

**Beata JANOWSKA, Izabela SIEBIELSKA, Kazimierz SZYMAŃSKI
Robert SIEDEŁKO, Anna SKUBAŁA**

Politechnika Koszalińska, Wydział Inżynierii Lądowej, Środowiska i Geodezji
Katedra Gospodarki Odpadami, ul. Śniadeckich 2, 75-453 Koszalin
e-mail: beata.janowska@tu.koszalin.pl

Fracjonowanie chromu i ołowiu w odpadach kofermentowanych

Fractionation of Chromium and Lead in Anaerobic Co-digestion

Anaerobic digestion is a common method of waste treatment various kinds of organic waste. The most commonly used substrates for the co-fermentation process are sewage sludge and organic fraction of municipal waste. The solid residue that is produced by fermentation can be used as an organic fertilizer. Restrictions on the use of fermented organic waste may be the content of heavy metals. Fractionation of heavy metals, based on sequential extraction, allows the assessment of the degree of hazard to the environment at the time of application to the soil of digested sludge.

Two anaerobic digestion process cycles were performed, using different sewage sludge and municipal waste organic fraction mixing ratios. In the first cycle - M70, the materials used in the bioreactor contained 70% municipal organic waste and 30% sewage sludge. The material used in the second cycle - M30 contained 30% municipal organic waste and 70% sewage sludge. The volume of each batch was 50 dm³. The sequential extraction procedure developed by Tessier et al. was used in sludge anaerobic digestion to determine the heavy metal (Cr and Pb) fractionation. The paper presents the results of studies on changes in Cr and Pb concentrations in various fractions during the process of fermentation of substrates.

During the process the immobilization of the tested metals was followed, which confirms the low values of mobility factor (Mf). The aim of this work was also to present the dependence of the composition of the mixture of organic waste, which were subjected to methane fermentation, to the distribution of metals in individual fractions. A mixture of organic waste, consisting of 70% organic fraction and 30% sewage sludge, was characterized by lower Mf values for Cr than in a 70% sludge mixture. On the other hand, the higher Mf values for Pb were recorded in waste in which 70% was organic fraction. Both studied elements were mainly found in the form of compounds difficult to access for living organisms, as evidenced by low values of mobility factor.

Keywords: fractionation, heavy metals, biogas, fermentation, sewage sludge, municipal waste, bioavailability

Wstęp

Zagospodarowywanie i unieszkodliwianie osadów ściekowych i odpadów komunalnych stanowi kluczowy problem w zintegrowanej strategii gospodarowania odpadami. Dyrektywa UE-99/31 w sprawie składowania odpadów wprowadza

rygorystyczne przepisy, dotyczące projektowania i eksploatacji nowych składowisk odpadów, które znacząco podwyższają koszty ich lokalizacji i budowy [1, 2]. Przepisy zawarte w tej dyrektywie wprowadzają również ograniczenie ilości odpadów biodegradowalnych przeznaczonych do składowania [3-5].

Najczęściej stosowaną metodą, prowadzącą do stabilizacji odpadów, jest stabilizacja beztlenowa - fermentacja metanowa. Fermentacja metanowa jest procesem zachodzącym w warunkach beztlenowych przy udziale mikroorganizmów. Wielkocząsteczkowe związki organiczne w wyniku reakcji biochemicznych ulegają rozkładowi na związki proste, chemicznie ustabilizowane, głównie metan, ditlenek węgla, amoniak i siarkowodór. Produktami procesu jest ustabilizowana substancja organiczna oraz biogaz. Ta technologia przetwarzania odpadów może prowadzić do zmaksymalizowania recyklingu oraz odzysku komponentów odpadów. Jest ona uważana za najbardziej ekonomiczną ze względu na wysoki odzysk energii związanej z tym procesem i niewielkim negatywnym wpływem na środowisko [6, 7].

Najczęściej jako substraty w procesie beztlenowej stabilizacji stosuje się osady ściekowe i frakcję organiczną odpadów komunalnych. Osady ściekowe charakteryzują się niską zawartością związków organicznych i wysoką zawartością azotu, co może doprowadzić do zahamowania metanogenezy. Natomiast frakcja organiczna odpadów komunalnych jest bogata w związki organiczne, z których znaczną część stanowi łatwo biodegradowalna substancja organiczna. Problemem stosowania frakcji organicznej odpadów, jako substratu, jest stosunkowo wysoka zawartość metali ciężkich oraz konieczność sortowania tego odpadu [6, 8].

Stała pozostałość, która powstaje w wyniku fermentacji, może zostać wykorzystana jako nawóz organiczny ze względu na wysoką zawartość fosforu, azotu i mikroelementów. Ograniczeniem w stosowaniu przefermentowanych odpadów może być zawartość metali ciężkich oraz obecność patogenów i mikroorganizmów chorobotwórczych [2, 9].

Całkowita zawartość metali ciężkich nie pozwala ocenić stopnia zagrożenia dla środowiska naturalnego, jakie może stanowić aplikacja do gleby końcowego produktu tego procesu. W celu określenia biodostępności, mobilności i reaktywności pierwiastków śladowych wykorzystuje się procedury analityczne wykorzystujące ekstrakcję sekwencyjną [10-14]. Najczęściej stosowana jest ekstrakcja sekwencyjna opracowana przez Tessiera i współpracowników [10, 12-14]. Polega ona na wyodrębnieniu pięciu frakcji: jonowymiennej, węglanowej, tlenkowej Fe/Mn, związanej z substancją organiczną oraz frakcji rezydualnej. Udowodniono, że metale w postaci związków jonowymiennych i rozpuszczalnych w wodzie mogą migrować i gromadzić się w tkankach roślinnych [10, 13].

Celem pracy było porównanie dystrybucji chromu i ołowiu w dwóch różnych mieszaninach odpadów, składających się z osadu ściekowego i frakcji organicznej odpadów komunalnych, które zostały poddane fermentacji metanowej. Wsady do bioreaktora różniły się między sobą proporcją objętości osadu ściekowego i frakcji organicznej odpadów. Oceniono również wpływ składu mieszaniny odpadów o zmiennych proporcjach na proces fermentacji metanowej. Wybrane pierwiastki stanowią jedno z kryteriów oceny jakości nawozów organicznych, których wartość

dopuszczalna jest określona w rozporządzeniu ministra rolnictwa i rozwoju wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. (Dz.U. nr 119, poz. 765) [15]. Przemiany, jakim ulegają związki metali w trakcie stabilizacji beztlenowej odpadów, można prześledzić na podstawie zmian wartości współczynników mobilności. Współczynnik mobilności może stanowić kryterium oceny mobilności metali oraz ich biodostępności.

