

Możliwości bioługowania Cr, Cu, Ni, Zn ze ścieków z instalacji mechaniczno-biologicznego przetwarzania odpadów

Possibilities of Cr, Cu, Ni, Zn bioleaching from wastewater from mechanical and biological waste treatment installations

TOMASZ KAMIZELA, MARIUSZ KOWALCZYK

DOI 10.36119/15.2022.10.10

Celem przeprowadzonych badań było określenie możliwości zastosowania bakterii bioługujących w solubilizacji metali ciężkich ze ścieków powstających w instalacji mechaniczno – biologicznego przetwarzania odpadów. Ocenę efektywności bioługowania oparto na podstawie monitoringu pH, potencjału redox oraz stężeń chromu, miedzi, niklu oraz cynku. Proces uwalniania metali do formy rozpuszczonej był procesem selektywnym zależnym od charakterystyki pobranych ścieków oraz czasu procesu. Ponadto, w kolejności, zakwaszenie ścieków, zaszczepienie mikroorganizmami oraz dodatek siarki jako substratu energetycznego były czynnikami wpływającymi na efektywność bioługowania. Zastosowanie najkorzystniejszych warunków procesowych umożliwiło solubilizację metali w zakresie 70 – 95%. Zastosowanie procesu bioługowania w przetwarzaniu ścieków jest ograniczone z uwagi na zmienne efekty procesowe. Problematyka przetwarzania tego typu ścieków przez bioługowanie wydaje się nadal perspektywiczna, tym bardziej, że uzyskana biomasa może stanowić wartość dodaną technologii przetwarzania jako produkt nawozowy.

Słowa kluczowe: bioługowanie, ścieki, mechaniczno – biologiczne przetwarzanie odpadów

The aim of the research was to determine the possibility of using bioleaching bacteria in the solubilization of heavy metals from wastewater generated in the installation of mechanical and biological waste treatment. The evaluation of the effectiveness of bioleaching was based on the monitoring of pH, redox potential and the concentrations of chromium, copper, nickel and zinc. The process of metal release to a dissolved form was a selective process depending on the characteristics of the collected wastewater and the process time. Moreover, in order, acidification of the wastewater, inoculation with microorganisms and the addition of sulfur as an energy substrate were the factors influencing the efficiency of bioleaching. The use of the most favorable process conditions enabled the solubilization of metals in the range of 70 – 95%. The use of the bioleaching process in wastewater treatment was limited due to variable process effects. The issue of processing this type of wastewater by bioleaching still seems to be prospective, the more so that the obtained biomass may constitute an added value of the processing technology as a fertilizer product.

Keywords: bioleaching, wastewater, mechanical – biological treatment of waste

Wstęp

Powstające odpady komunalne to mieszanina różnych składników, począwszy od papieru, szkła, odpadów organicznych, przez materiały kompozytowe po odpady niebezpieczne. Zgodnie z europejskim i krajowym ustawodawstwem odpady tego typu podlegają przetwarzaniu w instalacjach mechaniczno – biologicznych (MBP). Zasadniczym celem pracy tych instalacji jest maksymalizacja odzy-

sku surowców wtórnych i biologiczna stabilizacja frakcji biodegradowalnej. Jakkolwiek instalacje MBP minimalizują ilości substancji szkodliwych dla gleby lub wód gruntowych, to generują ścieki zateżone substancjami organicznymi i nieorganicznymi [1]. Ścieki z instalacji MBP podobnie jak wody odciekowe z kwater składowiskowych można określić jako niebezpieczne dla środowiska. Zawierają one biodegradowalną i niebiodegradowalną materię organiczną, w tym mikroorganizmy,

amoniak, chlorowane sole, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne oraz metale ciężkie tworzące wiązania mineralne i metaloorganiczne [2, 3, 4, 5, 6]. Oczyszczanie tego rodzaju ciekłego substratu wymaga zastosowania samodzielnych lub łączonych metod biologicznych, chemicznych lub fizycznych. Zasadność łączenia metod oczyszczania wynika z składu chemicznego i podatności substratu na odpowiednie techniki usuwania zanieczyszczeń. Dostępne techniki to m.in.

dr hab. inż. Tomasz Kamizela, <https://orcid.org/0000-0001-8756-0382> – Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska, tomasz.kamizela@pcz.pl

dr hab. inż. Mariusz Kowalczyk, <https://orcid.org/0000-0003-0766-0151> – Wydział Infrastruktury i Środowiska, Częstochowa mariusz.kowalczyk@pcz.pl

biologiczne reaktory tlenowe lub beztlenowe, zastosowanie chemicznego strącania, procesu Fentona, promieniowania UV, ozonowania, wymiany jonowej lub odwrotnej osmozy [7, 8, 9]. Ciągła ewolucja składu i technik przetwarzania odpadów powodują ewolucję jakości generowanych cieczy odpadowych. Jest to podstawą do modyfikacji lub wprowadzania nowych technologii. Nadrzędnym celem jest jednak wprowadzenie skutecznego i zrównoważonego energetycznie, ekonomicznie i ekologicznie systemu oczyszczania cieczy z procesów przetwarzania odpadów [10, 11]. W świetle zagadnień gospodarki cyrkulacyjnej zwłaszcza biologiczne metody oczyszczania wykazują potencjał rozwojowy. W literaturze naukowej rozważa się zasadność połączenia konwencjonalnych i niekonwencjonalnych systemów biologicznego oczyszczania ścieków z procesów przetwarzania odpadów. Przykładami może być zastosowanie grzybów autochtonicznych [12], naturalnych koagulantów opartych na taninie [13], symbioza glonowo – bakteryjna [14] lub zastosowanie inżynierii enzymatycznej [15]. Z uwagi na jakość cieczy z procesów przetwarzania odpadów jako możliwy do zastosowania kwalifikuje się dobrze poznany proces bioługowania.

