

POLITECHNIKA KOSZALIŃSKA
WYDZIAŁ INŻYNIERII LĄDOWEJ, ŚRODOWISKA I GEODEZJI
INŻYNIERIA ŚRODOWISKA, GÓRNICTWO I ENERGETYKA



mgr inż. Aleksandra Leśniańska

**TRANSFORMACJE ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH
WYBRANYCH METALI CIĘŻKICH
W WARUNKACH PODWYŻSZONEJ ZAWARTOŚCI AZOTU
W PROCESIE KOMPOSTOWANIA**

**Rozprawa doktorska
wykonana pod kierunkiem
prof. nadzw. dr hab. inż.
Beata Małgorzata Janowska**

KOSZALIN 2022

Streszczenie

Osady ściekowe, są odpadem powstającym w oczyszczalniach ścieków. Ich unieszkodliwianie i zagospodarowanie stanowi problem światowy. Osady z oczyszczalni ścieków są zanieczyszczone związkami metali ciężkich, bakteriami chorobotwórczymi, substancjami organicznymi, grzybami, jajami pasożytów itp. Jedną z metod unieszkodliwiania osadów ściekowych jest ich kompostowanie. Bogactwo osadów w materię organiczną, substancje biogenne (azot, fosfor), i makroelementy powoduje, że są istotnym źródłem pokarmowym dla ekosystemu. Kompostowane osady ściekowe wykorzystuje się je jako nawóz, materiał strukturotwórczy, a także materiał do rekultywacji gleb zdegradowanych.

Rozprawa dotyczy wpływu zmniejszonej suplementacji węgla na proces transformacji form chemicznych trzech pierwiastków (Zn, Cu i Ni) podczas kompostowania komunalnych osadów ściekowych.

Powszechnie stosowanym suplementem stanowiącym bogate źródło węgla organicznego jest słoma. Stosowany dodatek słomy lub zrębek drewnianych do osadów ściekowych, ma na celu zwiększenie proporcji C/N do wartości równej co najmniej 15, ze względu na ryzyko tworzenia toksycznych form azotu, którego stężenie w osadach ściekowych jest wyjątkowo duże.

Celem badań było przedstawienie kierunku przemian form chemicznych wybranych metali ciężkich podczas kompostowania osadów ściekowych oraz ocena wpływu początkowej wartości C/N, mieszaniny osadów ściekowych na dystrybucję wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach. Następnym celem była ocena jakości kompostu z uwzględnieniem form chemicznych wybranych metali ciężkich, które mogą stanowić realne zagrożenie dla środowiska. W pracy przedstawiono wyniki badań terenowych w warunkach rzeczywistych, polegające na kompostowaniu mieszaniny osadów ściekowych, które różniły ilością dodatku słomy (różna wartość początkowego C/N). Próbki kompostów do badań były pobierane z mieszaniny kompostowej w odstępach kilkudobowych. Próbką przeznaczoną do badania była mieszanina poborów z różnych miejsc przyzmy kompostowej. W pierwszej kolejności wyznaczono podstawowe parametry fizyko-chemiczne próbek kompostowanych osadów ściekowych w trakcie trwania procesu, takich jak: sub. organiczna, TOC, azot ogólny, sucha masa, oraz iloraz C/N. Następnie oznaczano całkowitą zawartość wybranych metali ciężkich (Cu, Zn, Cd, Cr, Hg, Pb). Całkowita zawartość metali ciężkich w kompoście nie świadczy o ich mobilności i biodostępności, dlatego aby to określić wykonano frakcjonowanie

wybranych metali ciężkich (Ni, Cu, Zn). Frakcjonowanie trzech pierwiastków przeprowadzono stosując metodę ekstrakcji sekwencyjnej Tessiera. Następnie wyznaczono wartości współczynników mobilności metali ciężkich i określono ryzyko jakie wnosi aplikacja kompostu do gleby. Podsumowując, dokonano analizy statystycznej dotyczącej oceny jakości kompostu.

Zrealizowane badania dowiodły, że niska, początkowa wartość ilorazu C/N mieszaniny osadów ściekowych, przeznaczonych do kompostowania, nie wpływa negatywnie na jakość i dojrzałość kompostu. Otrzymane wyniki wykazują, że zmniejszenie dodatku materiału, o dużej zawartości węgla organicznego, powoduje, że w miarę trwania kompostowania metale ciężkie przechodzą w formy trudno dostępne dla środowiska.

Abstract

Sewage sludge, is a waste generated in wastewater treatment plants. Their disposal and management is a worldwide problem. Sludge from wastewater treatment plants is contaminated with heavy metal compounds, pathogenic bacteria, organic substances, fungi, parasite eggs, etc. One method of sludge disposal is composting. Sludge's richness in organic matter, nutrients (nitrogen, phosphorus), and macronutrients makes it an important food source for the ecosystem. Composted sewage sludge is used as a fertilizer, a structuring material, as well as a material for the reclamation of degraded soils.

The dissertation deals with the effect of reduced carbon supplementation on the transformation process of chemical forms of three elements (Zn, Cu and Ni) during composting of municipal sewage sludge.

A commonly used supplement that is a rich source of organic carbon is straw. The applied addition of straw or wood chips to sewage sludge, aims to increase the C/N ratio to a value of at least 15, due to the risk of forming toxic forms of nitrogen, the concentration of which in sewage sludge is extremely high.

The aim of the study was to present the direction of the transformation of chemical forms of selected heavy metals during composting of sewage sludge and to evaluate the effect of the initial C/N value, of the sewage sludge mixture, on the distribution of selected heavy metals in the different fractions. The next objective was to assess the quality of the compost, taking into account the chemical forms of selected heavy metals, which can pose a real threat to the environment. The paper presents the results of field tests under real conditions, involving composting a mixture of sewage sludge that differed in the amount of straw addition (different initial C/N value). Compost samples for testing were taken from the compost mixture at intervals of several days. The sample to be tested was a mixture of intakes from different locations of the compost pile. First, the basic physico-chemical parameters of the composted sludge samples during the process were determined, such as organic sub., TOC, total nitrogen, dry mass, and C/N quotient. Then the total content of selected heavy metals (Cu, Zn, Cd, Cr, Hg, Pb) was determined. The total content of heavy metals in the compost does not indicate their mobility and bioavailability, so fractionation of selected heavy metals (Ni, Cu, Zn) was performed to determine this. Fractionation of the three elements was carried out using the Tessier sequential extraction method. Then the values of heavy metal mobility coefficients were determined and the risk brought by compost application to the soil was determined. In conclusion, a statistical analysis was carried out to assess the quality of the compost.

The realized research proved that the low initial value of the C/N quotient of the sewage sludge mixture, intended for composting, does not negatively affect the quality and maturity of the compost. The results obtained show that a reduction in the addition of material, with a high organic carbon content, causes heavy metals to transform into environmentally inaccessible forms as composting continues.

SPIS TREŚCI

1.	Przegląd literatury	10
2.	Cel i zakres badań	16
3.	Materiały i metody	17
3.1.	Materiał badawczy	17
3.2.	Metody badań	21
3.3.	Analiza danych eksperymentalnych	23
4.	Wyniki badań	26
4.1.	Determining the impact of supplementation on the sewage sludge composting process. (A1)	27
4.2.	Composting of sewage sludge in technical scale: the influence of straw added mass of the humification process. (A2)	29
4.3.	Assessment of mobility of Zn and Cu compounds during composting of sewage sludge (A3)	31
4.4.	Influence of decreasing supplementation to transformation of chemical forms of Ni, Zn and Cu during composting of sewage sludge (A4)	34
4.5.	Immobilization of Zn and Cu in Conditions of Reduced C/N Ratio during Sewage Sludge Composting Process (A5)	40
5.	Podsumowanie i wnioski	44
6.	Załączniki - kopie opublikowanych artykułów naukowych stanowiących rozprawę doktorską wraz z oświadczeniami autorów o wkładzie w powstanie publikacji naukowej	51
6.1.	Determining the impact of supplementation on the sewage sludge composting process. (A1)	
6.2.	Composting of sewage sludge in technical scale: the influence of straw added mass of the humification process. (A2)	
6.3.	Assessment of mobility of Zn and Cu compounds during composting of sewage sludge (A3)	
6.4.	Influence of decreasing supplementation to transformation of chemical forms of Ni, Zn and Cu during composting of sewage sludge (A4)	
6.5.	Immobilization of Zn and Cu in Conditions of Reduced C/N Ratio during Sewage Sludge Composting Process (A5)	

Rysunek 1. Etapowanie badań – oznaczenie pryzm.....	18
Rysunek 2. Oznaczenie pryzm - wartości średnie z serii 1 i 2 dla Etapu 1.....	18
Rysunek 3. Zmienność średnich wartości temperatury w Etapie 1 w Pryzmach 1 i 2... 30	
Rysunek 4. Udział procentowy cynku (Zn) w poszczególnych frakcjach w pierwszym etapie kompostowania.....	32
Rysunek 5. Udział procentowy miedzi (Cu) w poszczególnych frakcjach w pierwszym etapie kompostowania.....	33
Rysunek 6. Linia regresji i siła korelacji opisującej związek Cu-OM przed korektą danych.....	38
Rysunek 7. Linia regresji i siła korelacji opisującej związek Cu-OM po korekcie danych.....	39
Tabela 1. Dopuszczalna zawartość metali ciężkich w kompoście kwalifikowanym, jako polepszacz glebowy, w wybranych krajach UE.	14
Tabela 2. Skład pryzm kompostowych.....	19
Tabela 3. Daty poboru prób z badanych pryzm kompostowych.....	20
Tabela 4. Zakres badań fizyko-chemicznych.....	21
Tabela 5. Podział frakcji metali ciężkich wg warunków ich ekstrakcji.....	23
Tabela 6. Wartości wskaźników fizykochemicznych w próbkach kompostów i substratów - wartości średnie z serii 1 i 2 dla Etapu 1 Pryzm nr 1.....	28
Tabela 7. Wartości wskaźników fizykochemicznych w próbkach kompostów - wartości średnie z serii 1 i 2 dla Etapu 1 Pryzmy 2.....	29
Tabela 8. Średnie wartości Ni w poszczególnych frakcjach w czasie procesu kompostowania osadów ściekowych w Etapie 1.....	35
Tabela 9. Średnie wartości Zn w poszczególnych frakcjach w czasie procesu kompostowania osadów ściekowych w Etapie 1.....	36
Tabela 10. Średnie wartości Cu w poszczególnych frakcjach w czasie procesu kompostowania osadów ściekowych w Etapie 1.....	37
Tabela 11. Wartości współczynników korelacji Parsona.....	38
Tabela 12. Przewidywanie poprawności dla zbioru uczącego.....	42
Tabela 13. Wyniki testu wrażliwości zmiennych niezależnych.....	42

**Transformacje związków chemicznych wybranych metali ciężkich
w warunkach podwyższonej zawartości azotu w procesie
kompostowania**

Lp.	Tytuł publikacji	IF*	Punktacja MNiSW**
A1	Królak R., Leśniańska A. , Flisiak J. (2020). Determining the impact of supplementation on the sewage sludge composting process. Monografia Wydziału Mechanicznego Politechniki Koszalińskiej 382, 59-72.	0	20
A2	Sidełko R., Walendzik B., Janowska B. Szymański K., Leśniańska A. , Królak R. (2021). Composting of sewage sludge in technical scale: the influence of straw added mass of the humification process. Advances in Environmental Engineering Research in Poland, 65-74.	0	50
A3	Leśniańska A. , Janowska B., Królak R., Flisiak J. (2020). Assessment of mobility of Zn and Cu compounds during composting of sewage sludge. Monografia Wydziału Mechanicznego Politechniki Koszalińskiej 382, 73-86.	0	20
A4	Sidełko R., Janowska B., Leśniańska A. , Kraszewska K., Grabowska K. (2021). Influence of decreasing supplementation to transformation of chemical forms of Ni, Zn and Cu during composting of sewage sludge. Rocznik Ochrona Środowiska, 23, 580-593.	0,618	40
A5	Leśniańska A. ; Janowska B.; Sidełko R. (2022). Immobilization of Zn and Cu in Conditions of Reduced C/N Ratio during Sewage Sludge Composting Process. Energies, 15, 4507 https://doi.org/10.3390/en15124507	3,252	140
SUMA		3,87	270

* Impact Factor (IF) wg bazy Journal Citation Reports (JCR) w roku wydania.

** Liczba punktów wg listy MNiSW zgodna z rokiem ukazania się prac.

Cały dorobek naukowy obejmuje następujące artykuły naukowe:

1. Szymański K., Sidelko R., Janowska B, **Leśniańska A.** (2020). Baza sprzętu transportowego jako potencjalne źródło zanieczyszczenia środowiska gruntowego środkami ropopochodnym. W *Mikrozanieczyszczenia w ściekach odpadach i środowisku*. Politechnika Częstochowska, 245-256.
2. Szelaż B., Studzinski J., Chmielowski K., **Leśniańska A.**, Rojek I. (2018). Prognozowanie ilości ścieków dopływających do oczyszczalni za pomocą sztucznych sieci neuronowych z wykorzystaniem liniowej analizy dyskryminacyjnej. *Ochrona Środowiska* 40(4), 9-14.
3. Szelaż B., Studzinski J., **Leśniańska A.** (2018). Wykorzystanie modelowania matematycznego do poprawy sedymentacji osadu czynnego i jakości ścieków na odpływie z oczyszczalni ścieków – studium przypadku. *Forum Eksploatatora* 99, 54-60.
4. Chmielowski K., Czekański K., **Leśniańska A.** (2019). The use of data mining methods for prediction of sludge and filamentous microorganisms' sedimentation. *Polish Journal of Environmental Studies* 28(5), 3105-3113.

1. Przegląd literatury

Osady ściekowe powstają w procesie oczyszczania ścieków, a ich zagospodarowanie jest w dzisiejszych czasach istotną kwestią z dziedziny ochrony środowiska. Przetwarzanie i usuwanie osadów ściekowych stanowi znaczną część kosztów eksploatacji oczyszczalni ścieków. (J. Wang, 2007). Obecnie najczęściej stosowanymi w Unii Europejskiej metodami postępowania z osadami ściekowymi są: składowanie osadów na składowiskach, kompostowanie i spalanie.

Ze względu na wysoką zawartość makroelementów, głównie węgla organicznego, azotu i fosforu, odwodnione mechanicznie osady stanowią cenny surowiec do produkcji kompostu spełniającego wymogi stawiane polepszaczom glebowym oraz materiałom zastępującym glebę do produkcji roślinnej. (Pinasseau i inni, 2018), (Przepisy UE, 2019).

Rocznie w Polsce powstaje 12,8 mln ton odpadów bytowo-gospodarczych z czego ponad 1,2 mln ton, a więc ca. 9,5% z nich, jest przetwarzanych przy wykorzystaniu metody kompostowania (GUS Statistics Poland, 2020). Ta powszechnie stosowana metoda biologicznego przekształcania odpadów biodegradowalnych, gwarantuje uzyskanie materiału o wysokich walorach nawozowych (Curtis, 2009) (Carrizo i inni, 2015). W przypadku odpadów komunalnych kompostowanie gwarantuje uzyskanie produktu stabilnego biologicznie, co ma znaczenie w kontekście dalszego zagospodarowania np. poprzez składowanie (Sidelko i inni, 2017). Proces kompostowania stosowany jest również do przetwarzania osadów ściekowych pochodzących z komunalnych oczyszczalni ścieków, których ilość w skali całego kraju systematycznie rośnie. Porównując dane z lat 2000 i 2018, masa zgromadzonych w Polsce osadów ściekowych wzrosła w badanym okresie o 62%, osiągając wartość 583 ton na hektar suchej masy (Kujawa i inni, 2020).

Kompostowanie to proces biologiczny, prowadzony przy użyciu mikroorganizmów i zarządzany przez ludzi (Oshins i inni, 2022), polegający na biologicznym rozkładzie materiałów organicznych w warunkach tlenowych, którego część prowadzi się w warunkach termofilnych ($> 50^{\circ}\text{C}$). Kompostowanie pozwala na uniknięcie wysokich kosztów ekologicznych i finansowych składowania niektórych rodzajów odpadów organicznych, a produkty procesu wykorzystywane są w rolnictwie jako substancje wzbogacające (Harrison, 2008). Dojrzały kompost może być wykorzystany do kondycjonowania gleby oraz jako nawóz. (Petruccioli i inni, 2011).

Kompostowanie materiałów organicznych ma na celu wyeliminowanie fitotoksyczności, patogenów i nasion chwastów oraz stabilizację materiału pod względem zapotrzebowania na azot i tlen, tak aby uniknąć konkurencji mikrobiologicznej o te pierwiastki z korzeniami roślin. (Petruccioli i inni, 2011). Istnieją różne sposoby (systemy) prowadzenia procesu kompostowania, zależą one od parametrów technicznych i ekonomicznych. W systemach otwartych masę kompostową umieszcza się w trapezowych przyzmach, a napowietrzanie jest wytwarzane przez konwekcję pasywną lub napowietrzanie wymuszone (Michel i inni, 2022). Statyczna przyzma pasywna to najmniej wymagający technologicznie i najprostszy system. Napowietrzanie odbywa się poprzez pasywną konwekcję powietrza tzn. efekt komina, w którym ogrzewane przez kompostowany materiał powietrze, dzięki różnicy gęstości powietrza ogrzanego i zewnętrznego, przenika przez wolne przestrzenie w uformowanej przyzmy powodując jej napowietrzanie. Przyzma może być napowietrzana także przez przerzucanie. Mimo, że metoda ta dostarcza stosunkowo mało tlenu (Michel i inni, 2022), to wymieszanie składników przyzmy jest lepsze.

Według dostępnej wiedzy, prawidłowy przebieg kompostowania w warunkach przemysłowych wymaga określonych wartości parametrów technologicznych, w tym proporcji pomiędzy węglem organicznym (C) i azotem ogólnym (N). Optymalna wartość ilorazu C/N nie jest ustalona jednoznacznie i w zależności od rodzaju surowca, oraz pozostałych parametrów tj. wilgotności, intensywności napowietrzania i temperatury, na ogół mieści się w przedziale 25÷35 (Bernal et al., 2009). Wysoka zawartość azotu ogólnego w odwodnionych mechanicznie osadach najczęściej zawiera się w przedziale od 2 do 7% s.m. (Sidelko i inni, 2010), (Świerczek i inni, 2018). Duża wilgotność wynosząca 85÷75% (Kacprzak i inni, 2017) powoduje, że kompostowanie osadów ściekowych wymaga, zastosowania na etapie formowania masy kompostowej, dodatkowego materiału (suplementu) o dużej zawartości węgla organicznego i małej zawartości azotu (Hamoda i inni, 1998), (Zhang i inni, 2010) (Doublet i inni, 2010). W warunkach podwyższonej zawartości azotu organicznego w osadach ściekowych istnieje niebezpieczeństwo tworzenia się form toksycznych azotu, gazowego amoniaku NH_3 (Gonzalez i inni, 2019). Aby do tego nie dopuścić ważne jest utrzymanie wymaganej wartości C/N.

Powszechnie wykorzystuje się różnego rodzaju suplementy stanowiące dodatek modyfikujący skład kompostowanej masy. Dodatek stosuje się jako czynnik regulujący wymaganą wartość parametru C/N. Suplementacja, jako niezbędny zabieg podczas

kompostowania osadów ściekowych, była tematem wielu prac związanych z zastosowaniem różnych materiałów organicznych m.in.: mieszanin osadów ściekowych z odpadami zielonymi pochodzącymi z pielęgnacji parków i ogrodów, gdzie proporcja masowa obu komponentów wynosił 1:1,2 w/w (C/N=28,9) (Gonzalez i inni, 2019), osadów ściekowych z wiórami drzewnymi i kompostem dojrzałym w proporcji 1:0,5:0,17 w/w (C/N=19,3) (Zheng i inni, 2018), osadów ściekowych z słomą kukurydzianą 1:1,9 w/w (C/N=30) (Głąb i inni, 2018) i osadów ściekowych z łodygą kukurydzianą 1:0,17 w/w (C/N=18,2) (Li i inni, 2017).

Badania procesu kompostowania osadów ściekowych z obniżoną zawartością C/N (<15), ze względu na możliwość wydzielania NH₃, wpływającego niekorzystnie na kinetykę rozkładu materii organicznej, są jednak rzadkością. Przykładem są badania przeprowadzone przez Kulikowską i Sindrewicza, 2018, przy zastosowaniu reaktora o objętości 1,3 m³ i odpowiedniej proporcji pomiędzy odwodnionymi osadami ściekowymi, a słomą jęczmienną modyfikującą parametr C/N do wartości równej 15. Podczas tych badań nie stwierdzono negatywnego wpływu zmniejszonej zawartości suplementu (zwiększonej ilości osadów ściekowych) w kompostowanej mieszance na przebieg procesu kompostowania. Podobne wnioski wynikają z badań przeprowadzonych w skali przemysłowej, gdzie początkowa wartość ilorazu C/N we wsadzie wyniosła 12 (Sidelko i inni, 2010).

Produkcja kompostu, który można bezpiecznie zastosować w przyrodzie, musi spełniać wymagania, które określono w przepisach:

- krajowych, regulujących zasady rolniczego stosowania kompostu wytworzonego na bazie komunalnych osadów ściekowych, posiadającego status nawozu organicznego lub środka wspomagającego uprawę roślin (Dz. U. z 2008 nr 119 poz.765),

- unijnych dotyczących zasad bezpośredniego wykorzystania osadów ściekowych na gruntach użytkowanych rolniczo (Dz. Urz. UE L 170/1 z 05.06.2019 r).

"Nawóz" oznacza substancję, której główną funkcją jest dostarczanie składników. Jednym z trzech podstawowych wymagań dopuszczających nawóz do użycia jest niewywieranie szkodliwego wpływu na zdrowie ludzi, zwierząt lub roślin, albo na środowisko pokarmowe roślin. Rozporządzenie UE definiuje „Nawozy organiczne” jako nawozy uzyskane z pozostałości roślin lub nawozu naturalnego. Nawozy organiczno-mineralne to nawozy uzyskane w drodze zmieszania ze sobą co najmniej jednego nawozu organicznego z co najmniej jednym nawozem nieorganicznym (np. azotem lub fosforem). W Polsce Ustawa o nawozach i nawożeniu z dnia 10 lipca

2007 r. (Dz.U. 2007 Nr 147 poz. 1033) definiuje "nawozy organiczne jako nawozy wyprodukowane z substancji organicznej lub z mieszanin substancji organicznych, w tym komposty, a także komposty wyprodukowane z wykorzystaniem dżdżownic, a także nawozy organiczno-mineralne, stanowiące mieszaniny nawozów mineralnych i organicznych".

Aktem wykonawczym ww. ustawy regulującym dopuszczalne rodzaje i stężenia zanieczyszczeń w nawozach jest Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju z dnia 18 czerwca 2008 nr 119 poz. 765. Nawozy organiczno-mineralne w postaci stałej powinny zawierać minimum 20%, a nawozy organiczne 30%, substancji organicznej w przeliczeniu na suchą masę. Ponadto rozporządzenie nie dopuszcza do występowania w nawozach żywych jaj pasożytów jelitowych *Ascaris sp.* *Trichuris sp.* *Tchoxocara sp.* i bakterii *Salmonella*. Dla nawozów organicznych i organiczno-mineralnych zawartość metali ciężkich, w przeliczeniu na kilogram suchej masy, lub środka wspomagającego uprawę, nie może przekraczać następujących wartości: Chrom Cr 100 mg, Kadm Cd 5 mg, Nikiel 60 mg, Ołów Pb 140 mg, Rtęć Hg 2 mg.

Mimo iż, nie wszystkie metale ciężkie są ujęte w obowiązujących przepisach krajowych, ich ilość w kompoście wykorzystywanym jako nawóz organiczny, reguluje Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r. ustanawiające przepisy dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych. Całkowita zawartość metali ciężkich w kompoście kwalifikowanym, jako polepszacz glebowy, zgodnie z obowiązującymi przepisami, stanowi kryterium dopuszczające kompost do rolniczego wykorzystania (Biała i inni, 2020). W **Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.** zaprezentowano dopuszczalne wartości metali ciężkich w kompoście kwalifikowanym, w wybranych krajach Unii Europejskiej.

Tabela 1. Dopuszczalna zawartość metali ciężkich w kompoście kwalifikowanym, jako polepszacz glebowy, w wybranych krajach UE.

(Biała i inni, 2020)

Państwo	Zawartość, mg/kg dm							
	As	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Cd
Poland	-	100	-	2	60	140	-	5
Netherlands	15	50	90	0,3	20	100	290	1
Sweden	-	100	100	1	50	100	300	-
France	25	120	300	2	60	180	600	3
Greece	15	510	500	5	200	500	2000	10
Germany	1	100	100	1	50	150	400	1,5
Denmark	25	-	1000	0,8	30	120	4000	25
EU	40	40	-	1	50	120	-	5

Właściwości pierwiastków śladowych w tym metali ciężkich decydują o ich rozmieszczeniu i ich formach występujących w glebie. Postacie chemiczne pierwiastków wpływają na ich mobilność i tym samym przyswajalność przez rośliny. Nadmierna zawartość metali ciężkich w glebach może wywoływać działanie fitotoksyczne, przez co następuje migracja metali w łańcuchu troficznym: gleba – roślina – zwierzę – człowiek. Metale ciężkie są szczególnie aktywne i szkodliwe ze względu na ich specyficzną rolę jaką odgrywają w procesach biochemicznych. Jednak samo występowanie w glebie metali ciężkich nie oznacza ich włączenia do łańcuch troficznego. Należy zauważyć, że aby w roślinach nastąpiła akumulacja metali, muszą one występować w formie biodostępnej. Mobilność i biodostępność metali ciężkich w glebie jest determinowana przez rodzaj metalu ciężkiego, formę chemiczną, odczyn pH gleby, zawartość materii organicznej, a także obecność tlenków żelaza i manganu. Wpływ na przyswajalność metali ciężkich przez rośliny ma także skład granulometryczny i pojemność sorpcyjną gleby. (Kabata-Pendias i inni, 1999)

Duża zawartość metali ciężkich w glebie zwiększa ich przedostawanie się do tkanek roślinnych. Negatywnie wpływa to na proces kiełkowania, wzrost korzeni, rozwój organów nadziemnych, produkcję biomasy oraz ogranicza transpirację. Metale ciężkie zaburzają mechanizmy kontroli na poziomie genów, hamują aktywność białek enzymatycznych, uszkadzają funkcjonowanie szlaków metabolicznych i przyczyniają się do apoptozy komórki (Kwiatkowska-Malina i inni, 2011).

Całkowita zawartość metali ciężkich w osadzie ściekowym nie pozwala ocenić stopnia zagrożenia dla środowiska naturalnego, jakie może stanowić aplikacja do gleby kompostowanego osadu ściekowego. W celu określenia biodostępności i mobilności pierwiastków śladowych, wykorzystuje się procedury analityczne oparte o ekstrakcję sekwencyjną (Janowska i inni, 2009).. Korzystając z metody sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej, takiej jak BCR (Community Bureau of Reference) ekstrakcji 4-stopniowej, lub najczęściej stosowanej opracowanej przez Tessiera, ekstrakcji 5-stopniowej, można uzyskać wyczerpujące informacje dotyczące dystrybucji metali w poszczególnych frakcjach (Xu i inni, 2022) (Wu i inni, 2017). Frakcjonowanie metali ciężkich w próbkach kompostowanych osadów ściekowych (Mossop i inni, 2003) w oparciu o ekstrakcję sekwencyjną, wyraźnie wskazuje, że część mikrozanieczyszczeń można uznać za trwale związane w matrycy mineralnej ośrodka (Gondek i inni, 2018); (He i inni, 2009). Jakkolwiek badania procesu kompostowania w zakresie frakcjonowania metali ciężkich wskazują, że w miarę upływu czasu następuje zmniejszenie ich zawartości we frakcjach biodostępnych i wzrost we frakcjach inertnych (Szymański i inni, 2005), to wpływ ograniczonej suplementacji zmniejszającej wartości C/N na kierunek transformacji form chemicznych metali ciężkich nie jest wyjaśniony.

2. Cel i zakres badań

Tezy pracy:

W oparciu o wstępne badania i literaturę przedmiotu sformułowano następujące tezy pracy:

- niska, początkowa wartość ilorazu C/N mieszaniny osadów ściekowych, przeznaczonych do kompostowania, nie wpływa negatywnie na jakość i dojrzałość kompostu,
- zmniejszenie dodatku materiału, o dużej zawartości węgla organicznego, powoduje, że w miarę trwania kompostowania metale ciężkie przechodzą w formy trudno dostępne dla środowiska.

Cele pracy:

- przedstawienie kierunku przemian form chemicznych wybranych metali ciężkich podczas kompostowania osadów ściekowych,
- ocena wpływu początkowej wartości C/N, mieszaniny osadów ściekowych na dystrybucję wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach,
- ocena jakości kompostu z uwzględnieniem form chemicznych wybranych metali ciężkich, które mogą stanowić realne zagrożenie dla środowiska

Zakres pracy obejmował:

- przeprowadzenie badań terenowych w warunkach rzeczywistych, polegających na kompostowaniu mieszaniny osadów ściekowych, które różniły ilością dodatku słomy (różna wartość początkowego C/N),
- wyznaczenie podstawowych parametrów fizykochemicznych, próbek kompostowanych osadów ściekowych w trakcie trwania procesu, takich jak: sub. organiczna, TOC, azot ogólny, sucha masa,
- oznaczenie całkowitej zawartości wybranych metali ciężkich (Cu, Zn, Cd, Cr, Hg, Pb),
- frakcjonowanie wybranych metali ciężkich (Ni, Cu, Zn),
- wyznaczenie wartości współczynników mobilności metali ciężkich i określenie ryzyka jakie wnosi aplikacja kompostu do gleby,
- analiza statystyczna dotycząca oceny jakości kompostu.

3. Materiały i metody

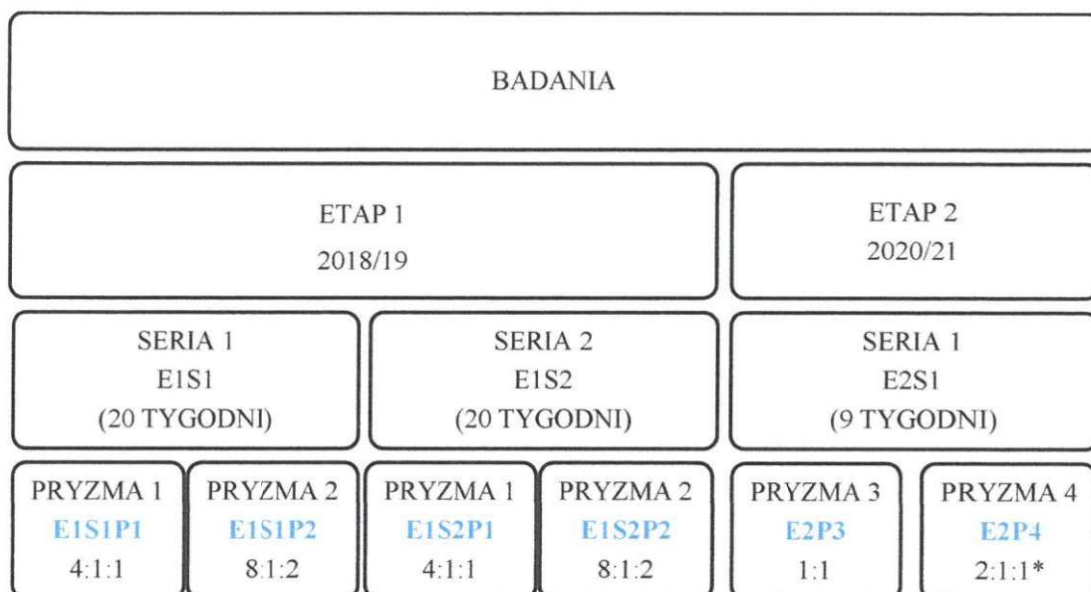
3.1. Materiał badawczy

Badania polowe polegające na kompostowaniu osadów ściekowych z różniących się ilością dodanej słomy jęczmiennej, przeprowadzono na terenie oczyszczalni ścieków w Goleniowie (woj. zachodniopomorskie, Polska) w ramach projektu finansowanego z programu EU South Baltic (STEP, 2018). Do oczyszczalni trafiają ścieki zarówno bytowe, jak i przemysłowe z gminy i miasta Goleniów. Roczna produkcja ścieków oczyszczonych wynosi 2 000 000 m³/rok. Oczyszczalnia produkuje ok. 3 tys. 5500 Mg osadów ściekowych odwadnianych mechanicznie. Osady ściekowe, powstające w wyniku oczyszczania ścieków, trafiają do znajdującej się na terenie oczyszczalni kompostowni. Osady są przetwarzane biologicznie w warunkach tlenowych (pryzmy kompostowe ułożone na rusztach napowietrzających). Kompostowanie trwa 4-5 miesięcy w zależności od warunków atmosferycznych.