1. Metodyka badań

1.1. Proces fermentacji metanowej

Osady ściekowe pobierane były z oczyszczalni ścieków komunalnych zlokalizowanej na Pomorzu Środkowym, o wydajności 100 000 RLM. Utylizacja osadów w tym zakładzie opierała się na dwóch etapach: pierwszy to fermentacja metanowa, drugi to kompostowanie. W procesie fermentacji dodatkowo produkowany był biogaz, zawierający do 60% metanu. Przefermentowany osad ściekowy do badań pobierany był z bioreaktorów fermentacyjnych [16]. Frakcja organiczna odpadów komunalnych pochodziła z terenu zakładu unieszkodliwiania odpadów, przetwarzającego około 45 000 Mg odpadów rocznie. Frakcję organiczną stanowiły odpady odseparowane na sicie o rozmiarach oczek 2 cm x 2 cm.

Proces fermentacji metanowej przeprowadzano w bioreaktorze doświadczalnym o pojemności 50 dm³. Urządzenie wyposażone było w mieszadło, pracujące w trybie pracy ciągłej przez 24 godziny z powtarzającymi się cyklami: 15 min pracy, 30 min spoczynku. Ilość obrotów łopatek na minutę wynosiła 10. Stała temperatura utrzymywana była przez grzałkę, zaopatrzoną w czujnik termiczny. Dodatkowo bioreaktor w dolnej części posiadał zawór do poboru fermentowanej mieszaniny w czasie trwania procesu. Biogaz do analizy pobierano z zaworu, umieszczonego w pokrywie bioreaktora [16].

W czasie trwania procesu fermentacji utrzymywane były warunki mezofilne (temp. 39°C). Etap metanogenezy trwał około 23 dni. Wsad do bioreaktora był mieszaniną osadu surowego i frakcji organicznej odpadów komunalnych. Jako materiał inokulacyjny wykorzystano przefermentowany osad ściekowy. Przeprowadzono dwa cykle fermentacji metanowej: M30 i M70, które różniły się składem mieszaniny, stanowiącej wsad do bioreaktora. W pierwszym cyklu (M70) 70% objętości wsadu stanowiła frakcja organiczna odpadów komunalnych, a 30% - osad wstępny. W drugim cyklu badań objętość mieszaniny składała się z 30% frakcji organicznej odpadów i 70% osadu surowego - M30. Ilość dodawanego osadu przefermentowanego nie miała wpływu na proporcję substratów poddawanych fermentacji metanowej. Pozostałe parametry we wszystkich dwóch cyklach były identyczne [16].

W obu cyklach próbki do badań pobierano z bioreaktora w odstępach dwudniowych w pierwszym tygodniu trwania procesu, a w ciągu kolejnych dwóch tygodni co trzy doby. W pobieranych próbkach oznaczono pH, zasadowość ogólną, zawartość lotnych kwasów tłuszczowych oraz całkowitą zawartość metali ciężkich: Cr i Pb. Z taką samą częstotliwością badano zawartość metanu w powstającym biogazie.

1.2. Analizy fizykochemiczne

1.2.1. Metan

Zawartość metanu mierzono w przepływającym biogazie za pomocą detektora przewodności cieplnej sprzężonego z detektorem katalitycznym [16]. Detektor wielogazowy V-Rae PGM-7840 wykrywa nieorganiczne gazy toksyczne oraz gazy palne. Gazy palne są monitorowane za pomocą połączonych sensorów katalitycznego i termokonduktometrycznego. Sensor gazów palnych jest czujnikiem szerokokopasowym. Sensory tego typu wykazują zróżnicowaną czułość na różne gazy palne. Współczynniki korekcyjne umożliwiają obliczenie stężenia określonego gazu w sytuacji, gdy do kalibracji zastosowany został inny gaz. Współczynnik korekcyjny dla metanu wynosi 1. Stężenie metanu obliczono jako procent objętościowy.

1.2.2. Zawartość metali ciężkich

Próbki do badań pobrane z bioreaktora suszono w temperaturze 105°C, następnie mielono w moździerzu agatowym i przesiewano przez sito o średnicy oczek 0,75 mm. Tak przygotowane próbki poddawano mineralizacji mieszaniną składającą się z kwasów: 65% HNO₃ i 75% HClO₄ oraz 30% H₂O₂, przy użyciu energii mikrofalowej (aparat Milestone 1500 Mega). Oznaczenie metali wykonano techniką FAAS (aparat Solaar Thermo Scientific iCE 3500 / iCE 3500Z).

Całkowitą zawartość metali w próbkach poddawanych mineralizacji porównano z sumą stężenia metali zawartych w wyekstrahowanych frakcjach. Zawartość chromu i ołowiu w pięciu analizowanych frakcjach wynosiła 93÷103% ich całkowitego stężenia w odpadach, określonego bez frakcjonowania. Potwierdza to skuteczność stosowanej metodologii i wiarygodność uzyskanych wyników badań [11].

1.2.3. Frakcjonowanie

Frakcjonowanie metali przeprowadzono w oparciu o zmodyfikowaną, pięciostopniową ekstrakcję sekwencyjną zaproponowaną przez Tessiera i współpracowników [12]. Wyszuszoną, zmieloną i przesianą próbkę o masie 1 g poddano ekstrakcji sekwencyjnej, której schemat przedstawiono w tabeli 1. Po każdym etapie ekstrakcji próbki były odwirowywane (wirówka MPW - 350) przez 10 min (5000 obr./min), następnie przemyte 5 cm³ wody dejonizowanej i powtórnie odwirowane. Oba eluaty zostały połączone i w tak przygotowanych ekstraktach oznaczano zawartość metali. Dla każdej badanej próbki wykonano 3 równoległe oznaczenia.

1.2.4. Współczynnik mobilności

Mobilność pierwiastków definiowana jest jako zdolność do przechodzenia z fazy stałej próbki do innej fazy, z którą dana postać pierwiastka jest słabo związana i w warunkach naturalnych może zostać uwolniona (forma jonowa) [13]. Do określenia biodostępności i mobilności metali w próbkach środowiskowych służy współczynnik mobilności M_f , obliczany według następującego wzoru [13]:

$$M_f = \frac{FI + FII}{FI + FII + FIII + FIV + FV} \cdot 100\%$$

gdzie FI, FII, FIII, FIV i FV oznaczają stężenie badanego pierwiastka w danym etapie ekstrakcji sekwencyjnej. Za frakcje mobilne uznano frakcję jonowymienną (FI) i związaną z węglanami (FII).