Bioługowanie można przeprowadzić z udziałem wielu rodzajów bakterii i grzybów, niemniej jednak, za najskuteczniejsze uważane jest zastosowanie *Acidithiobacillus ferrooxidans* i *Acidithiobacillus thiooxidans*. Są to bakterie chemoautotroficzne, które nie wymagają organicznych składników odżywczych, wykorzystując CO₂ jako źródło węgla oraz żelazo lub siarkę jako źródło energii. Ponadto, gdy bakterie te wykorzystywane są w mikrobiologicznym ługowaniu metali nie są konieczne restrykcyjne warunki aseptyczne, ponieważ niskie pH hamuje wzrost większości pozostałych bakterii, ale i do utlenienia substancję organiczną. Reakcje bioługowania *A. ferrooxidans* i *A. thiooxidans* prowadzą do rozpuszczania metali ciężkich – uzyskania soli metali, ale i ograniczenia stężeń związków biogenych [16].

Podstawowym celem przeprowadzonych badań była ocena możliwości zastosowania bakterii bioługujących w solubilizacji metali ciężkich ze ścieków powstających w instalacji mechaniczno – biologicznego przetwarzania odpadów. Docelowo, metoda ta, z uwagi na charakterystyczne produkty reakcji, może być badana pod kątem wstępnego podczyszczania cieczy – utleniania ksenobiotyków, produkcji kwaśnej biomasy czy też generacji odpadowego koagulantu lub substancji neutralizującej.

Substrat badań

Substratem badań były ścieki z instalacji mechaniczno-biologicznego przetwarzania odpadów (MBP) – z instalacji stabilizacji tlenowej frakcji organicznej odpadów komunalnych (woj. Śląskie). Próbkę pobierano dwukrotnie, w marcu (Pobór I) oraz maju (Pobór II). Pozyskane próbki były różne jakościowo, szczególnie w zakresie zawartości metali ciężkich (Tabela 1). Co istotne, nie stwierdzono w ściekach zawartości kadmu

Tabela 1. Parametry fizykochemiczne ścieków z instalacji mechanicznego i biologicznego przetwarzania odpadów

Table 1. Physicochemical parameters of wastewater from mechanical and biological waste treatment installations

Parametr	Pobór I	Pobór II
pH	7,59	7,80
Sucha masa (s.m.), g/l	7,0	13,1
Sucha masa organiczna (s.m.o.), g/l	2,9	5,9
Udział s.m.o. w s.m., %	41,6	44,9
Zasadowość, mg CaCO ₃ /l	-	7245,0
Rozpuszczony węgiel organiczny (RWO), mg C/l	1350,0	3380,0
Azot Kjeldahla mg N/l	1219,7	1506,4
Azot amonowy mg N-NH ₄ ⁺ /l	576,8	1276,8
Zawartość węgla, % s.m.	24,31	25,52
Zawartość wodoru, % s.m.	3,07	3,98
Zawartość azotu, % s.m.	0,91	1,09
Zawartość siarki, % s.m.	1,5	0,46
Cd [µg/l]* / Cd [µg/l]**	6,26/6,26	6,26/6,26
Cr [µg/l]* / Cr [µg/l]**	19,4/138,1	64,1/520
Cu [µg/l]* / Cu [µg/l]**	6,1/84,2	17,1/94,5
Ni [µg/l]* / Ni [µg/l]**	16,7/68,4	29,0/201,4
Pb [µg/l]* / Pb [µg/l]**	34,88/34,88	34,88/34,88
Zn [µg/l]* / Zn [µg/l]**	170,5/996,7	285,0/1138,0

*forma rozpuszczona (µg/l) uzyskana przez odwirowanie ścieków przy przeciążeniu 11200 rcf i filtrację na sączku membranowym (0,45µm)
** stężenie całkowite – oznaczone w pobranych ściekach (µg/l)

Tabela 2. Kombinacje badawcze ługowania/bioługowania wybranych metali ciężkich

Table 2. Leaching / bioleaching research combinations of selected heavy metals

Kombinacja	Objęściowy stosunek substratów	Korekta pH	Dodatek siarki, g/l
A	Ścieki z MBP / Woda (9 / 1)	-	-
B	Ścieki z MBP / Woda (9 / 1)	2,5	-
C	Ścieki z MBP / <i>A. thiooxidans</i> (9 / 1)	-	-
D	Ścieki z MBP / <i>A. thiooxidans</i> (9 / 1)	2,5	-
E	Ścieki z MBP / <i>A. thiooxidans</i> (9 / 1)	-	10 g/l
F	Ścieki z MBP / <i>A. thiooxidans</i> (9 / 1)	2,5	10 g/l

oraz ołowiu. Stężenia Cd oraz Pb były poniżej progu detekcji wykorzystanego urządzenia.

Wykorzystana w badaniach kultura *Acidithiobacillus thiooxidans* została pozyskana z przefermentowanych komunal-

nych osadów ściekowych zgodnie z metodą Li i in. [16].

Kombinacje badawcze

Doświadczenia przeprowadzono jako 12-dobowe hodowle okresowe. Wykorzystano reaktory o objętości 1 litra, mieszane i napowietrzane przez ruch obrotowy (180 obr/min). Temperaturę procesową ustalono na 30°C (optymalna dla rozwoju *A. thiooxidans*).

Zastosowano 6 kombinacji badawczych, które uwzględniały dodatek zaszczerpu bakteryjnego oraz warunki odpowiednie do optymalnego rozwoju *A. thiooxidans*, w tym korektę pH do 2,5 oraz dodatek 10g/l siarki elementarnej stanowiącej substrat energetyczny dla bakterii (Tabela 2).

Ocenę efektywności bioługowania oparto na podstawie monitorowanego pH, potencjału redox oraz stężeń chromu, miedzi, niklu oraz cynku.

Analizy przeprowadzono w 3, 6, 9 oraz 12 dobie procesowej, analizę masową uzyskanej biomasy sporządzono po zakończeniu eksperymentu.