Kompostowanie mieszaniny osadów ściekowych przeprowadzono w dwóch etapach. W każdym z etapów formowane były pryzmy o wymiarach 70 m długości i 3 m wysokości (głębokość 1,5 m). Pryzmy różniły się składem mieszaniny osadu ściekowego, słomy, zrębek drzewnych i kompostu dojrzałego (innoculum).

Etap 1 prowadzono na przełomie roku 2018 – 2019. Seria 1(E1S1) badań prowadzona była w okresie letnim, zaś druga seria 2(E1S2) w okresie jesienno-zimowym (Rysunek 1). Każda z serii trwała 5 miesięcy

Etap 2 prowadzono na przełomie roku 2020 – 2021. Seria 1(E2S1) i 2(E2S2) badań były prowadzone w tym samym czasie. Daty pobory prób zaprezentowano w Tabeli 3.



Rysunek 1. Etapowanie badań – oznaczenie pryzm

* Wyniki pryzmy E2P4 nie były publikowane.



Rysunek 2. Oznaczenie pryzm - wartości średnie z serii 1 i 2 dla Etapu 1

W etapie 1 przeprowadzono dwie serie badań, z których każda składała się z dwóch pryzm kompostowych o objętości 50 m³ każda (E1S1P1, E1S1P2 i E1S2P1, E1S2P2). Pryzma P1 i Pryzma P2 różniły się między sobą proporcją masową poszczególnych substratów przeznaczonych do kompostowania. Seria 2 Etapu 1 była powtórzeniem Serii 1. Skład mieszaniny przeznaczonej do kompostowania przedstawiono w Tabeli 2. Kompostowanie mieszaniny osadów ściekowych było przeprowadzone na utwardzonej powierzchni pod zadaszeniem. Pryzmy kompostowe były cyklicznie poddawane wymieszaniu poprzez przerzucenie. W ciągu pierwszych trzech tygodni pryzmy przerzucano mechanicznie dwa razy w tygodniu, w kolejnych tygodniach średnio raz na tydzień.

W etapie 2 przeprowadzono jedną serię kompostowania osadów ściekowych. Próbkę do badań były pobierane z dwóch pryzm P3 i P4 (Rysunek 2). W pryzmie P3 zrezygnowano z dodatku słomy jęczmiennej mieszając tylko osady ściekowe ze zrębkami drewnianymi w proporcji masowej 1:1. Skład mieszaniny przeznaczonej do kompostowania przedstawiono w Tabeli 2. Wsad kompostowy w pryzmie P4 stanowiła mieszanina osadu ściekowego, słomy jęczmiennej i zrębek drzewnych w proporcji masowej pomiędzy poszczególnymi składnikami odpowiednio 2/1/1.

Kompostowanie, w tym etapie przebiegało pod przykryciem membraną półprzepuszczalną typu GORECover®, w warunkach intensywnego napowietrzania poprzez tłoczenie powietrza kanałami zlokalizowanymi w posadzce betonowej reaktora.

Tabela 2. Skład pryzm kompostowych.

Składnik kompost	ETAP 1		ETAP 2	
	Serial Seria 2	Serial Seria 2	Seria 1	
	Pryzma 1	Pryzma 2	Pryzma 3	Pryzma 4
	[części wagowe]			
Pryzmy (oznaczenie)	E1S1P1 E1S2P1	E1S1P2 E1S2P2	E2P3	E2P4*
Osad ściekowy	4	8	1	2
Słoma	1	1	-	1
Zrębki drewniane	0,5	1	1	1
Kompost dojrzały(innoculum)	0,5	1	-	-

* Wyniki pryzmy E2P4 nie były publikowane.

Próbki do badań w obu etapach pobierano z pryzm w ustalonych dobach kompostowania.

Tabela 3 Daty poboru prób z badanych pryzm kompostowych

Lp. próbki	Oznaczenie pryzmy		
	E1S1P1	E1S2P1	E2P3
	E1S1P2	E1S2P2	E2P4
Data poboru próbki			
1	04.05.2018	24.10.2018	24.11.2020
2	11.05.2018	31.10.2018	01.12.2020
3	17.05.2018	06.11.2018	08.12.2020
4	25.05.2018	13.11.2018	15.12.2020
5	30.05.2018	20.11.2018	22.12.2020
6	18.06.2018	04.12.2018	29.12.2020
7	02.07.2018	18.12.2018	05.01.2020
8	23.07.2018	02.01.2019	12.01.2021
9	20.08.2018	21.01.2019	26.01.2021
10	11.09.2018	12.02.2019	-
11	-	05.03.2019	-

W obu etapach monitorowano temperaturę wewnątrz mieszaniny kompostowej, każdorazowo podczas poboru próbek.

Próbkę reprezentatywną o masie 1 kg otrzymano w wyniku wymieszania 10 kg kompostu, pobieranego z różnych miejsc pryzmy. Pobrane próbki zabezpieczano w szczelnych opakowaniach z tworzywa sztucznego, materiał przechowywany był w temp. -20 °C. W każdym etapie pobrano min. 20 próbek kompostów oraz 3 próbki substratów wykorzystywanych do formowania kompostowanej mieszaniny.

3.2. Metody badań

Oznaczenie podstawowych parametrów fizykochemicznych próbek kompostowanych osadów ściekowych.

W każdej próbce kompostowanych osadów ściekowych oznaczono następujące parametry fizyko-chemiczne (Tabela 4): zawartość suchej masy (masa próbki po wysuszeniu w temperaturze 105°C); zawartość substancji organicznej (OM) jako pozostałość po prażeniu suchej masy w temperaturze 550°C; całkowity węgiel organiczny (TOC) stosując analizę elementarną z zastosowaniem analizatora VarioMAX CN zgodnie z normą PN-Z-15011-3; azot całkowity (TN) po przygotowaniu próbek zgodnie z normą PN-R-04006(makro-analizator VarioMAX CN).

Tabela 4. Zakres badań fizyko-chemicznych

Zakres analizy	Metodyka	Liczba próbek						
		Surowce			Kompost			
		osady	słoma	zrębki	Seria 1		Seria 2	
					Pryzma		Pryzma	
1	2	1	2					
sucha masa	PN-R-04006	4	4	4	10	10	11	11
sub. org.	PN-Z-15011-3	4	4	4	10	10	11	11
C org.	PN-Z-15011-1,3	4	4	4	10	10	11	11
N tot.	PN-R-04006	4	4	4	10	10	11	11

Oznaczenie zawartości substancji humusowych, kwasów huminowych i kwasów fulwowych

Substancje humusowe (HS), kwasy huminowe (HA) i kwasy fulwowe (FA) wyekstrahowano z kompostu i oczyszczono zgodnie ze standardową procedurą opisaną przez Międzynarodowe Towarzystwo Substancji Humusowych (IHSS) dla gleby. Ekstrakcję sumy kwasów huminowych (HS) przeprowadzono za pomocą 0,5 M NaOH w oparciu o zmodyfikowaną metodę IHSS (Swift 1996). Węgiel w ekstraktach alkalicznych (CHS) i (CHA) oznaczono przy użyciu makroanalizatora VARIOMAX CN. Węgiel w kwasach fulwowych (CFA) określono jako różnicę między zawartością węgla CHS i CHA.

Oznaczanie całkowitej zawartości wybranych metali ciężkich oraz ich zawartości w poszczególnych frakcjach

Oznaczenie całkowitej zawartości metali wykonano w następujący sposób: próbki pobrane z pryzm kompostowych, suszono w temperaturze 105°C, następnie mielono i przesiewano przez sito o średnicy oczek 0,75 mm. Tak przygotowane próbki poddawano mineralizacji mieszaniną odczynników: 65% HNO₃, 75% HClO₄ i 30% H₂O₂, a następnie mineralizowano przy użyciu energii mikrofalowej (aparatury Milestone 1200 Mega). Oznaczenie całkowitej zawartości wykonano techniką FAAS, czyli techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu.

Fracjonowanie próbek kompostów, służące wydzieleniu grup związków metali o określonych właściwościach, przeprowadzono wg zmodyfikowanej metody Tessiera. (Tabela 5). (Janowska i inni, 2009). Według tej metody identyfikowanych jest pięć frakcji opisanych jako: jonowymienna (FI), frakcja metali związanych z węglanami (FII), frakcja metali związanych z tlenkami żelaza i manganu (FIII), frakcja metali związana z materią organiczną i siarczkami (FIV) i pozostałość (FV). Frakcje FI i FII są traktowane jako mobilne, mogące uwalniać metale do otoczenia. Natomiast, we frakcjach FIV. i FV. Metale są związane są w sposób trwały i są trudno dostępne dla organizmów żywych.

Wysuszoną, zmieloną i przesianą próbkę o masie 1 g poddano ekstrakcji sekwencyjnej, której schemat przedstawiono w Tabeli 5. Po każdym etapie ekstrakcji, próbki były odwirowywane (wirówka MPW - 350) przez 10 min. (5000 obr./min). Następnie dodano 5 cm³ wody dejonizowanej i powtórnie odwirowano. Oba eluaty zostały połączone i w tak przygotowanych ekstraktach oznaczano zawartość metali. Dla każdej badanej próbki wykonano 3 równoległe oznaczenia.

Oznaczenie zawartości metali ciężkich, w poszczególnych frakcjach, wykonano techniką spektrometrii absorpcji atomowej z atomizacją płomieniową (FAAS), z wykorzystaniem spektrometru AAS Solar Thermo Scientific iCE 3500Z.

Tabela 5. Podział frakcji metali ciężkich wg warunków ich ekstrakcji

Ozn.	Frakcja	Warunki ekstrakcji	Temp. [°C]	Czas [h]
FI	Jonowymienna	10 cm ³ 1 M CH ₃ COONH ₄ pH=7	20	1
FII	Związana z węglanami	20 cm ³ 1M CH ₃ COONa, pH=5	20	5
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	5
FIV	Metale związane z substancją organiczną i siarczkami	5cm ³ 0,02 M HNO ₃ + 5cm ³ 30% H ₂ O ₂ , pH=2	85	2
		5 cm ³ 30% H ₂ O ₂ , pH=2	85	3
		10 cm ³ 3,2M CH ₃ COONH ₄ w 20% (v/v) HNO ₃	20	0,5
FV	pozostałość	5 cm ³ 65% HNO ₃ + 1 cm ³ 30% H ₂ O ₂ + 1 cm ³ 75% HClO ₄	Mineralizacja mikrofalowa	

3.3. Analiza danych eksperymentalnych

Wskaźniki dojrzałości kompostu: polimeryzacji (PI) i humifikacji (HI)

Przemiana materii organicznej w fazie dojrzewania kompostu prowadzi do powstania związków wielkocząsteczkowych w postaci polimerów organicznych. Proces ten nazywamy humifikacją. Powstające substancje o wyjątkowo złożonej postaci molekularnej nazywamy humusem. Prekursorem związków humusowych są głównie lignina, celuloza i hemiceluloza, z których powstają różne produkty, m.in. aminokwasy i fenol, stanowiące podstawowy składnik kwasów huminowych, powstający w wyniku zachodzenia różnych reakcji enzymatycznych (Yuan i in. 2017). We wstępnej fazie przemian materii organicznej w procesie humifikacji dominują kwasy fulwowe (FA), które z czasem przekształcają się w kwasy huminowe (HA). Zmiana form węgla organicznego, występującego w postaci tzw. specyficznych i niespecyficznych związków humusowych, podczas procesu kompostowania, stanowi podstawę do wyznaczenia wskaźników pozwalających na ocenę postępu procesu humifikacji. Wskaźnik polimeryzacji PI (HA/FA) jest przedstawiony HA/FA opisany jako iloraz zawartości

węgla kwasów huminowych (CHA) do węgla kwasów fulwowych (CFA). Wskaźnik humifikacji HI (HA/ TOC) jest określany jako a procentowa zawartość węgla kwasów huminowych (HA) w całkowitym węglu organicznym (TOC) j (Hsu i Lo 1999, Sanchez-Monedero i wsp. 1999, Bustamante i wsp. 2008).

Współczynnik mobilności

Współczynnik mobilności MF służy do określenia mobilności i biodostępności metali. Jest on definiowany jako iloraz zawartości metali FI i FII do zawartości całkowitej (Zhu, 2014). Mobilność pierwiastków jest zdefiniowana jako zdolność przechodzenie z fazy stałej próbki, z którą dana postać pierwiastka jest słabo związana i w warunkach naturalnych może zostać łatwo uwolniona (formy rozpuszczalne w wodzie, jonowymienne i występujące w postaci węglanów) tj. iloraz zawartości metali we frakcjach FI i FII do zawartości całkowitej.

Współczynnik pasywacji (IR) metali ciężkich

Współczynnik pasywacji (IR) metali ciężkich (Zhou i inni, 2018) (Xu i inni, 2022).

$$IR(\%) = (R_b - R_a)/R_b \cdot 100 \quad (1)$$

gdzie IR to współczynnik pasywacji (%), R_b to udział procentowy pierwiastka we frakcjach mobilnych (suma udziałów procentowych metali we frakcji I i II) przed kompostowaniem (%), a R_a to udział procentowy pierwiastka we frakcjach mobilnych (suma udziałów procentowych metali we frakcji I i II) po kompostowaniu (%).

Udział procentowy pierwiastka we frakcjach mobilnych (R)

Udział procentowy badanego metalu we frakcji jonowymiennej (R) obliczono według następującego wzoru:

$$R(\%) = C_e/C_f \cdot 100 \quad (2)$$

gdzie C_e - mobilne formy metali (suma zawartości metali ciężkich we frakcjach FI i FII - $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), a C_T to całkowita zawartość metali ciężkich ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

Do analizy statystycznej wyników badań wykorzystano program Microsoft EXCEL w wersji 2007 oraz STATISTICA firmy StatSoft w wersji 13.1. Zakres zastosowanych narzędzi statystycznych obejmował zagadnienia regresji nieliniowej oraz wybrane statystyki dostępne w module statystyki podstawowe i tabele programu STATISTICA. Analizę numeryczną przeprowadzono z wykorzystaniem modułu Sieci Neuronowe 8 PL apletu STATISTICA firmy StatSoft.

4. Wyniki badań

Rozprawa doktorska została oparta na pięciu artykułach naukowych o jednorodnej tematyce. Wszystkie artykuły zostały opublikowane w czasopismach znajdujących się na liście MNiSW. Trzy z pięciu artykułów otrzymało łącznie IF 3,87 punktów według bazy Journal Citation Reports (JCR). Wszystkie artykuły są artykułami naukowo-badawczymi opartymi na przeprowadzonych badaniach laboratoryjnych, ostatni artykuł ma charakter zwięźcający.

Artykuły stanowiące niniejsze opracowanie związane są z określeniem wpływu obniżonego dodatku słomy jęczmiennej do osadów ściekowych, przeznaczonych do kompostowania, na kierunek przemian związków chemicznych wybranych metali ciężkich. Zawartość metali ciężkich decyduje o jakości kompostu, który może być wykorzystywany jako nawóz, a formy metali decydują o ich mobilności i biodostępności.

W pierwszym artykule (A1) przedstawiono wyniki badań etapu E1 (Rysunek 1), dotyczące wyznaczenia parametrów fizyko-chemicznych kompostowanych osadów ściekowych i wartości C/N.

W drugim artykule (A2), przedstawiono wyniki badań, dotyczące wyznaczenia wartości wskaźników polimeryzacji i humifikacji, które pozwalają na ocenę dojrzałości kompostu.

W trzecim i czwartym artykule (A3, A4) prezentowane są wyniki badań etapu E1 (Rysunek 1), dotyczące oznaczenia zawartości całkowitej wybranych metali ciężkich (Zn, Cu, Ni), w próbkach kompostowanego osadu ściekowego w pierwszym etapie badań E1 (Rysunek 1) oraz wyniki dotyczące dystrybucji tych metali w poszczególnych frakcjach, uzyskanych w wyniku ekstrakcji sekwencyjnej.

Artykuł piąty (A5) dotyczył określenia wpływu początkowej wartości ilorazu C/N, mieszaniny osadów z dwóch etapów (E1, E2) (Rysunek 1) ściekowych na mobilność i biodostępność wybranych metali ciężkich i określenie ryzyka środowiskowego, oraz możliwości zastosowania sztucznej sieci neuronowej jako narzędzia do klasyfikacji kompostu uwzględniającego formy chemiczne metali ciężkich.

4.1. Determining the impact of supplementation on the sewage sludge composting process. (A1)

Głównym celem badań przedstawionych w artykule (A1) było przeprowadzenie badań terenowych, polegających na kompostowaniu mieszaniny osadów ściekowych ze słomą jęczmienną w warunkach rzeczywistych. Kompostowaniu poddano dwie mieszaniny kompostowe, które różniły się proporcją masową osadów ściekowych i słomy jęczmiennej, a tym samym różniły się początkową wartością ilorazu C/N.

Przedstawione wyniki badań, dotyczą wartości średnich badanych parametrów fizyko-chemicznych, w pierwszym etapie kompostowania (E1). W Tabeli 6 przedstawiono wartości średnie: suchej masy, substancji organicznej, całkowitego węgla organicznego i azotu ogólnego oraz wartości C/N, dla próbek kompostów pobranych z pryzmy P1 w pierwszej i drugiej serii badań. Natomiast w Tabeli 7, przedstawiono wartości omówionych wyżej parametrów dla próbek pobranych z pryzm P2 z pierwszej i drugiej serii badań Etapu 1 (Rysunek 2).

Zawartość substancji organicznej (OM) malała w trakcie kompostowania osadów ściekowych, zarówno w pryzmach P1 i pryzmach P2. Większą zawartością OM charakteryzowały się próbki pobierane pryzmy P1, niż próbki kompostowanych osadów ściekowych z mniejszym dodatkiem słomy (P2). Redukcja zawartości substancji organicznej, w obu badanych pryzmach, wynosiła o ok. 12% w porównaniu z wartością początkową.

Podobnie przedstawiały się zmiany zawartości węgla organicznego (TOC). Skutkowało to obniżeniem wartości TOC o 12% w pryzmie P1 i 14% w pryzmie P2, pod koniec kompostowania, w stosunku do wartości początkowej.

Przeprowadzone badania wykazały, że zawartość azotu w mieszaninie przeznaczonej do kompostowania wynosiła 3,05 % s.m. w pryzmie P1, natomiast w pryzmie P2 wynosiła 4,07 % s.m. W obu badanych pryzmach, zawartość azotu malała w pierwszych tygodniach trwania procesu (do 16 doby), a następnie wzrastała, osiągając w ostatniej dobie kompostowania wartość 3,55 % s.m w obu badanych pryzmach. W początkowej fazie kompostowania łatwo ulegające rozkładowi substancje organiczne (np. białka) powodują wzrost zawartości azotu amonowego. W kolejnych etapach kompostowania następuje obniżenie zawartości azotu, który może być spowodowany wykorzystaniem tego pierwiastka przez mikroorganizmy do syntezy biomasy lub jego utlenieniem w

procesie denitryfikacji.

Wartość ilorazu C/N jest krytycznym czynnikiem kontrolującym proces kompostowania, a tym samym wpływającym na jakość produktu (kompostu). To zmiany zawartości węgla i azotu wpływają na wartość ilorazu C/N. Wartość ilorazu C/N, poddanych procesowi kompostowania osadów ściekowych wynosiła 5. Dodanie do osadów słomy jęczmiennej, czyli źródła węgla organicznego spowodowało w obu przypadkach wzrost wartości C/N. Wartość średnia C/N w początkowej fazie kompostowania pryzm nr P1 wynosiła 15, natomiast pryzm nr P2, 10. W pryzmach P1 w trakcie procesu kompostowania następowała stała redukcja wartości C/N. W końcowej fazie obniżyła się do wartości 10. Natomiast w pryzmach P2, początkowa niska średnia wartość C/N = 10, wzrosła w 10 dobie do 14. Po tym czasie odnotowano ok. 30% średni spadek wartości azotu ogólnego (NT), z 4,07 % s.m do 2,74 % s.m. Dopiero po około miesiącu trwania procesu nastąpiła redukcja wartości C/N, osiągając średnią wartość 10. W obu przypadkach w ostatniej dobie kompostowania wartość ilorazu C/N była równa 10.

Tabela 6. Wartości wskaźników fizykochemicznych w próbkach kompostów i substratów - wartości średnie z serii 1 i 2 dla Etapu 1 Pryzm nr 1

L.p.	Pryzma I E1P1	s.m. [%]	OM [% s.m.]	TOC [% s.m.]	TN [% s.m.]	C/N
1	Kompost (4-1-1)	28,45	83,65	41,34	3,05	15
2		32,20	83,15	39,71	2,74	15
3		34,70	82,15	38,99	2,87	14
4		36,70	77,95	37,81	2,91	13
5		34,90	76,85	37,85	3,33	11
6		37,15	75,20	36,53	3,51	10
7		38,55	76,60	36,73	3,58	10
8		39,95	76,95	37,97	3,45	11
9		42,00	75,20	35,86	3,44	11
10		42,35	73,95	36,22	3,55	10
11	osady	18,50	79,80	37,16	7,51	5
12	słoma	62,20	94,10	45,60	0,70	65
13	zrębki	34,35	87,00	44,38	1,16	38

Tabela 7. Wartości wskaźników fizykochemicznych w próbkach kompostów - wartości średnie z serii 1 i 2 dla Etapu 1 Pryzmy 2

L.p.	Pryzma 2 EIP2	s.m. [%]	OM [% s.m.]	TOC [% s.m.]	TN [% s.m.]	C/N
1	Kompost (8-1-2)	25,70	80,30	39,08	4,07	10
2		28,55	81,20	38,69	2,74	14
3		30,95	77,25	37,80	2,78	14
4		27,30	75,45	37,12	2,86	13
5		29,20	74,55	35,84	3,56	10
6		30,85	73,00	36,28	3,12	12
7		32,45	72,75	35,80	3,39	11
8		39,25	71,40	36,34	3,47	10
9		43,95	69,40	35,81	3,67	10
10		46,00	70,50	35,71	3,55	10

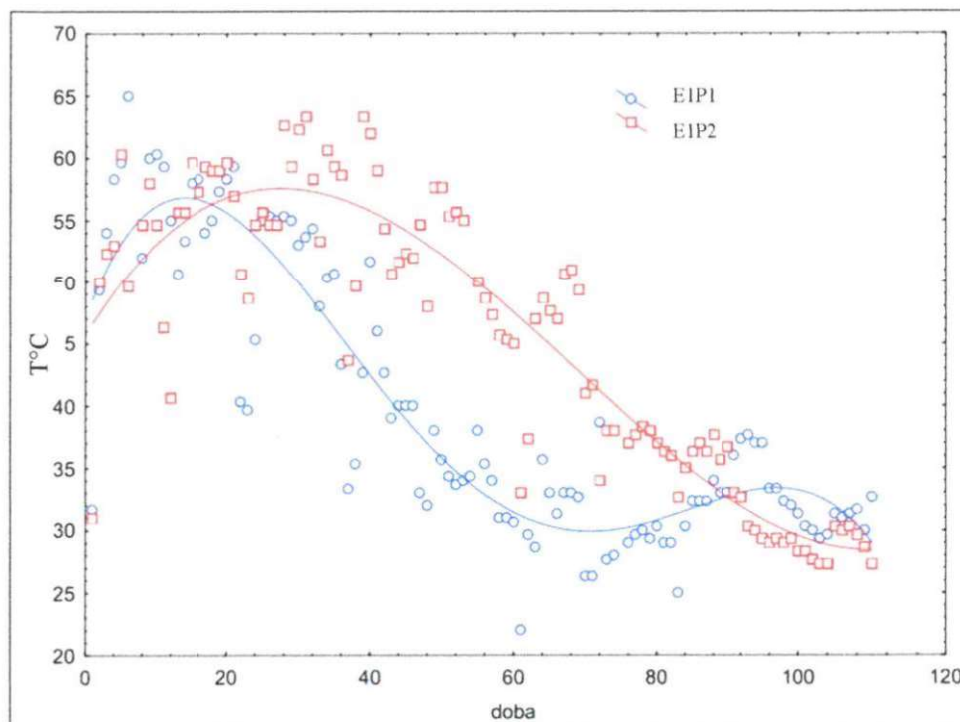
4.2. Composting of sewage sludge in technical scale: the influence of straw added mass of the humification process. (A2)

Celem pracy była ocena dojrzałości kompostu przeprowadzona na podstawie analizy wartości współczynników polimeryzacji PI i współczynników humifikacji HI oraz ocena wpływu obniżonej zawartości słomy, jako źródła węgla organicznego, na przebieg procesu kompostowania.

Analiza wyników badań przeprowadzona na podstawie zmian wyznaczonych wartości wskaźników, stanowiących średnie wartości próbek dla dwóch pryzm o takich samych proporcjach składników, przeznaczonych do kompostowania, tj. pryzma 1 czyli P1 – średnie wartości dla serii 1 i 2, gdzie proporcja osadu odwodnionego, słomy i materiału strukturotwórczego wynosiła 4:1:1, oraz pryzma P2, gdzie proporcja wynosiła odpowiednio 8:1:2 (Rysunek 2).

Temperatura w pryzmach kompostowych jest silnie skorelowana z szybkością biologiczną reakcji, dlatego jest często używana do odzwierciedlenia aktywności drobnoustrojów i określenia stabilności kompostowania. (Wu i inni, 2017).

Uzyskane wyniki wskazują, że wzrost zawartości osadu w mieszaninie kompostowej P2, spowodował wydłużenie okresu fazy termofilnej ($T > 50\text{ }^{\circ}\text{C}$) do ok. 65 doby, natomiast w przypadku mieszaniny P1 okres podwyższonej temperatury trwał do 42 doby procesu. Już w trzeciej dobie kompostowania w obu przypadkach odnotowano temperaturę przekraczającą 45°C (Rysunek 3). Tak wysoka temperatura wskazuje na intensywny rozkład materii organicznej w trakcie kompostowania.



Rysunek 3. Zmienność średnich wartości temperatury w Etapie 1 w Pryzmach 1 i 2.

W trakcie kompostowania w obu przypadkach zaobserwowano wzrost zawartości kwasów huminowych (HA), natomiast zawartość kwasów fulwowych (FA) obniżała się. Wzrost zawartości kwasów huminowych w próbkach pobranych w ostatniej dobie kompostowania, w porównaniu do zawartości tych kwasów w kompoście świeżym, wskazuje że zachodził proces humifikacji, który świadczy o dojrzałości kompostu.

Wskaźniki polimeryzacji PI i humifikacji HI są szeroko stosowane do opisu przemiany substancji humusowej podczas kompostowania. Wskaźnik PI, określa intensywność powstawania złożonych cząsteczek kwasów huminowych (HA), które tworzą się w wyniku polimeryzacji cząsteczek kwasów fulwowych (FA). Wskaźnik humifikacji HI określa intensywność przemiany węgla organicznego, przypisywanego do tzn. niespecyficznej substancji humusowej w specyficzne związki humusowe - próchnicę.

Wskaźniki polimeryzacji PI i humifikacji HI są szeroko stosowane do opisu przemiany substancji humusowej podczas kompostowania. Wskaźnik PI, określa intensywność powstawania złożonych cząsteczek kwasów huminowych (HA), które tworzą się w wyniku polimeryzacji cząsteczek kwasów fulwowych (FA). Wskaźnik humifikacji HI określa intensywność przemiany węgla organicznego, przypisywanego do tzn. niespecyficznej substancji humusowej w specyficzne związki humusowe - próchnicę.

Wartości obu wskaźników humifikacji HI i polimeryzacji PI, dla badanych pryzm, wzrastały w trakcie kompostowania. Wyższy wzrost wskaźnika polimeryzacji zanotowano dla próbek kompostów pobieranych z pryzmy o niższej zawartości słomy P2 i wynosił on 83%. Wg Zhou i innych 2014 wartość PI zawierająca się w przedziale od 3,6-6,2 wskazuje na powstanie dojrzałego kompostu. Tę wartość (PI = 3,6) pryzmy o mniejszej zawartości osadu, czyli P1 osiągnęły w 83 dobie procesu. Natomiast w pryzmie P2 była to 48 doba. Proces humifikacji w pryzmie P2 przebiegał stabilniej, na co wskazywała dynamika zmian wartości tego wskaźnika PI. Istotny wpływ na proces humifikacji miał czas trwania fazy termofilnej.

Wartości wskaźnika humifikacji HI dla obu przypadków już na początku procesu kompostowania były wyższe niż opisane przez Bernala i innych, $HI \geq 3,5$ (Bernal i inni, 2009).

Przeprowadzone badania wykazały, że zmniejszenie udziału słomy jęczmiennej jako dodatku w procesie kompostowania osadów ściekowych może być korzystne dla przebiegu tego procesu. Może nastąpić wzrost intensywności procesów biodegradacji materii organicznej.

4.3. Assessment of mobility of Zn and Cu compounds during composting of sewage sludge (A3)

W celu określenia, jak ilość słomy użyta do procesu kompostowania wpływa na jakość kompostu, wykonano badania zawartości metali ciężkich. Zakresem badań, było oznaczenie zawartości całkowitej wybranych metali ciężkich, których zawartość determinuje jakość kompostu oraz frakcjonowanie tych metali w próbkach kompostów pobieranych w trakcie trwania procesu. W próbkach kompostowanych ściekowych oznaczono zawartość całkowitą następujących pierwiastków: chrom, kadm, nikiel, ołów, rtęć, cynk i miedź. Zawartość całkowita pierwiastków Cr, Cd, Ni, Hg, Pb, Zn, Cu, nie przekraczała wartości dopuszczalnych określonych w Rozporządzeniu Parlamentu i Rady Europy 2019 (**Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.**). Ze względu na dużą zawartość miedzi i cynku w próbkach kompostowanego osadu ściekowego, podjęto badania mające na celu frakcjonowanie tych metali. Mimo, że te pierwiastki nie są ujęte w krajowych przepisach (Dz. U. z 2008 nr 119 poz.765), ich ilość w kompoście, wykorzystywanym jako nawóz organiczny reguluje Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r. Dziennik Urzędowy Unii

Europejskiej L 170/1, ustanawiające przepisy dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych UE, zmieniające rozporządzenia (WE) nr 1069/20.

Zaprezentowane wyniki badań laboratoryjnych dotyczyły dwóch serii etapu I (Rysunek 1). W każdej z serii przedmiotem badań były dwie pryzmy kompostowe. W serii pierwszej i drugiej badano pryzmy, różniące się stosunkiem masowym składników, Odpowiednio w serii 1 badano próbki pobrane z Pryzmy E1S1P1 i E1S1P2, w serii 2 E1S2P1 i E1S2P2. Udział masowy poszczególnych substratów w poszczególnych pryzmach kompostowych przedstawia Tabela 2.

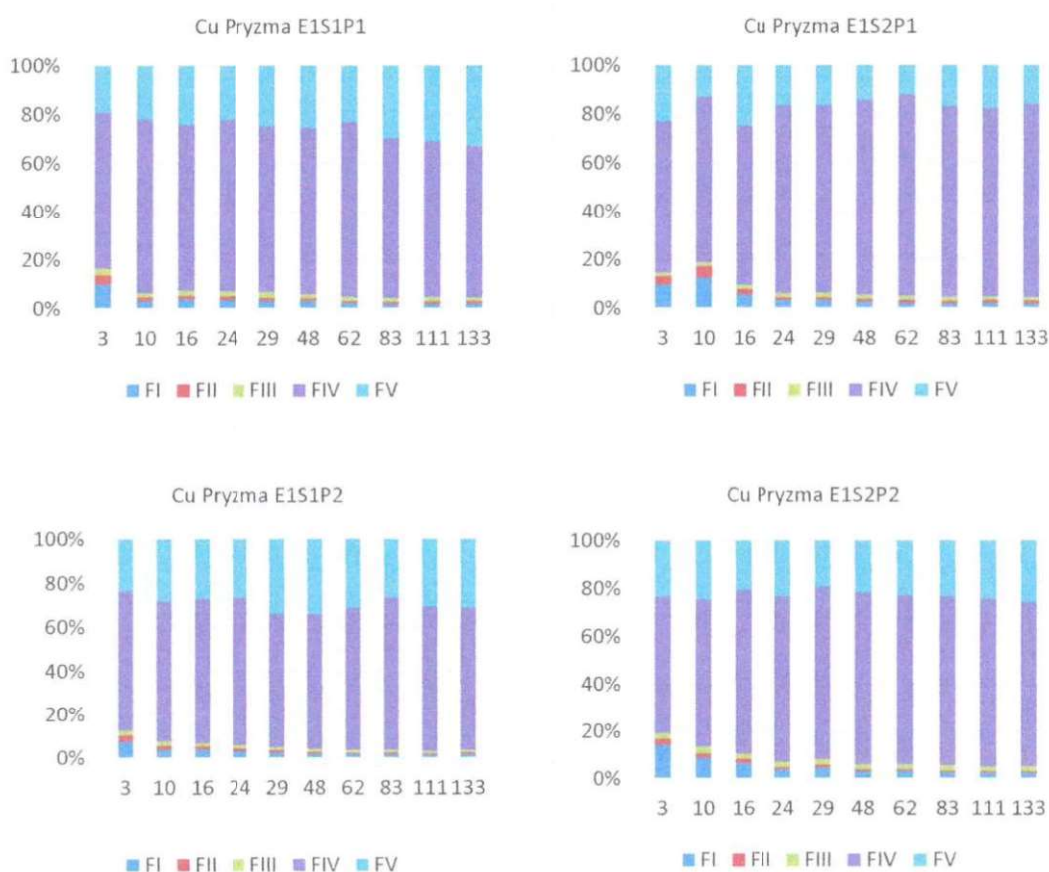
W badanych próbkach Etapu I Zn był związany głównie: z tlenkami Fe/Mn (FIII) – ok. 40%, z substancją organiczną (FIV) – średnio 25%, z węglanami (FII) -20%. We frakcji rezydualnej (FV) udział procentowy ok 12 %. Najmniejszy udziały procentowy Zn zanotowano we frakcji I jonowymiennej ok. 3%(Rysunek 4)



Rysunek 4. Udział procentowy cynku (Zn) w poszczególnych frakcjach w pierwszym etapie kompostowania

W trakcie kompostowania we wszystkich etapach następowało zmniejszenie zawartości związków Zn, obecnych w najbardziej mobilnych frakcjach – jonowymiennej (FI) i węglanowej (FII). Stwierdzono wzrost zawartości form cynku związanych z substancją organiczną.