Tabela 1. Schemat postępowania analitycznego [12]

Table 1. Sequential extraction procedure [12]

Krok	Fracja	Ekstrahent	Warunki ekstrakcji	
			temperatura	czas
FI	Jonowymienna	10 cm ³ 1 M CH ₃ COONH ₄ , pH = 7	20°C	1 h
FII	Związana z węglanami	20 cm ³ 1 M CH ₃ COONa, pH = 5	20°C	5 h
FIII	Metale związane z tlenkami żelaza i manganu	20 cm ³ 0,04 M NH ₂ OH-HCl w 5% (v/v) CH ₃ COOH	95°C	5 h
FIV	Metale związane z substancją organiczną i siarczkami	a) 5 cm ³ 0,02 M HNO ₃ + 5 cm ³ 30% H ₂ O ₂ , pH = 2	a) 85°C	2 h
		b) 5 cm ³ 30% H ₂ O ₂ , pH = 2	b) 85°C	3 h
		c) 10 cm ³ 3,2M CH ₃ COONH ₄ w 20% (v/v) HNO ₃	20°C	0,5 h
FV	Pozostałość	5 cm ³ 65% HNO ₃ + 1 cm ³ 30% H ₂ O ₂ + 1 cm ³ 75% HClO ₄	Mineralizacja mikrofalowa	

2. Wyniki badań i dyskusja

W tabeli 2 przedstawiono wartości badanych parametrów dla obu cykli podczas trwania procesu fermentacji metanowej.

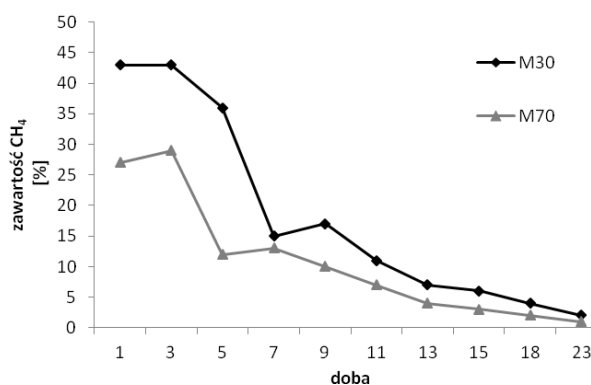
2.1. Zawartość metanu

Zmiany stężenia metanu w biogazie otrzymanym w czasie fermentacji, w obu cyklach, przedstawiono na rysunku 1. Największe wartości stężenia metanu zanotowano w pierwszych dniach trwania procesu i wynosiło ono odpowiednio w cyklu M30 - 43% i 36%, a w cyklu M70 - 27% i 29% (tab. 2). W kolejnych dobach obserwowano zmniejszenie zawartości CH₄. W ostatniej dobie trwania fermentacji zawartość metanu w biogazie wynosiła od 1 do 2% (tab. 2). Próbkę biogazu, pobierane w trakcie trwania fermentacji, w cyklu M30 charakteryzowały się większą zawartością metanu niż próbki biogazu otrzymane w cyklu M70 (rys. 1).

Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne mieszaniny poddanej fermentacji metanowej podczas trwania procesu

Table 2. Physicochemical properties of materials mixture at different times of anaerobic digestion

Parametr	Jednostka	Czas fermentacji									
		Mieszanina M30									
doza		2	4	6	8	10	13	15	18	23	
pH	–	7,83	7,18	7,96	7,22	7,96	7,68	7,95	7,92	7,25	
CH ₄	%	43	36	15	17	11	7	6	4	2	
LKT	mg/dm ³	94,8	13,5	13,2	11,1	13,5	15,6	13,8	12,3	14,7	
Zasadowość	mg CaCO ₃ /dm ³	6250	7550	8250	9900	8400	8800	8600	8750	12250	
Cr	mg/dm ³	31±5,6	31±4,1	34±6,0	36±7,5	33±7,1	26±0,2	27±0,7	33±2,4	32±2,6	
Pb	mg/dm ³	92±3,0	97±0,7	93±1,9	91±0,4	96±1,1	91±1,4	95±3,4	117±18	110±0,7	
doza		1	3	5	7	9	12	14	16	18	21
Mieszanina M70											
pH	–	7,2	7,24	7,2	7,3	7,35	7,6	7,42	7,6	8,6	7,96
CH ₄	%	27	29	12	13	10	7	4	3	2	1
LKT	mg/dm ³	48,3	20,4	12	9,9	7,2	10,5	13,2	7,2	11,4	12
Zasadowość	mg CaCO ₃ /dm ³	5000	6700	4900	5900	6300	6500	7700	8000	4900	6600
Cr	mg/dm ³	23±0,6	25±2,1	27±1,6	25±3,2	27±3,6	24±1,2	27±2,4	27±2,6	20±4,8	21±4,1
Pb	mg/dm ³	58±2,2	60±2,2	60±0,6	65±1,3	59±0,6	58±1,0	67±1,5	60±3,0	54±4,3	56±2,3

Rys. 1. Zmiany zawartości metanu w biogazie podczas kofermentacji odpadów w obu cyklach
Fig. 1. Changes of methane in biogas during anaerobic co-digestion in the both cycles

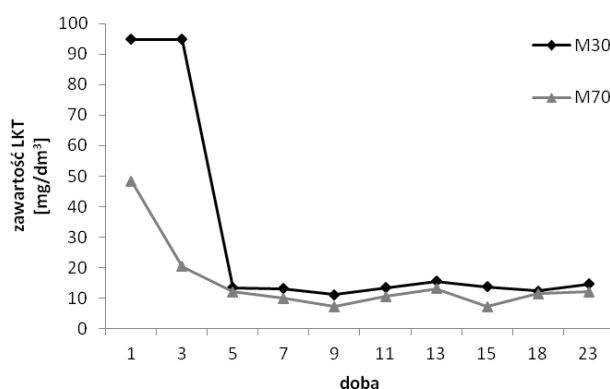
2.2. pH

Wartości pH mieszaniny fermentacyjnej, w obu cyklach (M30 i M70), podczas trwania procesu zmieniały się w granicach od 7,18 do 8,6 (tab. 2). Podobne wartości obserwowali inni badacze [1]. Mieszanina zawierająca 70% frakcji (M70) organicznej odpadów charakteryzowała się nieco większymi wartościami pH w końcowej fazie procesu niż biomasa, której skład stanowiło 30% frakcji organicznej (M30).

