

Lidia DĄBROWSKA

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

Wpływ zwiększonego stężenia jonów miedzi i ołowiu na proces fermentacji osadów ściekowych

Modyfikacje procesów stabilizacji osadów ściekowych to poszukiwanie metod intensyfikacji rozkładu substancji organicznych. Temu celowi służy fermentacja termofilowo-mezofilowa osadów. Przeprowadzone badania dotyczyły oceny wpływu celowo zwiększonego stężenia jonów miedzi i ołowiu na przebieg fermentacji mezofilowej osadów ściekowych, poprzedzonej biochemiczną hydrolizą osadów przeprowadzoną w warunkach termofilowych. Przebieg fermentacji oceniono na podstawie pomiaru ilości i składu biogazu oraz obniżenia zawartości substancji organicznych w przefermentowanych osadach. Stwierdzono, że wprowadzenie dodatkowych ilości jonów miedzi lub ołowiu (ok. 10 mg/dm^3) nie zakłóciło przebiegu fermentacji mezofilowej osadów ściekowych. Uzyskano porównywalną ilość biogazu oraz stopień rozkładu substancji organicznych. Wprowadzone do osadów dodatkowe dawki rozpuszczalnych związków ww. metali zaraz po rozpoczęciu fermentacji wytrąciły się i pozostały związane w osadach do końca procesu stabilizacji. Najwyższy wzrost zawartości miedzi po fermentacji stwierdzono we frakcji organiczno-siarczkowej, natomiast ołowiu we frakcji pozostałościowej osadów, czyli w tych frakcjach, w których metale te głównie występowały w osadach przed procesem stabilizacji. Frakcje te są chemicznie stabilne. W przypadku cynku, kadmu i chromu największa ich zawartość występowała po fermentacji we frakcji organiczno-siarczkowej, natomiast w przypadku niklu również we frakcji wymiennie-węglanowej.

Słowa kluczowe: fermentacja metanowa, osady ściekowe, biogaz, metale ciężkie

Wprowadzenie

Usuwanie ze ścieków metale ciężkie kumulują się w osadach ściekowych i mogą ujemnie wpływać na aktywność bakterii odpowiedzialnych za procesy biochemicznej przeróbki osadów. Negatywny wpływ metali ciężkich zależy nie tylko od ich stężenia w masie osadów, ale również od innych czynników, do których m.in. należą: odczyn fermentującej biomasy (przy wyższych wartościach pH fermentacja metanowa może przebiegać przy większych stężeniach metali ciężkich), jednoczesne występowanie kilku różnych jonów metali ciężkich (toksyczne działanie kadmu osłabia obecność cynku), stopień utlenienia metali (np. w procesie fermentacji dla flory bakteryjnej bardziej toksyczne są związki chromu(III) niż chromu(VI)) [1].

Najbardziej toksyczne są metale w formie rozpuszczonej, najmniej w postaci wytrąconych osadów. Podczas fermentacji metanowej w obecności jonów siarczkowych zachodzą reakcje strącania metali (z wyjątkiem chromu) i powstają trud-

no rozpuszczalne siarczki metali, a więc postać praktycznie niedostępna dla mikroorganizmów [2].

Graniczne stężenie metali ciężkich w osadach powodujące obniżenie efektywności lub całkowite zahamowanie procesu fermentacji jest przez wielu autorów określane w bardzo szerokich zakresach - od kilku do kilkuset mg w dm³. Podano m.in. w [3, 4], że inhibujące lub toksyczne stężenie cynku, miedzi, niklu, ołowiu i kadmu w cieczy osadowej wynosi odpowiednio: 3÷100; 5÷100; 50÷200; 8÷30; 70 mg/dm³. Badania wykazały, że metanogeny, tracąc swoją aktywność na skutek szkodliwego oddziaływania różnych związków, są w stanie przetrwać nawet dłuższy czas w tych niekorzystnych dla metabolizmu warunkach, aby potem prowadzić w dalszym ciągu biodegradację związków organicznych [2].