Miedź w badanych próbkach Etapu I była związany głównie z frakcją organiczną (FIV) i oscylowała ok 72%, frakcja (FV) rezydualnej stanowiła w przybliżeniu 20%. Frakcja jonowymienna (FI) stanowiła średni ok. 4 %. Najmniejszy udziały procentowy Cu zanotowano we frakcji związanej z węglanami (FII), ok. 1,5 % i frakcji III związanej z tlenkami Fe/Mn ok. 2 % (Rysunek 5).



Rysunek 5. Udział procentowy miedzi (Cu) w poszczególnych frakcjach w pierwszym etapie kompostowania

Najwyższą zawartość procentową jonowymiennych związków miedzi zanotowano dla próbek kompostów pobranych z pryzmy E1S2P1, w pierwszym etapie serii 2, w 10. dobie trwania procesu. Wynosiła ona 12,7%. W obu pryzmach kompostowych P1 i P2

(dla dwóch serii badań S1 i S2), w trakcie kompostowania, zaobserwowano obniżanie stężenia jonowymiennych związków miedzi (FI). W próbkach pobieranych w 133 dobie z pryzm P1 i P2 średnia zawartość procentowa miedzi we frakcji jonowymiennej nie przekraczała 2%. Podobną tendencję, zmniejszanie się wartości udziałów procentowych zanotowano dla frakcji węglanowej. Natomiast następował wzrost zawartości Cu we frakcji organicznej i rezydualnej dla wszystkich badanych próbek. Podczas procesu kompostowania następuje obniżenie mobilności związków miedzi, poprzez tworzenie się trudno rozpuszczalnych związków Cu (FV) oraz wiązania jonów miedzi z kwasami humusowymi.

Przeprowadzone badania wykazały, że, związki miedzi głównie występowały we frakcjach trudnodostępnych dla organizmów żywych, czyli we frakcjach IV i V, a cynk występował głównie we frakcji związanej z tlenkami Fe/Mn(frakcji III).

4.4. Influence of decreasing supplementation to transformation of chemical forms of Ni, Zn and Cu during composting of sewage sludge (A4)

W pracy przedstawiono wyniki badań frakcjonowania Cu, Zn i Ni oraz określono na podstawie analizy statystycznej wpływ parametrów fizyko-chemicznych na dystrybucję badanych pierwiastków w poszczególnych frakcjach. W artykule przedstawiono wyniki badań dotyczące etapów kompostowania, które różniły się początkową wartością C/N.

Przedstawiono wpływ zmniejszonej suplementacji osadu ściekowego na kierunek transformacji metali ciężkich podczas kompostowania. Głównym celem badań było wyznaczenie zawartości pierwiastków: niklu, cynku i miedzi w poszczególnych frakcjach otrzymanych w wyniku ekstrakcji sekwencyjnej. Frakcjonowanie przeprowadzono w oparciu o wielostopniową ekstrakcję sekwencyjną wg zmodyfikowanej metody Tessiera (Tabela 5). Wyniki badań laboratoryjnych przedstawione w tym artykule dotyczyły próbek kompostowanych osadów ściekowych pobieranych w Etapie 1 (Rysunek 1). W tabelach 8, 9 10 przedstawiono wartości stężeń badanych metali jako średnie z dwóch serii dla pryzmy 1 (E1P1) i pryzmy 2(E1P1) (Rysunek 2).

Tabela 8. Średnie wartości Ni w poszczególnych frakcjach w czasie procesu kompostowania osadów ściekowych w Etapie 1.

Doba kompostowania	Średnie wartości Ni we frakcjach, [mg/kg d.m]					
	FRI	FRII	FRIII	FRIV	FRV	suma
Pryzma 1 (E1P1)						
3	0,83	0,38	0,50	2,50	9,30	13,51
10	0,30	0,50	0,38	3,13	13,95	18,26
16	0,30	0,25	0,38	3,00	12,33	16,26
24	0,30	0,25	0,25	3,25	12,45	16,50
29	0,23	0,25	0,25	3,13	18,62	22,48
48	0,23	0,25	0,13	3,88	19,78	24,27
62	0,15	0,25	0,00	3,88	9,80	14,08
83	0,23	0,50	0,00	4,38	10,90	16,01
111	0,15	0,50	0,00	4,50	10,10	15,25
133	0,15	0,50	0,00	5,13	16,23	22,01
Pryzma 2 (E1P2)						
3	0,68	0,38	0,88	2,38	8,45	12,77
10	0,15	0,25	0,50	3,38	8,73	13,01
16	0,30	0,00	0,50	3,00	9,95	13,75
24	0,15	0,13	0,50	3,13	15,35	19,26
29	0,15	0,00	0,25	3,38	16,73	20,51
48	0,23	0,25	0,00	3,25	4,73	8,46
62	0,15	0,00	0,00	3,50	12,85	16,50
83	0,15	0,25	0,00	3,13	9,73	13,26
111	0,15	0,25	0,00	3,25	12,10	15,75
133	0,15	0,13	0,00	3,38	13,35	17,01
Osad ściekowy	2,03	2,63	1,25	1,50	3,10	10,51

Tabela 9. Średnie wartości Zn w poszczególnych frakcjach w czasie procesu kompostowania osadów ściekowych w Etapie 1.

Doba kompostowania	Średnie wartości Zn we frakcjach, [mg/kg d.m]					suma
	FRI	FRII	FRIII	FRIV	FRV	
Pryzma 1 (E1P1.)						
3	14,25	124,88	162,88	90,75	48,75	441,51
10	14,93	117,00	178,50	94,38	70,45	475,26
16	16,65	115,63	183,88	97,13	69,48	482,77
24	19,43	112,38	183,63	110,50	58,58	484,52
29	14,10	109,38	205,38	106,38	74,09	509,33
48	11,93	92,13	213,25	136,50	78,70	532,51
62	9,98	82,75	208,75	167,75	79,48	548,71
83	10,80	69,25	198,63	170,00	84,83	533,51
111	10,28	62,75	195,38	170,38	123,23	562,02
133	10,43	65,25	194,38	177,13	107,83	555,02
Pryzma 2 (E1P2)						
3	16,58	117,00	160,00	62,88	49,05	405,51
10	10,28	90,75	181,88	101,75	47,10	431,76
16	13,58	102,00	177,13	85,50	60,80	439,01
24	14,40	82,00	152,63	85,88	43,60	378,51
29	14,10	88,50	186,88	94,25	39,53	423,26
48	16,20	68,50	148,50	105,50	55,05	393,75
62	13,50	63,75	169,88	112,63	40,50	400,26
83	8,85	69,50	162,75	120,50	59,40	421,00
111	9,30	67,00	157,00	141,00	54,70	429,00
133	10,80	71,63	148,25	145,50	77,33	453,51
Osad ściekowy	28,95	146,63	253,25	91,13	31,80	551,76

Tabela 10. Średnie wartości Cu w poszczególnych frakcjach w czasie procesu kompostowania osadów ściekowych w Etapie 1.

Doba kompostowania	Średnie wartości Cu we frakcjach, [mg/kg d.m]					suma
	FRI	FRII	FRIII	FRIV	FRV	
Pryzma 1 (E1P1)						
3	14,25	5,25	4,13	120,75	44,63	189,01
10	7,73	3,38	4,38	131,25	57,53	204,27
16	7,65	3,00	3,75	138,00	56,35	208,75
24	6,75	2,50	3,25	143,13	56,63	212,26
29	5,33	2,25	3,50	133,88	74,13	219,09
48	4,35	1,75	3,38	145,88	80,15	235,51
62	3,83	1,50	3,25	155,63	74,75	238,96
83	4,20	1,50	3,25	171,25	65,55	245,75
111	3,75	1,25	3,00	169,13	78,13	255,26
133	4,50	1,50	2,75	166,00	78,75	253,50
Pryzma 2 (E1P2)						
	18,00	6,75	5,25	117,63	34,88	182,51
10	6,38	2,63	3,63	145,50	44,38	202,52
16	7,13	3,00	3,75	132,00	46,88	192,76
24	6,08	2,25	3,63	120,25	37,80	170,01
29	6,08	2,13	4,50	133,00	48,05	193,76
48	5,48	1,75	2,88	120,50	44,90	175,51
62	4,13	1,38	3,00	129,38	41,63	179,52
83	3,15	1,63	2,88	122,00	54,60	184,26
111	3,45	2,13	3,00	122,63	59,05	190,26
133	3,90	2,13	2,63	125,88	66,73	201,27
Osad ściekowy	27,75	8,88	9,00	131,38	48,25	225,26

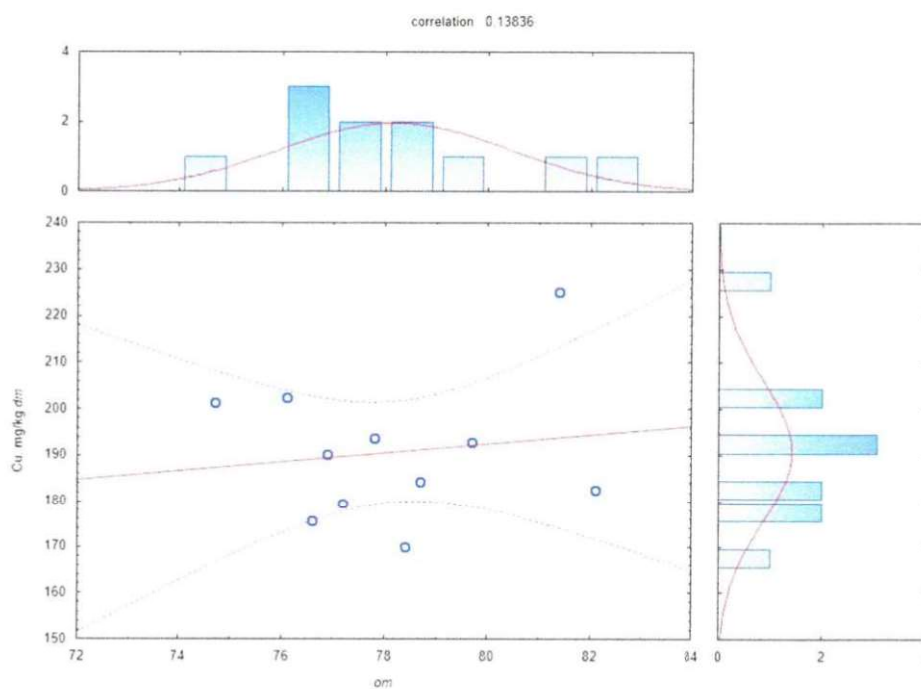
Stężenia całkowite metali ciężkich, w trakcie kompostowania, w obu przyzmacach (E1P1 i E1P2) rosły. Obserwowany wzrost zawartości badanych metali był związany z rozkładem materii organicznej podczas kompostowania, który prowadzi do zmniejszenia zawartości suchej masy. W środowisku zbliżonym do obojętnego ($\text{pH} \approx 7$), metale ciężkie praktycznie nie tworzą związków rozpuszczalnych. Zatem, całkowita zawartość metali ciężkich nie ulega istotnym zmianom, ale w przeliczeniu na ubywającą suchą masę, rośnie ich stężenie. Zjawisko zateżenia metali ciężkich podczas kompostowania potwierdzają wartości obliczonych współczynników korelacji Pearsona określających poziom współzależności liniowej. Umieszczone w Tabeli 11. dane wskazują na silną ujemną korelację pomiędzy badanymi metalami i substancją organiczną (OM), chociaż w przypadku Cu uzyskanie wyniku potwierdzającego zjawisko zateżenia wymagało ingerencji w strukturę danych i usunięciu tzw. wartości odstającej nie mieszczącej się w zdefiniowanym 95% przedziale ufności.

Usuwając jeden przypadek z dostępnej bazy danych, wartość współczynnika korelacji opisującego relację pomiędzy Cu i OM (materia organiczna), zmalała z 0,14 do -0,38 w przypadku serii 1 oraz z -0,58 do -0,65 w przypadku serii 2.

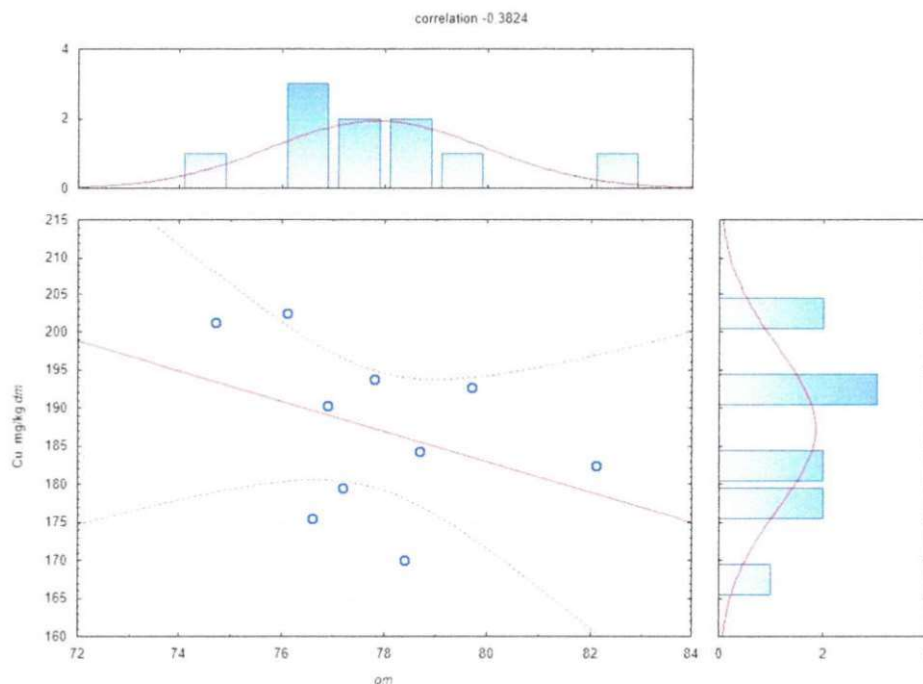
Tabela 11. Wartości współczynników korelacji Parsona

Seria	Korelacja		
	Ni/OM	Cu/OM	Zn/OM
1	-0,69	0,14/-0,38	-0,44
2	-0,28	-0,58/-0,65	-0,55

Rysunki 6 i 7 obrazują przebiegi linii regresji z wykorzystaniem odpowiednio wszystkich danych i po usunięciu jednego przypadku opisującego zawartości miedzi w osadach ściekowych.



Rysunek 6. Linia regresji i siła korelacji opisującej związek Cu-OM przed korektą danych



Rysunek 7. Linia regresji i siła korelacji opisującej związek Cu-OM po korekcie danych

Wyniki frakcjonowania cynku, miedzi i niklu w próbkach kompostowanych osadów ściekowych, wykazały że w miarę upływu czasu w trakcie kompostowania następują korzystne zmiany, co do alokacji badanych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach. Stwierdzono systematyczny wzrost zawartości oznaczanych pierwiastków we frakcjach stabilnych, kosztem zmniejszania się ich stężenia we frakcjach mobilnych. Frakcje III, IV i V, w odróżnieniu od frakcji I i II, są traktowane jako biologicznie stabilne. Podczas kompostowania osadów ściekowych z dodatkiem słomy w proporcji 4:1, ilość cynku związanego w trzech w/w frakcjach zwiększyła się z 271,9 do 371,1 mg/kg d.m., co daje wzrost o 37%. W przypadku Cu i Ni, oszacowane w podobny sposób wzrosty wyniosły odpowiednio 24% i 43%. Zwiększenie ilości osadów w mieszaninie ze słomą do poziomu odpowiadającego proporcji masowej pomiędzy obydwoma składnikami 8/1, skutkuje wyższą alokacją badanych metali ciężkich we frakcjach trudnodostępnych. Zawartość Zn, Cu i Ni we frakcjach III÷V wzrosła odpowiednio o: 58%, 46% i 73%. Tak więc można stwierdzić, że zmniejszenie suplementacji, polegającej na mniejszej ilości słomy dodawanej do kompostowanych osadów, tym samym zmniejszenie proporcji C/N, wyraźnie poprawia efekt wiązania metali ciężkich w formach chemicznych biologicznie niedostępnych.

4.5. Immobilization of Zn and Cu in Conditions of Reduced C/N Ratio during Sewage Sludge Composting Process (A5)

Praca miała na celu określenie wpływu początkowej wartości ilorazu C/N mieszaniny osadów ściekowych podczas kompostowania: (i) na zawartości związków miedzi i cynku w poszczególnych frakcjach, otrzymanych w wyniku ekstrakcji sekwencyjnej; (ii) przedstawienie zmian zawartości we frakcjach Zn i Cu z oceną mobilności i biodostępności tych metali i określeniem ryzyka środowiskowego; (iii) oraz możliwości zastosowania sztucznej sieci neuronowej (NN) jako narzędzia do klasyfikacji kompostu uwzględniającego te formy chemiczne metali ciężkich, które mogą stanowić realne zagrożenie.

Użyte w artykule oznaczenia dotyczących poszczególnych pryzm, w odniesieniu do podziału przedstawionego w pkt. 3.1, Rysunek 1, określają etap E1 - średnie wyniki pryzm nr 1 w etapie 1 (E1P1); E2 - średnie wyniki pryzm nr 2 etapu 1 (E1P2); E3 wyniki dla pryzmy 3 w etapie 2 badań (E2P3).

W artykule przedstawiono wyniki badań dotyczące trzech etapów kompostowania, które różniły się początkową wartością C/N. W etapie I zastosowano mieszaninę osadów z dodatkiem słomy jęczmiennej, zrębek drzewnych i kompostu dojrzałego (inoculum) w proporcji masowej - 4:1:0,5:0,5 w/w (E1). W etapie 2 (E2) skład mieszaniny z udziałem tych samych składników wynosił 8:1:1:1 w/w. W etapie 3 (E3) zrezygnowano ze dodatku słomy, mieszając osady jedynie ze zrębkami w proporcji 1:1 w/w. Początkową wartość C/N, wartości temperatury, zawartości węgla organicznego, azotu całkowitego, zawartości całkowitej Zn i Cu oraz zawartości tych pierwiastków w poszczególnych frakcjach dla każdego etapu przedstawiono jako średnią dla dwóch powtórzeń. Początkowa wartość C/N, w poszczególnych etapach kompostowania, wynosiła odpowiednio E1 - 14,56; E2 - 9,61 i E3 - 9,20.

W trakcie kompostowania w pryzmach o wartości C/N równej 14,56 i 9,61 (E1, E2) zanotowano wzrost udziałów procentowych Cu w FIV. W próbkach, kompostowanych osadów ściekowych pobieranych w etapie 3 (C/N = 9,20), zanotowano największą zawartość Cu we frakcji rezydualnej. Najmniejszy udział procentowy Cu we frakcji I, II, III i IV zanotowano dla próbek kompostów pobranych w etapie E3. Kompost ten charakteryzował się największym udziałem procentowym związków Cu we frakcji rezydualnej FV. Największy udział procentowy miedzi związanej z tlenkami żelaza

i manganu (FIII), zaobserwowano w próbkach pobieranych z przyzmy w etapie drugim (E2). Natomiast kompostowane osady ściekowe z największą ilością słomy E1 charakteryzowały się największym udziałem procentowym we frakcji FI, FII, FIV.

W trakcie kompostowania we wszystkich etapach następowało zmniejszenie zawartości związków Zn obecnych w najbardziej mobilnych frakcjach – jonowymiennej (FI) i węglanowej (FII). Stwierdzono wzrost zawartości form cynku związanych z substancją organiczną. Stwierdzono wzrost zawartości form cynku związanych z substancją organiczną. W próbkach pobieranych z przyzmy w E1 i E2 zanotowano wzrost zawartości związków Zn związanych z tlenkami Fe/Mn oraz obniżenie udziału procentowego we frakcji rezydualnej. W przypadku kompostów pobieranych w E3 tendencja była odwrotna. Największy udział procentowy we FV zanotowano dla próbek pobranych w etapie E2.

Współczynnik mobilności MF, który obliczono jako iloraz sumy zawartości danego metalu ciężkiego we frakcji FI i FII do zawartości całkowitej, może być stosowany do oceny potencjalnej ruchliwości metali ciężkich. W trakcie kompostowania następowało zmniejszenie wartości współczynnika mobilności MF dla badanych pierwiastków, we wszystkich etapach kompostowania, co świadczy o zmniejszeniu mobilności Cu i Zn. Najniższe wartości MF zanotowano dla próbek kompostów pobieranych w etapie E3, w których wartość C/N była najniższa.

Współczynnik inaktywacji (IR) Cu i Zn obliczono w celu oceny zmian procentowej zawartości frakcji wymiennej przed kompostowaniem i po kompostowaniu. Wartość IR Cu dla E1, E2, E3 wynosiła odpowiednio 77,7; 80,30; 61,3. Największy wpływ na immobilizację Cu zanotowano w trakcie kompostowania biomasy o początkowym C/N=9,61 (E2). Wartość IR dla Zn była największa w próbkach kompostów o początkowym C/N = 9,61 (E2) i 9,20 (E3), które wynosiły odpowiednio 50,3 i 51,9. Wysokie wartości IR świadczą o znaczącym wpływie kompostowania na pasywację miedzi i cynku.

Do analizy numerycznej zastosowano sztuczną sieć neuronową typu klasyfikacyjnego. Dysponując wynikami badań stworzono bazę danych składającą się z 32 przypadków oraz 13 zmiennych niezależnych i jednej zmiennej zależnej. Ponieważ proporcja pomiędzy liczbą przypadków i zmiennymi niezależnymi predyktorów, wynosiła 3:1 i była mniejsza od zalecanej 10:1 (StatSoft, 2006), zredukowano liczbę predyktorów do 3 tj.: czas, C/N oraz całkowitą zawartość danego pierwiastka. Zmienna zależna miała charakter zmiennej jakościowej oznaczonej literami A i B

odpowiadającymi klasom jakości kompostu zgodnie z przepisami obowiązującymi w Austrii (Biala i inni, 2020).

W wyniku przeprowadzonej symulacji, oddzielnie dla dwóch analizowanych pierwiastków (Cu i Zn), wybrano sieci neuronowe o architekturze odpowiednio: MLP 3-5-3 oraz MLP 3-6-3. Poprawność wyników predykcji zmiennej zależnej dla przypadków wykorzystanych na etapie uczenia sieci przedstawiono w Tabeli 12.

Tabela 12. Przewidywanie poprawności dla zbioru uczącego

Zmienna zależna		Liczba przypadków			
		kategoria			suma
		a+	a	b	
Cu	poprawny	0	5	12	17
	niepoprawny	2	4	1	7
Zn	poprawny	0	23	0	23
	niepoprawny	1	0	0	1

Poprawność prognoz, na etapie testowania sieci, wyniosła 100%, w obu przypadkach badanych metali ciężkich. Metodą uczenia, której celem była minimalizacja wartości błędu sieci neuronowej po modyfikacji wartości współczynników wag neuronowych sygnałów wejściowych, był algorytm Quasi-Newtona (BFGS).

Analiza wrażliwości określająca wagę zmiennych niezależnych (Tabela 13), jako predyktorów w przyjętym modelu NN wykazała istotne znaczenie wszystkich trzech zmiennych, tj.: czas, C/N i całkowitej zawartość danego pierwiastka na jakość predykcji sieci neuronowej.

Tabela 13. Wyniki testu wrażliwości zmiennych niezależnych

NN	Zmienna niezależna		Jakość		
	Zawartość całkowita Cu, Zn	C/N	Czas	uczenie	testowanie
Cu—MLP 3-5-3	1.015	1.413	1.008	70.83	100
Zn—MLP 3-6-3	1.004	1.005	0.999	95.83	100

Przeprowadzone badania wykazały, że kompostowanie mieszaniny osadów ściekowych przy stosunkowo małym dodatku materiału strukturalnego, a co za tym idzie niskich początkowych wartościach C/N, nie miało negatywnego wpływu na szybkość przemian biochemicznych.

Opracowany model sztucznej sieci neuronowej pozwala określić realne ryzyko zanieczyszczenia kompostu metalami ciężkimi. Desorpcja metali ciężkich związanych np. z minerałami ilastymi (FV) teoretycznie zachodzi przy $\text{pH} = 1$, ale w rzeczywistych warunkach środowiskowych jest mało prawdopodobna. Analiza wartości parametrów stanowiących zmienne niezależne w proponowanym modelu, tj. całkowitej zawartości danego pierwiastka oraz stężenia węgla organicznego i azotu całkowitego w dowolnym momencie procesu kompostowania, pozwala na klasyfikację kompostu z uwzględnieniem obecności tylko mobilnych form metali.

5. Podsumowanie i wnioski

Prowadzona od wielu lat w krajach rozwiniętych polityka ograniczania ilości odprowadzanych do odbiorników ścieków nieoczyszczonych, wiąże się ze stałym wzrostem ilości oczyszczalni ścieków. Skutkiem odbioru przez oczyszczalnie ścieków coraz większych ilości ścieków jest wzrost ilości wytwarzanych w nich osadów ściekowych. Zagospodarowanie wytwarzanych osadów ściekowych stanowi istotne zagadnienie gospodarki wodno-ściekowej.

Kompostowanie jest wydajną i opłacalną metodą zagospodarowania osadów ściekowych, stosowaną na całym świecie do przetwarzania tych osadów. Osady ściekowe bogate są w materię organiczną (OM) i składniki odżywcze niezbędne do wzrostu roślin, takie jak azot, fosfor i potas, dlatego mają znaczny potencjał do wykorzystania w rolnictwie. Stosowanie jednak osadów ściekowych, o wysokiej zawartości metali ciężkich w glebie, może zwiększyć mobilność metali ciężkich i spowodować przekroczenie zawartości metali ciężkich w strukturze roślin uprawnych ponad poziom ustalonych wartości bezpiecznych dla zdrowia człowieka.

Ryzyko zanieczyszczenia metalami ciężkimi jest związane nie tylko z ich całkowitą ilością w kompoście, ale także z ich mobilnością.

W pracy badawczej przeanalizowany został trend przemian form chemicznych Ni, Cu i Zn w warunkach obniżonej suplementacji węgla podczas kompostowania, biorąc pod uwagę: (1) Wpływ ograniczonych ilości słomy dodanej jako źródła węgla organicznego; (2) Obecność ruchomych form badanych metali w oparciu o ekstrakcję sekwencyjną; (3) Klasyfikację dojrzałości kompostu na podstawie przyjętych norm z wykorzystaniem sieci neuronowej o standardowym typie klasyfikacji. Praca badawcza wykazała, że kompostowanie mieszanki osadów ściekowych przy stosunkowo niskim nakładzie materiału strukturalnego, a co za tym idzie niskich początkowych wartościach C/N, nie miało negatywnego wpływu na szybkość przemian biochemicznych. Początkowa wartość C/N wpłynęła na rozkład badanych pierwiastków w sposób skorelowany z częściowym rozkładem substancji organicznej. Stwierdzono mniejsze ryzyko uwalniania Cu i Zn w wyniku obniżenia zawartości tych metali we frakcjach mobilnych (jonowymienna i związana z węglanami) przy jednoczesnym wzroście ich udziału procentowego we frakcjach inertnych (organiczna i pozostałość). Opracowana sieć neuronowa jest narzędziem pozwalającym na przewidywanie klas kompostu w zależności od trzech parametrów, w tym C/N. Wartość C/N zależy od udziału dodatku

stanowiącego dodatkowe źródło węgla organicznego.

Można zatem wnioskować, że zmniejszenie suplementacji polegającej na mniejszej ilości słomy dodawanej do kompostowanego osadu ściekowego, a tym samym zmniejszenie udziału C/N, wyraźnie wpływa na ograniczenie biodostępności badanych metali ciężkich.

Jakość kompostu produkowanego w warunkach przemysłowych zależy m.in. od udziału słomy strukturalnej jak jęczmień. Niestety ten materiał jest obecnie trudnodostępny i dlatego jest kosztowny. Przeprowadzone badania wykazały, że zmniejszenie udziału słomy jęczmiennej w procesie kompostowania osadów ściekowych może być w pewnym stopniu korzystne dla tego procesu. Taka sytuacja stwarza lepsze warunki dla mikroorganizmów będących składnikiem osadów ściekowych. Ich występowanie może mieć korzystny wpływ na rozkład i przemiany materii organicznej. Zmniejszając zawartość słomy jęczmiennej w procesie kompostowania osadów ściekowych, intensyfikuje się proces biodegradacji wydłużając tym samym fazę termofilną i jednocześnie zwiększając humifikację produktu końcowego. Uzyskane wyniki badań potwierdziły możliwość zmniejszenia udziału słomy w mieszaninie z osadem ściekowym przygotowanym do kompostowania.

Analiza otrzymanych wyników badań pozwala sformułować następujące wnioski końcowe:

1. Mała początkowa wartość ilorazu C/N umożliwia prawidłowy przebieg procesu kompostowania.
2. Nie stwierdzono inhibującego wpływu, na przebieg procesu kompostowania, zawartości azotu ogólnego w osadach ściekowych, np. w postaci amoniaku co świadczy o właściwym natlenieniu przyz.
3. Zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych nie przekroczyły wartości dopuszczalnych, pozwalających na ich rolnicze zastosowanie, zatem możliwe jest wykorzystanie tych osadów do przetwarzania w procesie biologicznym w warunkach tlenowych pod kątem produkcji kompostu kwalifikowanego, jako nawóz organiczny zgodnie z wymogami ustawy o nawozach i nawożeniu.
4. Wyniki frakcjonowania Zn, Cu i Ni w próbkach kompostowanych osadów ściekowych, wykazały że w trakcie kompostowania następuje wzrost udziałów procentowych tych pierwiastków we frakcji III, IV i V, które są uznawane jako frakcje trudnodostępne dla organizmów żywych.

5. Najniższe wartości współczynnik mobilności MF, wyznaczone dla miedzi i cynku, zanotowano dla próbek kompostu, w którym mieszanina przeznaczona do kompostowania nie zawierała dodatku słomy. Zatem można stwierdzić, że brak suplementacji słomą osadów ściekowych ogranicza biodostępność tych pierwiastka.
6. Wysokie wartości współczynnika pasywacji IR, wyznaczone dla miedzi i cynku, świadczą o istotnym wpływie procesu kompostowania na znaczne ograniczenie biodostępności tych pierwiastków, nawet przy niskich zawartościach początkowych ilorazu C/N.
7. Model sieci neuronowej NN, może stanowić efektywne narzędzie, które pozwala na przewidywanie klas kompostu, gdzie jednym z trzech parametrów jest wartość C/N.

Wyniki badań przedstawione w niniejszej pracy, potwierdziły osiągnięcie założonych celów i słuszność postawionych tez. Przeprowadzone badania są zgodne z założeniami strategii gospodarki o obiegu zamkniętym „Circular Economy”, w którym odpady, jakimi są osady ściekowe, stają się surowcem.