2.3. Zawartość lotnych kwasów tłuszczowych

Zmiany zawartości lotnych kwasów tłuszczowych (LKT) zachodzące podczas fermentacji, w obu cyklach, przedstawiono na rysunku 2. Ze względu na wykorzystanie bioreaktorów porcjowych stężenie lotnych kwasów tłuszczowych malało w obu cyklach, czego konsekwencją był wzrost zasadowości ogólnej [16]. Lotne kwasy tłuszczowe są podstawowymi substancjami wykorzystywanymi przez bakterie metanowe. Mieszanka odpadów składająca się z 30% frakcji organicznej odpadów (M30) charakteryzowała się około dwukrotnie większymi wartościami LKT w pierwszych dobach trwania procesu niż mieszanka zawierająca 70% frakcji organicznej. Po około 6 dobach zawartość badanego analitu, w obu cyklach, obniżyła się do ok. 10 mg/dm³ (tab. 2). W próbkach pobieranych z bioreaktora, w ostatniej dobie procesu, wartość LKT wynosiła odpowiednio: 14,7 mg/dm³ - M30 i 12 mg/dm³ - M70 (tab. 2).

Wartość zasadowości ogólnej, w mieszaninach odpadów poddanych fermentacji, w pierwszych dobach procesu wynosiła 5000 mg CaCO₃/dm³ - w cyklu M70 oraz 6250 mg CaCO₃/dm³ - w cyklu M30 (tab. 2). Cykl fermentacji odpadów, zawierających 30% frakcji organicznej, charakteryzował się większym wzrostem zasadowości ogólnej w trakcie trwania procesu niż cykl M70. W próbkach pobieranych w ostatniej dobie doświadczenia wartość badanego analitu w cyklu M30 wynosiła 12 250 mg CaCO₃/dm³, natomiast w cyklu M70 - 6600 mg CaCO₃/dm³ (tab. 2).



Rys. 2. Zmiany stężenia LKT zachodzące podczas fermentacji opadów w obu cyklach
Fig. 2. Changes of VFA during anaerobic digestion in both cycles

2.4. Zawartość całkowita metali

Zmiany całkowitej zawartości badanych metali w trakcie trwania fermentacji przedstawiono w tabeli 2. Zawartość całkowita ołowiu w cyklu M70 zmieniała się w granicach od 53,99 do 67,31 mg/dm³. Stężenie tego metalu w próbkach pobranych z bioreaktora w ostatniej dobie, w tym cyklu, wynosiło 56,41 mg/dm³ i było niższe niż na początku procesu (58,35 mg/dm³) (tab. 2). W biomasie, zawierającej 30% frakcji organicznej odpadów komunalnych, zanotowano większe całkowite stężenie ołowiu niż w mieszaninie M70. Wynosiło ono od 91,16 do 117,27 mg/dm³.

W cyklu M30 próbki, pobrane z bioreaktora w ostatniej dobie trwania procesu, charakteryzowały większą zawartością Pb ($110,5 \text{ mg/dm}^3$) niż próbki pobrane na początku procesu ($91,59 \text{ mg/dm}^3$).

Zawartość całkowita chromu w cyklu M70 zmieniała się w granicach od $19,55$ do $26,84 \text{ mg/dm}^3$. W trakcie trwania procesu zanotowano niższe wartości stężenia Cr w próbkach pobranych w ostatniej dobie ($20,99 \text{ mg/dm}^3$), w porównaniu z zawartością tego pierwiastka w pierwszej fazie fermentacji ($23,04 \text{ mg/dm}^3$). Mieszanina odpadów zawierająca 30% frakcji organicznej odpadów komunalnych (M30) charakteryzowała się większym stężeniem Cr niż mieszanina M70. Zawartość badanego pierwiastka w cyklu M30 zawierała się w przedziale od $26,07$ do $35,52 \text{ mg/dm}^3$. W tym cyklu fermentacji koncentracja Cr w próbkach pobranych na początku i na końcu procesu wynosiła ok. 31 mg/dm^3 (tab. 2).

Mieszanki odpadów biodegradowalnych, poddanych fermentacji metanowej, różniły się między sobą zawartością chromu i ołowiu. Większe zawartości całkowite Pb i Cr zanotowano w cyklu M30. Całkowite stężenie Cr i Pb w odpadach poddanych fermentacji nie przekraczało dopuszczalnych zawartości przedstawionych w rozporządzeniu ministra rolnictwa i rozwoju wsi [15], dotyczącego wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu z 18 czerwca 2008 (Dz.U. Nr 119, poz. 765). Zatem przefermentowane osady ze względu na zawartość tych metali wykazują cechy nawozu organicznego.

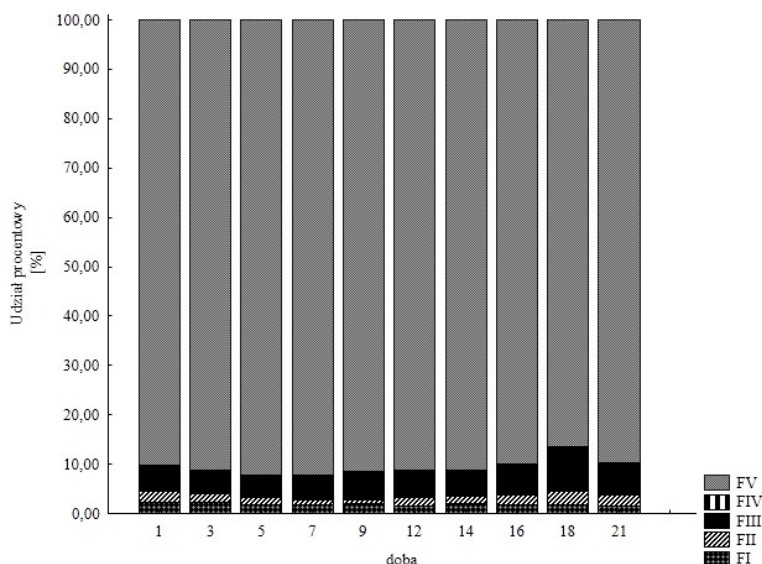
2.5. Frakcjonowanie metali

Zmiany udziałów procentowych związków ołowiu w obu cyklach fermentacji metanowej przedstawiono na rysunkach 3 i 4. Ołów obecny był głównie we frakcji rezydualnej. Udział procentowy związków Pb w tej frakcji w cyklu M70 wynosił od $86,37$ do $92,21\%$, natomiast w cyklu M30 trudno rozpuszczalne związki ołowiu stanowiły od $93,48$ do $95,52\%$ całkowitej zawartości Pb. Udział procentowy związków ołowiu we frakcji rezydualnej, w mieszaninie odpadów poddanych kofermentacji, był większy niż w próbkach osadów ściekowych poddanych stabilizacji bez-tlenowej, w badaniach przedstawionych przez Donga i współpracowników [10]. Stwierdzili oni, że zawartość procentowa związków Pb w osadzie ściekowym we frakcji rezydualnej stanowiła od $82,99$ do $74,11\%$ całkowitej zawartości tego metalu [10].