Analizy fizykochemiczne

- suchą masę (s.m.), suchą masę organiczną (s.m.o.) oznaczono zgodnie z PN-EN 12880:2004 i PN-EN 12879:2004,
- azot całkowity Kjeldahla (TKN) oznaczono metodą miareczkową według PN-EN 16169:2012,
- azot amonowy oznaczono wg. PN-EN 14671:2007,
- potencjał redoks oznaczono metodą elektrochemiczną, pH i zasadowość metodą potencjometryczną,
- oznaczanie zawartości węgla, wodoru, azotu i siarki z wykorzystaniem urządzenia LECO TruSpec,

- oznaczenia stężenia rozpuszczonego węgla nieorganicznego i rozpuszczonego węgla organicznego wykonano za pomocą aparatu Analytik Jena multi N/C 3100 metodą NPOC (non-purgeable organic carbon),

- metale ciężkie oznaczano zgodnie z normą PN-EN ISO 11885:209 przy użyciu aparatu do spektrometrii emisji atomowej (ICP-OES; Aparat Thermo, USA).

Wyniki badań

Z uwagi na rozwój mikroorganizmów biotługujących pożądane pH $\approx 2,0$ utrzymywało się w kombinacjach B, D, F, a więc w próbkach, w których dokonano wstępnej korekty odczynu (Pobór I oraz Pobór II). Interesująca technologicznie była również kombinacja E, w której zaszczep i rozwój *A. thiooxidans* umożliwił cykliczny spadek pH. Niemniej, uzyskanie wymaganego pH było czasochłonne, co nastąpiło dopiero w 12 dobie procesowej (Rys. 1, Rys 2.).

Wartość potencjału redox stanowi drugi podstawowy wskaźnik charakteryzujący rozwój bakterii biotługujących. Wymagane są możliwe najwyższe wartości tego parametru świadczące o intensywnie przebiegającej reakcji utleniania m.in. siarki do

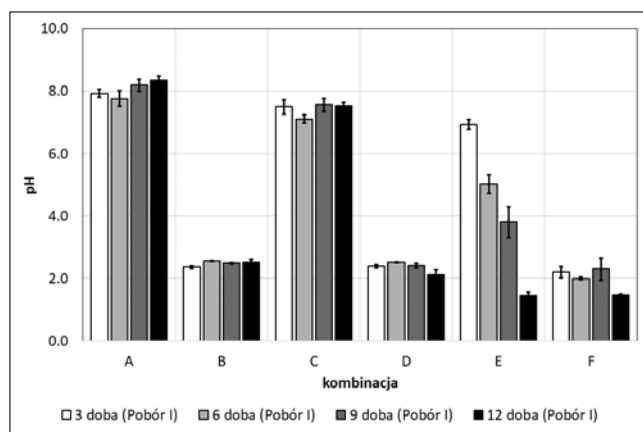
kwasu siarkowego. Charakterystyka zmian potencjału redox była istotnie różna i dynamiczna w zależności od wykonanego Poboru I i Poboru II (Rys. 3., Rys. 4). Charakterystyka próbek Poboru II, utrudniała przejście z obszaru reakcji redukcji (ujemne wartości redox) do utleniania. Ogólnie, za najkorzystniejszą kombinację preparowania uznano kombinację B, z uwagi na stabilność przebiegu reakcji. Za przydatne uznano również kombinacje D, E, F, w których to zastosowano inokulacje *A. thiooxidans*. W tych kombinacjach problematyczny był jednak czas uzyskania wymaganych warunków oksydacyjnych wynoszący minimum 6 dob procesowych.

Stężenia badanych metali ciężkich dla poszczególnych poborów i kombinacji przedstawiono na rysunkach 5 – 12, niebieska linia przerywana wskazuje na stężenie metalu w formie rozpuszczonej w ściekach pobranych do badań.

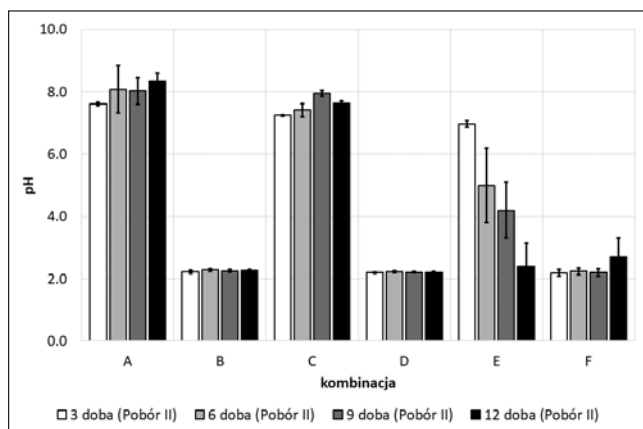
W zakresie oznaczonych stężeń chromu, stwierdzono istotne różnice pomiędzy efektami badań w zależności od wykona-

nego poboru ścieków (Rys. 5 i Rys. 6). Podstawowa różnica to ponad 3 krotnie większe stężenie chromu w próbce z Poboru II w stosunku do Poboru I (Tabela 1). Dalej, dla Poboru I największą solubilizację metali odnotowano dla kombinacji D, najmniejszą w kombinacji A – co nawet sugeruje, że pierwiastek przechodził w formy nierozpuszczalne. Przeciwnie, dla kombinacji Poboru II i niezależnie od zastosowanego sposobu preparowania odnotowano dość wyrównane, wysokie stężenia chromu. Ogólnie, co jest szczególnie charakterystyczne dla Poboru II, największe ilości wyługowanego metalu uzyskiwano około dziewiątej doby procesowej.