Literatura

1. Bernal M.P., Alburquerque J.A. i Mora R. 2009. *Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. . A review*. *Bioresour. Technol.*,100. 2009, 5444–5453.
2. Carrizo1 M.E., Alesso1 C.A., Cosentino D., Imhoff S., 2015. *Aggregation agents and structural stability in soils with different texture and organic carbon content*. *Scientia Agricola* 72(1) 75-82.
3. Curtis M.J. i Claassen V.P. 2009. *Regenerating topsoil functionality in four drastically disturbed soil types by compost incorporation*. *Restor. Ecol.* 17., 24-32.
4. Doublet J., Francou C., Poitrenaud M., Houota S., 2010. *Sewage sludge composting: Influence of initial mixtures on organic matter evolution and N availability in the final composts*. *Waste Management* 30(10), 1922–1930.
5. Gondek K., Mierzwa-Hersztek M. i Kopec M. 2018. *Mobility of heavy metals in sandy soil after application of composts produced from maize straw, sewage sludge and biochar*. *Journal of environmental management*, 87–95.
6. Gonzalez, D.; Colon, J.; Gabriel, D.; Sanchez, A. 2019. *The effect of the composting time on the gaseous emissions and the compost stability in a full-scale sewage sludge composting plant*. *Science of the Total Environment* 654, 311–323.
7. Hamoda M. F., Abu Qdais H. A. i Newham J. 1998. *Evaluation of municipal solid waste composting kinetics*. *Resources, Conservation and Recyclin*, 209–223.
8. Harrison R. B. 2008. *Composting and Formation of Humic Substances*. *Encyclopedia of Ecology*, 713-719.
9. He M.M., Tian G.M. i Liang X.Q. J. 2009. *Phytotoxicity and speciation of copper, zinc and lead during the aerobic composting of sewage sludge*. *Journal of hazardous materials*, 671-677.
10. J. Wang J. 2007. *Application of radiation technology to sewage sludge processing: A review*. *Journal of Hazardous Materials*, 2-7.
11. Janowska B., Szymański K., Sidelko R., Walendzik B., Siebielska I. 2017. *Assessment of mobility and bioavailability of mercury compounds in sewage sludge and composts*. *Environmental Research* 156, 394–403.
12. Janowska B. i Szymański K. 2009. *Transformation of selected trace elements during the composting process of sewage sludge and municipal solid waste*. *Fresenius Environmental Bulletin* 18 (7), 1110-1117.

13. Kabata-Pendias A. i Pendias H. 1999. *Biochemia pierwiastków śladowych*. 144-156.
14. Kacprzak K., Neczaj, E., Fijałkowski, K., Grobelaka, A., Grosser, A., Worwag, M., Rorat, A., Brattebo, H., Almas, A., Singh, B.R. 2017. *Sewage sludge disposal strategies for sustainable development*. Environmental Research, 39–46.
15. Kujawa S., Mazurkiewicz J. i Czekafa W. 2020. *Using convolutional neural networks to classify the maturity of compost based on sewage sludge and rapeseed straw*. Journal of Cleaner Production.
16. Kulikowska D. i Bielecka K. 2009 *Analiza przemian materii organicznej i związków azotu podczas kompostowania osadów ściekowych*. Środowisko Czasopismo Techniczne, 101-110.
17. Kulikowska D. i Sindrewicz S. 2018. *Effect of barley straw and coniferous bark on humification process during sewage sludge composting*. Waste Management 79, 207–213.
18. Kulikowska D. 2016. *Kinetics of organic matter removal and humification progress during sewage sludge composting*. Waste Management 49, 196–203.
19. Kwiatkowska-Malina J. i Maciejewska A. 2011. *Pobieranie metali ciężkich przez rośliny w warunkach zróżnicowanego odczynu gleb i zawartości materii organicznej*. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 43-51.
20. Michel F., O'Neill T., Rynk, R., 2022. *Chapter 5 - Passively aerated composting methods, including turned windrows. The Composting Handbook A how-to and why manual for farm, municipal, institutional and commercial composters*, 159-196.
21. Mossop K. i Davidson Ch. 2003. *Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments*, Analytica Chimica Acta. 111-118.
22. Oshins C. i inni. 2022. *Chapter 3 - The composting process. The Composting Handbook; The composting process. The Composting Handbook; Composting Handbook: A how-to and why manual for farm, municipal, institutional and commercial composters*, 51-101.
23. Petruccioli M., Raviv M., Silvestro D., Dinelli G., 2011. *Agriculture and Agro-Industrial Wastes, Byproducts, and Wastewaters: Origin, Characteristics, and Potential in Bio-Based-Compounds Production*. Comprehensive Biotechnology. Biotechnologia, 531-545.
24. Pinasseau A., Zerger B., Roth, J., Canova M., Roudier S., 2018. *Best Available*

Techniques (BAT) Reference Document for Waste treatment Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control), EUR 29362 EN, Publication Office of the European Union, Luxembourg, JRC113018.

25. Sidelko R., Siebielska I., Janowska B., Skubała A. 2017. *Assessment of biological stability of organic waste processed under aerobic conditions* Journal of Cleaner Production, 1563-1570. .
26. Sidelko R., Janowska B., Walendzik B., Siebielska I. 2010. *Two composting phases running In different process conditions timing relationship.* Bioresource technology, 6692-6698.
27. Szymański K., Janowska B., Sidelko R. 2005. *Estimation of bioavailability of copper, lead and zinc in municipal solid waste and compost.* Asian Journal of Chemistry, 1646-1660.
28. Świerczek L., Cieślik B.M., Konieczka P. 2018. *The potential of raw sewage sludge in construction industry- A review.* Journal of Cleaner Production, 342-356.
29. Tomci M.C., Rita S., Mininni G. 2011. *Performance of sequential anaerobic/aerobic digestion applied to municipal sewage sludge.* Journal of Environmental Management, 1867–1873.
30. Wu S., Shen Z., Yang C., Zhou Y., Li X., Zeng G., Ai S., He H. 2017. *Effects of C/N ratio and bulking agent on speciation of Zn and Cu and enzymatic activity during pig manure composting.* International Biodeterioration and Biodegradation, 429-436.
31. Xu S., Li L., Zhan J., Guo X. 2022. *Variation and factors on heavy metal speciation during co-composting of rural sewage sludge and typical rural organic solid waste.* Journal of Environmental Management, 114418. .
32. Zhang J., Gao D ., Chen T. B., Zheng G .D., Chen J., Ma C., Guo S. L., Du W. 2010. *Simulation of substrate degradation in composting of sewage sludge.* Waste Management, 1931–1938.

Akty prawne, regulacje, normy:

1. Rozporządzeniu Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz. U. z 2008 nr 119 poz.765).
2. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej L 170/1, ustanawiające przepisy dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych UE, zmieniające rozporządzenia (WE) nr 1069/20.
3. Biala J. i Wilkinson K. 2020. International comparison of the Australian standard for composts, soil conditioners and mulches. AS 4454-2012.
4. Dyrektywa Rady 86/278/EWG z dnia 12 czerwca 1986 r. w sprawie ochrony środowiska, a w szczególności gleby, w przypadku wykorzystywania osadów ściekowych w rolnictwie. Komisja Europejska. Bruksela. Belgia.
5. EPA United States Environmental Protection Agency. 2021. <https://www.epa.gov/>.
6. StatSoft Electronic Statistic Textbook PL 2006.
7. <http://www.statsoft.pl/textbook/stathome.html> (accessed on March 2006).
8. STEP 2018 Sludge Technological Ecological Progress - increasing the quality and reuse of sewage sludge. Interreg South Baltic, Project no. STHB.02.02.00-32-0110/17.
9. PN-R-04006. 2000. Organic fertilizers - Collection and preparation of manure and compost samples.
10. PN-Z-15011-3. 2001. Municipal solid waste compost - Determination of pH, content of organic substance, organic carbon, nitrogen, phosphorus and potassium. 2001.
11. Publications Office of the European Union 2001. Commission Decision. Establishing ecological criteria for the award of the community eco-label to soil improvers and growing media. 2001/688/EC. <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/9781>.
12. Publications Office of the European Union. 2001. Establishing ecological criteria for the award of the community eco-label to soil improvers and growing media. 2001/688/EC. Commission Decision. 2001.
13. GUS Statystyka Polska. 2020. Sprawozdania statystyczne z zakresu ochrony środowiska dla Polski.

6. Załączniki - kopie opublikowanych artykułów naukowych stanowiących rozprawę doktorską wraz z oświadczeniami autorów o wkładzie w powstanie publikacji naukowej

6.1 Determining the impact of supplementation on the sewage sludge composting process. (A1)

Królak R., **Leśniańska A.**, Flisiak J. (2020) Determining the impact of supplementation on the sewage sludge composting process. Monografia Wydziału Mechanicznego Politechniki Koszalińskiej 382, 59-72

POLITECHNIKA KOSZALIŃSKA

TENDENCJE ROZWOJOWE W BADANIACH INŻYNIERSKICH

Pod redakcją

Błażeja Bałasza | Jerzego Chudego | Wojciecha Kapłonka
Waldemara Kuczyńskiego | Krzysztofa Nadolnego | Pawła Sutowskiego

Koszalin 2020



POLITECHNIKA KOSZALIŃSKA
WYDZIAŁ MECHANICZNY

TENDENCJE ROZWOJOWE W BADANIACH INŻYNIERSKICH

Pod redakcją
Błażeja Bałasza | Jerzego Chudego | Wojciecha Kapłonka
Waldemara Kuczyńskiego | Krzysztofa Nadolnego | Pawła Sutowskiego

KOSZALIN 2020

MONOGRAFIA NR 382
WYDZIAŁ MECHANICZNY

ISSN 0239-7129
ISBN 978-83-7365-545-4

Przewodniczący Uczelnianej Rady Wydawniczej
Zbigniew Danielewicz

Recenzenci
Jerzy Chudy
Wojciech Kapłonek
Marcin Kruzel
Krzysztof Kukielka
Krzysztof Nadolny
Tomasz Piskier
Jarosław Plichta
Tomasz Rydzkowski
Adam Słowik
Paweł Sutowski
Miroslaw Wesolowski

Skład i łamanie
Tomasz Chaciński

Projekt okładki
Wojciech Kapłonek

© Copyright by Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej
Koszalin 2020

Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej
75-620 Koszalin, ul. Raławicka 15-17

Koszalin 2020, wyd. I, ark. wyd. 18,3, nakład 100 egz., format B-5
Druk: Mazowieckie Centrum Poligrafii, Marki

Spis treści

Elektronika i informatyka

Oskar STACHYRA, Jakub Zbigniew STACHYRA: Pozycjonowanie metodą Precise Point Positioning przy użyciu wielu systemów nawigacji satelitarnej7

Energetyka

Mikołaj KOŁTONOWSKI, Remigiusz KOŁTONOWSKI,
Stanisław PAŁUBICKI: Wpływ rozwoju elektromobilności na rynek elektroenergetyczny.....25

Inżynieria lądowa

Marcin JAGODA, Paulina STAŁOWSKA: Technika SLR jako narzędzie do analizy lokalnych parametrów pływowych41

Roksana KRÓLAK, Aleksandra LEŚNIAŃSKA, Jacek FILISIAK:
Wyznaczenie wpływu suplementacji na przebieg procesu kompostowania osadów ściekowych.....59

Aleksandra LEŚNIAŃSKA, Beata JANOWSKA, Roksana KRÓLAK,
Jacek FILISIAK: Ocena mobilności związków Zn i Cu podczas kompostowania osadów ściekowych.....73

Inżynieria materiałowa

Jolanta WRÓBLEWSKA-KREPSZTUL, Tomasz RYDZKOWSKI:
Degradacja tworzyw polimerowych – znaczenie terminu.....89

Inżynieria mechaniczna

Łukasz BOHDAL, Marcin KUŁAKOWSKI: Analiza możliwości zastosowania modelowania MES w prognozowaniu jakości ciętej krawędzi stali elektrotechnicznej laserowanej107

Łukasz BOHDAL, Damian SCHMIDTKE: Zastosowanie lasera włóknowego do procesu cięcia elementów wykonanych ze stali nierdzewnej119

Jarosław CHODÓR, Jan KRYSTECKI, Jacek TYMIŃSKI: Budowa stanowiska laboratoryjnego – frezarka CNC.....131

Jerzy CHUDY, Katarzyna KOŚKA, Mateusz MIKSZA: Analiza zjawisk termicznych i mechanicznych zachodzących w tarczy hamulcowej w procesie hamowania145

Emilia GIERZIEWSKA: Rozwój metod tworzenia i badań prototypów na przestrzeni wieków157

Damian GRZESIAK: Projekt konstrukcyjny stanowiska badawczego sterowanego numerycznie do wykonywania spoin wzdłużnych.....	171
Paweł JAGODZKI, Wiesław SZADA-BORZYSZKOWSKI: Projekt konstrukcyjny podajnika elementów drewnianych dla urządzenia optymalizującego rozkrój.....	179
Michał KONDASZEWSKI, Grzegorz CHOMKA: Projekt konstrukcyjny minikoparki o zwiększonym zasięgu roboczym.....	201
Leon KUKIEŁKA, Łukasz BOHDAL, Radosław PATYK, Rafał GRYGLICKI, Piotr KASPRZAK: Zastosowanie lasera ultrafioletowego pracującego w warunkach zimnej ablacji do wycinania etykiet stosowanych w opakowaniach do żywności.....	235
Agnieszka KUŁAKOWSKA, Marcin KUŁAKOWSKI: Modeling and computer simulation of burnishing rolling process.....	245
Agnieszka KUŁAKOWSKA, Marcin KUŁAKOWSKI: Numerical analysis of burnishing rolling process of determined surface.....	259
Oliwia ŁUPICKA: Wpływ wybranych parametrów eksploatacyjnych na stan powierzchni mikro-łożysk ślizgowych.....	269
Bartłomiej MŁYŃSKI, Igor MACIEJEWSKI: Badanie układu sterowania aktywnym układem zawieszenia siedziska z mięśniami pneumatycznymi.....	283
Marcin ROMANOWSKI, Krzysztof NADOLNY: Analiza struktury geometrycznej powierzchni blachy ze stali X5CRNI18-10 po cięciu strugą wodno-ścierną oraz strumieniem fotonów.....	295
<i>Inżynieria rolnicza</i>	
Aleksandra PACHUTA, Jerzy CHOJNACKI: Metody mapowania chwastów na polach uprawnych.....	317
Magdalena PIEKUTOWSKA, Gniewko NIEDBAŁA: Diploid potato forms as a chance to improve traditional varieties.....	331
Agnieszka ZDANOWICZ, Jerzy CHOJNACKI: Analiza wpływu dodatku miąższu i soku z korzenia buraka pastewnego do siewki słomy jęczmiennej na wybrane właściwości granulatu.....	343
<i>Technologia żywności</i>	
Patryk HARA: Odwadnianie osmotyczne – istotna technika w przetwórstwie spożywczym.....	361

Roksana KRÓLAK^{1*}
Aleksandra LEŚNIAŃSKA¹
Jacek FILISIAK¹

WYZNACZENIE WPLYWU SUPLEMENTACJI NA PRZEBIEG PROCESU KOMPOSTOWANIA OSADÓW ŚCIEKOWYCH

DETERMINING THE IMPACT OF SUPPLEMENTATION ON THE SEWAGE SLUDGE COMPOSTING PROCESS

Streszczenie: Badania przeprowadzono na terenie przedsiębiorstwa Goleniowskie Wodociągi i Kanalizacja. Przedmiotem badań była mieszanina materiałów pochodzenia organicznego z wykorzystaniem różnych proporcji komponentów, takich jak: odwodnione mechanicznie osady ściekowe, słoma jęczmienna, zrębki drzewne i kompost dojrzały. Celem badań było wyznaczenie wpływu suplementacji na przebieg procesu kompostowania osadów ściekowych. Głównym składnikiem modyfikującym stosunek C/N oraz warunkującym prawidłowy przebieg procesu kompostowania była słoma. W przeprowadzonych badaniach proces kompostowania przebiegał prawidłowo już przy początkowej wartości C/N równiej 10. Wyznaczono indeksy dojrzałości kompostu PI i HI. Rosnące wartości indeksu PI osiągnęły poziom kwalifikujący kompost jako dojrzały już we wczesnej fazie kompostowania.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, kompost, słoma, proces kompostowania, substancje humusowe.

Abstract: The research was carried out on the premises of the Goleniowskie Water and Sewage Company. The subject of the research was a mixture of organic materials with different proportions of components, such as: mechanically dehydrated sewage sludge, barley straw, wood chips and mature compost. The aim of the study was to determine the influence of supplementation on the sewage sludge composting process. Straw was the main component modifying the C/N ratio and determining the proper composting

¹ Wydział Inżynierii Ładowej, Środowiska i Geodezji, Politechnika Koszalińska

process. In the conducted tests, the composting process proceeded correctly already at the initial C/N value of 10. The maturity indexes of PI and HI composts were determined. Increasing values of the PI index have reached the level of qualifying compost as mature in the early composting phase.

Key words: sewage sludge, compost, straw, composting proces, humic substances.

1. Wprowadzenie

Osady ściekowe są nieuniknionym efektem pracy każdej oczyszczalni ścieków. Ich rosnące ilości wynikają głównie z wdrożenia i realizacji Krajowego Programu Oczyszczania Ścieków Komunalnych. W ramach tego programu stale wzrasta poziom skanalizowania obszarów Polski, powstają nowe oczyszczalnie ścieków komunalnych, a istniejące podlegają modernizacji lub rozbudowie. Według KPOŚK prognozowana ilość osadów ściekowych w 2018 r. została oszacowana na około 700 tys. Mg s.m. W ramach piątej aktualizacji programu na lata 2016-2021 planowane jest wybudowanie 116 nowych oczyszczalni ścieków, modernizacja 1010 oczyszczalni oraz wybudowanie 14 661 km nowej sieci kanalizacyjnej. Takie prognozy wskazują na jeszcze większe ilości wyprodukowanego osadu ściekowego. Mimo, że osady ściekowe stanowią około 1-3% objętości ścieków to koszty związane z ich przetwarzaniem i późniejszym zagospodarowaniem szacuje się na około 20-60% kosztów eksploatacyjnych całej oczyszczalni. Sposoby zagospodarowania osadów ściekowych w Polsce określają akty prawne. Od 1 stycznia 2016 roku obowiązuje zakaz składowania osadów ściekowych. W związku z powyższym zagadnienia związane z właściwą przeróbką osadów ściekowych są bardzo istotne nie tylko w kontekście ich zagospodarowania, ale również wydatków z tym związanych.

Jedną z najbardziej przyjaznych dla środowiska metod przetwarzania osadów ściekowych jest przeróbka w warunkach tlenowych. Produkowany w ten sposób kompost jest wykorzystywany głównie w sektorze rolnictwa. Obecnie obowiązujące przepisy oraz sytuacja na rynku (wysokie koszty nawozów mineralnych) wymuszają podejmowania działań związanych z optymalizacją kosztów produkcji dążącej do uzyskania kompostu o najwyższej jakości. Dzięki prawidłowemu procesowi kompostowania osadów ściekowych można uzyskać wartościowy oraz całkowicie bezpieczny pod względem sanitarnym produkt organiczny spełniający wymagania prawne [1].

Goleniowskie Wodociągi i Kanalizacja jest jednym z przedsiębiorstw, którego celem jest osiągnięcie wydajnej i skutecznej produkcji kompostu. Przedsiębiorstwo w 2017r. pozyskało środki na badania oraz modernizację procesu kompostowania w zakresie technologii w ramach projektu STEP – *Sludge Technological Ecological Progress – increasing the quality and reuse of sewage sludge* finansowanego z programu *the Interreg South Baltic*. W projekt zaangażowanych jest 5 podmiotów z 4 państw członkowskich (Polska, Dania, Litwa, Szwecja).

Głównym celem projektu STEP jest opracowanie narzędzi do poprawy jakości osadów ściekowych, które mogą zostać ponownie wykorzystane. Do szczegółowych założeń projektu należą: ponowne wykorzystanie składników odżywczych i zmniejszenie zanieczyszczenia wód metalami ciężkimi, stworzenie kreatywnego środowiska dla innowacyjnych rozwiązań prowadzących do generowania prognoz przyszłego wykorzystania dobrej jakości osadów ściekowych oraz przekazanie prognoz wykorzystania osadów ściekowych agencjom planistycznym i władzom politycznym w regionie Morza Bałtyckiego.

Projekt zakłada stworzenie dwóch instalacji pilotażowych. Jedna z nich służąca do zoptymalizowanego kompostowania osadów została zlokalizowana w Goleniowie i jest utrzymywana przez GWIK. Oba projekty pilotażowe są włączone w procesy technologiczne istniejących oczyszczalni ścieków.

2. Cel i metodyka badań

Celem badań jest wyznaczenie wpływu suplementacji na przebieg procesu kompostowania osadów ściekowych. Realizacja założonego celu wymagała przeprowadzenia badań terenowych oraz laboratoryjnych.

2.1. Badania terenowe

Badania przeprowadzono na terenie przedsiębiorstwa Goleniowskie Wodociągi i Kanalizacja. Proces kompostowania odbywał się w przyzmacach o objętości ok. 50 m³ każda. Przedmiotem badań była mieszanina materiałów pochodzenia organicznego z wykorzystaniem różnych proporcji komponentów, takich jak: odwodnione mechanicznie osady ściekowe, słoma jęczmienna, zrębki drzewne i kompost dojrzwały (*inoculum*).

Wyodrębniono dwa etapy badań, których czas trwania wynosił po ok. 5 miesięcy. Każdy etap składał się z dwóch serii badawczych o następujących proporcjach składników mieszanki kompostowej (kolejno odwodnione mechanicznie osady ściekowe, słoma jęczmienna, zrębki drzewne i kompost dojrzwały): Seria nr I 4:1:(0,5+0,5), Seria nr II 8:1:(1+1).

W dalszej części artykułu proporcje opisano jako 4:1:1 – seria nr 1 oraz 8:1:2 – seria nr 2. Oba etapy obejmowały po dwie serie o identycznym składzie masowym poszczególnych komponentów. Na terenie oczyszczalni w Goleniowie nie było możliwości monitorowania zawartości gazów odorotwórczych, wydzielonych podczas kompostowania, bezpośrednio w powietrzu poprocesowym ze względu na technologię kompostowania, która nie uwzględnia nawietrzania za pomocą wentylatorów. Etap drugi stanowił powtórzenie etapu pierwszego, w związku z tym otrzymane wyniki w serii nr 1 pierwszego i drugiego etapu zostały uśrednione, analogicznie wykonano dla serii nr 2.

2.2. Badania terenowe

Podczas badań terenowych systematycznie pobierano materiał z każdej próby kompostowej celem przeprowadzenia badań laboratoryjnych. Z różnych miejsc przyzmy pobrano sześć próbek kompostu o masie ok. 10 kg. Po wymieszaniu pobranego materiału wyodrębniono próbkę reprezentatywną o masie ok. 1 kg. próbki zostały zabezpieczone w zamkniętym szczelnie opakowaniu i przechowywane w temp. -20°C . Łącznie do analizy laboratoryjnej pobrano 54 próbki. W I. etapie pobrano 20 próbek kompostów, po 10 z każdej serii i po 4 próbki składników/substratów wykorzystywanych do formowania kompostowanej mieszanki. W II. etapie pobrano 22 próbki kompostów, po 11 z każdej serii i analogicznie po 4 próbki substratów.

Zakres przeprowadzonych analiz fizykochemicznych wraz z metodyką badawczą przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Zakres badań fizykochemicznych

Parametry	Zakres analizy	Metodyka	Liczba próbek						
			Surowce			Kompost			
			osady	słoma	zrębki	Etap I		Etap II	
Nr 1	Nr 2	Nr 1				Nr 2			
Fizykochemiczne	Sucha masa	PN-R-04006	4	4	4	10	10	11	11
	Sub. org.	PN-Z-15011-3	4	4	4	10	10	11	11
	C org.	PN-Z-15011-1,3	4	4	4	10	10	11	11
	N tot.	PN-R-04006	4	4	4	10	10	11	11
	P tot.	PN-Z-15011-3	4	4	4	10	10	11	11
Substancja humusowa	FA	wg metody	4	–	–	10	10	11	11
	HA	IHSS	4	–	–	10	10	11	11
Suma			28	20	20	70	70	77	77
Łącznie			362						

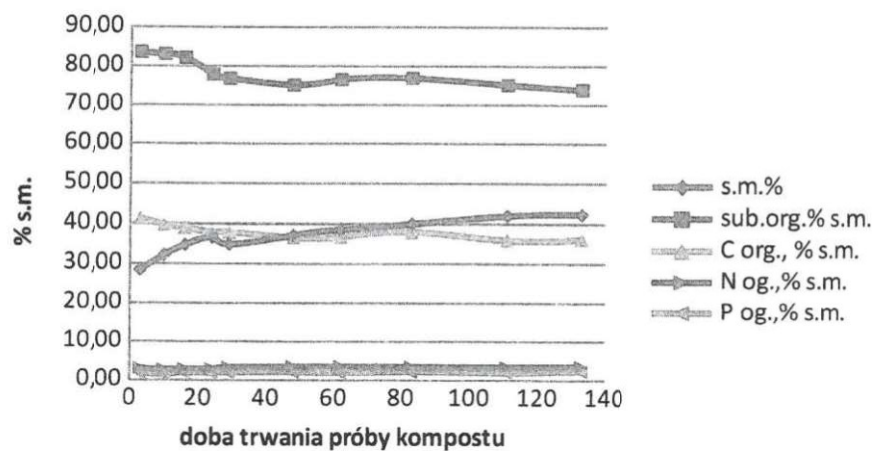
Liczba próbek, pobranych w trakcie trwania badań, obejmująca próbki surowców oraz kompostów, wyniosła 362. Badania laboratoryjne polegały na przeprowadzeniu analizy jakościowo-ilościowej wybranych parametrów tworzących dwie grupy, obejmujące podstawowe wskaźniki fizykochemiczne oraz substancje humusowe.

3. Wyniki badań

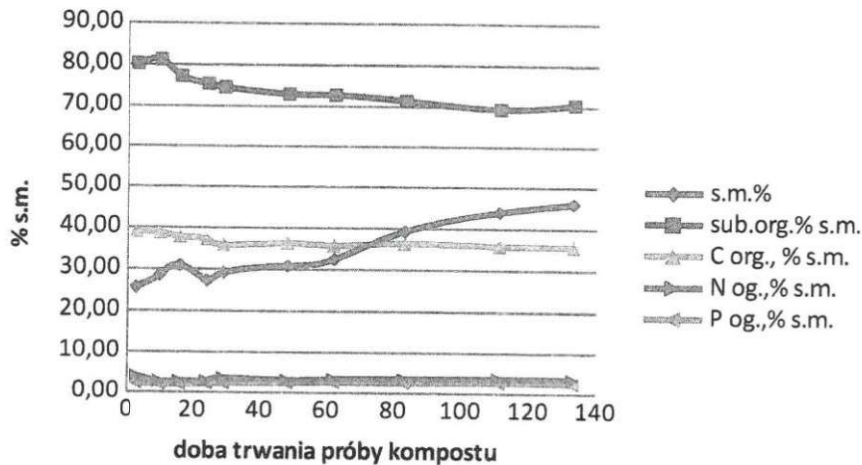
Uśrednione wyniki badań etapu I. i II. wartości wskaźników fizykochemicznych w próbkach kompostów i substratów przedstawiono w tabeli 2 i 3. W tabeli 4 przedstawiono zawartości substancji humusowych i wartości indeksów humifikacji w próbkach kompostów i osadach. Na podstawie uzyskanych wartości poszczególnych parametrów można stwierdzić, że intensywność procesu kompostowania ma wpływ na przekształcenie ilościowe i jakościowe zarówno substancji organicznej jak i związków azotu. Odwodnione mechanicznie osady ściekowe stanowiły obok słomy jęczmiennej, zrębek drzewnych i kompostu dojrzałego główny składnik wsadu przygotowanego do procesu kompostowania. Pomimo wysokiej zawartości substancji organicznej w osadach ściekowych

tj. ok. 80% s.m. oraz węgla organicznego w granicach 40% s.m., stosunek C/N uzyskał wartość ok. 5, co było spowodowane dużym udziałem azotu ogólnego tj. 7,5% s.m. Po dodaniu do osadów słomy jęczmiennej stanowiącej główne źródło biodostępnego węgla organicznego zauważalny jest znaczny wzrost ilorazu C/N. W serii I. stosunek ten we wsadzie wynosił 14, natomiast w II. serii 10. Różnica stosunku C/N wynika z większej zawartości słomy jęczmiennej w próbie serii I.

W czasie kompostowania obecność związków organicznych obniżała się z różną intensywnością (rys. 1 i 2). Zauważalny jest ubytek materii organicznej, co jest wynikiem intensywnej mineralizacji tych substancji, które są częściowo wykorzystywane przez mikroorganizmy jako źródło węgla. Z otrzymanych danych wynika, że ubytek materii organicznej we wsadzie w czasie kompostowania w I. serii wyniósł 11%, w II serii 12%. Dane literaturowe wykazują, że ubytek materii organicznej może się wahać w granicach 11-30% [2] w zależności od suplementacji, a także warunków kompostowania.



Rys. 1. Wykres zależności zawartości substancji fizykochemicznych w próbkach kompostu od czasu trwania procesu kompostowania – seria I



Rys. 2. Wykres zależności substancji fizykochemicznych w próbkach kompostu od czasu trwania procesu kompostowania – seria 2

W początkowej fazie kompostowania zauważalna jest wysoka zawartość azotu, która w miarę upływu czasu maleje, a w końcowej fazie wzrasta. Substancje organiczne zawierające azot, ulegające degradacji powodują wytworzenie azotu amonowego. Początkowy wzrost azotu podczas kompostowania wynika z fazy mineralizacji. Natomiast późniejszy spadek koncentracji azotu w okresie dojrzewania może być spowodowany wykorzystywaniem azotu amonowego przez mikroorganizmy do syntezy biomasy oraz jego utlenianiem w procesie denitryfikacji [3]. Powolny wzrost koncentracji azotu w końcowym procesie kompostowania, można uznać za korzystny w kontekście wartości nawozowych tego pierwiastka. Zawartość azotu w poszczególnych etapach zmieniała się z różną intensywnością. Najwyższe wartości azotu zaobserwowano w końcowej fazie procesu kompostowania.

Zmiany zawartości węgla i azotu wpływają w znacznej mierze na wartość ilorazu C/N, który stanowi istotny parametr podczas procesu kompostowania. Przeprowadzone badania wykazują tendencję spadkową proporcji C/N. Otrzymane wyniki ilorazu C/N oscylują w granicach 10-15. Dane literaturowe wskazują, że proporcja C/N w dojrzałym kompoście powinna wynosić ok. 10, co odpowiada wartości charakteryzującej próchnicę glebową. W uzyskanych wynikach wskaźnik C/N w końcowej fazie kompostowania w obu seriach wyniósł 10. Wartości poniżej 12 mogą świadczyć o wysokiej jakości uzyskanego kom-

postu [4]. Podobne wartości ilorazu C/N tj. 12 odnotował w swojej pracy Jouraiphy [5]. W artykułach naukowych można spotkać wyższe wartości proporcji C/N w granicach 18 [5], a nawet 32 w przypadku kompostowania przefermentowanych osadów ściekowych z dodatkiem trocin i słomy [6].

Mając na uwadze stosowanie odmiennych komponentów tworzących mieszaninę materiałów pochodzenia organicznego, kryteria przedstawiane w literaturze należy przyjmować jako wartości orientacyjne.