W obu mieszaninach odpadów (M70, M30), poddanych fermentacji, nie stwierdzono obecności związków Pb związanych z substancją organiczną. Udział procentowy jonowymiennych związków ołowiu wynosił odpowiednio: w cyklu M70 - od $1,58$ do $2,31\%$, a w cyklu M30 - $0,84$ do $1,58\%$ całkowitej zawartości Pb. W cyklu M70 ołów związany z węglanami stanowił od $0,72$ do $2,33\%$ całkowitej zawartości Pb, natomiast w cyklu M30 - od $0,49$ do $1,10\%$. Udział procentowy związków ołowiu we frakcji związanej z tlenkami Fe/Mn wynosił odpowiednio: w cyklu M70 od $4,56$ do $8,83\%$, a w cyklu M30 - od $3,00$ do $4,27\%$.

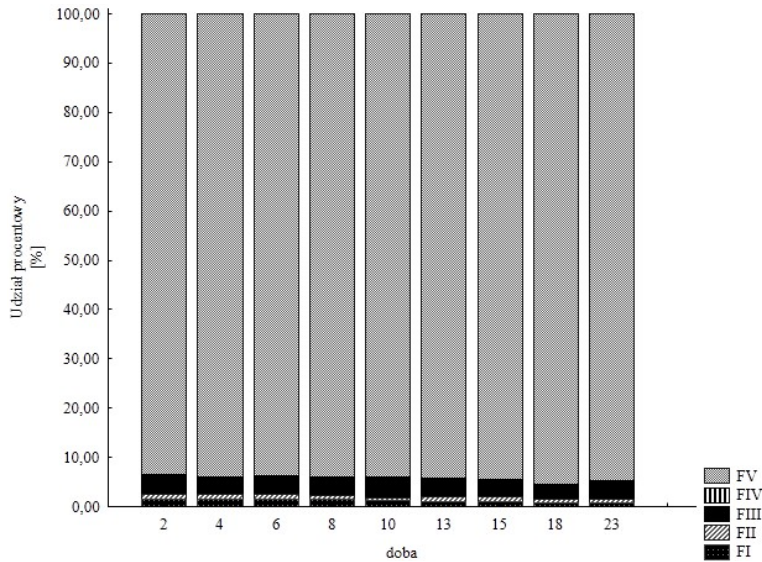
W trakcie trwania fermentacji zanotowano obniżenie zawartości jonowymiennych związków Pb w obu cyklach (rys. 3 i 4). W pierwszej fazie procesu (do około

7. doby) zanotowano również spadek zawartości procentowej ołowiu związanego z węglanami. W cyklu M70 podczas stabilizacji beztlenowej (do ok. 16. doby) zanotowano wzrost zawartości Pb we frakcji związanej z tlenkami Fe/Mn. Podobne wyniki badań uzyskali Dong i współpracownicy [10].



Rys. 3. Zmiany udziału procentowego ołowiu w poszczególnych frakcjach w cyklu M70

Fig. 3. Percentage distribution of different fraction of lead in cycle M70



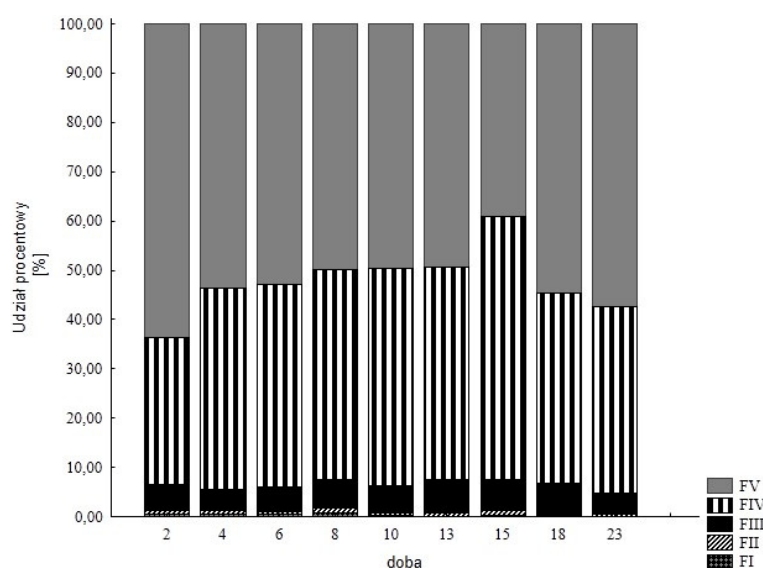
Rys. 4. Zmiany udziału procentowego ołowiu w poszczególnych frakcjach w cyklu M30

Fig. 4. Percentage distribution of different fraction of lead in cycle M30

Mieszanina M70 charakteryzowała się większymi wartościami udziałów procentowych związków ołowiu we frakcji jonowymiennej, węglanowej i związanej z tlenkami Fe/Mn niż mieszanina, zawierająca 30% frakcji organicznej (M30). Natomiast w cyklu M30 udział procentowy Pb we frakcji rezydualnej był wyższy niż w cyklu M70.

Zawartość jonowymiennych związków ołowiu skorelowana była z wartością LKT ($r = 0,49$, $p > 0,05$). Rozkład substancji organicznej w pierwszej fazie procesu prowadził do powstawania mobilnych postaci tego pierwiastka. Wzrost zasadowości mieszaniny podanej fermentacji był skorelowany ze wzrostem zawartości związków ołowiu we frakcji rezydualnej ($r = 0,51$, $p > 0,05$).

