć np. przez zastosowanie fermentacji termofilowo-mezofilowej. Dotychczas brakuje wiedzy o zmianach form występowania metali ciężkich w osadach ściekowych podczas prowadzenia ww. fermentacji. Dlatego za zasadne uznano podjęcie takich badań, gdyż zawartość tych zanieczyszczeń w ustabilizowanych osadach ściekowych jest limitowana w aktach prawnych.

Pierwszy etap procesu stabilizacji beztlenowej (hydroliza termofilowa) przyczynił się do uwalniania jonów metali do cieczy osadowej; najwyższy wzrost stężenia uzyskano dla cynku, miedzi, chromu i ołowiu. Podczas prowadzenia w dalszym etapie procesu fermentacji mezofilowej stwierdzono obniżenie stężenia jonów metali w cieczy. Wykazano, że po procesie nastąpił wzrost zawartości cynku, miedzi i niklu głównie we frakcji organiczno-siarczkowej, ołowiu we frakcji pozostałościowej, natomiast kadmu i chromu w obu ww. frakcjach stabilizowanego osadu.

**Słowa kluczowe:** osady ściekowe, specjacja metali ciężkich, fermentacja termofilowo-mezofilowa

### **Wprowadzenie**

Wybór procesu stabilizacji osadów ściekowych zależy od wielkości oczyszczalni oraz od dalszej metody unieszkodliwiania osadów. Powszechnie stosowane metody stabilizacji nie dają produktu całkowicie bezpiecznego pod względem sanitarnym. Przebieg procesu w warunkach termofilowych pozwala na osiągnięcie zarówno stabilizacji, jak i higienizacji osadów [1]. Prowadzenie pierwszego etapu fermentacji w termofilowym zakresie temperatur jest korzystne również wtedy, gdy komora jednostopniowej fermentacji mezofilowej jest zbyt przeciążona zwiększoną ilością osadów powstających w oczyszczalni [2]. Układy termofilowo-mezofilowe są stosowane w Niemczech, np. w oczyszczalniach w Riesa [3] i w Oberschleisheim [4].

W trakcie fermentacji na skutek procesu biodegradacji substancji organicznych następuje wzrost zawartości metali ciężkich w suchej masie stabilizowanych osadów. Istotne jest jednak nie tylko oznaczenie całkowitych zawartości metali ciężkich w osadach, ale przede wszystkim form ich występowania, które decydują o mobilności i biodostępności metalu. Dotychczas nie prowadzono badań

uwzględniających oznaczenie form występowania metali ciężkich w osadach ściekowych podczas termofilowo-mezofilowej fermentacji metanowej. Dlatego podjęcie takich badań uznano za zasadne.

Prezentowane badania miały na celu sprawdzenie, w jakim stopniu stosowany przed fermentacją mezofilową proces termofilowej hydrolizy powoduje upłynnienie substratu organicznego oraz czy podczas fermentacji mezofilowej tak przygotowanego osadu zachodzą korzystne zmiany w występowaniu związków metali ciężkich przez zwiększenie ich zawartości we frakcjach stabilnych.

## 1. Materiał i metodyka badań

Materiał do badań stanowiły osady pochodzące z miejskiej mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków w województwie śląskim. Osad wstępny pobrano z osadnika wstępnego, natomiast fermentujący z zamkniętej komory fermentacji. Proces fermentacji termofilowo-mezofilowej wykonano w dwóch etapach. W pierwszym etapie przeprowadzono w bioreaktorach hydrolizę osadu wstępnego w temp. 55°C w czasie 5 dni, w drugim etapie po wprowadzeniu dodatkowo osadu fermentującego (w stosunku objętościowym 1:2) fermentację mezofilową w temp. 37°C przez 15 dni. Osad fermentujący dodano w celu wprowadzenia mikroorganizmów przystosowanych do prowadzenia fermentacji mezofilowej, a tak przyjęty stosunek zmieszania osadów wynikał z potrzeby skrócenia okresu wpracowania bioreaktorów fermentacyjnych. Do przeprowadzenia fermentacji wykorzystano 20 bioreaktorów o objętości 550 cm<sup>3</sup> z możliwością pomiaru ilości powstającego biogazu i pobierania próbek do analizy oraz mieszania zawartości reaktorów. Bioreaktory umieszczone były w cieplarni zapewniającej odpowiednią temperaturę.