Fermentacja beztlenowa osadów ściekowych prowadzona jest obecnie w oczyszczalniach ścieków jako proces mezofilowy, który nie zapewnia warunków pełnej higienizacji osadów. Osady po fermentacji mezofilowej są zazwyczaj higienizowane w dalszym procesie z zastosowaniem wapna palonego. Modyfikacje procesów stabilizacji osadów to poszukiwanie metod intensyfikacji rozkładu substancji organicznych oraz higienizacji osadów bez użycia środków chemicznych [5]. Cele te można osiągnąć m.in. poprzez zastosowanie fermentacji termofilowej lub układu dwustopniowego termofilowo-mezofilowego.

Celem przeprowadzonych badań była ocena wpływu celowo zwiększonego stężenia jonów miedzi i ołowiu na przebieg fermentacji mezofilowej osadów ściekowych, poprzedzonej biochemiczną hydrolizą osadów przeprowadzoną w warunkach termofilowych. Przebieg fermentacji oceniono na podstawie pomiaru ilości i składu biogazu oraz obniżenia zawartości substancji organicznych w przefermentowanych osadach. Przeprowadzono analizę specyjalną miedzi i ołowiu, a także cynku, niklu, kadmu i chromu w osadach, wykazując zmiany poszczególnych form chemicznych metali podczas procesu stabilizacji.

1. Materiał i metodyka badań

Materiałem do badań była mieszanina osadów wstępnego i nadmiernego (proporcja ok. 4:1), stanowiąca podstawowy substrat, pobrana przed zamkniętą komorą fermentacyjną, oraz osad fermentujący pobrany z komory. Osady pochodziły z miejskiej mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków w województwie śląskim. Do wzbogacenia osadów w metale ciężkie użyto roztworów azotanu ołowiu lub miedzi. Pierwszy roztwór przygotowano, rozpuszczając w 100 cm³ wody redestylowanej 0,56 grama Pb(NO₃)₂, drugi roztwór - 1,33 grama Cu(NO₃)₂·3H₂O. Otrzymano tym samym roztwory zawierające odpowiednio 0,35 g jonów ołowiu lub miedzi. Wprowadzenie 1 cm³ roztworów do 350 cm³ osadów pozwalało uzyskać stężenie jonów ołowiu lub miedzi ok. 10 mg/dm³ osadów.

W pierwszym etapie badań prowadzono proces hydrolizy mieszaniny osadów wstępnego i nadmiernego w temp. 55°C w 20 zamkniętych bioreaktorach o pojemności 550 cm³ przez 4 doby. Bioreaktory napełnione mieszaniną osadów

w ilości 350 cm³ umieszczone były w cieplarni zapewniającej odpowiednią temperaturę. W drugim etapie osady po hydrolizie termofilowej zmieszano z osadem fermentującym w stosunku objętościowym 1:2 i napełniono ponownie każdy z 45 bioreaktorów mieszaniną o objętości 350 cm³. Do 15 reaktorów wprowadzono dodatkowo 1 cm³ roztworu azotanu ołowiu, do 15 kolejnych 1 cm³ azotanu miedzi. Do pozostałych 15 bioreaktorów (hodowli kontrolnej) nie dawkowano roztworu metalu. Po usunięciu powietrza prowadzono metanogenezę mezofilową w temp. 37°C przez 14 dób. Osad fermentujący zaszczerpiono w celu wprowadzenia odpowiednio dużej ilości mezofilowych mikroorganizmów metanogennych.