Tabela 2

Wartości wskaźników fizykochemicznych w próbkach kompostów i substratów – seria 1

L.p.	Seria 1	s.m. %	sub.org. % s.m.	C org., % s.m.	N og., % s.m.	P og., % s.m.	C/N
1	kompost (4-1-1)	28,45	83,65	41,34	3,05	1,68	15
2		32,20	83,15	39,71	2,74	1,43	15
3		34,70	82,15	38,99	2,87	1,91	14
4		36,70	77,95	37,81	2,91	1,77	13
5		34,90	76,85	37,85	3,33	1,91	11
6		37,15	75,20	36,53	3,51	2,04	10
7		38,55	76,60	36,73	3,58	1,84	10
8		39,95	76,95	37,97	3,45	2,10	11
9		42,00	75,20	35,86	3,44	1,92	11
10		42,35	73,95	36,22	3,55	2,33	10
11	osady	18,50	79,80	37,16	7,51	2,59	5
12	słoma	62,20	94,10	45,60	0,70	–	65
13	zrębki	34,35	87,00	44,38	1,16	–	38

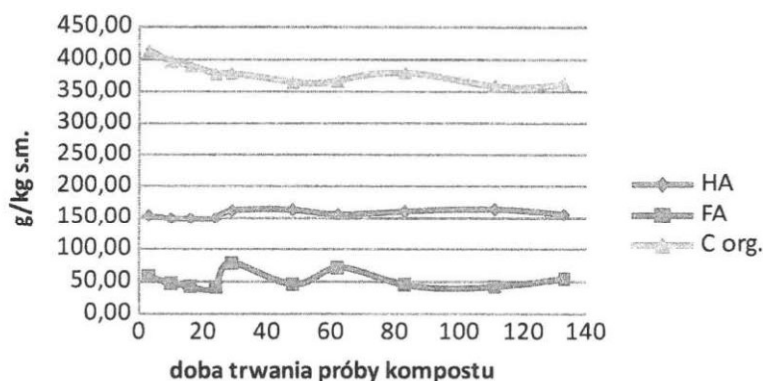
Tabela 3
Wartości wskaźników fizykochemicznych w próbkach kompostów i substratów – seria 2

L.p.	Seria 2	s.m. %	sub.org. % s.m.	C org., % s.m.	N og., % s.m.	P og., % s.m.	C/N
1	kompost (8-1-2)	25,70	80,30	39,08	4,07	2,29	10
2		28,55	81,20	38,69	2,74	1,96	14
3		30,95	77,25	37,80	2,78	2,02	14
4		27,30	75,45	37,12	2,86	2,18	13
5		29,20	74,55	35,84	3,56	2,23	10
6		30,85	73,00	36,28	3,12	2,42	12
7		32,45	72,75	35,80	3,39	2,56	11
8		39,25	71,40	36,34	3,47	2,52	10
9		43,95	69,40	35,81	3,67	2,66	10
10		46,00	70,50	35,71	3,55	2,51	10

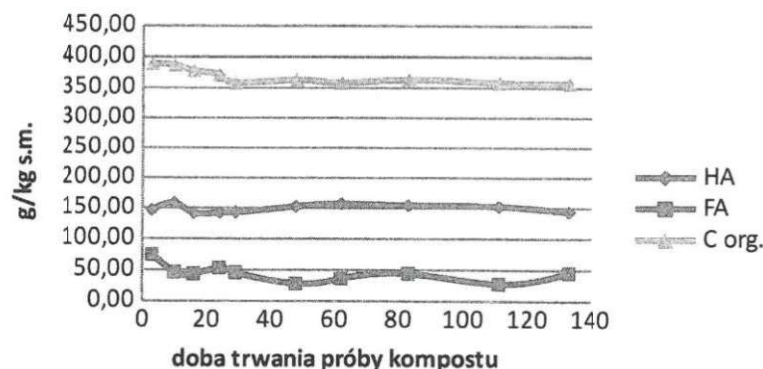
Głównym założeniem procesu kompostowania jest pozyskanie wartościowego, homogenicznego oraz całkowicie bezpiecznego pod względem sanitarnym produktu organicznego. Powyższy cel wymusza zastosowanie odpowiednich indeksów dojrzałości kompostu. Obok zawartości związków azotu i fosforu, substancje humusowe będące źródłem stabilnej materii organicznej i składników odżywczych stanowią istotny parametr opisujący jakość kompostu. Substancje humusowe są najważniejszymi składnikami ilościowym i jakościowym materii organicznej, odgrywającymi istotną rolę w cyklu węgla i mineralizacji gleby oraz wpływają na produktywność gleby. Najbardziej wiarygodnym parametrem analizy dojrzałości i stabilności procesu kompostowania jest frakcja humusowa, powstająca w trakcie naturalnego procesu przekształcania materii organicznej – tzw. procesu humifikacji. Istnieje wiele hipotez powstawania substancji humusowych. Kierunek procesu humifikacji zależy od wielu czynników biotycznych i abiotycznych. Wyróżnia się teorię Waksman, według której związki humusowe pochodzą od zmodyfikowanej ligniny, teorię polifenoli oraz teorię kondensacji cukrowo-białkowej [7]. W przeprowadzonych badaniach głównym prekursorem powstawania związków humusowych są lignina, celuloza i hemiceluloza, z których pod wpływem dalszych modyfikacji powstają kwasy huminowe (HA) i kwasy fulwowe (FA). Podstawą do wyznaczenia indeksów opisujących postęp procesu humifikacji są zmiany form węgla organicznego

występującego w postaci substancji swoistych (kwasy huminowe, kwasy fulwowe) i nieswoistych (lignina, celuloza, hemiceluloza). Pierwszy indeks dojrzałości oznaczany jest skrótem PI (*Polymerisation Index*) i opisuje stosunek zawartości węgla kwasów huminowych do węgla kwasów fulwowych, natomiast drugi indeks oznaczany jest jako HI (*Humification Index*), który wyraża procentową zawartość węgla kwasów huminowych w stosunku do całkowitego węgla organicznego.

Podczas kompostowania obserwowano duże zmiany zawartości substancji humusowej zmieniające się z różną intensywnością (rys. 3 i 4). Wartość początkowa kwasów huminowych w I serii wynosiła odpowiednio 153,74 g/kg s.m., natomiast w serii II. odnotowano 146,84 g/kg s.m. W początkowej fazie procesu w obu seriach zauważalna jest tendencja malejąca zawartości kwasów huminowych, która w miarę upływu czasu wzrasta. Zależność spadkową zaobserwowano w przypadku zawartości kwasów fulwowych. Wraz ze wzrostem ilości kwasów huminowych malało stężenie kwasów fulwowych. Podobne wyniki w swoich badaniach uzyskali Drozd [8] oraz Skalmowski [9], którzy odnotowali obniżenie ilości kwasów fulwowych oraz przyrost zawartości kwasów huminowych. Dane w literaturze nie są jednoznaczne w przypadku powyższych zależności. Wg teorii Waksmana w procesie humifikacji najpierw powstają kwasy huminowe, których część ulega utlenieniu i fragmentacji, a następnie powstają kwasy fulwowe.

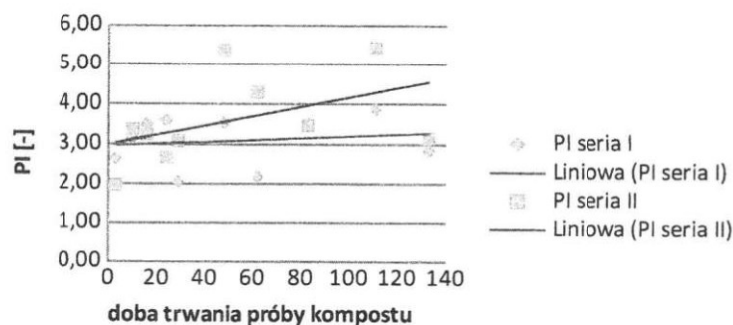


Rys. 3. Wykres zależności zawartości substancji humusowych od czasu trwania procesu kompostowania – seria I



Rys. 4. Wykres zależności zawartości substancji humusowych od czasu trwania procesu kompostowania – seria 2

Współczynnik PI jest powszechnie stosowany do opisywania dojrzałości kompostu. W badanym kompoście odnotowano tendencję wzrostową indeksu (rys. 5). Wartości początkowe powyższego indeksu w obu przyzmacach wynosiły odpowiednio 2,64 w I serii oraz 1,96 w II serii (tabela 4). W drugiej serii stosunek zawartości kwasów huminowych do fulwowych wzrósł o ok. 60%, natomiast w I serii o zaledwie 7%. Przyjmując, że wartość indeksu PI w zakresie 3,6-6,2 charakteryzuje kompost dojrzały, to moment w którym badany kompost osiągnął dojrzałość, odpowiada ok. 70. dobie dla serii I. i ok. 48. dobie dla serii II. Dane literaturowe dotyczące indeksu PI nie są jednoznaczne. Wielu autorów wykazuje wzrost zawartości kwasów huminowych do kwasów fulwowych w dojrzałym kompoście w stosunku do wartości we wsadzie.



Rys. 5. Zmiana wartości indeksu humifikacji PI – seria 1 i 2

Tabela 4

Wartości wskaźników fizykochemicznych w próbkach kompostów i substratów
– seria 1 i 2

L.p.	ETAP	Substancje humusowe						C org., [g/kg s.m.]	Indeksy humifikacji	
		Swoiste, [g/kg s.m.]			Nieswoiste, [% s.m.]				PI, [-] (HA/ FA)	HI, [%] (C _{HA} / C _{org}) 100
		HA	FA	suma	ligni- na	celulo- za	hemi- celulo- za			
1	Seria 1	153,74	58,17	211,90	18,28	9,37	15,21	413,43	2,64	37,19
2		148,51	47,22	195,73	30,25	10,83	11,14	397,08	3,14	37,40
3		148,52	42,51	191,02	29,48	14,40	7,55	389,93	3,49	38,09
4		149,46	41,52	190,99	34,26	11,56	12,87	378,05	3,60	39,54
5		161,60	78,47	240,07	22,94	10,56	8,57	378,48	2,06	42,70
6		163,01	46,12	209,13	29,41	11,54	10,31	365,30	3,53	44,62
7		156,00	71,46	227,46	24,90	8,12	9,63	367,28	2,18	42,48
8		160,78	45,75	206,53	27,61	10,11	3,56	379,68	3,51	42,35
9		163,92	42,32	206,24	30,83	11,94	2,49	358,55	3,87	45,72
10		155,51	55,03	210,55	29,87	10,41	0,68	362,18	2,83	42,94
11	Seria 2	146,84	74,77	221,61	25,18	11,76	5,75	388,98	1,96	37,75
12		158,45	46,96	205,42	27,29	11,23	9,49	386,85	3,37	40,96
13		142,11	43,75	185,86	30,61	13,86	10,56	378,00	3,25	37,59
14		142,57	53,69	196,26	27,68	11,53	9,43	371,23	2,66	38,40
15		143,01	46,20	189,21	26,45	13,53	16,43	358,35	3,10	39,91
16		152,76	28,50	181,26	31,83	10,81	4,38	362,80	5,36	42,11
17		157,28	36,63	193,91	32,30	8,50	5,54	357,95	4,29	43,94
18		154,75	44,49	199,24	26,96	6,10	4,14	363,43	3,48	42,58
19		152,54	28,10	180,64	26,96	5,40	2,27	358,08	5,43	42,60
20		143,68	45,60	189,28	26,31	5,76	2,58	357,05	3,15	40,24
21	osady	159,27	83,16	242,43	14,27	3,53	13,64	371,58	1,92	42,86

4. Podsumowanie i wnioski

Głównym składnikiem modyfikującym stosunek C/N oraz warunkującym prawidłowy przebieg procesu kompostowania w omawianych badaniach była słoma. Ze względu na deficyt na rynku powyższego materiału, badania pod

kątem zawartości udziału słomy we wsadzie są niezbędne i przydatne dla przedsiębiorstw stosujących technologię kompostowania w ramach zagospodarowania osadów ściekowych.

Przyjmuje się, że proces kompostowania przebiega prawidłowo, gdy stosunek C/N wynosi 15-25. W przeprowadzonych badaniach proces ten przebiegał prawidłowo już przy początkowej wartości równej 10. Zastosowana proporcja masy surowców wynosząca 8/1/1/1 gwarantowała uzyskanie wartości ilorazu C/N na poziomie 10, co umożliwiło prawidłowy przebieg procesu kompostowania.

Pomimo dużego stężenia azotu (ok. 7,5%) w osadach ściekowych proces kompostowania przebiegał prawidłowo w odpowiednich warunkach tlenowych.

Rosnące wartości indeksu PI określającego stosunek zawartości kwasów huminowych do kwasów fulwowych ($PI > 1,6$) osiągnęły poziom kwalifikujący kompost jako dojrzały już we wczesnej fazie kompostowania, co wiązało się z dużą koncentracją związków humusowych. Sytuację tę potwierdzają również wyniki indeksu HI opisującego zależność zawartości kwasów huminowych do węgla organicznego. Pomimo, że wartości tego indeksu w trakcie badań przekraczały wartości kryterialne opisane w literaturze, to ich tendencja wzrostowa w trakcie procesu kompostowania pokrywała się z wynikami badań uzyskanych przez innych autorów.

5. Bibliografia

1. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 roku w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz. U. z 2008 nr 119 poz. 765).
2. Ponsa S., Pagans E., Sanchez A.: *Composting of dewatered wastewater sludge with various ratios of pruning waste used as a bulking agent and monitored by respirometer*. Biosystems Engineering 102, 2009, 433-443.
3. Kulikowska D., Bielecka K.: *Analiza przemian materii organicznej i związków azotu podczas kompostowania osadów ściekowych*, Środowisko Czasopismo Techniczne, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, 3-Ś/2019, Zeszyt 11, Rok 106.
4. Siuta J.: *Kompostowanie i wartości użytkowe kompostu*. W: Kompostowanie i użytkowanie kompostu. Siuta J., Wasiak G. (red.) Wyd. Ekoinżynieria, Puławy, Warszawa 1999, 7-20.

5. Jouraiphy A., Amir S., Gharous M.: *Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformation during composting of sewage sludge and green plant waste*, Int. Biodeter. And Biodegr. 56, 2005, 101-108.
6. Zbytniewski R., Buszewski B.: *Characterization of natural organic matter (NOM) derived from sewage sludge compost*, Part 1, Chemical and spectroscopic properties, Bioresource Technol. 96, 2005, 471-478.
7. Banach-Szott M.: *Zróżnicowanie właściwości substancji humusowych ekto- i endopróchnicy gleb pod różnymi gatunkami drzew*, Praca doktorska, Bydgoszcz 2006.
8. Drozd J., Linczar M.: *Zmiany w składzie chemicznym kompostów z odpadków miejskich w czasie ich kompostowania*, Zeszyty problemowe Postępów Nauk Rolniczych, Akademia Rolnicza, Wrocław 1997, 45-57.
9. Skalmowski K.: *Kompostowanie odpadów komunalnych. Modele rozwiązań technologicznych*, Prace Naukowe, WIŚ PW, z 39. 2001.

6.2 Composting of sewage sludge in technical scale: the influence of straw added mass of the humification process. (A2)

Sidelko R., Walendzik B., Janowska B. Szymański K., Leśniańska A., Królak R. (2020) Composting of sewage sludge in technical scale: the influence of straw added mass of the humification process. *Advances in Environmental Engineering Research in Poland*, 65-74.



Advances in Environmental Engineering Research in Poland

edited by

**Małgorzata Pawłowska
and Lucjan Pawłowski**



Advances in Environmental Engineering Research in Poland

Edited by:

Małgorzata Pawłowska & Lucjan Pawłowski
Lublin University of Technology, Lublin, Poland

Routledge is an imprint of the Taylor & Francis Group, an informa business

© 2021 Taylor & Francis Group. London UK

Typeset by MPS Limited, Chennai, India

All rights reserved. No part of this publication or information contained herein may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, by photocopying, recording or otherwise, without written prior permission from the publisher.

Although all care is taken to ensure integrity and quality of this publication and the information herein, no the property or person as a result of operation or use of this publication and/or the information contained herein.

Library of Congress Cataloging-in-Publication-Data

Applied for

Published by: Routledge
Schipholweg 107C, 2316 XC Leiden, The Netherlands
e-mail: Pub.NL@taylorandfrancis.com
www.routledge.com – www.taylorandfrancis.com

ISBN: 978-0-367-77494-3 (Hbk)
ISBN: 978-1-032-05593-0 (Pbk)
ISBN: 978-1-003-17166-9 (eBook)
DOI: 10.1201/9781003171669

Table of contents

<i>Editorial</i>	ix
<i>About the editors</i>	xi
<i>Renewable sources of energy</i>	
Chapter 1 Sustainable development and renewable sources of energy <i>A. Pawłowski</i>	3
Chapter 2 Assessment of the contemporary conditions for the renewable energy development in Poland <i>D. Gryglik</i>	17
Chapter 3 The kinetics of biogas production in co-digestion of sewage sludge and agro-industrial wastes <i>A. Szaja</i>	29
Chapter 4 Application of the smoothing methods to the PV power output data for the evaluation of the performance photovoltaic system <i>S. Gulkowski</i>	37
Chapter 5 Catechol dye as a sensitizer in dye sensitized solar cells <i>A. Zdyb & E. Krawczak</i>	45
<i>Sewage sludge management</i>	
Chapter 6 Influence of the processing method on chemical forms of heavy metals in sewage sludge <i>J. Wiater & D. Łapiński</i>	55
Chapter 7 Composting of sewage sludge in technical scale: The influence of straw added mass of the humification process <i>R. Sidelko, B. Walendzik, B. Janowska, K. Szymański, A. Leśniańska & R. Królak</i>	65
Chapter 8 Phosphorus recovery from sewage sludge <i>A.M. Czechowska-Kosacka, G. Niedbała, P. Kolarzyk & J. Ristvej</i>	75
Chapter 9 The use of solubilization for phosphorus recovery <i>E. Bezak-Mazur & J. Ciopińska</i>	85
Chapter 10 Assimilation of phosphorus contained in the sewage sludge by the <i>Bacillus megaterium</i> bacteria <i>E. Bezak-Mazur, R. Stoińska & B. Szelaq</i>	97
Chapter 11 Variability of nutrients content during co-digestion process of sewage sludge and brewery spent grain <i>M. Lebiocka</i>	107
Chapter 12 The evaluation of the synthesis of zeolites from sewage sludge ash <i>J. Latosińska</i>	115

Chapter 13 Assessment of the possibility of using sludge and ash mixtures for nature/reclamation purposes based on the PHYTOTOKKIT test <i>J. Kiper & A. Glowacka</i>	125
 <i>Environmental pollutants migration and removal</i>	
Chapter 14 Degradation of selected cytostatic medicines in hospital wastewater by ozonation <i>J. Czerwiński & S. Skupiński</i>	137
Chapter 15 Leaching of pollutants from drilling waste containing water-based muds <i>M. Chomeczyńska, M. Pawłowska & P. Jakubiec</i>	145
Chapter 16 Effect of copper ions on phenol biodegradation under anaerobic conditions <i>M. Zdeb</i>	155
Chapter 17 Current research trends in the application of hydrodynamic cavitation in environmental engineering <i>M. Bis</i>	167
Chapter 18 Indoor air quality in fitness facilities <i>A. Staszowska & M. R. Dudzińska</i>	179
Chapter 19 Lower brominated PBDE congeners in the dust from automobile compartments in Eastern Poland <i>M.R. Dudzińska & A. Staszowska</i>	187
Chapter 20 Microbiological contamination in school rooms before and after thermo-modernization – a case study <i>S. Dumala</i>	195
Chapter 21 Analysis of environmental hazards in soils located around cement plants <i>M. Widlak & A. Widlak</i>	207
 <i>Environmental aspects of heat and water sourcing</i>	
Chapter 22 Energetic, economic and environmental aspects of increasing the thickness of thermal insulation of district heating pipelines <i>M. Żukowski</i>	223
Chapter 23 Effect of using a multi-pipe thermal insulation in heating installations on reduction of heat loss and pollutant emission <i>T. J. Teleszewski</i>	235
Chapter 24 Preliminary studies of PM10 and PM2.5 particles concentration in the atmospheric air in a city located in Central Europe – a case study <i>D. A. Krawczyk, T. J. Teleszewski, M. Żukowski & P. Rynkowski</i>	243
Chapter 25 Development of the method of heat demands determination in residential buildings <i>D. Leciej-Pirczewska</i>	255
Chapter 26 Real temperature field and numerical calculations in a solar assisted ground source heat pump system <i>P. Rynkowski</i>	267

Chapter 27 Low radiator design temperatures – analysis of the ability to utilise solar heat gains and create thermal comfort based on dynamic simulations <i>E. Figiel</i>	279
Chapter 28 Variability of average consumption of water per resident in a multi-apartment residential buildings <i>W. Szaflik</i>	291
Author index	301

CHAPTER 7

Composting of sewage sludge in technical scale: the influence of straw added mass of the humification process

R. Sidelko, B. Walendzik, B. Janowska, K. Szymański, A. Leśniańska & R. Królak
*Faculty of Civil Engineering, Environmental and Geodetic Sciences, Koszalin University of Technology,
Koszalin, Poland*

ABSTRACT: The main objective of presented research work was the assessment of impact of reduced straw content, as one of the components of the compost mixture and organic carbon source, on the course of sewage sludge composting process. During the research work performed in technical conditions, the composting process going in periodically overturned windrows differing in mass proportion of dewatered sludge, straw and bulking agent (wood chips and matured compost) being 4:1:1 and 8:1:2 respectively, was observed. The consequence of increase of sludge concentration with relation to straw was decrease of C:N ratio in the input material from 11.5 to 8.5. The following indices were analysed as indicators for the assessment of the composting process: contents of fulvic acids (FA), humic acids (HA) as well as absorbance in UV/VIS ($\lambda=280, 465$ and 665 nm) range. The results obtained have indicated that the increase of sludge content extends the elevated temperature ($T>50$ °C) period from 42 days to approximately 65 days. Our tests did not confirm that limitation of straw content added to sewage sludge had any adverse effect on the course of composting. Value of PI (HA/FA) >3.6 index qualifying compost as mature in the first case – No 1, was determined on the 83rd day, whereas, in the second case No 2, on the 48th day.

7.1 INTRODUCTION

Due to high content of macroelements, mainly organic carbon, nitrogen and phosphorus, the mechanically dehydrated sludge makes a valuable material for production of compost complying with the requirements set for soil improvers and materials substituting soil for crop production (Publications Office of the European Union 2001). Composting of sewage sludge from municipal wastewater treatment plants is practically a single method of biological treatment, which can provide a product that can be used in agriculture (Szymański et al. 2007). Whereas application of methane fermentation considerably improves effectiveness of the entire sludge processing process, application of a post fermentation material composting module ultimately determines quality of the final product, i.e. compost (Curtis & Claassen 2009, Carrizo et al. 2015). High concentration of total nitrogen in mechanically dehydrated sludge, generally falling within the 2÷7% dry mass range (Sidelko et al. 2010, Świerczek et al. 2018) and its high humidity amounting to 85÷75% (Kacprzak et al. 2017) cause that composting of sewage sludge requires addition, at the compost mass formation stage, of supplementary material with high concentration of organic carbon and low concentration of nitrogen. The optimum C/N ratio value at the moment of composting commencement should fall, according to various sources, into the 20÷35 interval (Bernal et al. 2009, Sweeten & Auvermann 2008) whereas value of this parameter in dehydrated sewage sludge generally does not exceed C/N=7 (Kacprzak et al. 2017).

DOI 10.1201/978100317669-7

Therefore, a statement can be made, that composting of sewage sludge without addition of any material reducing concentration of nitrogen due to the risk of NH_3 formation (Hellebrand & Kalk 2001) is practically impossible.

Furthermore, addition of various supplements is a factor modifying the carbon to nitrogen proportion in a way assuring proper C/N ratio (Alvi et al. 2017, Sanchez et al. 2017, Doublet et al. 2010).

An important element of the analysis of the course of the entire composting process is evaluation of the compost maturity level. Immature compost may contain phytotoxic substances mostly in form of short-chain organic acids, ammonia, hydrogen sulphide, phenol and other compounds, occurrence of which, has adverse effect on plant germination and growth processes. To prevent the adverse effects caused by application of immature compost, physico-chemical, microbiological and fertilising criteria of its maturity are used. Such physical features as colour, odour and temperature provide a general view of the composting process advancement level (Bernal et al. 2009, Sidelko et al. 2017). Chemical methods allow for determination of variation of biogenic elements content and, consequently, values of various indices describing speed of organic and mineral components transformation during composting. From agricultural point of view an important element is not only the total carbon content, but also the form of its occurrence. Transformation of organic matter during compost maturing phase leads to generation of large molecular compounds in form of organic polymers. This process is called humification and the generated substances having exceptionally complex molecular form are called humus. The forerunner of humic compounds are mainly lignin, cellulose and hemicellulose from which originate various products such as, among other things, amino acids and phenol, making a basic component of humic acids generated due to occurrence of various enzymatic reactions (Yuan et al. 2017). During the preliminary phase of organic matter transformation, in the humification process dominate fulvic acids (FA), which are transformed, over time, into humic acids (HA) (Kononowa 1968). Change of forms of organic carbon, occurring in form of the so-called specific and non-specific humic compounds, during composting process, makes a basis for determination of indices allowing for assessment of the humification process progress defined as HA/FA and HA/TOC (Hsu & Lo 1999, Sanchez-Monedero et al. 1999, Bustamante et al. 2008). The first index described by the content of humic acids carbon (C_{HA}) to fulvic acids carbon (C_{FA}) ratio, is indicated by PI (Polymerisation Index) abbreviation. The second index expresses the percentage of humic acids carbon content in total organic carbon (TOC); it is expressed as HI (Humification Index).

There are many examples in scientific literature describing research on composting of mixtures of sewage sludge within broad scope of C/N= 15÷28.9 ratio (Gonzalez et al. 2019, Zheng et al. 2018, Głąb et al. 2018, Li et al. 2017, Kulikowska & Sindrewicz 2018, Sidelko et al. 2017).

Generally, straw being a supplementary source of organic carbon, causes increase of C/N ratio value up to the level considered as optimal. However, straw is currently used more and more frequently in other sectors of economy, which means that it is in short supply on the market. Therefore, taking up any research work on the course of composting with reduced straw content, in relation to the amount originating from the balance of mass of carbon and nitrogen in the context of recommended C/N ratio, is justified.

The main objective of this research work was determination of impact of increased sewage sludge share in the mixture with straw on the course of humification of organic matter during composting. Our research comprised mostly an analysis of variation of humic substance content expressed by occurrence of fulvic and humic acids. Additionally contents of such organic compounds as lignin, cellulose and hemicellulose, occurrence of which may have impact on the values of humification indices, were determined.

7.2 MATERIAL AND METHODS

Our field research was performed at the site of Goleniów (Poland) wastewater treatment plant. Processing of the sludge generated in the municipal wastewater treatment process consist in its mechanical dewatered and than composting with addition of barley straw, wood chips and mature compost inoculum. Composting proceeds in roofed windrows approximately 70 m long, with dimensions of trapezoid transversal cross-section being: 3 m bottom base width and 1.5 m height. The windrows are mechanically overturned from time to time, twice a week during the first three weeks of composting, and, in subsequent weeks – once per week on average. Composting takes 4-5 months depending on the external conditions.

The field research was performed in two series (S1 and S2). In the first run - S1, two windrows varying in the mass proportion of their components being respectively for windrow No 1 - 4:1:1 and windrow No 2 - 8:1:2 where examined. These proportions means the mass share of the components in the compost mixture, i.e. sewage sludge: barley straw: half wood chips and inoculum (matured compost). In the second run - S2, which was performed after completion of S1, the method of accomplishment of the field research, including the composition of the composted mixture, i.e. windrows No 3- 4:1:1 and windrows No

4- 8:1:2, was the same. During the tests, changes of temperature in all windrows were monitored. From each windrow, samples of compost were taken to determine the following indicators: dry mass (d.m.) after sample drying at 105°C, total organic carbon (TOC) in elemental analysis by application of VarioMAX CN according to PN-Z-15011-3 standard and total nitrogen (N_{tot}) through elemental analysis having prepared samples in accordance with PN-R-04006 standard. During TOC determination using the VarioMAX CN analyzer, the analytical procedure for determination of only organic carbon forms was employed. The procedure is based on a modification done in the apparatus combustion system compared to the standard CN operating mode and is compatible with DIN/ISO 10694 standard. Also contents of organic substances, total phosphorus and selected heavy metals, with definition of their chemical forms, were being determined during the tests.

Contents of lignin, cellulose and hemicellulose were determined in composts using the filtration bags technique in Ankom A200. Content of neutral detergent fibre (NDF) was determined based on Van Soest method (Van Soest et al. 1991), content of acid detergent fiber (ADF) and content of lignin (ADL) were determined too. The cellulose content was determined based on the difference between the cumulative lignin and cellulose (ADF) amount and content of lignin itself (ADL), whereas content of hemicellulose was established based on the difference of NDF and ADF fraction shares.

Extraction of the sum of humus acids (HS) was performed using 0.5 M NaOH applying the modified IHSS method (Swift 1996). Fulvic acids (FA) were determined in solution after acidification using HCl to pH=2. Carbon in alkaline extracts (C_{HS}) and acidic extract (C_{FA}) was determined in VARIOMAX CN. Carbon in humic acids (C_{HA}) was determined as a difference between C_{HS} and C_{FA} carbon contents.

Absorbance in humus acids and humic acids contents was measured three times at the following wavelengths: $\lambda=280$ nm (A2), $\lambda=465$ nm (A4) and 665 nm (A6) (Sapek & Sapek 1986). Then, absorbance indicators defining the degree of humification A2/A4 and A4/A6 were calculated.

Results were worked out using Statistica 12 software from StatSoft. The analysed physico-chemical parameters data were presented as mean arithmetic values of three samples. The data reduction procedure was performed through the primary components analysis (PCA) using XLSTAT software from Addinsoft. If your text starts with a heading, place the cursor on the I of INTRODUCTION and type the correct text for the heading. Now delete the word INTRODUCTION and start with the text after a return. This text should have the tag First paragraph.

If your text starts without a heading you should place the cursor on the I of INTRODUCTION, change the tag to First paragraph and type your text after deleting the word INTRODUCTION, but not the return at the end.

7.3 RESULTS AND DISCUSSION

Test results are shown in Table 7.1. Values of N_{tot} , TOC, HA, FA, lignin, cellulose, hemicellulose, A2/A4 and A4/A6 constitute a mean value of the assays taken in two runs i.e. S1 and S2. The mean error of a single carbon and nitrogen assay calculated based on the elementary analysis using the VarioMAX analyzer was: TOC ± 0.11 and $N_{\text{tot}} \pm 0.025$. The detailed data, including that used for validation of the methodology, have been presented in the report available from the site of the STEP project (Interreg South Baltic 2018), which did not comprise IR spectral tests and lignin, cellulose and hemicellulose contents tests.

Table 7.1. Evolution of some parameters and indexes during composting

Composting time day (no.)	N _{tot} [g/kg d.m.]	TOC [g/kg d.m.]	HA [g/kg d.m.]	FA [g/kg d.m.]	Lignin [g/kg d.m.]	Cellulose [g/kg d.m.]	Hemicell. [g/kg d.m.]	PI	C/N	A2/A4	A4/A6
case no. 1 (windrows no. 1 and 3) - 4:1:1 (sewage sludge/straw/wood chips and inoculum)											
3 (1/1)	30.48	413.43	153.74	58.17	18.28	9.37	15.21	2.64	14	5.66	16.74
10 (2/1)	27.36	397.08	148.51	47.22	30.25	10.83	11.14	3.15	15	4.37	14.03
16 (3/1)	28.68	389.93	148.00	42.51	29.48	14.40	7.55	3.48	14	3.69	14.13
24 (4/1)	29.07	378.05	149.46	48.52	34.26	11.56	12.87	3.08	13	4.53	14.06
29 (5/1)	33.25	378.48	161.60	78.47	22.94	10.56	8.57	1.90	11	3.11	16.35
48 (6/1)	35.05	365.30	163.01	46.12	29.41	11.54	10.31	3.50	10	2.58	14.20
62 (7/1)	35.79	367.28	156.00	71.46	24.90	8.12	9.63	2.28	10	2.76	14.71
83 (8/1)	34.51	379.68	160.78	44.05	27.61	10.11	3.56	3.54	11	1.77	13.78
111 (9/1)	34.41	358.55	163.92	42.02	30.83	11.94	2.49	3.83	10	1.79	13.74
133 (10/1)	35.53	362.18	165.51	55.03	29.87	10.41	0.68	2.98	10	1.82	13.04
case no. 2 (windrows no. 2 and 4) - 8:1:2 (sewage sludge/straw/wood chips and inoculum)											
3 (1/2)	40.74	390.78	146.84	74.77	25.18	11.76	5.75	1.96	10	4.99	15.76
10 (2/2)	27.35	386.85	158.45	46.96	27.29	11.23	9.49	3.37	14	5.08	13.93
16 (3/2)	27.84	378.00	142.11	43.75	30.61	13.86	10.56	3.25	14	4.08	14.76
24 (4/2)	28.63	371.23	142.57	53.69	27.68	11.53	9.43	2.66	13	4.20	14.65
29 (5/2)	35.59	358.35	143.01	46.20	26.45	13.53	16.43	3.10	10	3.42	14.23
48 (6/2)	31.22	362.80	152.76	28.50	31.83	10.81	4.38	5.36	12	2.19	13.83
62 (7/2)	33.93	358.03	157.28	36.63	32.30	8.50	5.54	4.29	11	2.36	13.00
83 (8/2)	34.75	363.43	154.75	44.49	26.96	6.10	4.14	3.48	10	2.45	12.63
111 (9/2)	36.73	358.08	152.54	28.10	26.96	5.40	2.27	5.43	10	2.59	12.12
133 (10/2)	35.53	337.05	163.68	45.50	26.31	5.76	2.58	3.60	9	2.65	11.71
sewage sludge	74.80	339.15	169.73	105.38	14.27	3.53	13.64	1.61	5	-	-

The test results analysis was performed based on changes in the determined indicators values constituting mean values of assays for two windrows featuring the same proportions of windrow components i.e. windrow No 1 and 3- case No 1 and windrow No 2 and 4- case No 2. Figure 7.1 illustrates changes of the mean temperature values for the two above-defined cases.