Manometryczny pomiar ilości powstającego biogazu prowadzono w odstępach 24-godzinnych. Natomiast po 1, 3, 5 dobie hydrolizy termofilowej oraz po 1, 4, 7, 10 i 15 dobie prowadzenia procesu fermentacji mezofilowej wykonywano analizy składu biogazu metodą chromatografii gazowej (chromatograf gazowy z detektorem TCD, model Agilent GC 6890 firmy Agilent Technologies).

Zarówno przed, jak i po hydrolizie termofilowej oraz w 3, 7, 10 i 15 dobie fermentacji mezofilowej określano wybrane właściwości osadów: uwodnienie, suchą pozostałość, pozostałość po prażeniu, straty po prażeniu - metodą bezpośrednią wagową, a w cieczach osadowych: pH, zasadowość - potencjometrycznie, lotne kwasy tłuszczowe (LKT) - miareczkowo wobec fenoloftaleiny, ogólny węgiel organiczny (OWO) - spektrofotometrycznie w podczerwieni (analizator węgla multi N/C firmy Analytik Jena), jony metali ciężkich - cynk, miedź, nikiel, kadm, ołów i chrom - metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej ASA (spektrometr novAA 400 firmy Analytik Jena). Oznaczenia prowadzono w trzech powtórzeniach.

W celu ilościowego oznaczenia form występowania metali ciężkich w osadach przeprowadzono ekstrakcję sekwencyjną według procedury BCR [5]. Tak więc w pierwszym etapie (ekstrakcja metali wymiennych i związanych z węglanami) do 1 grama ( $\pm 0,001$  g) wcześniej rozartego poniżej 0,4 mm i wysuszonego osadu umieszczonego w szklanej probówce dodawano 40 cm<sup>3</sup> 0,11M CH<sub>3</sub>COOH i wy-

trząsano przez 4 godziny na wytrząsarce w temperaturze pokojowej. Następnie po 12 godzinach kontaktu mieszaninę odwirowywano w wirówce z prędkością 6000 obr/min przez 10 minut. Uzyskaną ciecz z nad osadu odpipetowywano i przesączano przez sączek bibułowy twardy do kolby miarowej, a pozostały osad zalewano wodą redestylowaną w ilości 5 cm<sup>3</sup> i odwirowywano. Ponownie ciecz z nad osadu odpipetowywano, łączono z pierwszą porcją ekstraktu i dopełniano wodą redestylowaną do objętości 50 cm<sup>3</sup>.

W kolejnym etapie (ekstrakcja metali związanych z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu) jako ekstrahenta używano 40 cm<sup>3</sup> 0,5M NH<sub>2</sub>OH·HCl i wytrząsano próbkę w sposób opisany powyżej. Zarówno w tym, jak i w następnych etapach prowadzono odwirowywanie i płukanie osadu wodą redestylowaną.

W trzecim etapie (ekstrakcja metale związanych z materią organiczną i siarczkami) do próbki dodawano 10 cm<sup>3</sup> 8,8M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i wytrząsano przez 1 godzinę na wytrząsarce w temperaturze pokojowej, a później przez 1 godzinę w wytrząsarce z łaźnią wodną w temperaturze 85°C. Ponownie dodawano 10 cm<sup>3</sup> 8,8M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i kontynuowano wytrząsanie przez 1 godzinę w temperaturze 85°C. Następnie dodawano 40 cm<sup>3</sup> 1M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> i wytrząsano przez 4 godziny na wytrząsarce w temperaturze pokojowej. Po 12 godzinach kontaktu mieszaninę odwirowywano, a ciecz z nad osadu odpipetowywano.