Manometryczny pomiar ilości powstającego biogazu prowadzono w odstępach 24-godzinnych wg procedury opisanej w [6], natomiast skład biogazu kontrolowano w 1, 3, 5, 7, 10 i 14 dobie, pobierając gaz i wykonując jego analizę metodą chromatografii gazowej (chromatograf gazowy z detektorem TCD, model Agilent GC 6890 firmy Agilent Technologies). W ww. dobach likwidowano po dwa bioreaktory z każdej fermentacji i oznaczano w cieczach osadowych: pH i 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: miedź, ołów, cynk, nikiel, kadm, chrom - metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej ASA (spektrometr novAA 400 firmy Analytik Jena). Natomiast przed i po fermentacji mezofilowej określono wybrane właściwości osadów: uwodnienie, suchą pozostałość, pozostałość po prażeniu, straty po prażeniu - metodą bezpośrednią wagową. Oznaczenia przeprowadzono w trzech powtórzeniach.

W celu ilościowego oznaczenia form występowania metali ciężkich w osadach (wysuszonych i rozdrobnionych poniżej 0,4 mm) przeprowadzono ekstrakcję sekwencyjną według procedury BCR (zmodyfikowanej o IV frakcję) - tabela 1 [7].

Tabela 1

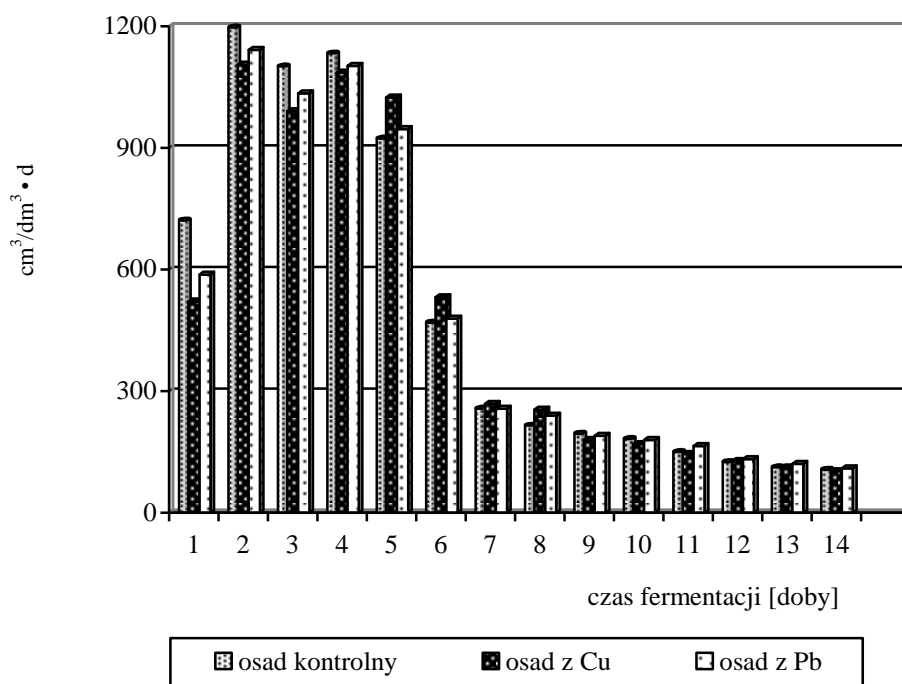
Procedura ekstrakcji sekwencyjnej BCR

Frakcja	Stosowane ekstrahenty w odniesieniu do 1 g s.m. osadu	Formy metali
I	40 cm ³ 0,11 M CH ₃ COOH, temp. 20°C, czas wytrąsania 12 h	Wymienialne i związane z węglanami
II	40 cm ³ 0,5 M NH ₂ OH·HCl, pH = 2, temp. 20°C, czas wytrąsania 12 h	Związane z tlenkami Fe i Mn
III	10 cm ³ 8,8 M H ₂ O ₂ , pH = 2÷3, temp. 20°C, czas 1 h, 10 cm ³ 8,8 M H ₂ O ₂ , temp. 85°C, czas wytrąsania 1 h, 50 cm ³ 1 M CH ₃ COONH ₄ , pH = 2, temp. 20°C, czas wytrąsania 12 h	Związane z materią organiczną i siarczkami
IV	2 cm ³ 65% HNO ₃ + 6 cm ³ 36% HCl, temp. 100°C, czas mineralizacji 2 h	Praktycznie nierozpuszczalne