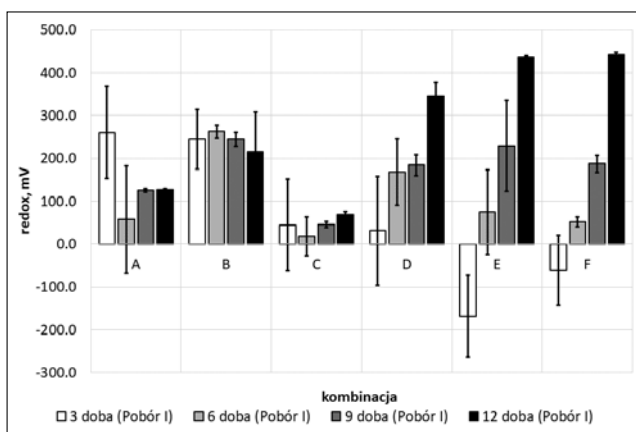
Stężenia miedzi (Rys. 7 i Rys. 8) dla kombinacji A, B, C, D utrzymywały się na stałym poziomie (poniżej progowego wykrywalnego stężenia przez urządzenie) w czasie całego 12 dobowego procesu. Efekt biotługowania osiągnięto dopiero stosując kombinacje E i F, których cechą wspólną była inokulacja ścieków bakteriami *A. thiooxidans*.



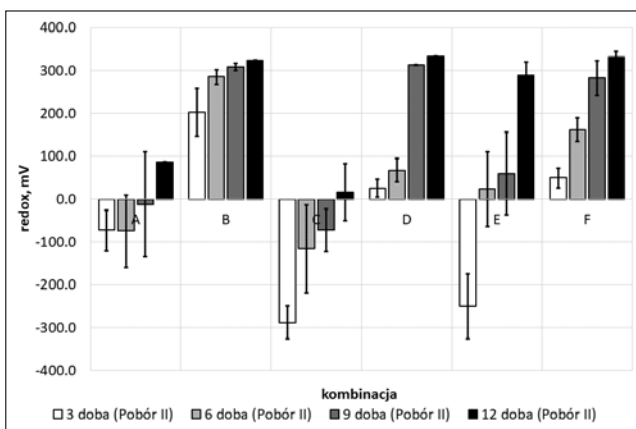
Rys. 1. Zmiany pH ścieków (Pobór I) w zależności od sposobu preparowania i czasu procesu
Fig. 1. Changes in the pH of wastewater (Sampling I) depending on the method of preparation and the time of the process



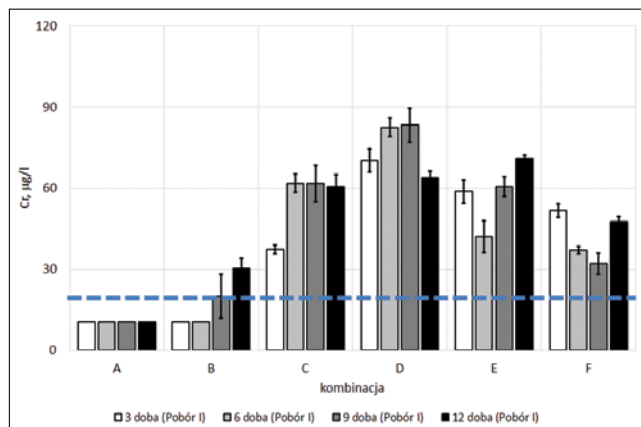
Rys. 2. Zmiany pH ścieków (Pobór II) w zależności od sposobu preparowania i czasu procesu
Fig. 2. Changes in the pH of wastewater (Sampling II) depending on the method of preparation and the time of the process



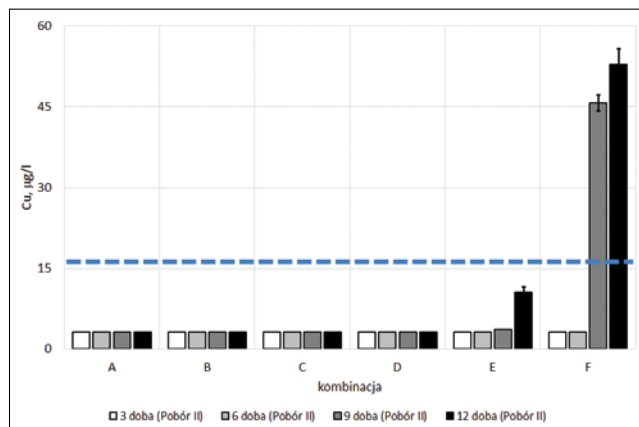
Rys. 3. Zmiany potencjału redoks ścieków (Pobór I) w poszczególnych kombinacjach badawczych w funkcji czasu procesu
Fig. 3. Changes in wastewater redox potential (Sampling I) in particular research combinations as a function of the process time



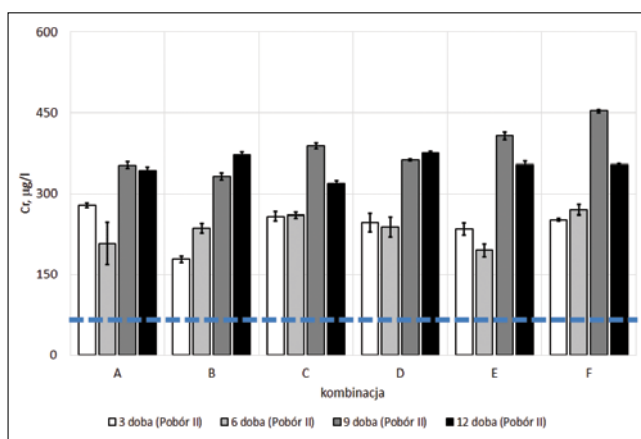
Rys. 4. Zmiany potencjału redoks ścieków (Pobór II) w poszczególnych kombinacjach badawczych w funkcji czasu procesu
Fig. 4. Changes in wastewater redox potential (Sampling II) in particular research combinations as a function of the process time