W czwartym etapie (ekstrakcja metali z frakcji pozostałościowej) osad poddawano mineralizacji mieszaniną stężonych kwasów: HNO<sub>3</sub> i HCl (odwróconą wodą królewską) w temp. 100°C przez 2 godziny. Stężenia metali ciężkich (Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr) w uzyskanych eluatach oznaczano metodą ASA.

## 2. Wyniki i ich omówienie

### 2.1. Wybrane właściwości osadów ściekowych

Wartości wybranych wskaźników fizyczno-chemicznych pobranych w oczyszczalni osadów: wstępnego i fermentującego oraz wstępnego po 5-dniowej hydrolizie termofilowej podano w tabeli 1, natomiast mieszaniny osadów: zhydrolizowanego wstępnego i fermentującego podczas prowadzenia fermentacji mezofilowej podano w tabeli 2.

Wykazano, że proces hydrolizy osadu wstępnego prowadzony w temp. 55°C przyczynił się do upłynniania substratu organicznego i jego przechodzenia do cieczy osadowej (tab. 1). Świadczył o tym ponad 6-krotny wzrost zawartości OWO w cieczy osadowej. Średnie obciążenie substratowe bioreaktorów podczas prowadzenia hydrolizy termofilowej wynosiło 3,4 g s.m.o./dm<sup>3</sup>·doba.

Po zmieszaniu zhydrolizowanego osadu wstępnego z fermentującym zawartość OWO wyniosła 1122 mgC/dm<sup>3</sup> (tab. 2, doba 0). Podczas prowadzenia fermentacji w temp. 37°C zawartość OWO w cieczy początkowo wzrosła do 1320 mgC/dm<sup>3</sup>, a następnie zmalała do 565 mgC/dm<sup>3</sup> w 7 dobie i 495 mgC/dm<sup>3</sup> w 15 dobie prowadzenia procesu fermentacji. Uzyskano 32% stopień rozkładu substancji organicznych podczas 15-dniowej fermentacji mezofilowej.

Tabela 1

## Właściwości osadu wstępnego i fermentującego

Wskaźniki	Jednostka	Hydrolyza osadu wstępnego		Osad fermentujący
		0 doba	5 doba	
pH*	-	7,54	7,22	8,06
Zasadowość*	mgCaCO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup>	440	1079	3448
LKT*	mgCH <sub>3</sub> COOH/dm <sup>3</sup>	486	1654	407
Uwodnienie	%	96,34	96,69	97,47
Sucha pozostałość	g/dm <sup>3</sup>	36,60	33,10	25,28
Straty po prażeniu (subst. organiczne)	g/dm <sup>3</sup>	27,87	24,82	15,50
	%	76,1	75,0	61,3
Pozost. po prażeniu (subst. mineralne)	g/dm <sup>3</sup>	8,73	8,28	9,78
	%	23,9	25,0	38,7
OWO*	mgC/dm <sup>3</sup>	351	2150	602

\* pomiar w cieczy osadowej

Tabela 2

## Właściwości osadów oznaczone podczas fermentacji mezofilowej

Wskaźniki	Jednostka	Fermentacja mezofilowa				
		0 doba	3 doba	7 doba	10 doba	15 doba
pH*	-	7,96	7,89	7,89	7,88	7,86
Zasadowość*	mgCaCO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup>	2629	2803	3538	3673	3848
LKT*	mgCH <sub>3</sub> COOH/dm <sup>3</sup>	806	1873	343	266	223
Uwodnienie	%	97,21	97,35	97,39	97,49	97,61
Sucha pozostałość	g/dm <sup>3</sup>	27,91	26,50	26,11	25,11	23,90
Straty po prażeniu (subst. organiczne)	g/dm <sup>3</sup>	18,78	15,71	14,71	13,73	12,81
	%	67,3	59,3	56,3	54,7	53,6
Pozost. po prażeniu (subst. mineralne)	g/dm <sup>3</sup>	9,13	10,79	11,40	11,38	11,09
	%	32,7	40,7	43,7	45,3	46,4
OWO*	mgC/dm <sup>3</sup>	1122	1320	565	542	495