2. Wyniki i ich omówienie

2.1. Ilość i skład biogazu

Sumaryczną ilość gazu fermentacyjnego powstającego w kolejnych dobach prowadzenia procesu fermentacji mezofilowej, wcześniej zhydrolizowanych biochemicznie osadów, w przeliczeniu na 1 dm^3 osadów przedstawiono na rysunku 1. Po pierwszej dobie prowadzenia fermentacji najwięcej biogazu powstało w układzie kontrolnym - 721 cm^3 , w układach z dodatkiem miedzi i ołowiu odpowiednio 522 i 588 cm^3 z 1 dm^3 osadów. Natomiast już w drugiej dobie wytworzona ilość biogazu wyniosła odpowiednio: 1197 ; 1106 ; 1142 cm^3 . Ogółem w trakcie 14-dobowej fermentacji uzyskano odpowiednio: 6886 ; 6624 i 6690 cm^3 gazu z 1 dm^3 osadów. Obliczono, że jednostkowa produkcja biogazu podczas prowadzonych fermentacji: kontrolnej oraz osadów z dodatkiem jonów miedzi i ołowiu, wyniosła odpowiednio $1,15$; $1,06$; $1,12 \text{ dm}^3$ z 1 g usuniętej suchej masy organicznej osadów. Ilość metanu w biogazie, poza pierwszą dobą, w reaktorach z osadem kontrolnym oraz z osadami wzbogaconymi jonami miedzi utrzymywała się w zakresie $61\div 69\%$, natomiast z osadami wzbogaconymi jonami ołowiu $61\div 65\%$ - tabela 2.



Rys. 1. Ilość biogazu powstającego w kolejnych dobach prowadzonych fermentacji

Tabela 2

Zawartość metanu i dwutlenku węgla w biogazie w wybranych dobach fermentacji

Osad	Zawartość %	Fermentacja mezofilowa osadów					
		1 doba	3 doba	5 doba	7 doba	10 doba	14 doba
Kontrolny	CH ₄	33,4	62,6	69,4	69,2	64,3	60,8
	CO ₂	25,6	30,8	29,4	30,1	30,8	32,4
Wzbogacony jonami Cu	CH ₄	28,5	63,2	69,1	67,2	62,7	61,4
	CO ₂	23,2	31,4	28,3	31,0	31,4	32,1
Wzbogacony jonami Pb	CH ₄	27,3	63,6	61,2	65,3	64,8	60,6
	CO ₂	22,6	31,7	32,6	31,9	31,7	33,2

2.2. Wybrane właściwości fizyczno-chemiczne osadów

Wartości wybranych wskaźników fizyczno-chemicznych osadów przed i po fermentacji mezofilowej podano w tabeli 3.

Tabela 3

Właściwości osadów oznaczone przed i po fermentacji mezofilowej

Wskaźniki	Jedn.	Przed fermentacją	Po fermentacji osadów		
			kontrolnego	z dodatkiem Cu	z dodatkiem Pb
pH*	-	7,78	7,96	7,98	7,93
LKT/zasadowość*	-	0,48	0,04	0,05	0,05
OWO*	mgC/dm ³	1590	536	445	511
Uwodnienie	%	97,31	97,90	97,92	97,90
Sucha pozostałość	g/dm ³	26,89	21,04	20,75	20,95
Straty po prażeniu (subst. organiczne)	g/dm ³	18,39	12,39	12,15	12,40
	%	68,4	58,90	58,55	59,18
Pozost. po prażeniu (subst. mineralne)	g/dm ³	8,50	8,65	8,60	8,55
	%	31,4	41,11	41,45	40,82