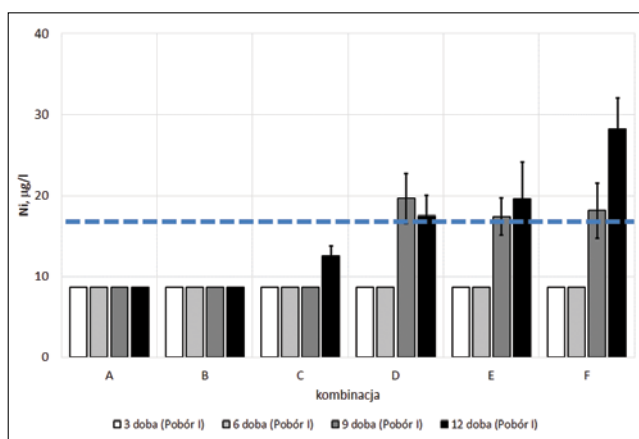
Rys. 5.
Stężenia wylugowanego chromu ze ścieków z Poboru I
Fig. 5. Concentration of leached chromium from wastewater from Sampling I



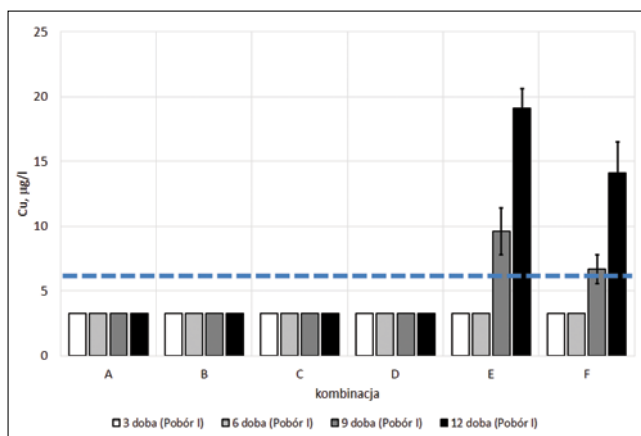
Rys. 8.
Stężenia wylugowanej miedzi ze ścieków z Poboru II
Fig. 8. Concentration of leached copper from wastewater from Sampling II



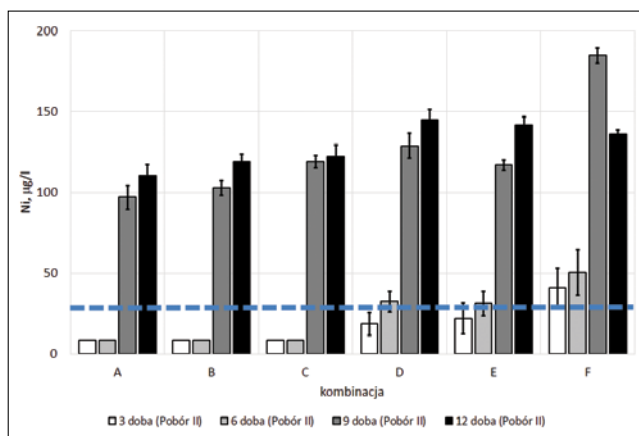
Rys. 6.
Stężenia wylugowanego chromu ze ścieków z Poboru II
Fig. 6. Concentration of leached chromium from wastewater from Sampling II



Rys. 9.
Stężenia wylugowanego niklu ze ścieków z Poboru I
Fig. 9. Concentration of leached nickel from wastewater from Sampling I



Rys. 7.
Stężenia wylugowanej miedzi ze ścieków z Poboru I
Fig. 7. Concentration of leached copper from wastewater from Sampling I



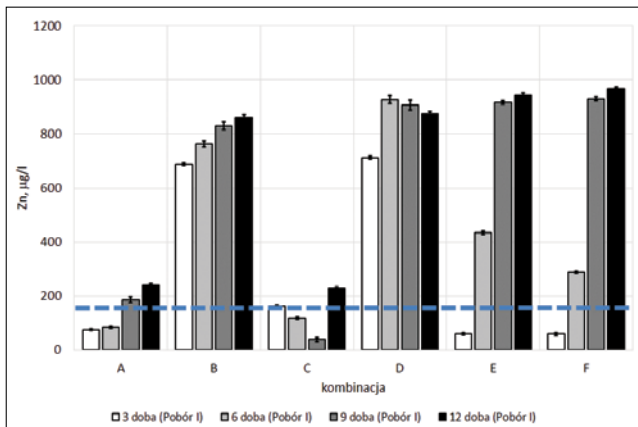
Rys. 10.
Stężenia wylugowanego niklu ze ścieków z Poboru II
Fig. 10. Concentration of leached nickel from wastewater from Sampling II

Bazując na ściekach z Poboru I, ogólnie nie uzyskano efektu wylugowania niklu (Rys. 9). Efekt ten odnotowano preparując ścieki z Poboru II, zwłaszcza w kombinacjach D, E, F (inokulacja *A. thiooxidans*). Co istotne, z uwagi na czas reakcji, wymagane było prowadzenie co najmniej 9 dobowego procesu (Rys. 10).

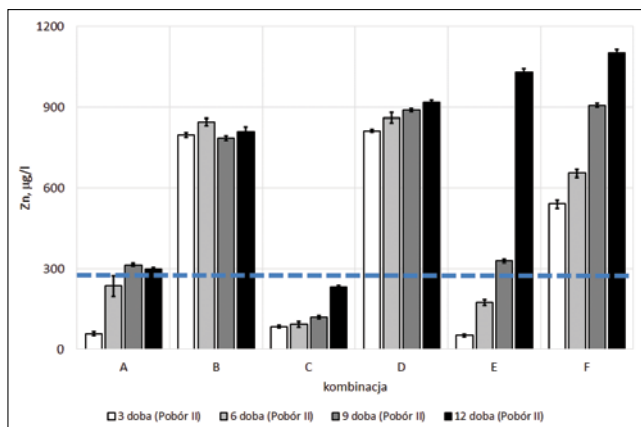
Spośród analizowanych stężeń pierwiastków cynk podlegał najbardziej efektywnemu ługowaniu/biotługowaniu. Wystarczającym warunkiem dla solubilizacji cynku było zakwaszenie środowiska (kombinacja B). Kombinacje badawcze oparte na zaszczepianiu próbek *A. thiooxidans* (D, E, F) umożliwiały osiągnięcie nieco

wyższych stężeń cynku w cieczy w formie rozpuszczonej. Niemniej jednak biotługowanie cynku na wysokim poziomie ogólnie wymagało prowadzenia procesu przez czas około 6 – 9 dób.