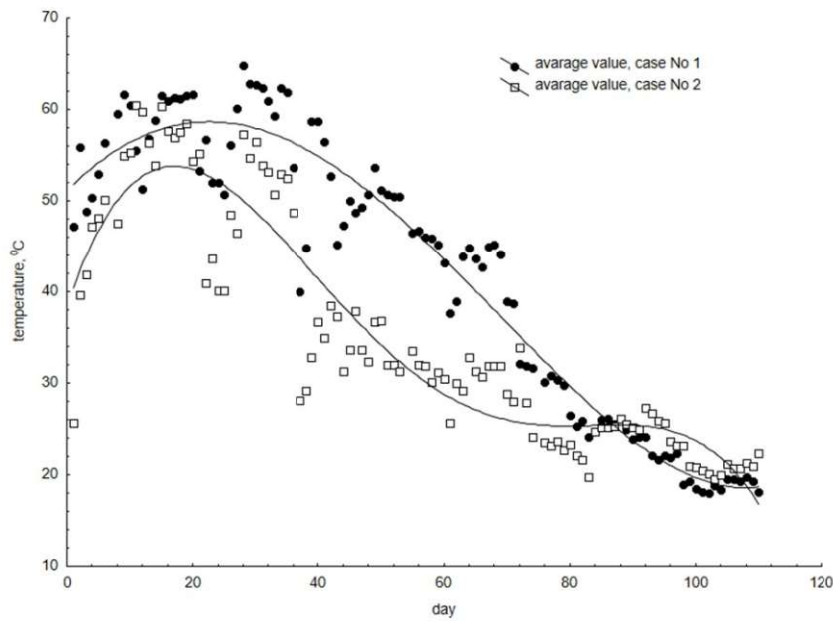


Figure 7.1 Variations of average temperature values in both cases during composting.

Already on the third day of composting, temperature in excess of 50°C (Fig.7.1) was noted in both cases. Such high temperature indicates intensive decomposition of organic matter during composting of both windrows. However, the thermophilic phase period in windrows of different compositions was not the same. In case No 2 (Fig.7.1) it was approx. 65 days, when the highest temperature was noted on approximately the 8th day of composting. In case No 1 (Fig.7.1) the thermophilic phase lasted in excess of 42 days, and the highest temperature was noted on approximately the 11th day of composting. Such situation may have originated from higher content of the sewage sludge fraction in windrow No 2 and 4. Insignificantly higher values for total nitrogen noted in these cases indicate higher accessibility of nutrients for development of thermophilic bacteria during composting. Temperature in excess of 50°C remained for a period ca. 50 and 20 days as shows curves for cases No 1 and 2 respectively (Fig.7.1).

The process of degradation of organic matter during composting was analysed based on TOC variations, which gradually decreased for two cases. The process conditions in the thermophilic phase promoted intensification of mineralisation, which resulted in 12% (case No 1) and almost 14% (case No 2) TOC reduction, by the end of composting of both windrows, with relation to its initial value (Fig.7.2). Higher intensity of organic matter biodegradation process in windrows No 2 and 4 were probably related to longer period of the thermophilic phase as well as higher composting temperature compared to windrows No 1 and 3. Such situation could contribute, in the opinion of Meng et al. (2017), to intense decomposition of cellulose and hemicellulose in the composed matter of case No 2.

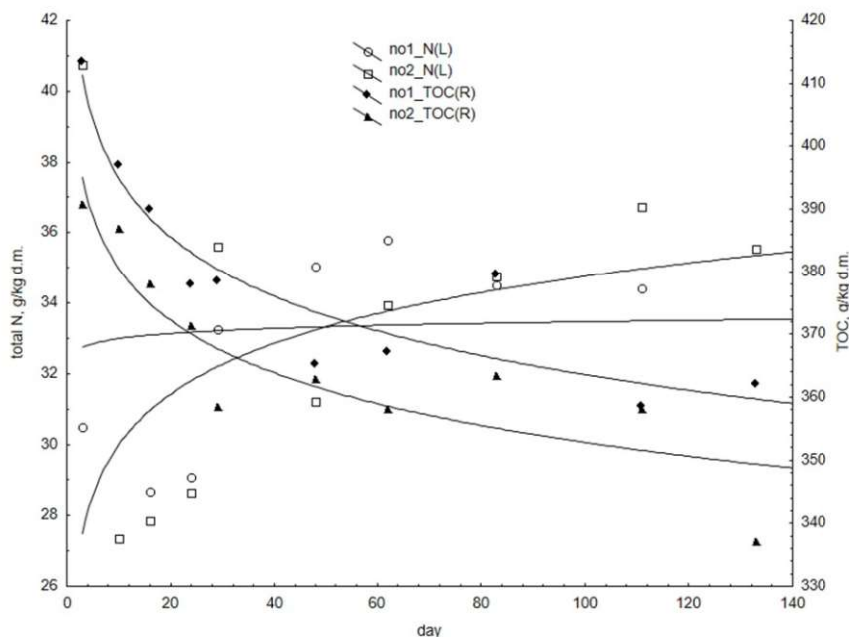


Figure 7.2. Change in TOC and total nitrogen concentration during the field research

Variations of HS concentration during composting were observed. In case No 1 approx. 27% reduction of FA content with relation to this parameter value at the beginning of the composting process was noted. In case No 2 this decrease was more pronounced and was in excess 58%. The herein described structures feature low molecular mass and high content of hydroxylic and carboxylic functional groups (Sellami et al. 2008). Faster decrease of FA content in case No 2 indicates better achievement of the stability level by organic matter; easily accessible carbon occurring in the composted matter was subjected to considerable decomposition. Also increase of HA content in both cases indicated achievement of sufficient stability by the tested composts. However, in case No 2, increase of HA was higher and appeared to be close to 12%. Such situation indicates more intense transformation of low-molecular substances into high-molecular ones and it may suggest, consequently, faster achievement of satisfactory level of maturity by compost with higher content of sewage sludge (Zhou & Selvam 2014). Humic acids could additionally be generated from other humic substances available in the compost, including fulvic acids (Kulikowska 2016).

The windrow composting process was analysed in terms of lignin, cellulose and hemicellulose contents. The research in the above scope was carried out only during the runs No 1 (windrows No 1 and 2). Contents of those substances in windrow No 1 decreased by 1.37%, 18.83%, 95.53%, and in windrow No 2 by - 7.11%, 51.02%, 79.76% respectively. A significant reduction of contents was noted only in the case of the two last parameters. Such situations confirms the fact that high process temperature favours decomposition of complex hydrocarbon structures i.e. cellulose and hemicellulose. However, occurrence of lignin hampered the organic matter decomposition processes. Its degradation proceeded mainly in acid environment and with participation of fungal enzymes. Higher temperature in windrow No 2 indicated higher activity of microorganisms in the thermophilic phase and contributed to effective degradation of the cellulose and hemicellulose fractions during composting.

PI index is extensively used for description of relative transformation of humic substance during composting and index reflects intensity of generation of complex humic acids molecules from less complex (Domeizel et al. 2004, Czekala 2008). The values of humification index for the tested windrows increased, but not in the same way. PI index for case No 1 increased almost by 14%, and for case No 2 – by 83%. However, mean initial values of this index were similar for both windrows and were: for case No 1-PI=2.64 and for case No 2 - PI=1.96 respectively. These values tell us that at the preliminary composting phase, low-molecular fractions of fulvic acids dominated in both windrows over the high-molecular fraction of humic acids. According to Zhou & Selvam (2014), HA/FA ratio within the interval of 3.6÷6.2 indicates generation of mature compost. The very moment in which windrows with lower sludge content (windrows No 1 and 3) reached the stable value of 3.6 occurred at the 83rd day of the process counting

from the date of composting commencement, whereas in windrows No 2 and 4 it was the 48th day. At the same time, the humification process in case No 2 proceeded in a more stable way, which was indicated by the dynamics of PI index value change. PI value for both cases was maintained above 3.6 until the end of the composting process. The significant impact on the humification process has the timing of the thermophilic phase, particularly its final stage. The thermophilic phase period was definitely longer for case No 2 and allowed for generation of fully mature compost at the 40th day.

At the next stage of tests A2/A4 and A4/A6 indices were determined; they were calculated from absorbance of humic acids in UV-VIS range. The first index indicates the content of organic substance at the preliminary decomposition stage (Sapek & Sapek 1986). At the preliminary phase of composting, this index clearly decreased in both compost windrows, which was associated with intensely proceeding processes of depolymerisation associated with microbiological decomposition of complex organic structures, mainly hemicellulose and cellulose. Said non-humic compounds usually absorb energy of radiation near UV ($\lambda=280$ nm) (Zbytniewski & Buszewski 2005a, b). After the 48th day of composting, value of A2/A4 index for case No 2 started to slightly increase until the end of the process. This can be explained by decrease of intensity of organic matter decomposition process. It can be supposed that at the same time an increase in the share of the phenol and benzenecarboxylic groups in the humic substances structure has occurred (Veeken et al. 2000). Value of this index for case No 1 decreased until the 83rd day of the process. During composting, the organic material transformed gradually into structures of highly aromatic degree and high-molecular mass (Lv et al. 2013, Zhang et al. 2015). Such situation was confirmed by decrease of A4/A6 index for both windrows. During 133 days of composting, A4/A6 index decreased for case No 1 by approximately 22%, and for case No 2 – by approximately 26%. Such difference was probably caused by more intense decomposition of the organic matter in case No 2, which had a favourable effect on the process of humification of composted materials (Yuan et al. 2016). The above results indicate that compost with lower straw content may not only get to the intended stability, but may also mature faster.

The changes in the value of the PI index and the absorbance indices of electromagnetic radiation in the range of visible light (VIS) and ultraviolet (UV) are identified with the structural reconstruction of organic matter. The strong relationship between these indices is evidenced by the high negative Pearson correlation coefficient- r , calculated separately for individual pairs of indexes presented in Figures 7.3 and 7.4. It was found that in the case of the correlation between A2/A4 and PI the value of the coefficient r in compost with a lower ratio C/N- the case No. 2 compared to the case No. 1 is more than double and equals: -0.3 and -0.74, respectively. The value of the A2/A4 parameter related to the presence of organic compounds being a precursor of humic substances during composting gradually decreases (Table 7.1). At the same time, the value of the PI index is rising as a result of the HA increase and FA decrease. Lower value of the correlation coefficient A2/A4 vs. PI, $r=-0.74$ in the case of No 2, so when composting sewage sludge with a lower straw content, it may prove that the increased content of sewage sludge in the composted mixture has a positive effect on the humification process.

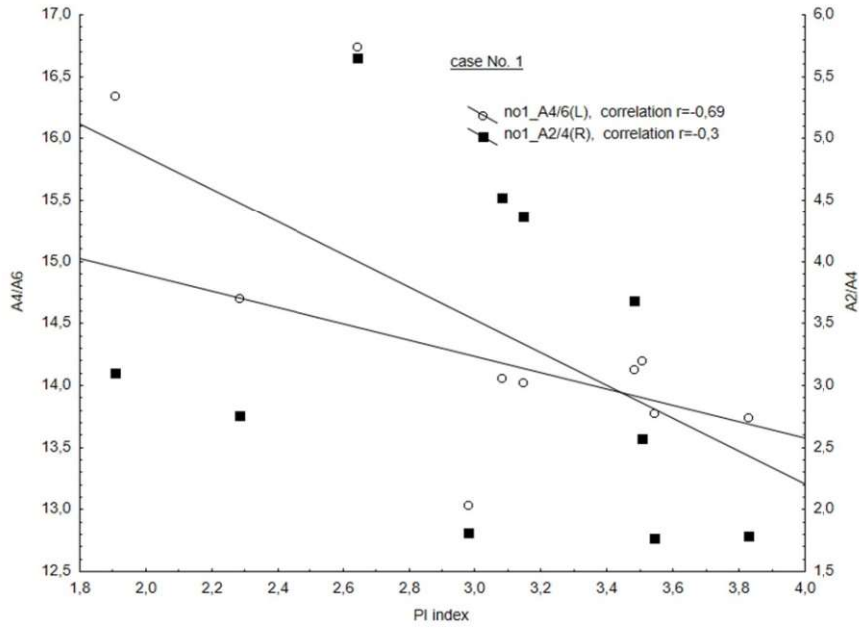


Figure 7.3. Correlation between absorbance coefficients A4/A6 and A2/A4 vs. PI index- case no.1

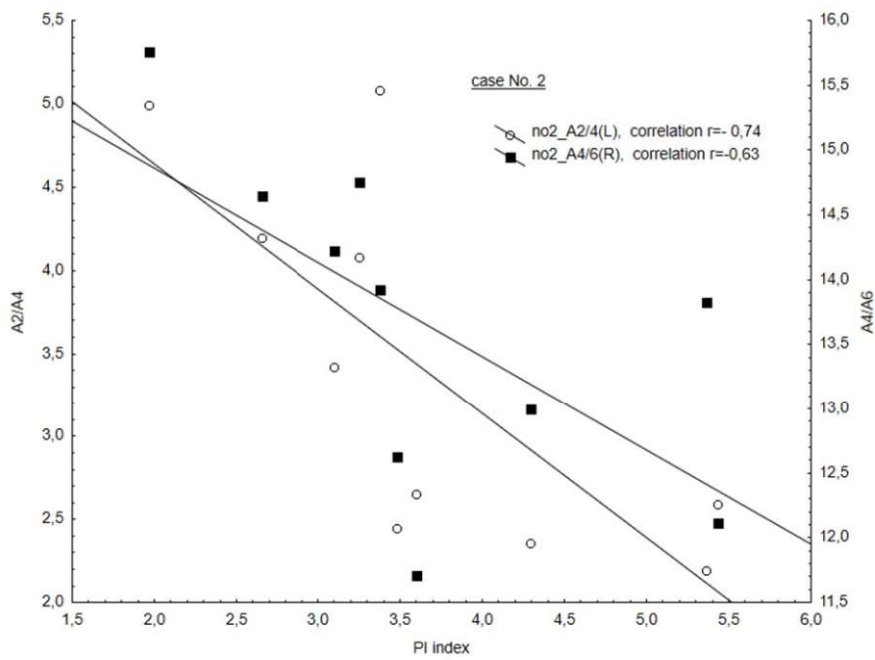


Figure 7.4. Correlation between absorbance coefficients A2/A4 and A4/A6 vs. PI index- case no.2.

7.4 CONCLUSIONS

Quality of compost produced in industrial conditions depends on, among other things, share of the straw as an additional source of organic carbon. Unfortunately, this material is currently in short supply, therefore, costly. The tests we performed revealed that reduction of barley straw share in sewage sludge composting process may be, to some extent, favourable for the process. Such situation creates better condi-

tions for the microorganism being a component of sewage sludge. Their occurrence may have favourable impact on decomposition and transformation of organic matter. Reducing barley straw content in the sewage sludge composting process, one can intensify the biodegradation process thus extending the thermophilic phase and, at the same time, increasing the degree of humification of the final product. However, during the ensuing tests, the minimum straw dose must be defined because excessive reduction of straw share in composted matter may inhibit the maturing processes, therefore, extend the entire composting operation.

Also the issue of transformation of heavy metals, the quantity of which increases with increased share of sewage sludge in the composted mass, is important. The issue of transformation of heavy metals compounds during composting, that was documented in numerous research works (Janowska et al. 2017, Robledo-Mahon et al. 2019, Liu et al. 2019), is extremely important in the context of evaluation of the real hazard, particularly in the case of use of the sewage sludge based compost in agriculture. My own research of this matter is continued.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was partly funded by the European Union Interreg South Baltic Programme, „Sludge Technological Ecological Progress - increasing the quality and reuse of sewage sludge” number STHB.02.02.00-32-0110/17.

REFERENCES

- Alavi, N., Daneshpajou, M., Shirmardi, M., Goudarzi, G., Neisi, A. & Babaei, A.A. 2017. Investigating the efficiency of co-composting and vermicomposting of vinasse with the mixture of cow manure wastes, bagasse, and natural zeolite. *Waste Management* 69: 117–126.
- Bernal, M.P., Alburquerque, J.A. & Moral, R. 2009. Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review. *Bioresource Technology* 100(22): 5444–5453.
- Bustamante, M.A., Paredes, C., Marhuenda-Egea, F.C., Pérez-Espinoza, A., Bernal, M.P. & Moral, R. 2008. Co-composting of distillery with animal manures: carbon and nitrogen transformations in the evaluation of compost stability. *Chemosphere* 72(4): 551–557.
- Carrizo, M.E., Alesso, C.A., Cosentino, D. & Imhoff, S. 2015. Aggregation agents and structural stability in soils with different texture and organic carbon content. *Scientia Agricola* 72(1): 75–82.
- Curtis, M.J. & Claassen, V.P. 2009. Regenerating topsoil functionality in four drastically disturbed soil types by compost incorporation. *Restoration Ecology* 17(1): 24–32.
- Czekala, J. 2008. Chemical properties of a compost produced on the basis of sewage sludge and different biowastes (in Polish). *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering* 53(3): 35–41.
- Domeizel, M., Khalil, A. & Prudent, P. 2004. UV spectroscopy: a tool for monitoring humification and for proposing an index of the maturity of compost. *Bioresource Technology* 94(2): 177–184.
- Doublet, J., Francou, F., Poitrenaud, M. & Houot, S. 2010. Sewage sludge composting: Influence of initial mixtures on organic matter evolution and N availability in the final composts. *Waste Management* 30(10): 1922–1930.
- Głąb, T., Żabiński A., Sadowska, U., Gondek, K., Kopeć, M., Mierzwa–Hersztek, M. & Taborc, S. 2018. Effects of co-composted maize, sewage sludge, and biochar mixtures on hydrological and physical qualities of sandy soil. *Geoderma* 315: 27–35.
- Gonzalez, D., Colon, J. Gabriel, D. & Sanchez, A. 2019. The effect of the composting time on the gaseous emissions and the compost stability in a full-scale sewage sludge composting plant. *Science of the Total Environment* 654: 311–323.
- Hellebrand, H.J. & Kalk, W.D. 2001. Emission of methane, nitrous oxide and ammonia from dung windrows. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 60: 83–87.
- Hsu, J.H. & Lo, S.L. 1999. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformations during composting of pig manure. *Environmental Pollution* 104(2): 189–196.
- Interreg South Baltic 2018. STEP. Sludge Technological Ecological Progress - increasing the quality and reuse of sewage sludge. Project no. STHB.02.02.00-32-0110/17, (<https://www.step-interreg.eu/pl/>)
- Janowska, B., Szymański, K., Sidelko, R., Walendzik, B. & Siebielska, I. 2017. Assessment of mobility and bioavailability of mercury compounds in sewage sludge and composts. *Environmental Research* 156: 394–403.
- Kacprzak, K., Neczaj, E., Fijałkowski, K., Grobelaka, A., Grosser, A., Worwag, M., Rorat, A., Brattebo, H., Almas, A. & Singh, B.R. 2017. Sewage sludge disposal strategies for sustainable development. *Environmental Research* 156: 39–46.
- Kulikowska, D. & Sindrewicz, S. 2018. Effect of barley straw and coniferous bark on humification process during sewage sludge composting. *Waste Management* 79: 207–213.

- Kulikowska, D. 2016. Kinetics of organic matter removal and humification progress during sewage sludge composting. *Waste Management* 49: 196–203.
- Kononowa, M.M. 1968. *Substancje chemiczne gleby, ich budowa, właściwości i metody badań (Soil chemicals, their structure, properties and research methods)* (in Polish). Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne.
- Li, S., Li, D., Li, J., Li, G. & Zhan, B. 2017. Evaluation of humic substances during co-composting of sewage sludge and corn stalk under different aeration rates. *Bioresource Technology* 245: 1299–1302.
- Liu, L., Wang, S., Guo, X.P. & Wang, H.G. 2019. Comparison of the effects of different maturity composts on soil nutrient, plant growth and heavy metal mobility in the contaminated soil. *Journal of Environmental Management* 250: 109525.
- Lv, B., Xing, M., Yang, J., Qi, W. & Lu, Y. 2013. Chemical and spectroscopic characterization of water extractable organic matter during vermicomposting of cattle dung. *Bioresource Technology* 132: 320–326.
- Meng, L., Li, W., Zhang, S., Wu, C. & Lv, L. 2017. Feasibility of co-composting of sewage sludge, spent mushroom substrate and wheat straw. *Bioresource Technology* 226: 39–45.
- Publications Office of the European Union 2001. Commission Decision. Establishing ecological criteria for the award of the community eco-label to soil improvers and growing media. 2001/688/EC, (<https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/9781b13a-e8aa-4be4-9d38-f55e448fc03b>).
- Robledo-Mahón, T., Martín, M.A., Gutiérrez, M.C., Toledo, M., González, I., Aranda, E., Chica, A.F. & Calvo, C. 2019. Sewage sludge composting under semi-permeable film at full-scale: Evaluation of odour emissions and relationships between microbiological activities and physico-chemical variables. *Environmental Research* 177: 108624.
- Sanchez, O.J., Ospina, D.A. & Montoya, S. 2017. Compost supplementation with nutrients and microorganisms in composting process. *Waste Management* 69: 136–153.
- Sanchez-Monedero, M.A., Roig, A., Cegarra, J. & Bernal, M.P. 1999. Relationship between water-soluble carbohydrate and phenol fraction and the humification indices of different organic waste during composting. *Bioresources Technology* 70(2): 193–201.
- Sapek, B. & Sapek, A. 1986. The use of 0.5 M sodium hydroxide extract for characterizing humic substances from organic formations. *Soil Science Annual* 37(2-3): 139–147.
- Sellami, F., Hachicha, S., Chtourou, M., Medhioub, K. & Ammar, E. 2008. Maturity assessment of composted olive mill wastes using UV spectra and humification parameters. *Bioresource Technology* 99(15): 6900–6907.
- Sidełko, R., Siebielska, I., Janowska, B., Skubała, A. 2017. Assessment of biological stability of organic waste processed under aerobic conditions. *Journal of Cleaner Production* 164: 1563–1570.
- Sidełko, R., Janowska, B., Walendzik, B. & Siebielska, I. 2010. Two composting phases running in different process conditions timing relationship. *Bioresources Technology* 101(17): 6692–6698.
- Sweeten, J.M. & Auvermann, B.W. 2008. Composting Manure and Sludge. *Agrilife Extension* E-479: 06–08.
- Swift, R.S. 1996. Organic Matter Characterization. In: D.L. Sparks, A.L. Page, P.A. Helmke & R.H. Loeppert (eds), *Methods of Soil Analysis Part 3—Chemical Methods*: 1011–1069. Madison Wis.: Soil Science Society of America.
- Szymański, K., Sidełko, R., Janowska, B. & Siebielska, I. 2007. Monitoring of waste landfills (in Polish). *Scientific Papers of the Faculty of Civil and Environmental Engineering* 23:75–133.
- Świerczek, L., Cieślak, B.M. & Konieczka, P. 2018. The potential of raw sewage sludge in construction industry- A review. *Journal of Cleaner Production* 200: 342–356.
- Van Soest, P.J., Robertson, J.B. & Lewis, B.A. 1991. Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber, and non-starch polysaccharides in relation to animal nutrition. *Journal of Dairy Science* 74(10): 583–597.
- Veeken, A., Nierop, K., Wilde, V.D. & Hamelers, B. 2000. Characterisation of NaOH-extracted humic acids during composting of a biowaste. *Bioresource Technology* 72(1): 33–41.
- Yuan, J., Chadwick, D., Zhang, D., Li, G., Chen, S., Luo, W., Du, L., He, S., & Peng, S. (2016). Effects of aeration rate on maturity and gaseous emissions during sewage sludge composting. *Waste Management*, 56, pp. 403–410, DOI: 10.1016/j.wasman.2016.07.017.
- Yuan, Y., Xi, B., He, X., Tan, W., Gao, R., Zhang, H., Yang, Ch., Zhao, X., Huang, C. & Li, D. 2017. Compost-derived humic acids as regulators for reductive degradation of nitrobenzene. *Journal of Hazardous Materials* 339: 378–384.
- Zbytniewski, R. & Buszewski, B. 2005a. Characterization of natural organic matter (NOM) derived from sewage sludge compost. Part 1: chemical and spectroscopic properties. *Bioresource Technology* 96(4): 471–478.
- Zbytniewski, R. & Buszewski, B. 2005b. Characterization of natural organic matter (NOM) derived from sewage sludge compost. Part 2: multivariate techniques in the study of compost maturation. *Bioresource Technology* 96(4): 479–484.
- Zhang, J., Lv, B., Xing, M. & Yang, J. 2015. Tracking the composition and transformation of humic and fulvic acids during vermicomposting of sewage sludge by elemental analysis and fluorescence excitation–emission matrix. *Waste Management* 39: 111–118.
- Zheng, G., Wang, T., Niu, M., Chen, X., Liu, Ch., Wang, Y. & Chen, T. 2018. Biodegradation of nonylphenol during aerobic composting of sewage sludge under two intermittent aeration treatments in a full-scale plant. *Environmental Pollution* 238: 783–791.
- Zhou, Y., Selvam, A. & Wong, J.W.C. 2014. Evaluation of humic substances during co-composting of food waste, sawdust and Chinese medicinal herbal residues. *Bioresource Technology* 168: 229–234.

6.3 Assessment of mobility of Zn and Cu compounds during composting of sewage sludge (A3)

Leśniańska A., Janowska B., Królak R., Flisiak J. (2020). Assessment of mobility of Zn and Cu compounds during composting of sewage sludge. Monografia Wydziału Mechanicznego Politechniki Koszalińskiej 382, 73-86.

POLITECHNIKA KOSZALIŃSKA

TENDENCJE ROZWOJOWE W BADANIACH INŻYNIERSKICH

Pod redakcją

Błażeja Bałasa | Jerzego Chudego | Wojciecha Kapłonka
Waldemara Kuczyńskiego | Krzysztofa Nadolnego | Pawła Sutowskiego

Koszalin 2020



POLITECHNIKA KOSZALIŃSKA
WYDZIAŁ MECHANICZNY

TENDENCJE ROZWOJOWE W BADANIACH INŻYNIERSKICH

Pod redakcją

Błażeja Bałasza | Jerzego Chudego | Wojciecha Kapłonka
Waldemara Kuczyńskiego | Krzysztofa Nadolnego | Pawła Sutowskiego

KOSZALIN 2020

MONOGRAFIA NR 382
WYDZIAŁ MECHANICZNY

ISSN 0239-7129
ISBN 978-83-7365-545-4

Przewodniczący Uczelnianej Rady Wydawniczej
Zbigniew Danielewicz

Recenzenci

Jerzy Chudy
Wojciech Kapłonek
Marcin Kruzel
Krzysztof Kukielka
Krzysztof Nadolny
Tomasz Piskier
Jarosław Plichta
Tomasz Rydzkowski
Adam Słowik
Paweł Sutowski
Mirosław Wesółowski

Skład i łamanie
Tomasz Chaciński

Projekt okładki
Wojciech Kapłonek

© Copyright by Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej
Koszalin 2020

Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej
75-620 Koszalin, ul. Raclawicka 15-17

Koszalin 2020, wyd. I, ark. wyd. 18,3, nakład 100 egz., format B-5
Druk: Mazowieckie Centrum Poligrafii, Marki

Spis treści

Elektronika i informatyka

Oskar STACHYRA, Jakub Zbigniew STACHYRA: Pozycjonowanie metodą Precise Point Positioning przy użyciu wielu systemów nawigacji satelitarnej7

Energetyka

Mikołaj KOŁTONOWSKI, Remigiusz KOŁTONOWSKI,
Stanisław PALUBICKI: Wpływ rozwoju elektromobilności na rynek elektroenergetyczny.....25

Inżynieria lądowa

Marcin JAGODA, Paulina STAŁOWSKA: Technika SLR jako narzędzie do analizy lokalnych parametrów pływowych41

Roksana KRÓLAK, Aleksandra LEŚNIAŃSKA, Jacek FILISIAK:
Wyznaczenie wpływu suplementacji na przebieg procesu kompostowania osadów ściekowych.....59

Aleksandra LEŚNIAŃSKA, Beata JANOWSKA, Roksana KRÓLAK,
Jacek FILISIAK: Ocena mobilności związków Zn i Cu podczas kompostowania osadów ściekowych.....73

Inżynieria materiałowa

Jolanta WRÓBLEWSKA-KREPSZTUL, Tomasz RYDZKOWSKI:
Degradacja tworzyw polimerowych – znaczenie terminu.....89

Inżynieria mechaniczna

Łukasz BOHDAL, Marcin KUŁAKOWSKI: Analiza możliwości zastosowania modelowania MES w prognozowaniu jakości ciętej krawędzi stali elektrotechnicznej laserowanej107

Łukasz BOHDAL, Damian SCHMIDTKE: Zastosowanie lasera włóknowego do procesu cięcia elementów wykonanych ze stali nierdzewnej119

Jarosław CHODÓR, Jan KRYSTECKI, Jacek TYMIŃSKI: Budowa stanowiska laboratoryjnego – frezarka CNC.....131

Jerzy CHUDY, Katarzyna KOŚKA, Mateusz MIKSZA: Analiza zjawisk termicznych i mechanicznych zachodzących w tarczy hamulcowej w procesie hamowania145

Emilia GIERSZEWSKA: Rozwój metod tworzenia i badań prototypów na przestrzeni wieków157

Damian GRZESIAK: Projekt konstrukcyjny stanowiska badawczego sterowanego numerycznie do wykonywania spoin wzdłużnych	171
Paweł JAGODZKI, Wiesław SZADA-BORZYSZKOWSKI: Projekt konstrukcyjny podajnika elementów drewnianych dla urządzenia optymalizującego rozkrój	179
Michał KONDASZEWSKI, Grzegorz CHOMKA: Projekt konstrukcyjny minikoparki o zwiększonym zasięgu roboczym.....	201
Leon KUKIEŁKA, Łukasz BOHDAL, Radosław PATYK, Rafał GRYGLICKI, Piotr KASPRZAK: Zastosowanie lasera ultrafioletowego pracującego w warunkach zimnej ablacji do wycinania etykiet stosowanych w opakowaniach do żywności	235
Agnieszka KUŁAKOWSKA, Marcin KUŁAKOWSKI: Modeling and computer simulation of burnishing rolling process	245
Agnieszka KUŁAKOWSKA, Marcin KUŁAKOWSKI: Numerical analysis of burnishing rolling process of determined surface	259
Oliwia ŁUPICKA: Wpływ wybranych parametrów eksploatacyjnych na stan powierzchni mikro-łożysk ślizgowych.....	269
Bartłomiej MŁYŃSKI, Igor MACIEJEWSKI: Badanie układu sterowania aktywnym układem zawieszenia siedziska z mięśniami pneumatycznymi.....	283
Marcin ROMANOWSKI, Krzysztof NADOLNY: Analiza struktury geometrycznej powierzchni blachy ze stali X5CRNI18-10 po cięciu strugą wodno-ścierną oraz strumieniem fotonów.....	295
<i>Inżynieria rolnicza</i>	
Aleksandra PACHUTA, Jerzy CHOJNACKI: Metody mapowania chwastów na polach uprawnych.....	317
Magdalena PIEKUTOWSKA, Gniewko NIEDBAŁA: Diploid potato forms as a chance to improve traditional varieties	331
Agnieszka ZDANOWICZ, Jerzy CHOJNACKI: Analiza wpływu dodatku miąższu i soku z korzenia buraka pastewnego do siewki słomy jęczmiennej na wybrane właściwości granulatu.....	343
<i>Technologia żywności</i>	
Patryk HARA: Odwadnianie osmotyczne – istotna technika w przetwórstwie spożywczym.....	361

Aleksandra LEŚNIAŃSKA^{1*}
Beata JANOWSKA¹
Roksana KRÓLAK¹
Jacek FILISIAK¹

OCENA MOBILNOŚCI ZWIĄZKÓW ZN I CU PODCZAS KOMPOSTOWANIA OSADÓW ŚCIEKOWYCH

ASSESSMENT OF MOBILITY OF ZN AND CU COMPOUNDS DURING COMPOSTING OF SEWAGE SLUDGE

Streszczenie: Artykuł przedstawia wyniki badań, dotyczące efektów kompostowania osadów, w ustalonych proporcjach związanych z ilością zastosowanego materiału strukturotwórczego (słomy). Badania prowadzono w dwóch etapach, po dwie przyzmy w każdym. Przyzmy różniły się udziałem masowym osadów ściekowych i materiału strukturotwórczego. Każdy etap kompostowania trwał 133 doby. W artykule przedstawiono wpływ składu mieszaniny odpadów, o zmiennych proporcjach, na transformację wybranych metali ciężkich (Zn, Cu), zachodzącą podczas kompostowania. Miedź występowała głównie we frakcji organicznej, natomiast cynk we frakcji związanej z tlenkami Fe/Mn. W trakcie kompostowania następowała immobilizacja badanych metali.

Słowa kluczowe: proces kompostowania, frakcjonowanie metali, osady ściekowe, cynk, miedź.

Abstract: The article presents the results of research on the effects of sludge composting, in fixed proportions related to the amount of structure-forming material (straw) used. The research was carried out in two stages, two prisms each. Prisms differed in the mass share of sewage sludge and structuring material. Each stage of composting lasted 133 days. The article presents the influence of the composition of the waste mixture, with variable proportions, on the transformation of selected heavy metals (Zn, Cu) that occurs during composting. Copper was mainly found in the organic fraction, while

¹ Wydział Inżynierii Lądowej, Środowiska i Geodezji, Politechnika Koszalińska

zinc was found in the fraction associated with Fe / Mn oxides. During composting, the studied metals were immobilized.

Key words: composting process, metal fractionation, sewage sludge, zinc, copper.