*) - pomiar w cieczy

Podczas prowadzenia fermentacji w temp. 37°C w układzie kontrolnym zawartość OWO w cieczy osadowej zmalała z 1590 do 536 mgC/dm³, w osadach wzbogaconych jonami miedzi lub ołowiu odpowiednio do 445 i 511 mgC/dm³. Świadczy to o zużyciu podczas procesu łatwo dostępnego substratu organicznego. Sucha masa organiczna zmalała z 18,39 do 12,39 g/dm³, co oznacza obniżenie zawartości substancji organicznych w osadach równą 33%. Podczas fermentacji osadów wzbogaconych jonami metali miedzi i ołowiu uzyskano stopień rozkładu

substancji organicznych równy 34 i 33%. Wartości pH (ok. 7,9÷8,0) oraz stosunek LKT do zasadowości (0,04 i 0,05) świadczyły o prawidłowym przebiegu procesu [8]. Fermentację przeprowadzono przy stosunkowo niskim obciążeniu substratowym bioreaktorów, które średnio wynosiło ok. 0,84 g s.m.o./dm³·d.

2.3. Metale ciężkie

Stężenia jonów metali ciężkich w cieczach osadów, przed i podczas fermentacji mezofilowej w układzie kontrolnym przedstawiono w tabeli 4, natomiast stężenia jonów miedzi i ołowiu podczas fermentacji osadów, do których dodatkowo przed fermentacją wprowadzono ww. jony w tabeli 5.

Tabela 4

Stężenia jonów metali ciężkich w cieczy osadowej, przed i w wybranych dobach fermentacji mezofilowej osadów w układzie kontrolnym

Metal	Jedn.	Przed fermentacją	Fermentacja mezofilowa osadów					
			1 doba	3 doba	5 doba	7 doba	10 doba	14 doba
Miedź	mg/dm ³	0,110	0,106	0,086	0,057	0,048	0,052	0,047
Ołów	mg/dm ³	0,082	0,078	0,077	0,068	0,063	0,071	0,076
Cynk	mg/dm ³	0,647	0,450	0,415	0,334	0,296	0,304	0,268
Nikiel	mg/dm ³	0,154	0,098	0,078	0,074	0,076	0,066	0,070
Kadm	mg/dm ³	0,012	0,014	0,016	0,010	0,009	0,012	0,011
Chrom	mg/dm ³	0,106	0,084	0,077	0,055	0,041	0,048	0,032

Tabela 5

Stężenia jonów miedzi i ołowiu w cieczach osadowych, przed i w wybranych dobach fermentacji mezofilowej osadów wzbogaconych tymi jonami

Metal	Jedn.	Przed fermentacją	Fermentacja mezofilowa osadów					
			1 doba	3 doba	5 doba	7 doba	10 doba	14 doba
Miedź	mg/dm ³	9,70	0,330	0,293	0,225	0,160	0,157	0,145
Ołów	mg/dm ³	10,40	0,240	0,158	0,140	0,134	0,125	0,132

W trakcie prowadzenia fermentacji mezofilowej osadów w układzie kontrolnym (tab. 4) stwierdzono zmniejszanie się stężenia jonów metali ciężkich w cieczy osadowej. W 14 dobie stężenie cynku wynosiło 0,27 mg/dm³, natomiast pozostałych metali było poniżej 0,1 mg/dm³. Spostrzeżenie to jest zgodne z informacjami na temat możliwości wytrącania się podczas procesu fermentacji jonów metali ciężkich w postaci siarczków [2, 4, 8]. Również podczas fermentacji osadów wzbogaconych jonami miedzi lub ołowiu stężenia tych metali utrzymywały się na niskim poziomie (tab. 5). Skutkowało to niezakłóceniem przebiegu procesu fermentacji (rys.1, tab. 3).