Aby zobrazować stężenia wylugowanych metali w badanych próbkach odniesiono je do wartości dopuszczalnych



Rys. 11. Stężenia wylugowanego cynku ze ścieków z Poboru I
Fig. 11. Concentration of leached zinc from wastewater from Sampling I



Rys. 12. Stężenia wylugowanego cynku ze ścieków z Poboru II
Fig. 12. Concentration of leached zinc from wastewater from Sampling II

zawartych w dwóch rozporządzeniach tj. w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych (Załącznik nr 2), [17] oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych (Załącznik nr 1, tabela II), [18].

Konfrontując wartości stężeń na wykresach z wartościami dopuszczalnymi (Tabela 3), można stwierdzić, że ścieki te nie stanowią istotnego zagrożenia. Niemniej zawartość metali ciężkich w badanych ściekach zależy od rodzaju przetwarzanych odpadów i zachodzących procesów oraz czasu. Warto więc rozważyć, że skumulowana ilość metali będąca iloczynem

stężeń, ilości ścieków i czasu wytwarzania ścieków będzie stanowiła o potencjale skażenia środowiska.

W tabelach 4 – 7 przedstawiono efektywność ługowania/biologicznego obliczoną w odniesieniu do stężenia początkowego metalu w formie rozpuszczonej. W wielu przypadkach odnotowano niską

efektywność procesu, np. szczególnie dla miedzi. Niska efektywność procesu była również charakterystyczna dla doświadczeń wykorzystujących ścieki z Poboru I. Właściwości ścieków z Poboru II umożliwiły osiągnięcie większej solubilizacji metali, niemniej można zaobserwować, że wymagało to czasu bioprocesu około 9 dób. Z drugiej strony mniejszą skuteczność, ale zdecydowanie szybciej uzyskano stosując ługowanie chemiczne (kombinacja B) poprzez zakwaszenie próbki.

Wyniki analizy masowej próbek poszczególnych kombinacji (Pobór II) stanowiły rosnący szereg wartości (Tabela 8). Istotny wzrost suchej masy, a zwłaszcza suchej masy organicznej można wyłącznie tłumaczyć wzrostem populacji mikroorganizmów. Przy czym zmienne eksperymentu kolejno dla korekty pH, zaszczepiania próbek oraz dodatku siarki stwarzały coraz bardziej korzystne warunki do rozwoju biomasy. Korzystając ze wcześniej przedstawionych wyników, wydaje się jednak, że nie w pełni można powiązać wzrost biomasy z efektywnością biologicznego. Wykonując oznaczenia stężenia węgla organicznego zakładano, że będą one odzwierciedlały przemiany masowe w próbkach. Założenie takie wynikało z procesów namnażania i obumierania populacji mikroorganizmów, które to procesy musiały mieć odzwierciedlenie w stężeniu węgla stanowiącego podstawowy składnik masy komórkowej. Nie uzyskano jednak zbieżności pomiędzy wzrostem biomasy, a stężeniem węgla organicznego. Niemniej stwierdza się, że wysokie

Tabela 4. Procent uwolnienia metali do formy rozpuszczonej w 3 dobie procesowej
Table 4. Percentage of metals released to the dissolved form on the 3rd day of the process

Kombinacja	Efektywność (3d), %							
	Cr (Pobór)		Cu (Pobór)		Ni (Pobór)		Zn (pobór)	
	I	II	I	II	I	II	I	II
A	-	53.5	-	-	-	-	7.5	5.2
B	-	34.2	-	-	-	-	69.1	70.1
C	27.1	49.6	-	-	-	-	16.3	7.5
D	50.9	47.3	-	-	-	9.4	71.5	71.3
E	42.6	45.0	-	-	-	10.9	5.9	4.6
F	37.4	48.5	-	-	-	20.4	5.9	47.5

Tabela 3. Dopuszczalne wartości wskaźników zanieczyszczenia wg wybranych aktów prawnych
Table 3. Permissible values of pollution indicators according to selected legal acts

Wskaźnik	w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych ... [17]	w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego ... [18]
	Maksymalne stężenia dopuszczalne [µg/l]	
Cr	1000,0	500,0
Cu	1000,0	500,0
Ni	1000,0	500,0
Zn	5000,0	2000,0

wartości RWO muszą być powiązane z warunkami rozwoju mikroorganizmów.

Uwagi końcowe

Usuwanie metali z fazy stałej ścieków powstających w instalacjach mechaniczno – biologicznego przetwarzania odpadów można z powodzeniem przeprowadzić stosując prosty zabieg zakwaszania próbki.

Tabela 5. Procent uwolnienia metali do formy rozpuszczonej w 6 dobie procesowej
Table 5. Percentage of metals released to the dissolved form on the 6th day of the process

Kombinacja	Efektywność (6d), %							
	Cr (Pobór)		Cu (Pobór)		Ni (Pobór)		Zn (pobór)	
	I	II	I	II	I	II	I	II
A	-	40.0	-	-	-	-	8.3	20.7
B	-	45.4	-	-	-	-	76.6	74.3
C	44.8	50.0	-	-	-	-	11.9	8.26
D	59.7	45.8	-	-	-	16.3	93.1	75.7
E	30.5	37.5	-	-	-	15.6	43.6	15.3
F	26.9	51.9	-	-	-	25.1	29.0	57.6

Tabela 6. Procent uwolnienia metali do formy rozpuszczonej w 9 dobie procesowej
Table 6. Percentage of metals released to the dissolved form on the 9th day of the process

Kombinacja	Efektywność (6d), %							
	Cr (Pobór)		Cu (Pobór)		Ni (Pobór)		Zn (pobór)	
	I	II	I	II	I	II	I	II
A	-	67.8	.	.	.	48.1	17.8	27.7
B	14.6	63.85	.	.	.	51.4	83.3	68.9
C	44.8	74.8	.	.	.	59.1	3.9	10.5
D	60.3	69.6	.	.	28.7	64.1	90.9	78.1
E	43.9	78.3	.	.	25.4	58.1	92.0	28.9
F	26.2	87.1	7.9	48.3	26.5	91.8	97.2	79.7