Zmiany udziałów procentowych związków chromu w dwóch cyklach fermentacji metanowej przedstawiono na rysunkach 5 i 6. Chrom w obu cyklach fermentacji beztlenowej występował głównie we frakcji organicznej i rezydualnej. Udział procentowy związków chromu we frakcji rezydualnej w cyklu M30 wynosił od 38,99 do 63,64%, natomiast w cyklu M70 zawierał się w przedziale od 48,08 do 66,81%. Związki chromu z substancją organiczną w próbkach pobieranych w cyklach M70 i M30 stanowiły odpowiednio od 31,88 do 46,23% i od 29,76 do 53,55% całkowitej zawartości tego pierwiastka.



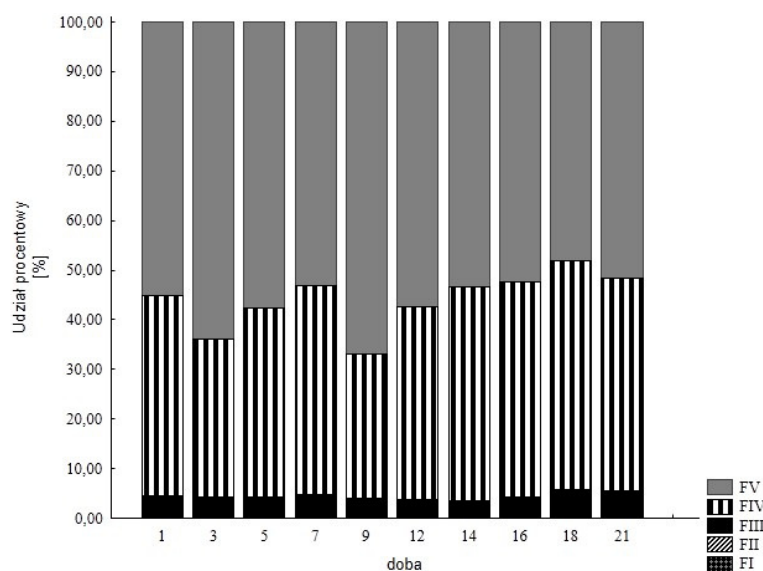
Rys. 5. Zmiany udziału procentowego chromu w poszczególnych frakcjach w cyklu M30

Fig. 5. Percentage distribution of different fraction of chromium in cycle M30

Udział procentowy związków chromu, związanych z tlenkami Fe/Mn, w cyklu M70 zawierał się w przedziale od 3,50 do 5,72%, natomiast w cyklu M30 wynosił od 4,28 do 6,69%.

W próbkach pobieranych z bioreaktora w cyklu M70 nie stwierdzono obecności związków chromu we frakcji jonowymiennej i związanej z węglanami. Jono-

wymienne związki chromu w mieszaninie M30 stanowiły od 0 do 0,66% całkowitej zawartości tego metalu. Udział procentowy Cr we frakcji węglanowej (w tym cyklu) wynosił od 0,37 do 1,11%. Zhang i inni określili udział procentowy związków chromu we frakcji jonowymiennej i węglanowej jako nieistotny. Zawartość procentowa we frakcji węglanowej wynosiła 0%, a we frakcji jonowymiennej nie przekraczała 0,5% [14]. Również w badaniach Donga udział procentowy jonowymiennych związków chromu zawierał się w przedziale od 0,01 do 0,23%, a związanych z węglanami od 0 do 0,07% [10]. Zbliżone wyniki zawartości Cr we frakcjach jonowymiennej i węglanowej (0,1%) przestawiły Dąbrowska i Rosińska [11]. Badania Zhanga i innych wykazały, że dodatek materiału o wysokiej zawartości węgla do osadów ściekowych, poddanych fermentacji metanowej, zwiększa udział procentowy Cr we frakcji organicznej i rezydualnej [14]. Zwiększona ilość organicznej frakcji odpadów komunalnych może powodować transformację mobilnych do względnie stabilnych związków chromu w przefermentowanych odpadach.



Rys. 6. Zmiany udziału procentowego chromu w poszczególnych frakcjach w cyklu M70

Fig. 6. Percentage distribution of different fraction of chromium in cycle M70

Związki chromu w mieszaninie odpadów poddanej fermentacji występowały głównie we frakcjach: rezydualnej, organicznej oraz związanej z tlenkami Fe/Mn. Podobny rozkład Cr w poszczególnych frakcjach dla osadu ściekowego przedstawili Dong i inni [10]. Próbkę mieszaniny odpadów charakteryzowały się większym udziałem procentowym Cr we frakcji rezydualnej i organicznej oraz mniejszą zawartością procentową we frakcji związanej z tlenkami Fe/Mn niż próbki osadu ściekowego [10].

W trakcie trwania fermentacji (do ok. 18 doby) zanotowano wzrost zawartości chromu we frakcji organicznej i związanej z tlenkami Fe/Mn. Podobne wyniki

badań dla frakcji organicznej otrzymali Dąbrowska i Rosińska oraz Zhang i inni [11, 14]. Natomiast zanotowali oni obniżenie zawartości tego pierwiastka we frakcji związanej z tlenkami Fe/Mn [11, 14]. Wzrost udziału procentowego Cr we frakcji związanej z tlenkami Fe/Mn w trakcie trwania procesu został przedstawiony w badaniach Donga i współl. [10].

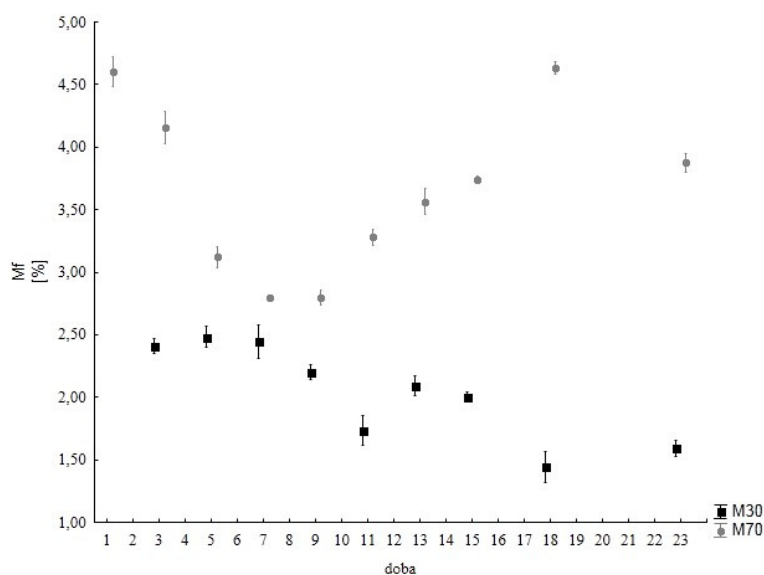
Biomasa zawierająca 30% frakcji organicznej odpadów komunalnych (M30) charakteryzowała się wyższym udziałem procentowym związków Cr we frakcji jonowymiennej, związanej z węglanami, tlenkami Fe/Mn oraz we frakcji organicznej niż substrat M70. Natomiast udział procentowy tego pierwiastka we frakcji rezydualnej był wyższy niż w mieszaninie M30.