Średnie zawartości metali ciężkich w określonych frakcjach chemicznych osadów, przed i po fermentacji mezofilowej, przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6

Średnie zawartości metali we frakcjach chemicznych stabilizowanych osadów

Metal	Fra- kcja	Zawartość metali w osadach							
		przed fermentacją		po fermentacji mezofilowej					
		mg/kg s.m.	%	kontrolny		z dodatkiem Cu		z dodatkiem Pb	
		mg/kg s.m.	%	mg/kg s.m.	%	mg/kg s.m.	%	mg/kg s.m.	%
Miedź	I	2,0	0,8	2,1	0,7	3,3	0,4	1,9	0,6
	II	1,7	0,7	1,3	0,4	4,0	0,5	1,3	0,4
	III	231	92,3	281	93,0	710	93,4	278	92,6
	IV	15,6	6,2	18,0	5,9	43,0	5,7	19,1	6,4
	Σ	250,3	100	302,3	100	760,3	100	300,2	100
Ołów	I	4,3	6,2	5,3	6,2	5,9	6,6	5,8	1,0
	II	2,7	3,9	3,5	4,1	4,4	4,9	5,4	0,9
	III	29,4	42,1	17,0	20,1	20,5	22,8	27,8	4,8
	IV	33,4	47,8	59,0	69,6	59,1	65,7	538	93,3
	Σ	69,8	100	84,7	100	89,9	100	577,0	100
Cynk	I	244	14,0	171	7,0	202	8,4	160	6,6
	II	555	31,9	738	30,4	726	30,4	755	31,2
	III	828	47,6	1363	56,0	1240	51,9	1299	53,8
	IV	112	6,5	161	6,6	223	9,3	204	8,4
	Σ	1739	100	2433	100	2391	100	2417	100
Nikiel	I	141	47,8	206	49,8	193	47,8	180	44,5
	II	59,7	20,2	79,6	17,4	72,3	17,9	74,6	18,5
	III	86,1	29,2	133	30,2	124	30,7	135	33,4
	IV	8,4	2,8	12,2	2,6	14,8	3,6	14,8	3,6
	Σ	295,2	100	430,8	100	404,1	100	404,4	100
Kadm	I	0,32	10,1	0,43	10,4	0,50	12,6	0,41	10,6
	II	0,78	24,6	1,10	26,5	1,22	30,8	0,93	24,1
	III	2,07	65,3	2,62	63,1	2,24	56,6	2,52	65,3
	IV	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-
	Σ	3,17	100	4,15	100	3,96	100	3,86	100
Chrom	I	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-
	II	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-	<0,1	-
	III	191	98,2	239	94,3	223	93,7	212	92,7
	IV	3,5	1,8	14,4	5,7	15,0	6,3	16,7	7,3
	Σ	194,5	100	253,4	100	238,0	100	228,7	100

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

Miedź przed procesem fermentacji występowała przede wszystkim w połączeniach z materią organiczną i z siarczkami - 92% całkowitej jej zawartości. Po procesie wzrost zawartości tego metalu stwierdzono głównie w tej frakcji. Fermentacja osadów wzbogaconych jonami miedzi potwierdziła dominującą rolę frakcji organiczno-siarczkowej w wiązaniu miedzi. Jest to również poparte innymi badaniami, w których stwierdzono ponad 70% całkowitej zawartości miedzi we frakcji organiczno-siarczkowej osadów stabilizowanych beztlenowo [9-13].

Ołów w mieszaninie osadów poddawanej fermentacji występował przede wszystkim w związkach praktycznie nierozpuszczalnych (48%), w tzw. frakcji pozostałościowej oraz w organiczno-siarczkowej (42%). Po procesie fermentacji zawartość ołowiu wzrosła we frakcji związków trudno rozpuszczalnych osadów. Jego ilość w tej frakcji stanowiła ponad 65% całkowitej zawartości, przy wzbogaceniu osadów jonami ołowiu nawet ponad 90%. Wysoką ilość tego metalu (89 i 67%) we frakcji związków praktycznie nierozpuszczalnych osadów przefermentowanych potwierdzają również inne badania [11, 13].