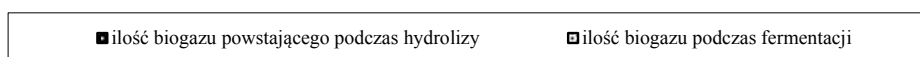
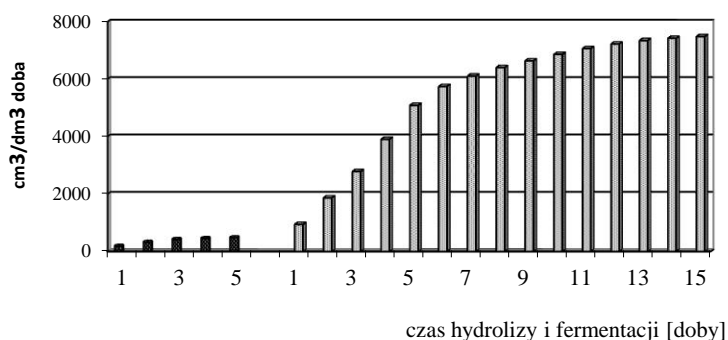
\* pomiar w cieczy osadowej

Wartości pH cieczy osadowej zawierały się w przedziale od 6,5 do 8,5 zalecanym dla prowadzenia procesu fermentacji metanowej. Ilość produkowanych lotnych kwasów tłuszczowych nie przekroczyła granicznej wartości 2000 mg CH<sub>3</sub>COOH/dm<sup>3</sup>, zaś stosunek lotnych kwasów tłuszczowych do zasadowości (poza wartościami w 3 dobie) był niższy od 0,3, co świadczy o tym, że proces fermentacji przebiegał prawidłowo [6]. Średnie obciążenie substratowe bioreaktorów w czasie przebiegu fermentacji wynosiło 0,7 g s.m.o./dm<sup>3</sup>·doba.

## 2.2. Ilość i skład biogazu

Sumaryczną ilość gazu fermentacyjnego powstającego w kolejnych dobach prowadzenia całego procesu fermentacji termofilowo-mezofilowej w odniesieniu do 1 dm<sup>3</sup> osadu pokazano na rysunku 1. W trakcie prowadzenia pierwszego etapu 5-dobowej hydrolyzy termofilowej powstało 470 cm<sup>3</sup> gazu z 1 dm<sup>3</sup> osadu, natomiast

podczas fermentacji mezofilowej - 7485 cm<sup>3</sup> biogazu. Największa ilość biogazu została wytworzona w 5 dobie fermentacji mezofilowej - 1185 cm<sup>3</sup>. Od tego dnia, aż do końca procesu, ilość powstającego biogazu malała. Obliczono, że jednostkowa produkcja biogazu wyniosła 1,25 dm<sup>3</sup> z 1g usuniętej suchej masy organicznej osadów. Ilość metanu w biogazie wytworzonym podczas fermentacji, poza pierwszą dobą, utrzymywała się w zakresie 60÷65% - tabela 3.



Rys. 1. Całkowita ilość biogazu powstającego w trakcie prowadzenia hydrolizy termofilowej i fermentacji mezofilowej

Tabela 3

Zawartość metanu i dwutlenku węgla w biogazie w wybranych dobach procesu stabilizacji

Skład biogazu	Hydroliza osadu			Fermentacja mezofilowa osadów				
	1 doba	3 doba	5 doba	1 doba	4 doba	7 doba	11 doba	15 doba
CH <sub>4</sub> , %	0	5,9	11,8	32,3	62,7	65,0	60,2	61,8
CO <sub>2</sub> , %	22,6	34,5	39,7	33,8	29,6	27,2	32,7	29,4

### 2.3. Metale ciężkie

Wykazano, że hydroliza termofilowa osadu wstępnego spowodowała uruchomienie metali ciężkich i przechodzenie ich do cieczy osadowej (tab. 4).