Potencjał redox i pH środowiska może mieć znaczący wpływ na formy chromu [17]. W warunkach beztlenowych dominują trudno rozpuszczalne związki chromu(III). Zawartość chromu we frakcji organicznej i rezydualnej była skorelowana z wartością zasadowości ogólnej ($r = 0,45$, $p > 0,05$ - FIV; $r = 0,42$, $p > 0,05$ - FV). Podobną zależność wykazali w swoich badaniach Zhang i inni. Wzrost zasadowości oraz obniżenie zawartości lotnych kwasów tłuszczowych może prowadzić do przemiany labilnych postaci chromu w związki organiczne [14].

2.6. Współczynnik mobilności

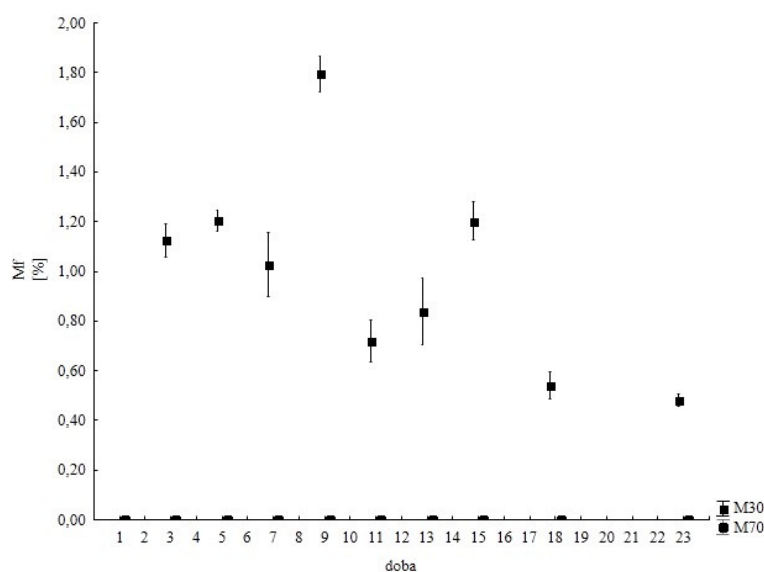
Na podstawie wartości M_f można ocenić biodostępność oznaczanych pierwiastków. Na rysunku 7 przedstawiono zmiany wartości współczynnika mobilności (M_f) dla ołowiu w obu cyklach, zachodzące podczas trwania fermentacji. Wartość M_f w cyklu M30 zawierała się w granicach od 1,48 do 2,49. Najwyższą wartość M_f zanotowano w pierwszej fazie fermentacji - w 7 dobie i wynosiła ona 2,49. W trakcie trwania procesu następowała immobilizacja związków ołowiu, o czym świadczy obniżenie wartości M_f . Większą wartość M_f dla Pb wykazali w swoich badaniach Zhu i inni. Wartość współczynnika mobilności dla ołowiu w suchej pozostałości po fermentacji świńskiej gnojowicy wynosiła 25,3 [13]. Natomiast mieszanina M70 charakteryzowała się wyższymi wartościami współczynników mobilności niż mieszanina M30. W cyklu M70 wartości M_f kształtowały się w przedziale od 2,78 do 4,64. Najmniejszą wartością M_f charakteryzowały się próbki pobrane w 9 dobie trwania procesu ($M_f = 2,78$). W kolejnych dobach procesu zanotowano wzrost wartości współczynnika mobilności. W próbkach pobranych z bioreaktora w ostatniej dobie procesu wartość M_f wynosiła 3,86. Na podstawie przedstawionych wyników można stwierdzić, że większa ilość frakcji organicznej odpadów w mieszaninie poddanej fermentacji zwiększa udział procentowy mobilnych związków ołowiu.

Wartość M_f dla chromu (rys. 8) w cyklu M30 zawierała się w przedziale od 0,48 do 1,79. Najmniejsze wartości M_f , w tym cyklu fermentacji, zanotowano w końcowej fazie procesu - w 18 i 23 dobie. Wynosiły one odpowiednio 0,52 i 0,47. Związane to było ze wzrostem zawartości związków chromu we frakcji rezydualnej. Większe wartości M_f dla chromu w osadzie ściekowym poddanym fermentacji z dodatkiem *P. alopecuroides* wykazali Zhang i inni ($M_f = 1,4$ i $M_f = 1,6$) [14].



Rys. 7. Zmiany wartości współczynnika mobilności Pb w obu cyklach w trakcie fermentacji metanowej

Fig. 7. Changes of mobility factor of Pb in anaerobic digestion, in both cycles



Rys. 8. Zmiany wartości współczynnika mobilności Cr w obu cyklach w trakcie fermentacji metanowej

Fig. 8. Changes of mobility factor of Cr in anaerobic digestion, in both cycles

W mieszaninie zawierającej 70% frakcji organicznej w trakcie trwania procesu nie stwierdzono obecności związków chromu we frakcji jonowymiennej i związanej z węglanami. Zatem wartość współczynnika mobilności wynosiła zero. Rozkład

substancji organicznej w warunkach beztlenowych nie wpływał na powstawanie mobilnych form chromu. W suchej pozostałości po fermentacji metanowej biomasy, składającej się z 70% frakcji organicznej odpadów komunalnych, zawartość trudno rozpuszczalnych związków chromu była większa niż w mieszaninie zawierającej 30% tego substratu.