Największa zawartość niklu w osadach przed fermentacją występowała we frakcji wymiennie-węglanowej i organiczno-siarczkowej osadów. Proces stabilizacji spowodował wzrost zawartości tego metalu we wszystkich frakcjach, głównie jednak w tych, w których nikiel występował przed fermentacją. Udział wszystkich frakcji w wiązaniu niklu podczas procesu fermentacji osadów stwierdzano już we wcześniej prowadzonych badaniach [11-14].

Zawartość cynku w osadach przed fermentacją była największa we frakcji organiczno-siarczkowej (48%) oraz uwodnionych tlenków żelaza i manganu (32%). Po procesie fermentacji znacznemu wzbogaceniu w cynk uległa frakcja organiczno-siarczkowa osadów, mniejszemu frakcja uwodnionych tlenków żelaza i manganu.

W przypadku chromu największą jego zawartość przed i po fermentacji stwierdzono we frakcji organiczno-siarczkowej (ponad 90%), natomiast kadmu zarówno w tej frakcji (57÷65%), jak i we frakcji uwodnionych tlenków żelaza i manganu (24÷31%).

Dominującą rolę frakcji organiczno-siarczkowej (ponad 50%) w wiązaniu cynku [10, 11, 14], chromu [9, 11, 12, 14] i kadmu [11] uzyskano również w badaniach innych osadów stabilizowanych beztlenowo.

Za najbardziej mobilne, a więc łatwo przechodzące do roztworu glebowego i pobierane przez rośliny uznaje się formy metali wymienne i związane z węglanami. Tylko w przypadku niklu proces fermentacji spowodował zwiększenie znacznej ilości tego metalu w tej mobilnej frakcji.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

1. Wprowadzenie dodatkowych ilości jonów miedzi lub ołowiu (ok. 10 mg/dm³) nie zakłóciło przebiegu procesu fermentacji mezofilowej osadów ściekowych. Uzyskano podczas przeprowadzonych fermentacji osadów porównywalną

- ilość biogazu (ok. 1 dm^3 z 1 g usuniętej suchej masy organicznej osadów) oraz stopień rozkładu substancji organicznych ok. 33%.
2. Stwierdzono niskie stężenia jonów metali w cieczach podczas procesu fermentacji: miedzi $0,33 \pm 0,15 \text{ mg/dm}^3$, ołowiu $0,16 \pm 0,12 \text{ mg/dm}^3$. Wprowadzone do osadów dodatkowe ilości rozpuszczalnych związków miedzi i ołowiu zaraz po rozpoczęciu fermentacji wytrąciły się i pozostały związane do końca procesu stabilizacji.
 3. Po fermentacji mezofilowej najwyższy wzrost zawartości miedzi stwierdzono we frakcji organiczno-siarczkowej osadów, natomiast ołowiu w pozostałościowej, czyli frakcjach uznawanych za chemicznie stabilne.
 4. Proces fermentacji nie spowodował gromadzenia metali ciężkich (poza nikiem) we frakcjach mobilnych osadów.

Podziękowania

Praca realizowana ze środków projektu badawczego N N523 41063 oraz badań statutowych BS-402-301/2007.