1. Wstęp

Wynikiem procesu oczyszczania ścieków w Zakładach Komunalnych jest ściek oczyszczony i odpad jakim jest osad ściekowy. Wraz ze wzrastającą świadomością ekologiczną, zmianami prawnymi, zaczęto postrzegać odpady, jakim są komunalne osady ściekowe jako cenne źródło substancji biogenych. Zaletą osadów ściekowych jest ich skład, pozwalający na wykorzystanie ich w celach rolniczych. Niemniej jednak bogactwo w substancje organiczne oraz wiele makro- i mikroelementów nie pozwala na bezpośrednie wprowadzanie osadów ściekowych do środowiska. Aby osady ściekowe mogły zostać zastosowane jako nawóz organiczny, poddawane są procesowi kompostowania.

Kompostowanie odpadów organicznych jest procesem biologicznego utleniania, obejmującym mineralizację i częściową humifikację materii organicznej, co prowadzi do stabilnego produktu końcowego, wolnego od patogenów, fitotoksyczności i określonych właściwości huminowych. W trakcie pierwszego etapu procesu, proste związki organiczne ulegają mineralizacji i są metabolizowane przez mikroorganizmy, a produktami tych przemian są ditlenek węgla, amoniak, woda, kwasy organiczne i ciepło. Kompostowanie prowadzi do zmniejszenia objętości odpadów, zniszczenia nasion chwastów i drobnoustrojów chorobotwórczych. Właściwe przeprowadzenie procesu kompostowania gwarantuje uzyskanie stabilnego i nieszkodliwego produktu końcowego, który może być stosowany jako środek do kondycjonowania gleby lub jako nawóz organiczny [1].

Zazwyczaj otrzymanym produktem po procesie kompostowania jest materiał, który można wykorzystać do celów przyrodniczych jako polepszacz glebowy. Aby wyprodukowany kompost można było bezpiecznie zastosować w przyrodzie, musi spełniać wymagania, które określono w przepisach:

- krajowych, regulujących zasady rolniczego stosowania kompostu wytworzonego na bazie komunalnych osadów ściekowych, posiadającego status nawozu organicznego lub środka wspomagającego uprawę roślin,
- unijnych dotyczących zasad bezpośredniego wykorzystania osadów ściekowych na gruntach użytkowanych rolniczo.

Ograniczeniem w stosowaniu osadów ściekowych może być zawartość metali ciężkich oraz obecność patogenów i mikroorganizmów chorobotwórczych [4].

Całkowita zawartość metali ciężkich nie pozwala ocenić stopnia zagrożenia dla środowiska naturalnego, jakie może stanowić aplikacja do gleby kompostowanego osadu ściekowego. W celu określenia biodostępności, mobilności i reaktywności pierwiastków śladowych, wykorzystuje się procedury analityczne oparte o ekstrakcję sekwencyjną [4]. Najczęściej stosowana jest ekstrakcja sekwencyjna opracowana przez Tessiera i współpracowników [3]. Polega ona na wyodrębnieniu pięciu frakcji: jonowymiennej, związanej z węglanami, z tlenkami Fe/Mn, z substancją organiczną oraz frakcją rezydualną. Udowodniono, że metale w postaci związków jonowymiennych i rozpuszczalnych w wodzie mogą migrować i gromadzić się w tkankach roślinnych [5].

W artykule przedstawiono ocenę wpływu zmiany składu przym kompostowych na transformację metali ciężkich, zawartych w osadach ściekowych.

W celu określenia, jak ilość słomy użyta do procesu kompostowania wpływa na jakość kompostu, wykonano badania zawartości metali ciężkich. Badania polegały na przeprowadzeniu analizy jakościowo-ilościowej wybranych parametrów obejmujących metale ciężkie tj. cynk i miedź. Mimo, iż metale te nie są ujęte w obowiązujących przepisach krajowych, ich ilość w kompoście wykorzystywanym jako nawóz organiczny reguluje nowe Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady UE 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r. ustanawiające przepisy dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych UE, zmieniające rozporządzenia (WE) nr 1069/2009 i (WE) nr 1107/2009 oraz uchylające rozporządzenie (WE) nr 2003/2003 (tekst mający znaczenie dla EOG).

Celem pracy było przedstawienie przemian związków cynku i miedzi, zachodzących w czasie kompostowania osadów ściekowych oraz ocena mobilności badanych metali ciężkich.

2. Obiekt badań

Badania przeprowadzono na terenie Oczyszczalni Ścieków w Goleniowie o przepustowości 8 190 m³/d. Do oczyszczalni trafiają ścieki z gminy i miasta Goleniów. Miasto położone jest w zachodniej części województwa zachodniopomorskiego na Prawobrzeżu Szczecińskim. Roczna produkcja ścieków oczyszczonych to 2 000 000 m³/rok. Osady ściekowe trafiają do znajdującej się na terenie oczyszczalni kompostowni. Osady są przetwarzane biologicznie w warunkach tlenowych.

Przedmiotem badań były cztery przyzmy kompostowe o objętości 50 m³ każda. Każda z przyzm składała się z osadów ściekowych, materiału strukturotwórczego (słomy) i osadu dojrzałego (*innoculum*). Ich skład nie zmieniał się, różniły się natomiast stosunkiem zaimplementowanych składników. Przyzmy miały 70 m długości i 3 m wysokości (głębokość 1,5 m). Materiał do badań był składowany na utwardzonej powierzchni pod zadaszeniem. Mieszanka była cyklicznie poddawana wymieszaniu poprzez przerzucenie.

3. Metodyka badań

Artykuł przedstawia wyniki badań dotyczące efektów kompostowania osadów ściekowych w ustalonych proporcjach związanych z ilością zastosowanego materiału strukturotwórczego (słomy). Badania prowadzono na dwóch przyzmach kompostowych różniących się udziałem masowym osadów ściekowych i materiału strukturotwórczego. Przyzmy miały objętość 50 m³. Badanie wykonano dwukrotnie (etap 1 i etap 2). Każdy z etapów trwał 133 doby.

Badania były prowadzone w dwóch etapach: Etap 1 – w okresie od 04.05.2018 do 11.09.2018; Etap 2 – w okresie od 24.10.2018 do 05.03.2019. W każdym z etapów przedmiotem badań były dwie przyzmy kompostowe. W etapie pierwszym badano przyzmy E1P1 i E1P2, w etapie drugim E2P1 i E2P2. Przyzmy P1 i P2 miały tę samą objętość i wymiary, różniły się natomiast stosunkiem składników. Udział masowy poszczególnych substratów w przyzmach kompostowych przedstawiono w tabeli 1.

Badania były prowadzone z różnych porach roku. Etap I prowadzono w okresie letnim, zaś etap 2 w okresie jesienno-zimowym. W związku z powyższym parametry zastosowanych osadów ściekowych różniły się w obu etapach.

Tabela 1

Skład i wielkości udziałów masowych w pryzmach kompostowych

Składnik kompostu	Skład pryzm kompostowych w etapie 1 i etapie 2	
	Pryzma nr 1 E1P1*, E2P1***	Pryzma nr 2 E1P2**, E2P2****
	[części wagowe]	[części wagowe]
Osad ściekowy	4	8
Materiał strukturotwórczy (słoma)	1	1
Zrębki drewniane	0,5	1
Kompost dojrzały (inioculum)	0,5	1

^{*)} E1P1 – etap 1 pryzma 1; ^{**)} E1P2 – etap 1 pryzma 2; ^{***)} E2P1 – etap 2 pryzma 1;
^{****)} E2P2 – etap 2 pryzma 2

Próbki do badań w obu etapach pobierano z pryzm w 3.; 10.; 16.; 24.; 29.; 48.; 62.; 83.; 111. i 133. dobie kompostowania. Próbkę reprezentatywną o masie 1 kg otrzymano w wyniku wymieszania 10 kg kompostu, pobieranego z różnych miejsc pryzmy. Zabezpieczony w szczelnym opakowaniu z tworzywa materiał przechowywany był w temp. -20°C . W każdym etapie przebadano 20 prób reprezentatywnych oraz 3 próbki substratów wykorzystywanych do formowania kompostowanej mieszaniny.

Zawartość całkowitego węgla organicznego i stężenie azotu ogólnego oznaczano przy użyciu makroanalizatora Vario Max CN.

Próbki pobrane z pryzm kompostowych, suszono w temperaturze 105°C , następnie mielono i przesiewano przez sito o średnicy oczek 0,75 mm. Tak przygotowane próbki poddawano mineralizacji mieszaniną odczynników: 65% HNO_3 , 75% HClO_4 i 30% H_2O_2 , a następnie mineralizowano przy użyciu energii mikrofalowej (aparatury Milestone 1200 Mega). Oznaczenie metali wykonano techniką FAAS (aparatury Solaar Thermo Scientific iCE 3500 / iCE 3500Z).

Fracjonowanie metali przeprowadzono w oparciu o pięciostopniową ekstrakcję sekwencyjną zaproponowaną przez Tessiera i współpracowników. Wy-suszoną, zmieloną i przesianą próbkę o masie 1 g poddano ekstrakcji sekwencyjnej, której schemat przedstawiono w tabeli 2. Po każdym etapie ekstrakcji, próbki były odwirowywane (wirówka MPW-350) przez 10 min. (5000 obr./min). Następnie dodano 5 cm^3 wody dejonizowanej i powtórnie odwirowa-no. Oba eluaty zostały połączone i w tak przygotowanych ekstraktach oznaczano zawartość metali. Dla każdej badanej próbki wykonano 3 równoległe ozna-czenia. Zawartość metali we frakcji V oznaczono jako różnicę między zawarto-ścią całkowitą a sumą frakcji FV = zawartość całkowita (T cont.) – (FI+FII+FIII+FIV)

Tabela 2

Schemat postępowania analitycznego [3]

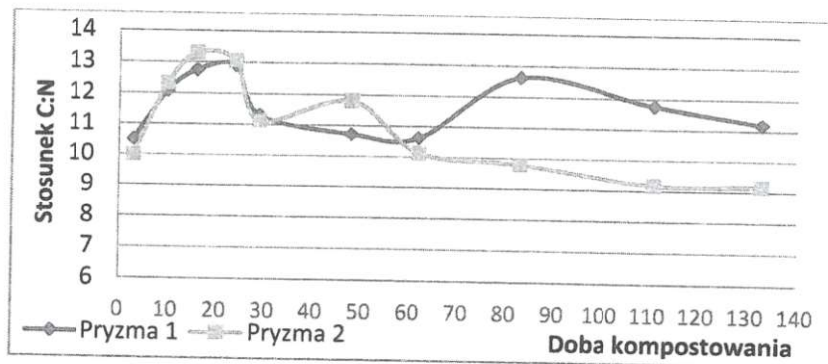
Etap	Frakcja	Warunki ekstrakcji	Temperatura	Czas
FI	Jonowymienna	10 cm ³ 1 M CH ₃ COONH ₄ pH = 7	20°C	1,0 h
FII	Związana z węglanami	20 cm ³ 1M CH ₃ COONa, pH = 5	20°C	5,0 h
FIII	Metale związane z tlenkami żelaza i manganu	20 cm ³ 0,04 M NH ₂ OH·HCl w 5% (v/v) CH ₃ COOH	95°C	5,0 h
FIV	Metale związane 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	2,0 h
		b) 5cm ³ 30% H ₂ O ₂ , pH = 2	b) 85°C	3,0 h
		c) 10 cm ³ 3,2M CH ₃ COONH ₄	c) 20°C	0,5 h

4. Wyniki badań i dyskusja

4.1. Zawartość całkowita metali ciężkich w osadach ściekowych i kompoście

Literatura podaje, iż bezpośredni wpływ na jakość kompostu ma wartość ilorazu C:N. Z wyników badań przedstawionych przez Eiland'a i współpracowników [2] wynika, iż mała wartość początkowa C:N ($16 < C:N < 20$) może skutkować wysokiej jakości kompostem. Zwykle przyjmuje się w kompostowaniu stosunek $20 < C:N < 30$ jako optymalne środowisko dla mikroorganizmów. Niemniej jednak pożądanym jest stosunek niższy, dzięki czemu można zredukować ilość materiału strukturalnego (słomy) i zwiększyć ilość osadów ściekowych.

W badanych osadach ściekowych wartość ilorazu C:N wynosiła 5. Po dodaniu materiału strukturalnego, w próbkach pobranych z pryzm w 3. dobie kompostowania wzrósł do ok 10. Zmiany wartości C:N, zachodzące podczas kompostowania w obu badanych pryzmach, przedstawiono na rysunku 1. Najwyższe wartości C:N uzyskano w 24. dobie i wynosiły one ok.13. W końcowej fazie kompostowania, w 133. dobie, wartość C:N w 1 pryzmie wynosiła 11, a w drugiej 9. Komposty, które pobierano z pryzmy P2, zawierającej mniejszą zawartość słomy w biomase przeznaczony do kompostowania, charakteryzowały się mniejszą wartością ilorazu C:N niż komposty z pryzmy P1.



Rys. 1. Zmiany średnich wartości ilorazu C:N w obu etapach, w pryzmach kompostowych P1 i P2 wartości

W pobranych próbkach oznaczano wartości całkowite metali ciężkich. Zawartość cynku i miedzi w próbkach osadów ściekowych i kompostów pobieranych z pryzm kompostowych w dwóch etapach badań przedstawia tabela 3 i 4. Całkowite stężenie cynku i miedzi w badanych próbkach nie przekraczało dopuszczalnych zawartości określonych w dyrektywie unijnej. Zgodnie z tym aktem prawnym w nawozie organicznym zawartość miedzi (Cu) nie może przekraczać 300 mg/kg suchej masy, a zawartość cynku (Zn) nie może przekraczać 800 mg/kg suchej masy.

Tabela 3
Zawartości całkowite cynku w próbkach kompostu i osadach ściekowych w etapie I i II w pryzmie 1 i 2

L.p.	Oznaczenie próbki Zn	Doba poboru próby	E1P1	E1P2	E2P1	E2P2
1.	I/1/1	3	405,50	441,50	312,00	372,50
2.	I/1/2	10	431,75	475,25	134,00	245,50
3.	I/1/3	16	439,00	482,75	300,00	307,50
4.	I/1/4	24	378,50	484,50	334,75	413,00
5.	I/1/5	29	423,25	509,31	359,00	406,50
6.	I/1/6	48	393,75	532,50	423,75	442,50
7.	I/1/7	62	400,25	548,71	372,50	423,25
8.	I/1/8	83	421,00	533,50	417,25	477,75
9.	I/1/9	111	429,00	562,00	427,50	487,25
10.	I/1/10	133	453,50	555,00	478,00	450,25
11.	Osady		551,75	551,75	497,25	497,25

Zawartość całkowita Zn w osadach ściekowych, przeznaczonych do kompostowania, w etapie 1 wynosiła 551,75 mg/kg s. m. Natomiast w drugim etapie osady ściekowe charakteryzowały się niższą zawartością tego pierwiastka (497,25 mg/kg s. m.). W 3. dobie kompostowania, w przyzmi 1 (E1P1), zawartość cynku wynosiła 405,50 mg/kg s. m. Natomiast w przyzmi 2 (E1P2), gdzie była większa masa osadu, zawartość Zn była większą, i wynosiła 441,50 mg/kg s. m. W ostatniej dobie kompostowania, w każdej z badanych przyzm, zawartość Zn była większa niż na początku procesu kompostowania (453,25 mg/kg s. m. – E1P1; 550,00 mg/kg s. m. – E1P2). Podobną zależność zanotowano w etapie 2. Wzrost zawartości Zn w badanych próbkach, mógł być spowodowany rozkładem substancji organicznej. Kompost pobrany w 133. dobie spełniał wymagania dyrektywy UE, ponieważ zawartość Zn nie przekracza dopuszczalnej wartości 800 mg/kg s. m.

Tabela 4

Zawartości całkowita miedzi w próbkach kompostu i osadach ściekowych w etapie I i II w przyzmi 1 i 2

L.p.	Oznaczenie próbki Cu	Doba poboru próby	E1P1	E1P2	E2P1	E2P2
1.	I/1/1	3	182,50	189,00	106,00	174,75
2.	I/1/2	10	202,50	204,25	61,75	112,25
3.	I/1/3	16	192,75	208,75	137,00	135,25
4.	I/1/4	24	170,00	212,25	158,25	196,75
5.	I/1/5	29	193,75	219,08	175,00	195,00
6.	I/1/6	48	175,50	238,95	207,00	214,50
7.	I/1/7	62	179,50	235,50	176,00	198,50
8.	I/1/8	83	184,25	245,75	199,50	223,00
9.	I/1/9	111	190,25	255,25	205,25	229,25
10.	I/1/10	133	201,25	253,50	217,50	212,50
11.	osady		225,25	225,25	252,25	252,25

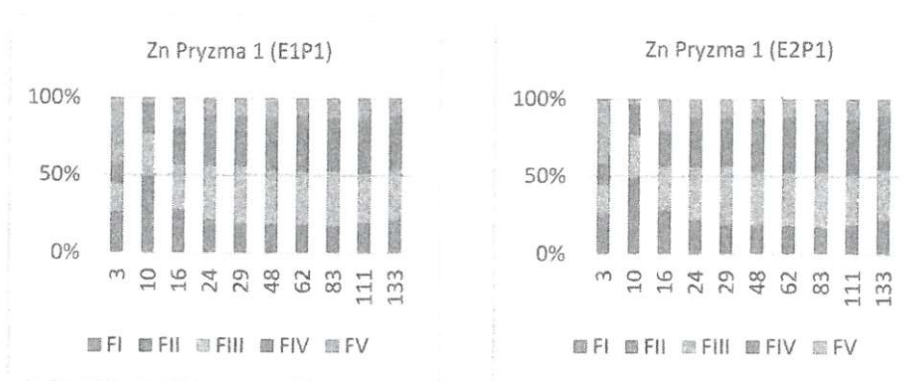
Zawartość całkowita Cu w osadach ściekowych, przeznaczonych do kompostowania w etapie 1, wynosiła 225,25 mg/kg s. m. Natomiast w etapie 2 osad ściekowy zawierał 252,25 mg/kg s. m. miedzi. W próbkach pobranych w 3. dobie z przyzmy 1 (E1P1) zawartość Cu wynosiła 182,50 mg/kg s. m. Natomiast w przyzmi 2 (E1P2) tam, gdzie była większa masa osadu, zawartość Cu była nieznacznie większa i wynosiła ona 189,00 mg/kg s. m. W etapie 2 w próbce

kompostu pobranej z przyzmy E2P1 w 3. dobie procesu, stężenie Cu było równe 106,00 mg/kg s. m., a w przyzmy 2 (E2P2) zawartość Cu była większa i wynosiła 174,75 mg/kg s. m. W ostatniej dobie kompostowania w przyzmy 1 (E2P1) zaobserwowano znaczny wzrost stężenia Cu. Zawartość wzrosła dwukrotnie w porównaniu do wartości stężenia Cu w próbkach pobranych w początkowej fazie kompostowania (217,50 mg/kg s. m.). Podobną prawidłowość zanotowano w przyzmy 2 (3. doba – 174,75 mg/kg s. m. i odpowiednio 133. doba – 212,50 mg/kg s. m.). Próbkę kompostowanych osadów ściekowych, pobranych w ostatniej dobie charakteryzowały się większą zawartością miedzi, niż te pobrane w 3. dobie kompostowania. Otrzymany w 133. dobie produkt, spełniał wymagania dyrektywy UE ponieważ zawartość miedzi nie przekraczała dopuszczalnej wartości 300 mg/kg s.m.

4.2. Frakcjonowanie cynku (Zn)

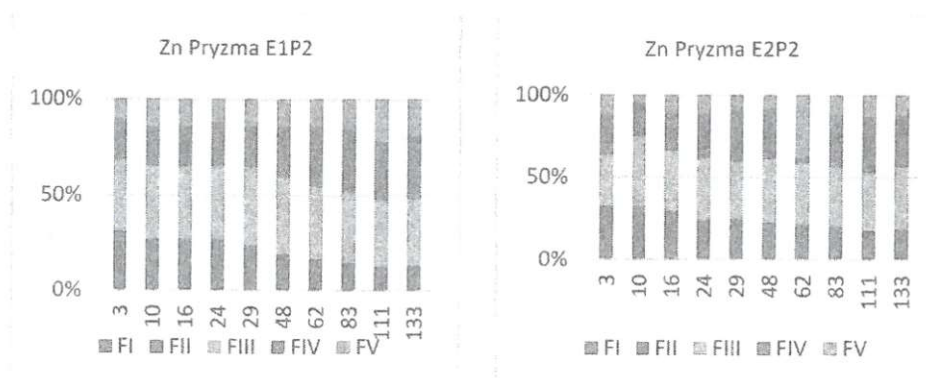
Dystrybucję Zn w obu etapach (E1, E2) w przyzmy P1 przedstawia rysunek 2. W pierwszym etapie badań E1.P1, cynk głównie był wiązany przez uwodnione tlenki żelaza i manganu (III frakcja), a jego udział procentowy w tej frakcji wynosił od 39 do 45%. Średnio ok. 20% i 25% cynku było związane odpowiednio: 20% przez węglany, a 25% związane było z substancjami organicznymi. Frakcja pozostała (FV) stanowiła ok. 12% całkowitej zawartości Zn. Najmniejszy udział procentowy cynku zanotowano we frakcji jonowymiennej (FI) Zn (3%). Udział procentowy Zn w poszczególnych frakcjach, w próbkach kompostowanych osadów ściekowych – przyzma 1 etap 1, można uszeregować w następującej kolejności III>IV>II>V>I. Biorąc pod uwagę wartość udziałów procentowych można stwierdzić, że cynk w próbkach kompostu z etapu E1P1 był głównie związany z tlenkami żelaza i manganu.

W drugim etapie badań, dla próbek kompostów pobieranych z przyzmy 1 (E2P1), otrzymano podobne wyniki jak w etapie E1P1 (rys. 2).



Rys. 2. Dystrybucja cynku (Zn) w etapie 1 i 2 w pryzmie 1 (E1P1, E2P1)

Udział procentowy cynku w poszczególnych frakcjach, w pryzmie P2 w obu etapach E1 i E2, przedstawiono na rysunku 3. Cynk był obecny głównie we frakcji związanej z tlenkami Fe/Mn (III frakcja), a jego udział procentowy wynosił ok. 37%. Średnio ok. 26% całkowitej zawartości Zn było związane z substancją organiczną (FIV), a ok. 20% z węglanami (FIII). We frakcji rezydualnej (FV) udział procentowy badanego metalu wynosił od 12% do 15% całkowitej zawartości. Udział jonowymiennych związków cynku (FI) wynosił ok. 2,65%. Poszczególne frakcje osadów ściekowych, poddanych kompostowaniu w pryzmie 2, pod względem zdolności do wiązania cynku można uszeregować w następującej kolejności III>IV>II>V>I.



Rys. 3. Dystrybucja cynku (Zn) w etapie 1 i 2 w pryzmie 1 (E1P2, E2P2)

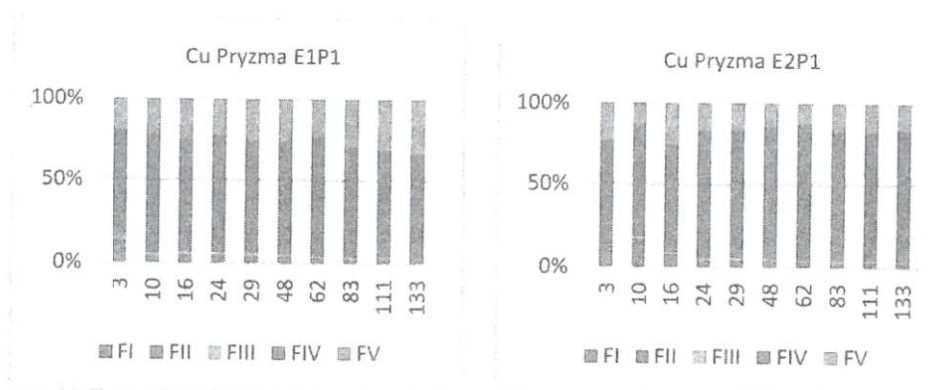
Udział procentowy cynku frakcji II, w pryzmie P2, obniżał się w czasie trwania procesu kompostowania. Udział procentowy Zn we frakcji III zawierał się w granicach od 35 do 40%. W miarę upływu czasu zwiększała się zawartość Zn obecnego we frakcji IV. Z analizy danych wynika, że istnieje zależność między frakcją II i IV a czasem kompostowania. Im dłuższy czas kompostowania tym cynk proporcjonalnie przechodzi z frakcji II do IV. W pryzmie 1 nie zaobserwowano takiej zależności. Zaobserwowano odmienne tendencje zmian wartości stężeń Zn we III frakcji między próbkami pobieranymi z pryzmy 1 i 2. W pryzmie 2 wartość stężenia frakcji III obniżała się czasie kompostowania. Natomiast w próbkach pobieranych z pryzmy 1, zaobserwowano wzrost zawartości Zn w tej frakcji, w miarę upływu czasu kompostowania.

W trakcie kompostowania, w obu pryzmach kompostowych P1 i P2 (dla dwóch etapów badań E1 i E2), zaobserwowano obniżanie się stężenia jonowymiennych związków cynku (FI) oraz związków Zn obecnych we frakcji węglanowej. Próbki kompostów, pobieranych w ostatniej dobie procesu z pryzmy P1 (mniejsza zawartość osadu ściekowego w biomase przeznaczony do kompostowania), charakteryzowały się wyższą zawartością procentową Zn we frakcji I (ok. 2%), niż próbki pobierane z pryzmy P2 (ok. 1,5%).

Podczas trwania procesu, w obu pryzmach P1 i P2 następowało zmniejszanie się zawartości związków cynku obecnych we frakcji węglanowej. W próbkach pobranych w 133. dobie, udział procentowy Zn – w obu pryzmach wynosił ok. 16% całkowitej zawartości (rys. 2, 3). Natomiast zanotowano wzrost stężenia badanego pierwiastka, we frakcji związanej z substancją organiczną (FIV). 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) [5]. Za frakcje mobilne uznano frakcję jonowymienną (FI), związaną z węglanami (FII). Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że przemiany biochemiczne, zachodzące podczas kompostowania, prowadzą do ograniczenia migracji związków Zn w środowisku glebowym.

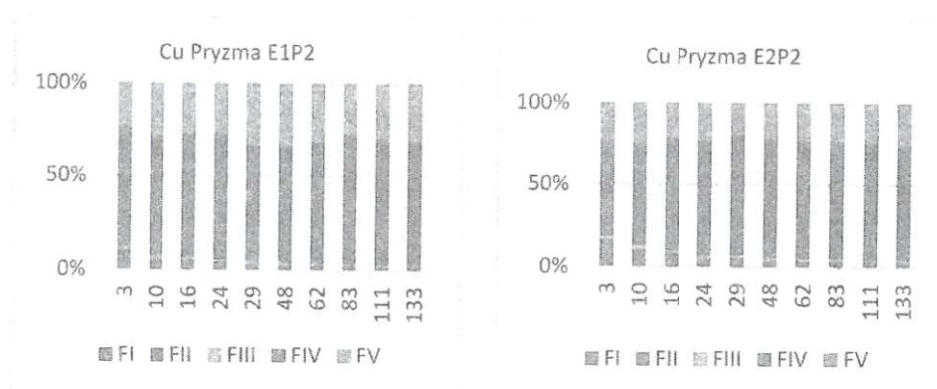
4.3. Dystrybucja miedzi (Cu)

Udział procentowy związków Cu w poszczególnych frakcjach, w obu etapach (E1, E2) w pryzmie 1, przedstawia rysunek 4 i 5. W pierwszym etapie badań E1P1, miedź głównie była wiązana z frakcją organiczną (IV frakcja), a jej średni udział procentowy w tej frakcji wynosił 68% całkowitej zawartości. W drugim etapie 75% całkowitej zawartości stanowiła miedź związana z substancją organiczną (FIV).



Rys. 4. Dystrybucja miedzi (Cu) w pryzmie 1 w etapie 1 i 2 (E1P1, E2P1)

We frakcji rezydualnej (FV) udział procentowy miedzi wynosił średnio 24% i 17% całkowitej zawartości. Najmniejszą procentową zawartość związków miedzi, w obu etapach, zanotowano dla frakcji związanej z tlenkami Fe/Mn i związanej z węglanami. Wartość udziałów procentowych wynosiła odpowiednio 1,5% i 2,5%. W pierwszej fazie kompostowania (do 3. doby) udział procentowy jonowymiennych związków miedzi wynosił średnio 10% całkowitej zawartości. Zawartość procentową miedzi, w poszczególnych frakcjach, w pryzmie 1 – w obu etapach – można uszeregować w następującej kolejności IV>V>I>II>III.



Rys. 5. Dystrybucja miedzi (Cu) w etapie 1 i 2 w pryzmie 1 (E1P2, E2P2)

W obu etapach miedź głównie wiązana była przez substancje organiczne FIV – odpowiednio E1P2 – 65,10% i E2P2 – 68,50%. Frakcja V (rezydujna) stanowiła średnio 26% całkowitej zawartości Cu. Zawartość procentowa miedzi we frakcji I i II była najwyższa do ok. 10. – 20. doby kompostowania. Stanowiła ona odpowiednio FI – 4%, FII – 1% zawartości całkowitej miedzi. W kolejnych dniach kompostowania udział procentowy Cu w tych frakcjach ulegał obniżaniu. Stężenie Cu we frakcji V w pryzmie 1 (E1), przez cały okres kompostowania wynosiło ok. 30 mg/kg s. m. W przypadku pryzmy 2 (E2), od 24. doby, zanotowano wzrost zawartości Cu we frakcji rezydujnej. W próbkach pobranych w 133. dobie kompostowania przekroczyła wartość 50 mg/kg s. m.

Najwyższą zawartość procentową jonowymiennych związków miedzi zanotowano dla próbek kompostów, pobranych z P1 – w pierwszym etapie – w 10. dobie trwania procesu. Wynosiła ona 12,7%. W obu pryzmach kompostowych P1 i P2 (dla dwóch etapów badań E1 i E2), w trakcie kompostowania, zaobserwowano obniżanie stężenia jonowymiennych związków miedzi (FI). W próbkach pobieranych w 133. dobie z pryzm P1 i P2 średnia zawartość procentowa miedzi we frakcji jonowymiennej nie przekraczała 2%. Podobną tendencję, zmniejszanie się wartości udziałów procentowych, zanotowano dla frakcji węglanowej. Natomiast, we wszystkich badanych próbkach, zaobserwowano wzrost zawartości Cu we frakcji organicznej i rezydujnej. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że podczas procesu kompostowania następuje obniżenie mobilności związków miedzi, poprzez tworzenie się trudno rozpuszczalnych związków Cu (FV) oraz wiązania jonów miedzi z kwasami humusowymi.

5. Podsumowanie i wnioski

Z przeprowadzonych badań sporządzono poniższe wnioski.

1. Stężenie badanych pierwiastków cynku i miedzi w próbkach kompostowanych osadów ściekowych, zależy od ilości osadu w kompostowanej biomase. Im większy jest udział masowy osadu ściekowego w mieszaninie przeznaczonej do kompostowania, tym są wyższe wartości stężenia metali.
2. Można przypuszczać, że udział procentowy badanych metali, w poszczególnych frakcjach, nie zależy od składu biomasy przeznaczonej do kompostowania.
3. Ilość dodawanego materiału strukturalnego nie wpływa na udział procentowy badanych metali w poszczególnych frakcjach.
4. Związki miedzi obecne były głównie we frakcjach IV i V, które są trudnodostępne dla organizmów żywych.
5. Cynk był obecny głównie we frakcji związanej z tlenkami Fe/Mn.
6. W trakcie procesu kompostowania następowała immobilizacja badanych metali. Zmniejszył się udział procentowy związków Cu i Zn obecnych we frakcjach mobilnych – jonowymiennej i węglanowej.

6. Bibliografia

1. Bernal M.P., Alburquerque J.A., Moral R.: *Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review*. *Biore-source Technology*, 2009, 100, pp. 5444-5453.
2. Eiland, F., Leth, M., Klamer, M., Lind, A.M., Jensen, H.E.K., Iversen, J.J.L.: *C and N turnover and lignocellulose degradation during composting of Miscanthus straw and liquid pig manure*. *Compost Science and Utilization*, 2001, 9(3), pp. 186-196.
3. Janowska B., Szymański K.: *Transformation of selected trace elements during the composting process of sewage sludge and municipal solid waste*. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2009, 18(7), pp. 1110-1117.
4. Tomei M.C., Rita S., Mininni G.: *Performance of sequential anaerobic/aerobic digestion applied to municipal sewage sludge*. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(7), pp. 1867-1873.
5. 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*, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 102, pp. 18-24.

6.4 Influence of decreasing supplementation to transformation of chemical forms of Ni, Zn and Cu during composting of sewage sludge (A4)

Sidelko R., Janowska B., **Leśniańska A.**, Kraszewska K., Grabowska K. (2021). Influence of decreasing supplementation to transformation of chemical forms of Ni, Zn and Cu during composting of sewage sludge. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 23, 580-593.