Tabela 4

Stężenia jonów metali ciężkich w cieczach osadu wstępnego i fermentującego

Metal	Jednostka	Hydroliza osadu wstępnego		Osad fermentujący
		0 doba	5 doba	
Cynk	mg/dm <sup>3</sup>	0,401	0,776	0,565
Miedź	mg/dm <sup>3</sup>	0,047	0,095	0,108
Nikiel	mg/dm <sup>3</sup>	0,108	0,154	0,131
Ołów	mg/dm <sup>3</sup>	0,048	0,092	0,068
Kadm	mg/dm <sup>3</sup>	0,015	0,018	0,026
Chrom	mg/dm <sup>3</sup>	0,037	0,079	0,210

Stężenie cynku, miedzi, ołowiu i chromu w cieczy osadowej po 5-dobowej hydrolizie uległo prawie 2-krotnemu wzrostowi w porównaniu ze stężeniami początkowymi tych metali. Stężenie niklu wzrosło 1,5-krotnie. W przypadku kadmu zmiana stężenia były niewielka. Tym samym przetrzymywanie osadu w temp. 55°C powodowało zarówno hydrolizę substancji organicznych (wzrost zawartości OWO - tabela 2), jak i uwalnianie jonów metali ciężkich z osadu do cieczy (tab. 4).

W trakcie prowadzenia fermentacji mezofilowej (tab. 5) stwierdzono zmniejszenie się stężenia metali ciężkich w cieczy osadowej. Stężenie miedzi, niklu i kadmu obniżało się do trzeciej doby, natomiast cynku i chromu do siódmej doby fermentacji. Najmniejszą zmianę stężenia stwierdzono w przypadku ołowiu. W trakcie dalszego prowadzenia procesu stężenia pozostawały na prawie niezmiennym poziomie.

Tabela 5

**Stężenia jonów metali ciężkich w cieczy osadowej podczas fermentacji mezofilowej**

Metal	Jednostka	Fermentacja mezofilowa osadów				
		0 doba	3 doba	7 doba	10 doba	15 doba
Cynk	mg/dm <sup>3</sup>	0,665	0,614	0,383	0,396	0,421
Miedź	mg/dm <sup>3</sup>	0,103	0,087	0,079	0,086	0,082
Nikiel	mg/dm <sup>3</sup>	0,139	0,097	0,103	0,095	0,106
Ołów	mg/dm <sup>3</sup>	0,085	0,076	0,082	0,080	0,071
Kadm	mg/dm <sup>3</sup>	0,022	0,017	0,015	0,016	0,017
Chrom	mg/dm <sup>3</sup>	0,171	0,126	0,091	0,087	0,102

Średnie zawartości badanych metali ciężkich w osadach, przez i po fermentacji mezofilowej wraz ze średnią uzyskanych odchyleń od wartości średnich podano w tabeli 6.

Po przeprowadzeniu analizy sekwencyjnej stwierdzono, że stężenie cynku przed fermentacją było największe we frakcji organiczno-siarczkowej fermentowanych osadów. Po procesie fermentacji znacznemu wzbogaceniu w ten metal uległa właśnie ta frakcja oraz związków praktycznie nierozpuszczalnych, w znacznie mniejszym stopniu frakcja uwodnionych tlenków żelaza i manganu. Zawartości cynku w ww. frakcjach wzrosły odpowiednio o 865; 243; 83 mg/kg s.m. osadu.

W przypadku miedzi po procesie fermentacji wzbogaceniu uległa głównie frakcja organiczno-siarczkowa (o 58 mg/kg s.m.), w mniejszym stopniu pozostałościowa (o 19 mg/kg s.m.). Największa zawartość niklu w osadzie przed fermentacją występowała we frakcji organiczno-siarczkowej i wymiennie-węglanowej (tab. 6). Proces stabilizacji spowodował głównie wzbogacenie frakcji organiczno-siarczkowej. Zawartość niklu zwiększyła się w tej frakcji o 26,5 mg/kg s.m. osadu. Wzbogaceniu uległa też frakcja pozostałościowa o 6,6 mg/kg s.m. osadu. Ołów występował przede wszystkim we frakcji związków praktycznie nierozpuszczalnych i tylko ta frakcja po fermentacji uległa wzbogaceniu (o 26,8 mg/kg s.m.). W przypadku chromu i kadmu największą ich zawartość stwierdzono we frakcji organiczno-siarczkowej. Po fermentacji wzrosły ilości tych metali w tej właśnie frakcji o 38,5 mg/kg s.m.o. w przypadku chromu i o 0,69 mg/kg s.m.o. w przypad-