Literatura

- [1] Boruszko D., Magrel L., Wierzbicki T.L., Wpływ wybranych jonów metali ciężkich na proces fermentacji statycznej osadów ściekowych, Materiały I Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej nt. Problemy gospodarki osadowej w oczyszczalniach ścieków, Częstochowa 1995, 75-84.
- [2] Cimochowicz-Rybicka M., Wpływ metali ciężkich na proces fermentacji metanowej, Materiały Seminarium Naukowo-Technicznego nt. Metody zagospodarowania i przeróbki odpadów oraz osadów ściekowych, Nowy Targ 2001, 72-82.
- [3] Heidrich Z., Nieścier A., Stabilizacja beztlenowa osadów ściekowych, Seria: Wodociągi i Kanalizacja nr 4, Wydawnictwo ZGPZiTS, Warszawa 1999.
- [4] Sadecka Z., Toksyczność i biodegradacja insektycydów w procesie fermentacji metanowej osadów ściekowych, Wydawnictwo Uniwersytetu Zielonogórskiego, Zielona Góra 2002.
- [5] Skiba W., Metody intensyfikowania procesu fermentacji - badania i wdrożenia. Techniczne i technologiczne uwarunkowania fermentacji dwustopniowej, Przegląd Komunalny 2008, 5, 2-7.
- [6] Janosz-Rajczyk M. (red.), Badania wybranych procesów oczyszczania ścieków, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2008.
- [7] 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.
- [8] Dymaczewski Z., Oleszkiewicz J.A., Sozański M.M. i inni, Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków, Wyd. PZiITS, Poznań 1997.
- [9] Walter I., Martinez F., Cala V., Heavy metals speciation and phytotoxic effects of three representative sewage sludges for agricultural uses, Environmental Pollution 2006, 139, 507-514.
- [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] Lasheen M.R., Ammar N.S., Assessment of metals speciation in sewage sludge and stabilized sludge from different Wastewater Treatment, Greater Cairo, Egypt, *Journal of Hazardous Materials* 2009, 164, 740-749.
- [13] Alonso E., Villar P., Santos A., Aparicio I., Fractionation of heavy metals in sludge from anaerobic wastewater stabilization ponds in southern Spain, *Waste Management* 2006, 26, 1270-1276.
- [14] Pathak A., Dastidar M.G., Sreerishnan T.R., Bioleaching of heavy metals from sewage sludge by indigenous iron-oxidizing microorganisms using ammonium ferrous sulfate and ferrous sulfate as energy sources: A comparative study, *Journal of Hazardous Materials* 2009, 171, 273-278.

The Influence of Increased Concentration of Copper and Lead Ions on Fermentation Process of Sewage Sludge

For the experiments the following types of sludges have been used: the mixture of primary and excess sludge and fermenting sludge (with a ratio of about 4:1). Samples were collected at a municipal mechanical-biological wastewater treatment plant in Silesia Voivodeship. In the first stage of fermentation, the hydrolysis of the mixture of primary and excess sludge was carried out at the temperature of 55°C for 4 days. In the second stage, after the additional insertion of the fermenting sludge (volumetric ratio 1:2) and heavy metal ions (Cu^{2+} , Pb^{2+}) mesophilic fermentation was carried out at 37°C for 14 days. During mesophilic fermentation of pre-hydrolyzed sludge the decrease of heavy metal concentrations in the liquid phase of the sludge was observed until the 7th day of the fermentation. It is in agreement with the observation that heavy metal ions may precipitate in the form of sulfides. It has been calculated that a specific biogas production from 1 g of dry organic matter removed from sludges was ab. 1 dm³. The amount of methane in the biogas, except the first day, was at the level of 61÷69%. The present work has confirmed that shifting of heavy metals between the particular sludge fractions is possible during sludge modification (mesophilic fermentation preceded by thermophilic hydrolysis). Mesophilic fermentation has not caused the accumulation of heavy metals (except nickel) in the mobile fractions of sludge. After the fermentation the highest increase of zinc, copper, and nickel content was observed in the organic-sulfide fraction, while of lead in the residual fraction; this corresponds to the fractions of main occurrence of the metals in the sludge before stabilization process. Though, after the fermentation the percentage share of the organic-sulfide fraction in bounding copper, chromium, zinc and cadmium was 93; 94; 54, and 62%, respectively, whereas the content of lead in the residual fraction was 65%.

Keywords: methanogenic fermentation, sewage sludge, biogas, heavy metals