Tabela 7. Procent uwolnienia metali do formy rozpuszczonej w 12 dobie procesowej
Table 7. Percentage of metals released to the dissolved form on the 12th day of the process

Kombinacja	Efektywność (6d), %							
	Cr (Pobór)		Cu (Pobór)		Ni (Pobór)		Zn (pobór)	
	I	II	I	II	I	II	I	II
A	-	66.0	-	-	-	54.9	24.2	26.4
B	21.9	71.5	-	-	-	59.1	86.4	71.2
C	43.9	61.2	-	-	18.3	60.8	23.0	20.2
D	46.3	72.3	-	-	25.6	72.0	87.9	80.8
E	51.4	68.1	22.7	11.1	28.7	70.5	94.7	90.7
F	34.4	68.1	16.8	56.0	41.2	67.5	97.2	96.7

Tabela 8. Zmiany masowe i jakościowe w próbkach ścieków (Pobór II) preparowanych w poszczególnych kombinacjach oznaczone w 12 dobie procesowej
Table 8. Mass and quality changes in samples of wastewater (Sampling II) prepared in particular combinations, marked on the 12th day of the process

Kombinacja	s.m. g/l	s.m.o. g/l	% s.m.o. w s.m.	RWO mg C/l
A	9,1	2,1	23,5	489,4
B	16,5	7,5	45,7	790,2
C	11,3	2,6	22,9	480,6
D	17,3	8,3	47,9	2770,0
E	34,7	25,7	74,0	2791,4
F	32,3	23,3	72,2	2740,0

RWO – rozpuszczony węgiel organiczny – forma uzyskana przez odwirowanie ścieków przy przecięciu 11200 rcf i filtracją na sączku membranowym (0,45µm)

Jednak zastosowanie bioreaktorów i bioługowania może mieć tę zaletę, że stanowi proces biologiczny, tak pożądany w gospodarce cyrkulacyjnej, a ponadto efektywniej-

szy od metody chemicznej i z wytworzeniem bezpiecznego produktu jakim jest biomasa. Niestety, dotrzymanie w eksperymencie podstawowych warunków umożli-

wiających bioługowania, to jest niskiego pH oraz wysokiego potencjału redox [19] nie było tożsame z efektywnym bioługowaniem. Analizując efektywność bioługujących kombinacji badawczych (C – F), optymalne warunki procesowe wymagały zastosowania korekty pH, zaszczerpienia próbki A. *thiooxidans* oraz dodatku substratu energetycznego (siarki). Przeszkodą natury technologicznej może być dodatkowo wymagany około 9 dobowy czas procesu. Niestety, zaobserwowano również pewien brak spójności efektów bioługowania zależnie od poboru ścieków (Pobór I, Pobór II). Może to wynikać z faktu, że warunkiem efektywnego bioługowania jest brak czynników hamujących wzrost i aktywność populacji mikroorganizmów. Za innymi autorami [20, 21] można sugerować, że nawet taki podstawowy parametr ścieków jak obecność składników alkalicznych (związków wapnia i magnezu) może lokalnie podnosić pH roztworu, zmniejszając w ten sposób wzrost i aktywność mikroorganizmów oraz efektywność bioługowania. Należy mieć również na uwadze, że badane ścieki stanowią substrat organiczny. Stwarza to potencjalne niebezpieczeństwo ograniczenia efektywności bioługowania wynikające z tworzenia przez metale trwałych kompleksów organicznych [22, 23]. Nie bez znaczenia było wykorzystanie tylko bakterii A. *thiooxidans*. Zastosowanie kultury mieszanej dwóch najczęściej stosowanych rodzajów bakterii bioługujących A. *thiooxidans* i A. *ferrooxidans* mogłoby poprawić efektywność procesu [16, 24].

Podsumowanie

Proces bioługowania umożliwił uzyskanie wysokiego stopnia solubilizacji metali, jednak był procesem niestabilnym i czasochłonnym. Istotny jest jednak odnotowany przyrost biomasy mikroorganizmów. Oznacza to, że ścieki z mechaniczno-biologicznego przetwarzania odpadów mają charakter pożywki dla mikroorganizmów bioługujących. Problematyczną jest zatem efektywność, która wymaga uwzględnienia wielu i to zmiennych w czasie parametrów. Problematyka przetwarzania tego typu ścieków przez bioługowanie wydaje się nadal perspektywiczna, tym bardziej, że uzyskana biomasa może stanowić wartość dodaną procesu przetwarzania.

Interesująca, z badawczo – rozwojowego punktu widzenia, jest jeszcze próba zastosowania procesu bioługowania jako metody wstępnego preparowania ścieków / odcieków z procesów recyklingu / unieszkodliwiania odpadów. Uzasadniona, dla

rozpoznania laboratoryjnego, może być próbą wsparcia biolugowaniem technologii oczyszczania odcieków składowiskowych np. za pomocą coraz powszechniej stosowanych instalacji odwróconej osmozy. Odcieki składowiskowe to ciecz, których składniki wykazują oddziaływania toksyczne na organizmy środowiska wodnego i lądowego. Założenie dalszych badań bazuje na przedstawionych wynikach i możliwości wzrostu bakterii biolugujących z wykorzystaniem tak „trudnych” substratów. System składający się z bioreaktorów umożliwiających wzrost biomasy / solubilizację metali, dalej łatwą separację biomasy (odzysk materii) i opanowane technologicznie strącanie metali (odzysk metali) / neutralizację ścieków mógłby stanowić odciążenie dla stosowanych dwu lub trzystopniowych metod membranowych.

Podziękowanie

Badania naukowe zostały sfinansowane z subwencji statutowej Wydziału Infrastruktury i Środowiska Politechniki Częstochowskiej. BS/PB – 400 – 301 / 22.