Podsumowanie

Stabilizacja beztlenowa odpadów biodegradowalnych ogranicza w znacznym stopniu możliwości migracyjne związków chromu i ołowiu w ekosystemie glebowym [10, 11, 13]. Na podstawie przeprowadzonych badań można przedstawić następujące wnioski:

- w obu mieszaninach związki chromu i ołowiu występowały głównie we frakcji organicznej i rezydualnej,
- większa objętość frakcji organicznej odpadów komunalnych w mieszaninie, poddanej fermentacji, znacząco wpływa na wzrost zawartości związków chromu we frakcji rezydualnej,
- większa objętość frakcji organicznej odpadów komunalnych w mieszaninie, poddanej fermentacji, wpływa na wzrost zawartości związków ołowiu we frakcji jonowymiennej, węglanowej i związanej z węglanami,
- Cr i Pb występowały głównie w postaci związków trudno dostępnych dla organizmów żywych, o czym świadczą małe wartości współczynników mobilności w suchej pozostałości po fermentacji,
- skład procentowy mieszaniny odpadów poddawanej fermentacji ma znaczący wpływ na zawartość metanu w powstającym biogazie,
- skład procentowy mieszaniny odpadów poddawanej fermentacji ma wpływ na dystrybucję badanych metali w poszczególnych frakcjach,

Literatura

- [1] Appels L., Baeyens J., Degre've J., Dewil R., Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge, *Prog. Energy Combust. Sci.* 2008, 34(6), 755-781.
- [2] Tomei M.C., Rita S., Mininni G., Performance of sequential anaerobic/aerobic digestion applied to municipal sewage sludge, *J. Environ. Manage.* 2011, 92(7), 1867-1873.
- [3] Bień J., Neczaj E., Worwąg M., Grosser A., Nowak D., Milczarek M., Janik M., Kierunki zagospodarowania osadów w Polsce po roku 2013, *Inż. Ochr. Środ.* 2011, 14(4), 375-384.
- [4] Ramdani N., Hamou A., Lousdad A., Al-Douri Y., Physicochemical characterization of sewage sludge and green waste for agricultural utilization, *Environ. Technol.* 2015, 36 (12), 1594-1604.
- [5] Pająk T., Termiczne przekształcanie osadów ściekowych wobec wyzwań roku 2016, *Inż. Ochr. Środ.* 2014, 17(3), 363-376.
- [6] Mata-Alvarez J., Dosta J., Romero-Güiza M.S., Fonoll X., Peces M., Astals S., A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2014, 36, 412-427.
- [7] Madsen M., Holm-Nielsen J.B., Esbensen K.H., Monitoring of anaerobic digestion processes: A review perspective, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2011, 15, 3141-3155.

- [8] Lebiocka M., Montusiewicz A., Depta M., Co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid waste in the aspect of heavy metals content, *Rocz. Ochr. Środ.* 2016, 18, 555-566.
- [9] Bustamante M.A., Alburquerque J.A., Restrepo A.P., de la Fuente C., Paredes C., Moral R., Bernal M.P., Co-composting of the solid fraction of anaerobic digestates, to obtain added-value materials for use in agriculture, *Biomass Bioenergy* 2012, 43, 26-35.
- [10] Dong B., Liu X., Dai L., Dai X., Changes of heavy metal speciation during high-solid anaerobic digestion of sewage sludge, *Bioresour. Technol.* 2013, 131, 152-158.
- [11] Dąbrowska L., Rosińska A., Change of PCBs and forms of heavy metals in sewage sludge during thermophilic anaerobic digestion, *Chemosphere* 2012, 88 (2), 168-173.
- [12] Janowska B., Szymański K., Transformation of selected trace elements during the composting process of sewage sludge and municipal solid waste, *Fresenius Environ. Bull.* 2009, 18(7), 1110-1117.
- [13] Zhu N.M, Li Q., Guo X.J., Zhang H., Deng Y., Sequential extraction of anaerobic digestate sludge for the determination of partitioning of heavy metals, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2014, 102, 18-24.
- [14] Zhang M., Yang C., Jing Y., Li J., Effect of energy grass on methane production and heavy metal fractionation during anaerobic digestion of sewage sludge, *Waste Manage.* 2016, 58, 316-323.
- [15] Rozporządzeniu Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008r (Dz.U. Nr 119, poz. 765).
- [16] Siebielska, I., Sidelko, R., Polychlorinated biphenyl concentration changes in sewage sludge and organic municipal waste mixtures during composting and anaerobic digestion, *Chemosphere* 2015, 126, 88-95.
- [17] Kabata-Pendias A., *Trace Elements in Soils and Plants*, Taylor & Francis Group LLC, London 2010.

Koszalin University of Technology, Faculty of Civil Engineering, Environmental and Geodetic Sciences, Department of Waste Management
Śniadeckich 2, 75-453 Koszalin
e-mail: beata.janowska@tu.koszalin.pl

Streszczenie

Fermentacja metanowa jest powszechną metodą przetwarzania różnego rodzaju odpadów organicznych, w tym osadów ściekowych. Najczęściej stosowanymi substratami do procesu kofermentacji są osady ściekowe i frakcja organiczna odpadów komunalnych. Ograniczeniem w stosowaniu przefermentowanych odpadów organicznych jako nawozu może być zawartość metali ciężkich, w tym związków chromu i ołowiu.

W pracy przedstawiono wyniki badań, dotyczące zmian zawartości Cr i Pb w poszczególnych frakcjach, w trakcie trwania procesu fermentacji dwóch różniących się składem mieszanin odpadów. Fracjonowanie Cr i Pb przeprowadzono, wykorzystując schemat modyfikowanej ekstrakcji sekwencyjnej opracowanej przez Tessiera i współpracowników. Zauważono, że Cr i Pb występowały głównie we frakcji organicznej i rezydualnej. W trakcie trwania procesu następowała immobilizacja badanych metali, co potwierdzają niskie wartości współczynnika mobilności (Mf). Celem pracy było przedstawienie wpływu składu mieszaniny odpadów o zmiennych proporcjach na proces fermentacji metanowej i dystrybucję metali w poszczególnych frakcjach. Mieszanina odpadów organicznych, składająca się z 70% frakcji organicznej odpadów i 30% osadu ściekowego, charakteryzowała się mniejszymi wartościami Mf dla Cr niż mieszanina zawierająca 70% osadu ściekowego. Natomiast

wyższe wartości M_f dla Pb zanotowano w mieszaninie odpadów, w których 70% stanowiła frakcja organiczna. Oba badane pierwiastki występowały głównie w postaci związków trudno dostępnych dla organizmów żywych, o czym świadczą małe wartości współczynników mobilności.

Słowa kluczowe: frakcjonowanie, metale ciężkie, biogaz, fermentacja, osady ściekowe, odpady komunalne, biodostępność