ku kadmu oraz we frakcji związków praktycznie nierozpuszczalnych odpowiednio o 36,1 i 0,5 mg/kg s.m.o.

Tabela 6

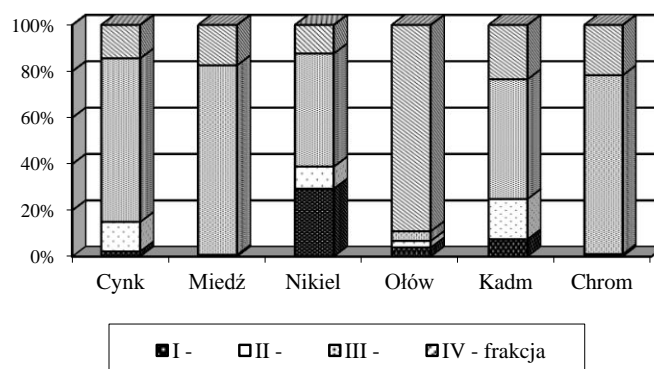
## Zawartości metali ciężkich we frakcjach stabilizowanego osadu

Metal	Fracja	Zawartość metali w osadzie			
		przed fermentacją mezofilową		po fermentacji mezofilowej	
		mg/kg s.m.o.	%	mg/kg s.m.o.	%
Cynk	I	227 ± 3	9,8	78 ± 2	2,3
	II	341 ± 4	14,8	424 ± 5	12,7
	III	1504 ± 18	65,1	2362 ± 21	70,6
	IV	238 ± 8	10,3	481 ± 19	14,4
	Σ	2310	100,0	3345	100,0
Miedź	I	3,6 ± 0,2	1,3	1,8 ± 0,1	0,5
	II	1,8 ± 0,1	0,7	1,1 ± 0,2	0,3
	III	225,0 ± 0,4	82,8	283,0 ± 0,3	81,8
	IV	41,3 ± 0,1	15,2	60,3 ± 0,2	17,4
	Σ	271,7	100	346,2	100
Nikiel	I	49,4 ± 0,9	36,0	51,2 ± 0,2	29,4
	II	14,4 ± 0,5	10,5	16,5 ± 0,2	9,5
	III	58,6 ± 1,3	42,7	85,1 ± 0,4	48,8
	IV	14,8 ± 0,2	10,8	21,4 ± 0,3	12,3
	Σ	137,2	100	174,2	100
Ołów	I	4,8 ± 0,4	5,5	4,3 ± 0,2	4,0
	II	3,2 ± 0,2	3,7	3,0 ± 0,2	2,8
	III	11,0 ± 0,5	12,6	4,5 ± 0,1	4,2
	IV	68,2 ± 2,1	78,2	95,0 ± 0,9	89,0
	Σ	87,2	100	106,8	100
Kadm	I	0,42 ± 0,02	10,6	0,40 ± 0,0	8,3
	II	0,73 ± 0,0	18,4	0,44 ± 0,01	19,1
	III	2,06 ± 0,02	52,0	2,75 ± 0,02	56,8
	IV	0,75 ± 0,01	10,9	1,25 ± 0,02	25,8
	Σ	3,96	100	4,84	100
Chrom	I	3,2 ± 0,3	1,2	2,3 ± 0,2	0,7
	II	1,8 ± 0,2	0,7	1,4 ± 0,1	0,4
	III	220,5 ± 0,4	84,1	259,0 ± 0,5	77,2
	IV	36,8 ± 0,4	14,0	72,9 ± 1,1	21,7
	Σ	262,3	100	335,6	100