LITERATURA

- [1] Jędrzak A., Suchowska-Kisielewicz M.: A Comparison of Waste Stability Indices for Mechanical-Biological Waste Treatment and Composting Plants. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2018, 15, 2585. doi.org/10.3390/ijerph15112585
- [2] Keyikoglu R., Karatas O., Rezania H., Kobya M., Vatanpour V., Khataee A.: A review on treatment of membrane concentrates generated from landfill leachate treatment processes. *Separation and Purification Technology*, 2021, 259, 118182. doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118182
- [3] Vaverková M.D., Elbl J., Koda E., Adamcová D., Bilgin A., Lukas V., Podlasek A., Kintl A., Wdowska M., Brtnický M., Zloch J.: Chemical Composition and Hazardous Effects of Leachate from the Active Municipal Solid Waste Landfill Surrounded by Farmlands. *Sustainability*, 2020, 12, 4531. doi.org/10.3390/su12114531
- [4] Wdowczyk A., Szymańska-Pulikowska A.: Differences in the Composition of Leachate from Active and Non-Operational Municipal Waste Landfills in Poland. *Water*, 2020, 12, 3129. doi.org/10.3390/w12113129
- [5] Robinson H.D., Knox K., Bone B.D., Picken A.: Leachate quality from landfill MBT waste. *Waste Management*, 2005, 25, 383-391, doi.org/10.1016/j.wasman.2005.02.003
- [6] Smol M., Włodarczyk-Makula M., Skowron-Grabowska B.: PAHs removal from municipal landfill leachate using an integrated membrane system in aspect of legal regulations. *Desalination and Water Treatment*, 2017, 69, 335-343, doi.org/10.5004/dwt.2017.20241
- [7] Mahtab M.S., Islam D.T., Farooqi I. H.: Optimization of the process variables for landfill leachate treatment using Fenton based advanced oxidation technique. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 2021, 24, 2, 428-435, doi.org/10.1016/j.jestch.2020.08.013
- [8] Majiri A.: Review on Membrane Bioreactor, Ion Exchange and Adsorption Methods for Landfill Leachate Treatment. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 2011, 5(12), 1365-1370.
- [9] Grosser A., Jelonek P., Neczaj E.: Trendy w oczyszczaniu odcieków składowiskowych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska 5, 2015, 95-124.
- [10] Torretta V., Ferronato N., Katsoyiannis I.A., Tokou A.K., Airoidi M.: Novel and Conventional Technologies for Landfill Leachates Treatment: A Review. *Sustainability*, 2017, 9, 9; doi.org/10.3390/su9010009.
- [11] Malleda A., Lopez A., Cuartas M., Lobo A.: Release of pollutants in MBT landfills: Laboratory versus field. *Chemosphere*, 2020, 249, 126145, doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126145
- [12] Spina F., Tigrini V., Romagnolo A., Varese G.C.: Bioremediation of Landfill Leachate with Fungi: Autochthonous vs. Allochthonous Strains. *Life* 2018, 8, 27. doi.org/10.3390/life8030027.
- [13] Banch T.J.H., Hanafiah M.M., Alkarkhi A.F.M., Amr S.S.A., Nizam N.U.M.: Evaluation of Different Treatment Processes for Landfill Leachate Using Low-Cost Agro-Industrial Materials. *Processes*, 2020, 8, 111. doi.org/10.3390/pr8010111.
- [14] Jagaba A.H., S.R.M. Kuty, Lawal I.M., Abubakar S., Hassan I., Zubairu I., Umaru I., Abdurrasheed A.S., Adam A.A., Ghalib A.A.S., Almahbashi N.M.Y., Al-dhawi B.N.S., Noor A.: Sequencing batch reactor technology for landfill leachate treatment: A state-of-the-art review. *Journal of Environmental Management*, 2021, 282, 111946. doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.111946.
- [15] Silva A.L.P., Prata J.C., Duarte A.C., Soares A.M.V.M., Barcelo D., Rocha-Santos T.: Microplastics in landfill leachates: The need for reconnaissance studies and remediation technologies. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2021, 3, 100072. doi.org/10.1016/j.cscee.2020.100072.
- [16] Q. Li, C. Wang, B. Li, C. Sun, F. Deng, C. Song, S. Wang, Isolation of *Thiobacillus* spp. and its application in the removal of heavy metals from activated sludge, *Afr. J. Biotechnol.*, 2012, 11 (97), 16336-16341.
- [17] Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadłych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych, Dz.U. 2019 poz. 1311
- [18] Obwieszczenie Ministra Infrastruktury i Budownictwa z dnia 28 września 2016 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu rozporządzenia Ministra Budownictwa w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych, Dz.U. 2016 poz. 1757
- [19] Liu, H.H., Sang, S.X.: Study on the law of heavy metal leaching in municipal solid waste landfill. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2010, 165, 349-363. doi.org/10.1007/s10661-009-0951-4.
- [20] Pacholewska M.: Microbial leaching of blend flotation concentrate using *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans*. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2003, 37, 57-68.
- [21] Ojumu T.V., Geoffrey J.P., Hansford S.: The effect of dissolved cation on microbial ferrous-iron oxidation by *Leptospirillum ferriphilum* in continuous culture. *Hydrometallurgy* 2008, 94, 1-4, 69-76. doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.05.047
- [22] He P.J., Xiao Z., Shao L.M., Yu J.Y., Lee D.J.: In situ distribution and characteristics of heavy metals in full-scale landfill layers. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137, 3, 1385-1394. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.04.033
- [23] Kurniawan T.A., Lo W.H., Chan G.Y.S.: Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 129, 80-100. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.010
- [24] Rastegar S.O., Mousavi S.M., Shojaosadati S.A., Mamoory R.S.: Bioleaching of V, Ni, and Cu from residual produced in oil fired furnaces using *Acidithiobacillus Ferrooxidans*. *Hydrometallurgy*, 2015, 157, 50-59. doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.07.006