I - wymienna i węglanowa, II - uwodnionych tlenków żelaza i manganu,  
III - organiczno-siarczkowa, IV - pozostałościowa

Przeprowadzonymi badaniami potwierdzono możliwość przemieszczania się metali ciężkich pomiędzy poszczególnymi frakcjami podczas procesu biochemicznej stabilizacji osadów. Po fermentacji mezofilowej zawartość cynku w mg/kg s.m. osadu we frakcji wymiennej i węglanowej uległa obniżeniu, natomiast stężenia miedzi, ołowiu, kadmu i chromu zmniejszyły się również we frakcji uwodnionych tlenków żelaza i manganu (tab. 6). W przypadku niklu jego zawartość w tych frak-

cyjach uległa niewielkiemu podwyższeniu. Zwiększyła się też zawartość tego metalu w pozostałych frakcjach. W przypadku ołowiu, chromu i kadmu ich zawartość w mg/kg s.m. osadu wzrosła przede wszystkim we frakcji pozostałościowej (najbardziej stabilnej). Zawartość ołowiu w tej frakcji wynosiła ok. 90% ogólnej jego ilości w stabilizowanych osadach. Wysoką procentową zawartość tego metalu (80÷90%) we frakcji związków praktycznie nierozpuszczalnych osadów prefermentowanych potwierdzają również inne badania [7-9, 11]. W przypadku cynku, miedzi i niklu ich zawartość (w mg/kg s.m.o.) wzrosła głównie we frakcji organiczno-siarczkowej. Tym samym po procesie fermentacji procentowy udział tej frakcji w wiązaniu cynku, miedzi i niklu wynosił odpowiednio 70,6; 81,8 i 48,8%, natomiast kadmu i chromu 56,8 i 77,2% (rys. 3).



Rys. 3. Procentowa zawartość metali we frakcjach (I - wymienna i węglanowa, II - uwodnionych tlenków żelaza i manganu, III - organiczno-siarczkowa, IV - pozostałościowa) osadów po fermentacji

Dominującą rolę frakcji organiczno-siarczkowej (ponad 50%) w wiązaniu miedzi, cynku, kadmu i chromu wykazano w badaniach innych osadów stabilizowanych beztlenowo [7-9, 11]. Odnotowano również znaczny udział frakcji uwodnionych tlenków żelaza i manganu w wiązaniu cynku (ok. 50%) [10]. W przypadku niklu znaczącą ilość tego metalu (25÷35%) otrzymano we frakcji wymiennej i węglanowej osadów [11, 12].

Za najbardziej mobilne, a więc łatwo przechodzące do roztworu glebowego i pobierane przez rośliny uznaje się formy metali wymienne i związane z węglanami. Po procesie fermentacji mezofilowej osadów udział tych form w wiązaniu metali, poza niklem, uległ obniżeniu. Tym samym przeprowadzony proces stabilizacji nie przyczynił się do wzbogacania w metale frakcji mobilnych.

## Wnioski

- Przeprowadzenie hydrolizy osadu surowego w temp. 55°C wpłynęło na uwalnianie jonów metali ciężkich do cieczy osadowej; najwyższy wzrost stężenia uzyskano dla cynku, miedzi, chromu i ołowiu; po procesie fermentacji mezofilowej stwierdzono obniżenie stężenia metali w cieczy osadowej.



- Proces fermentacji mezofilowej nie spowodował gromadzenia metali ciężkich (z wyjątkiem niklu) we frakcjach mobilnych stabilizowanych osadów.
- Po fermentacji w przypadku cynku, miedzi i niklu najwyższy wzrost ich zawartości w mg/kg s.m. osadu stwierdzono we frakcji organiczno-siarczkowej, natomiast ołowiu we frakcji pozostałościowej, czyli w tych frakcjach, w których metale te głównie występowały w osadach przed procesem stabilizacji. W przypadku chromu i kadmu wzrost ich zawartości nastąpił w obu ww. frakcjach. Powyższe wnioski sformułowano na podstawie jednorazowo przeprowadzonych badań i dlatego wymagają one potwierdzenia w dalszych badaniach, np. na osadach pobranych z innej oczyszczalni.

*Praca naukowa finansowana ze środków na naukę jako projekt badawczy  
N N523 410635.*

## Literatura

- [1] Kurbiel J., Żeglin K., Kierunki rozwojowe technologii osadów ściekowych, Seminarium Naukowo-Techniczne nt. Metody zagospodarowania i przeróbki odpadów oraz osadów ściekowych, Nowy Targ 2001, 2-9.
- [2] Heidrich Z., Nieścier A., Stabilizacja beztlenowa osadów ściekowych, Wyd. PZLiTŚ, Warszawa 1999.
- [3] [www.koepf-ingenieure.de](http://www.koepf-ingenieure.de)
- [4] [www.oberschleissheim.de](http://www.oberschleissheim.de)
- [5] Glyzes Ch., Tellier S., Astruc M., Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures, Trends in Analytical Chemistry 2002, 21, 451-467.
- [6] Dymaczewski Z., Oleszkiewicz J.A., Sozański M.M. i in., Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków, Wyd. PZLiTŚ, Poznań 1997.
- [7] Obarska-Pempkowiak H., Butajło W., Staniszewski A., Możliwości przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych ze względu na zawartość metali ciężkich, Inżynieria i Ochrona Środowiska 2003, 6(2), 179-190.
- [8] Alvarez E.A., Mochon M.C., Sanchez J.C.J., Rodriguez M.T., Heavy metal extractable forms in sewage sludge from wastewater treatment plants, Chemosphere 2002, 47, 765-775.
- [9] Fuentes A., Llores M., Saez J., Aguilar M.I., Ortuno J.F., Meseguer V.F., Phytotoxicity and heavy metals speciation of stabilised sewage sludges, Journal of Hazardous Materials 2004, A108, 161-169.
- [10] 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.
- [11] Fuentes A., Llores 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.
- [12] Dąbrowska L., Papis D., Specjacja metali ciężkich w kondycjonowanych osadach ściekowych stabilizowanych w procesie fermentacji metanowej, Inżynieria i Ochrona Środowiska 2006, 9(4), 365-377.

## Speciation of Heavy Metals in Sewage Sludge during Thermophilic and Mesophilic Fermentation

**The raw sludge from a primary settler and the digested sludge from a fermentation chamber of a municipal wastewater treatment plant were used in presented experiments. Both sludges come from a wastewater treatment plant which uses the activated sludge meth-**

od for the biological removal of nitrogen compounds and the chemical precipitation method (PIX coagulating reagent) in order to remove phosphorus.

The research presented in this paper was aimed at determining the influence of thermophilic hydrolysis of sewage sludge on liquefaction of organic substrates and intensification of the mesophilic fermentation process.

The attempt was also made to evaluate the degree, in which thermophilic hydrolysis may cause a release of heavy metals (Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr) from raw sludge to the liquid phase, and may affect changes of their forms of occurrence (speciation) in sludge after mesophilic fermentation. For quantitative determination of heavy metals speciation in sludge the sequential extraction was done according to the BCR procedure.

During thermophilic hydrolysis of raw sludge the transition of heavy metals ions from sludge to the liquid phase was observed, and the highest increase of concentration for Zn, Cu, Cr and Pb ions. However, after fermentation the decrease of heavy metals concentration in the liquid phase and their accumulation in a dry mass of sludge were stated. Pb was mainly bounded with non-dissolved compounds (90% of the total amounts), i.e. with the fraction that is not available, thus not hazardous for groundwater and aquatic and terrestrial ecosystems. Zn, Cu, Ni, Cd and Cr were found to be connected to the organic fraction of sewage sludge (71; 82; 49; 57 and 77% of the total amounts, respectively).

**Keywords:** sewage sludge, speciation, heavy metals, thermophilic-mesophilic fermentation