Influence of Decreasing Supplementation to Transformation of Chemical Forms of Ni, Zn and Cu During Composting of Sewage Sludge

Robert Sidelko

*Koszalin University of Technology, Poland
<https://orcid.org/0000-0002-4555-5638>*

*Beata Janowska**

*Koszalin University of Technology, Poland
<https://orcid.org/0000-0002-9391-237X>*

Aleksandra Leśniańska

PhD Student

Katarzyna Kraszewska

*Koszalin University of Technology, Poland
<https://orcid.org/0000-0002-6602-3729>*

Karina Grabowska

Municipal Heat Supply Company llc. Koszalin, Poland

**corresponding author's e-mail: beata.janowska@tu.koszalin.pl*

Abstract: This paper pertains to the influence of decreasing supplementation to transformation of chemical forms of Ni, Zn and Cu during composting of sewage sludge. A universally used supplementing material constituting a rich source of organic carbon is straw. Addition of straw to sewage sludge is aimed at increasing C/N proportion up to at least 15 due to the risk of formation of toxic forms of nitrogen, concentration of which in sewage sludge is exceptionally high. We have presented in this paper the results of speciation research of three elements applying Tessier's sequential extraction. It's been proven that decreasing of straw share in the composted mixture with sewage sludge down to the level of C/N value below the admissible value, has a beneficial effect on the allocation of tested heavy metals towards the forms that are permanently bound in compost matrix. A systematic increase of organic (IV) and residual (V) fractions share and decrease of mobile forms of heavy metals content in bioavailable fractions i.e. ion-exchange (I) and carbonate (II) has been ascertained.

Keywords: sewage, composting, heavy metals, speciation



1. Introduction

Composting of sewage sludge originating from municipal sewage treatment, is a universally applied method of biological transformation of biodegradable waste that assures obtaining of highly fertile material i.e. compost (Curtis & Claassen 2009, Carrizo et al. 2015). Due to high content of macroelements, mainly organic carbon, nitrogen and phosphorus, mechanically dehydrated sewage sludge makes a valuable raw material for production of compost, which complies with the requirements set for soil improvers and materials substituting soil in growing media (Pinasseau et al. 2018, Regulation EU 2019). High concentration of total nitrogen in mechanically dehydrated sewage sludge generally falling into 2-7% DM (dry matter) interval (Sidelko et al. 2010, Świerczek et al. 2018) and its high humidity amounting to 85-75% (Kacprzak et al. 2017) causes that composting of sewage sludge requires use, at the compost mass formation stage, of a supplement featuring high concentration of organic carbon and low nitrogen content (Hamoda et al. 1998, Zhang et al. 2010, Doublet et al. 2010). The optimum C/N ratio at the compost formation commencement point should fall, according to various sources, within 20-30 interval (Sidelko et al. 2011, 2017) whereas value of this parameter in dehydrated sewage sludge generally does not exceed 7 (Kacprzak et al. 2017). The required C/N ratio originates, among other things, from a hazard of generation of nitrogen toxic forms – NH_3 , in conditions of increased organic nitrogen concentration in sewage sludge (Gonzalez et al. 2019).

Supplementation, being an essential operation for sewage sludge composting, was a theme of many studies associated with use of various organic materials i.e. sewage sludge with green waste originating from park and garden upkeep activities, where the proportion of both components was 1:1.2 w/w (C/N = 28.9) (Gonzalez et al. 2019), sewage sludge with wood shavings and mature compost in proportion of 1:0.5:0.17 w/w (C/N = 19.3) (Zheng et al. 2018), sewage sludge with maize straw 1:1.9 w/w (C/N = 30) (Głąb et al. 2018) and sewage sludge with maize stalk – 5.7% moisture content 1:0.17 w/w (C/N = 18.2) (Li et al. 2017). Research works on sewage sludge composting with supplementation below C/N = 15 proportion. due to a possibility of generation NH_3 , having unfavourable impact on the kinetics of organic matter decomposition, are, however, rare. Test results for compost samples performed in laboratory conditions using a reactor of approximately 1.3 m³ volume and proportion between dehydrated sewage sludge and barley straw being 1:0.3 respectively (C/N = 15) obtained by Kulikowska & Sindrewicz (2018), did not confirm any unfavourable impact of the increased volume of sewage sludge in composted mass on the process course. Also results of our own earlier research work on composting of sewage sludge using a dynamic reactor in industrial conditions, taking into account observed compost temperatures and timing of its

maintenance as well as the change of organic substance content and C/N parameter, have indicated correct course of composting at relatively low C/N value amounting to 10 (Sidelko et al. 2020).

The research work initiated in 2018 pertained to evaluation of composting process in conditions of increased concentration of sewage sludge in its mixture with straw and comprised an analysis of change of selected physico-chemical indicators values, including also heavy metals. Total heavy metals content in compost qualified as soil improver makes, in accordance with applicable regulations, a criterion admitting compost for use in agriculture (Regulation EU 2019). The Regulation of the European Parliament and of the Council (EU) 2019/1009 of 5 June 2019 strictly defines the admissible levels of total Ni, Hg, Cr (VI), Pb and As (inorg) in organic fertiliser content. However, the recommended total copper content must not exceed 300 mg/kg DM and zinc 800 mg/kg DM.

The total heavy metals content does not allow to assess the level of hazards that the natural environment would be exposed to, which may constitute the application of composted sewage sludge to the soil. In order to determine bioavailability, mobility and reactivity of trace elements, analytical procedures based on sequential extraction are used (Janowska & Szymański 2009, Zhu 2014). The most frequently applied method is the sequential extraction developed by Tessier et al. (Zhu 2014). It consists in separation of five fractions i.e. ion-exchange, associated with carbonates and Fe/Mn oxides, with organic substance and residual fraction. It's been proved that metals in form of ion-exchange and water-soluble compounds can migrate and be accumulated in plant tissues (Zhu 2014).

The objective of our research work was to determine Ni, Zn and Cu amounts bound in specific chemical forms, also in form of complexes that are hardly available for microorganisms. It is considered that bonding of heavy metals in the solid phase during composting e.g. in humic compounds structure and argillaceous minerals compared to other chemical forms is exceptionally strong (Szymański et al. 2005). Thus the risk of liberation of heavy metals to the ground and their bioaccumulation in cultivated plants is reduced.

2. Materials and Methods

Field research was performed at Goleniów wastewater treatment plant withing a project financed under EU South Baltic programme (STEP 2018).

Before modification of the composting technique, which took place in October 2020, processing of sewage sludge originating from municipal wastewater treatment consisted in its mechanical dehydration and then composting with straw, wood chips and mature compost (inoculum) added in mass proportion of – 4:1:0.5:0.5. Composting was performed in roofed windrows 70 m

in length and trapezoid cross-section dimensions being 3m – bottom base width and 1.5 m – the height. The windrows were periodically mechanically overturned at a rate of two overturns per week during the first three weeks of composting and, in the subsequent weeks, once per week on average. Composting operation comprising an intense phase and maturing lasted 4-5 months depending on the external conditions.

Two windrows differing in proportion of particular components being respectively: windrow no 1 (series 1) – 4:1:1 and windrow no 2 (series 2) – 8:1:2 (sewage sludge : straw : wood chips and inoculum) were earmarked for the research. From each windrow compost samples weighing approximately 1 kg were taken; apart from the selected physico-chemical indicators heavy metals were determined by application of a flame method using AAS atomic absorption spectrometer. The analysis of heavy metals fractions based on the multistage sequential extraction was performed using the Tessier's method (Table 1).

Table 1. Analytical procedure

Step	Fraction	Extractant	Extraction conditions	
			temperature	time
I	FR I exchangeable	10 cm ³ 1 M CH ₃ COONH ₄ pH = 7	20°C	1h
II	FR II carbonate	20 cm ³ 1M CH ₃ COONa. pH = 5	20°C	5h
III	FR III bound with Mn and Fe oxides	20 cm ³ 0.04 M NH ₂ OH·HCl w 25% (v/v) CH ₃ COOH	95°C	5h
IV	FR IV organics and sulphides	a) 5 cm ³ 0.02 M HNO ₃ + 5 cm ³ 30% H ₂ O ₂ . pH = 2	a) 85°C	2h
		b) 5 cm ³ 30% H ₂ O ₂ . pH = 2	b) 85°C	3h
		c) 10 cm ³ 3.2M CH ₃ COONH ₄ w 20% (v/v) HNO ₃	c) 20°C	0.5h
V	FR V residue	5 cm ³ 65% HNO ₃ + 1 cm ³ 30% H ₂ O ₂ + 1 cm ³ 75% HClO ₄	Microwave mineralization	

*Szymański et al. 2005

3. Results and discussion

Generally, total concentrations of tested heavy metals increased in both series during the composting (Table 2-4).

Table 2. Average Ni content in fractions

Composting time day	Average Ni content in fractions. [mg/kg d.m]					
	FRI	FRII	FRIII	FRIV	FRV	sum
Windrow no. 1 – 4:1:1 (sewage sludge/straw/wood chips and inoculum)						
3	0.83	0.38	0.50	2.50	9.30	13.51
10	0.30	0.50	0.38	3.13	13.95	18.26
16	0.30	0.25	0.38	3.00	12.33	16.26
24	0.30	0.25	0.25	3.25	12.45	16.50
29	0.23	0.25	0.25	3.13	18.62	22.48
48	0.23	0.25	0.13	3.88	19.78	24.27
62	0.15	0.25	0.00	3.88	9.80	14.08
83	0.23	0.50	0.00	4.38	10.90	16.01
111	0.15	0.50	0.00	4.50	10.10	15.25
133	0.15	0.50	0.00	5.13	16.23	22.01
Windrow no. 2 – 8:1:2 (sewage sludge/straw/wood chips and inoculum)						
3	0.68	0.38	0.88	2.38	8.45	12.77
10	0.15	0.25	0.50	3.38	8.73	13.01
16	0.30	0.00	0.50	3.00	9.95	13.75
24	0.15	0.13	0.50	3.13	15.35	19.26
29	0.15	0.00	0.25	3.38	16.73	20.51
48	0.23	0.25	0.00	3.25	4.73	8.46
62	0.15	0.00	0.00	3.50	12.85	16.50
83	0.15	0.25	0.00	3.13	9.73	13.26
111	0.15	0.25	0.00	3.25	12.10	15.75
133	0.15	0.13	0.00	3.38	13.35	17.01
Sewage sludge	2.03	2.63	1.25	1.50	3.10	10.51

Table 3. Average Zn content in fractions

Composting time day	Average Zn content in fractions. [mg/kg d.m]					
	FRI	FRII	FRIII	FRIV	FRV	sum
Windrow no. 1 – 4:1:1 (sewage sludge/straw/wood chips and inoculum)						
3	14.25	124.88	162.88	90.75	48.75	441.51
10	14.93	117.00	178.50	94.38	70.45	475.26
16	16.65	115.63	183.88	97.13	69.48	482.77
24	19.43	112.38	183.63	110.50	58.58	484.52
29	14.10	109.38	205.38	106.38	74.09	509.33
48	11.93	92.13	213.25	136.50	78.70	532.51
62	9.98	82.75	208.75	167.75	79.48	548.71
83	10.80	69.25	198.63	170.00	84.83	533.51
111	10.28	62.75	195.38	170.38	123.23	562.02
133	10.43	65.25	194.38	177.13	107.83	555.02
Windrow no. 2 – 8:1:2 (sewage sludge/straw/wood chips and inoculum)						
3	16.58	117.00	160.00	62.88	49.05	405.51
10	10.28	90.75	181.88	101.75	47.10	431.76
16	13.58	102.00	177.13	85.50	60.80	439.01
24	14.40	82.00	152.63	85.88	43.60	378.51
29	14.10	88.50	186.88	94.25	39.53	423.26
48	16.20	68.50	148.50	105.50	55.05	393.75
62	13.50	63.75	169.88	112.63	40.50	400.26
83	8.85	69.50	162.75	120.50	59.40	421.00
111	9.30	67.00	157.00	141.00	54.70	429.00
133	10.80	71.63	148.25	145.50	77.33	453.51
Sewage sludge	28.95	146.63	253.25	91.13	31.80	551.76

Table 4. Average Cu content in fractions

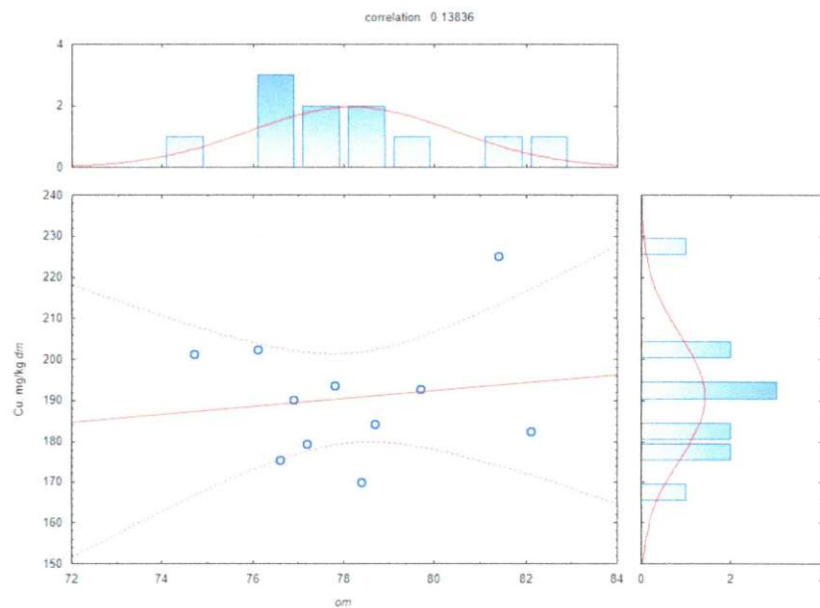
Composting time day	Average Cu content in fractions. [mg/kg d.m]					
	FRI	FRII	FRIII	FRIV	FRV	sum
Windrow no. 1 – 4:1:1 (sewage sludge/straw/wood chips and inoculum)						
3	14.25	5.25	4.13	120.75	44.63	189.01
10	7.73	3.38	4.38	131.25	57.53	204.27
16	7.65	3.00	3.75	138.00	56.35	208.75
24	6.75	2.50	3.25	143.13	56.63	212.26
29	5.33	2.25	3.50	133.88	74.13	219.09
48	4.35	1.75	3.38	145.88	80.15	235.51
62	3.83	1.50	3.25	155.63	74.75	238.96
83	4.20	1.50	3.25	171.25	65.55	245.75
111	3.75	1.25	3.00	169.13	78.13	255.26
133	4.50	1.50	2.75	166.00	78.75	253.50
Windrow no. 2 – 8:1:2 (sewage sludge/straw/wood chips and inoculum)						
3	18.00	6.75	5.25	117.63	34.88	182.51
10	6.38	2.63	3.63	145.50	44.38	202.52
16	7.13	3.00	3.75	132.00	46.88	192.76
24	6.08	2.25	3.63	120.25	37.80	170.01
29	6.08	2.13	4.50	133.00	48.05	193.76
48	5.48	1.75	2.88	120.50	44.90	175.51
62	4.13	1.38	3.00	129.38	41.63	179.52
83	3.15	1.63	2.88	122.00	54.60	184.26
111	3.45	2.13	3.00	122.63	59.05	190.26
133	3.90	2.13	2.63	125.88	66.73	201.27
Sewage sludge	27.75	8.88	9.00	131.38	48.25	225.26

Observed increases of total contents of tested metals were associated with successive ullage of organic matter content during composting causing decrease of the dry matter content. In the reaction close to neutral ($\text{pH} \approx 7$), heavy metals practically do not form any soluble compounds. Therefore, the total content of heavy metals does not change significantly but their concentration, translated into diminishing dry matter, increases. The phenomenon of increase of heavy metals concentration during composting is confirmed by values of calculated Pearson correlation coefficients defining the linear interdependence level. Data put in Table 5 show strong negative correlation between the tested metals and organic matter (OM) although in Cu case, obtaining of the result that would confirm the increasing concentration phenomenon required intervention in the data structure and removal of the so-called outlier not falling within the predefined 95% level of confidence.

Table 5. Pearson correlation coefficients values

Series	Correlation		
	Ni /om	Cu /om	Zn /om
No 1	-0.69	0.14/-0.38	-0.44
No 2	-0.28	-0.58/-0.65	-0.55

Following removal of one case from the available database, value of the correlation coefficient describing the force of relation between Cu and OM (organic matter) decreased from 0.14 down to -0.38 in series 1 and from -0.58 down to -0.65 in series 2. Action consisting in elimination of outliers impact, or possibly their substitution with average values, may change the force of the observed relation fundamentally and is an element of preprocessing used in statistical analysis. Figures 1 and 2 show course of the regression lines using all the data respectively and after removal of one case describing copper content in sewage sludge (Table 4).

**Fig. 1.** Regression line and force of correlation describing Cu-OM association before data correction

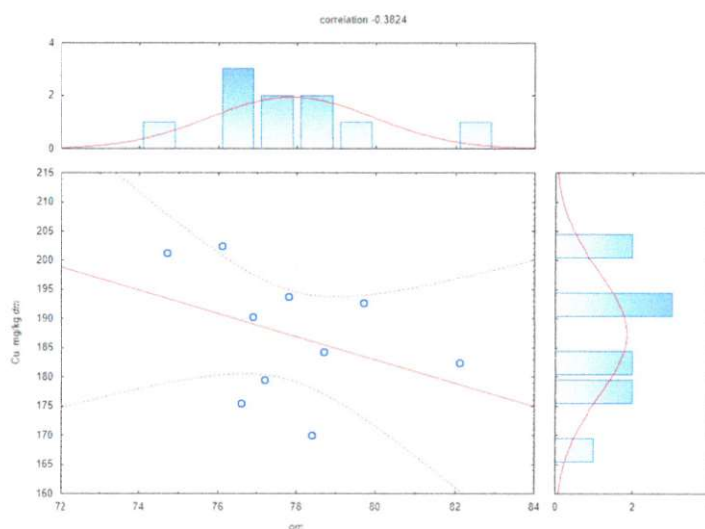


Fig. 2. Regression line and force of correlation describing Cu-OM association after data correction

Despite a failure to determine the admissible Cu and Zn contents in soil improver, high concentration of both elements, likewise Ni, was the main cause of fractioning operation for all three heavy metals. Metal fractioning allows for settlement of chemical forms of given element in the same compost sample. Contents of heavy metals bound in form of various compounds results from settlement of a natural equilibrium depending on the environmental conditions. A partial objective for this stage of research was the assessment of a risk originating from presence of mobile forms of nickel, copper and zinc posing a real hazard for the environment. It is considered that binding of heavy metals in the solid phase during composting, e.g. in the structure of humic compounds and argillaceous minerals, compared to other chemical forms, is exceptionally strong. Thus, the risk of heavy metals liberation to the ground and their bioaccumulation in cultivated plants is reduced.

Compost samples fractioning used to distinguish metal compounds groups featuring specific properties has been performed using the Tessier's method. According to the said method, five groups have been identified as: rechargeable metals (fraction I), carbonates bound metals (fraction II), metals bound with hydrated oxides of iron and manganese (fraction III), metals bound with organic matter (fraction IV) and metals bound with aluminosilicates (fraction V). Fractions I and II are considered unstable, liable to liberate metals to the environment. However, metals in fractions IV and V are bound in a permanent way (Szymański et al. 2005).

Test results have shown that sewage sludge composting process runs correctly even at initial proportion of $C/N \approx 10$, i.e. much lower than the recommended value 15-25. When we compared test results for performed composting trials (series), it turned out that the lower the volume of sewage sludge with relation to straw per batch, the higher the temperature inside compost windrows and longer the period of the thermophilic phase (STEP 2018). Consequently, more favourable changes as to allocation of heavy metals chemical forms had been occurring. Having analysed structure of the data in terms of change of determined fractions contents with flow of composting time, it can be stated that metal contents bound in fraction I and II decreased and increased in fractions IV and V (Table 2-4).

For nickel, in both series (Table 2), total concentration values in mature compost attained the following levels respectively: 40 and 34% of the admissible value i.e., 50 mg/kg DM (Regulation EU 2019). Average nickel content in fractions IV and V in mature compost produced in each performed series constituted more than 97% of the total content. Ni contents (in mature compost) in ion-exchange fraction, carbonate bound and Fe/Mn oxides fractions did not exceed 1% of the total contents. This means that any toxic hazard originating from nickel impact, in the case of compost usage in agriculture, practically does not exist. Changes of contents of nickel bound in particular fractions in series 1 and 2 is illustrated by linear regression graphs shown in Fig. 3 and 4 respectively. Similar trend has been noted for copper and zinc.

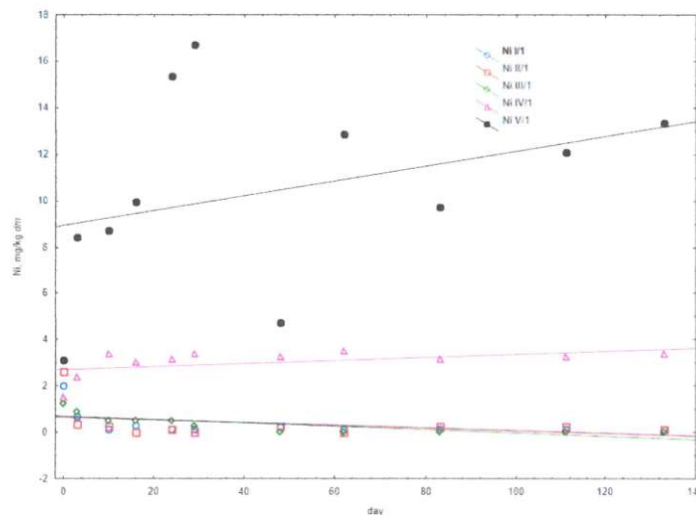


Fig. 3. Trend lines for contents of Ni bound in five tested fractions – series 1

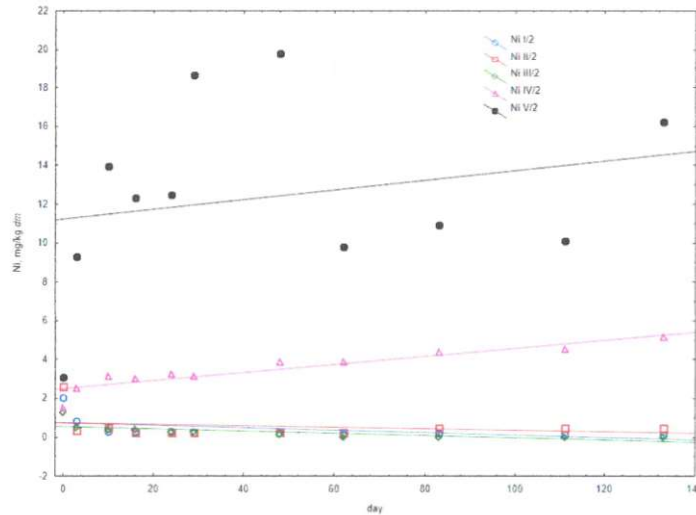


Fig. 4. Trend lines for contents of Ni bound in five tested fractions – series 2

Total zinc contents in mature compost samples in both series was 555.02 mg/kg DM and 453.51 mg/kg DM respectively and did not exceed the admissible value set in the Regulation of the European Parliament and of the Council (EU) 2019/1009 of 5 June 2019 (Regulation EU 2019) – i.e. 800 mg/kg DM (Tab. 3). Zinc occurred in tested samples mainly in the Fe/Mn oxide (FIII) and organic (FIV) fractions. Percentage of Zn in fraction FIII series 1 amounted from approximately 32% to approximately 44% whereas in series 2 from approximately 34% to 40% of total content. In both compost windrows (series 1 and 2), decrease of ion-exchange zinc compounds (FI) was observed (Table 3). Compost samples taken during the last day of series 1 process (lower sewage sludge content in the composted biomass), featured higher percentage of Zn in fraction I (2.38%) than the samples taken for series 2 (1.88%).

During the course of the process decrease of zinc compounds in carbonate fraction content was noted. Percentage of Zn, in samples taken on the 133rd day, amounted to, in this fraction, 15.79% (series 1) and 11.76% (series 2) of the total content. However, concentration in the fraction bound with organic matter (FIV) was increasing (Table 3).

Total content of Cu in the samples taken at the final composting stage amounted to 253.50 mg/kg DM (series 1) and 201.27 mg/kg DM (series 2) (Tab.4) and did not exceed the admissible value set in the Regulation of the European Parliament and of the Council (EU) 2019/1009 of 5 June 2019 (Regulation EU 2019). It has appeared from the fraction analysis that copper occurred mainly in the organic fraction (FIV). Percentage of Cu bound with organic frac-

tion taken from windrow during composting was from 61% to 72% of total content of this element. Percentage of Cu in the residual fraction (FV) has been noted within the 19-34% interval. The lowest copper compounds contents percentage at both stages has been noted for the fraction bound with Fe/Mn oxides and with carbonates. It was 1.30% for series 1; 1.08% for series 2 and 1.06% for series 1; 0.59% for series 2 respectively. Percentage of ion-exchange copper compounds at the first composting stage (up to the third day) was approximately 9% of total content of this element whereas in mature compost samples the percentage of ion-exchange copper forms did not exceed 2% of the total content. Compost samples taken from a windrow containing higher share of sewage sludge in the composted mass (series 1) featured higher content of copper forms in fractions I, II and III than in series 2.

4. Summary

The speciation analysis results pertaining to determination of zinc, copper and nickel in sequentially separated chemical forms isolated from compost samples have shown that as composting time flows, beneficial changes as to allocation of the tested heavy metals take place. Systematic increase of the contents of tested elements in stable fractions at the expense of the fractions, which relatively easily liberate heavy metals bound with them, has been ascertained. Fractions III, IV and V, unlike fractions I and II, are treated as biologically stable. During sewage sludge composting with straw added in proportion 4/1, amount of zinc bound in three of the above-mentioned fractions increased from 271.9 to 371.1 mg/kg DM, which indicates 37% increase. For Cu and Ni, increase being estimated in similar way amounted to 24% and 43% respectively. Increase of sewage sludge volume in straw mixture up to the level having mass proportion of both components 8/1, results in higher allocation of the tested heavy metals in non-bioavailable fractions. Total contents of Zn, Cu and Ni in fractions III-V increased by 58%, 46% and 73% respectively.

Therefore, a conclusion can be drawn that decrease of supplementation consisting in lower amount of straw added to composted sewage sludge, thus reduction of C/N proportion, clearly improves the effect of heavy metals bonding in non-bioavailable chemical forms.

This research was partly funded by the European Union Interreg South Baltic Programme, „Sludge Technological Ecological Progress – increasing the quality and reuse of sewage sludge” number STHB.02.02.00-32-0110/17.

References

- Carrizo, M. E., Alesso, C. A., Cosentino, D. & Imhoff, S. (2015). Aggregation agents and structural stability in soils with different texture and organic carbon content. *Scientia Agricola*, 72(1), 75-82. DOI: 10.1590/0103-9016-2014-0026
- Curtis, M. J., & Claassen, V. P. (2009). Regenerating topsoil functionality in four drastically disturbed soil types by compost incorporation. *Restoration Ecology*, 17(1), 24-32. DOI: 10.1111/j.1526-100X.2007.00329.x
- Doublet, J., Francou, F., Poitrenaud, M. & Houot, S. (2010). Sewage sludge composting: Influence of initial mixtures on organic matter evolution and N availability in the final composts. *Waste Management*, 30(10), 1922-1930. DOI: 10.1016/j.wasman.2010.04.032.
- Głąb, T., Żabiński A., Sadowska, U., Gondek, K., Kopeć, M., Mierzwa-Hersztek, M. & Taborc, S. (2018). Effects of co-composted maize, sewage sludge, and biochar mixtures on hydrological and physical qualities of sandy soil. *Geoderma*, 315, 27-35. DOI: 10.1016/j.geoderma.2017.11.034.
- Gonzalez, D., Colon, J., Gabriel, D. & Sanchez, A. (2019). The effect of the composting time on the gaseous emissions and the compost stability in a full-scale sewage sludge composting plant. *Science of the Total Environment*, 654, 311-323. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.081.
- Hamoda, M. F., Abu Qdais, H. A. & Newham, J. (1998). Evaluation of municipal solid waste composting kinetics. *Resources, Conservation and Recycling*, 23, 209-223. DOI: 10.1016/S0921-3449(98)00021-4
- Janowska, B. & Szymański, K. (2009). Transformation of selected trace elements during the composting process of sewage sludge and municipal solid waste. *Fresenius Environmental Bulletin*, 18(7), 1110-1117.
- Kacprzak, K., Neczaj, E., Fijałkowski, K., Grobelaka, A., Grosser, A., Worwag, M., Rorat, A., Brattebo, H., Almas, A. & Singh, B. R.. (2017). Sewage sludge disposal strategies for sustainable development. *Environmental Research*, 156, 39-46. DOI: 10.1016/j.envres.2017.03.010
- Kulikowska, D. & Sindrewicz, S. (2018). Effect of barley straw and coniferous bark on humification process during sewage sludge composting. *Waste Management*, 79, 207-213. DOI: 10.1016/j.wasman.2018.07.042.
- Li, S., Li, D., Li, J., Li, G. & Zhan, B. (2017). Evaluation of humic substances during co-composting of sewage sludge and corn stalk under different aeration rates. *Bioresource Technology*, 245, 1299-1302. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.08.177.
- Pinasseau, A., Zerger, B., Roth, J., Canova, M. & Roudier, S. (2018). Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste treatment Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control). EUR 29362 EN. Publications Office of the European Union. Luxembourg. ISBN 978-92-79-94038-5. DOI: 10.2760/407967. JRC113018.
- Regulation EU 2019/1009 of the European Parliament and of the Council of 5 June 2019 laying down rules on the making available on the market of EU fertilising products and amending Regulations (EC) No 1069/2009 and (EC) No 1107/2009 and repealing Regulation (EC) No 2003/2003 (Text with EEA relevance). <http://data.europa.eu/eli/reg/2019/1009/oj>

- Sidelko, R., Janowska, B., Walendzik, B. & Siebielska, I. (2010). Two composting phases running in different process conditions timing relationship. *Bioresources Technology*, 101, 6692-6698. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.03.092
- Sidelko, R., Seweryn, K. & Walendzik, B. (2011). Optymalizacja procesu kompostowania w warunkach rzeczywistych. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 13, 681-692.
- Sidelko, R., Siebielska, I., Janowska, B. & Skubała, A. (2017). Assessment of biological stability of organic waste processed under aerobic conditions. *Journal of Cleaner Production*, 164, 1563-1570. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.07.035
- Sidelko, R., Walendzik, B., Smuga-Kogut, M., Janowska, B., Szymański, K., Głowacka, A. & Leśnianańska, A. (2020). Impact of reduced straw content on the sewage sludge composting process. *Archives of Environmental Protection*, 46(4), 70-77. DOI: 10.24425/aep.2020.135766
- STEP, Sludge Technological Ecological Progress – increasing the quality and reuse of sewage sludge. Project no. STHB.02.02.00-32-0110/17. Available: <https://www.step-interreg.eu/pl/>
- Szymański, K., Janowska, B. & Sidelko, R. (2005). Estimation of bioavailability of copper, lead and zinc in municipal solid waste and compost. *Asian Journal of Chemistry*, 17(3), 1646-1660.
- Świerczek, L., Cieślik, B. M. & Konieczka, P. (2018). The potential of raw sewage sludge in construction industry – A review. *Journal of Cleaner Production*, 200, 342-356. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.07.188
- Zhang, J., Gao, D., Chen, T. B., Zheng, G. D., Chen, J., Ma, C., Guo, S. L. & Du, W. (2010). Simulation of substrate degradation in composting of sewage sludge. *Waste Management*, 30, 1931-1938. DOI: 10.1016/j.wasman.2010.04.004
- Zheng, G., Wang, T., Niu, M., Chen, X., Liu, Ch., Wang, Y. & Chen, T. (2018). Biodegradation of nonylphenol during aerobic composting of sewage sludge under two intermittent aeration treatments in a full-scale plant. *Environmental Pollution*, 238, 783-791. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.03.112
- Zhu, N.M., Li, Q., Guo, X. J., Zhang, H. & Deng, Y. (2014). Sequential extraction of anaerobic digestate sludge for the determination of partitioning of heavy metals. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 102, 18-24. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2013.12.033

6.5 Immobilization of Zn and Cu in Conditions of Reduced C/N Ratio during Sewage Sludge Composting Process (A5)

Leśniańska A.; Janowska B.; Sidelko R. (2022) Immobilization of Zn and Cu in Conditions of Reduced C/N Ratio during Sewage Sludge Composting Process. *Energies* 2022,15, 4507.

Article

Immobilization of Zn and Cu in Conditions of Reduced C/N Ratio during Sewage Sludge Composting Process

Aleksandra Leśnińska, Beata Janowska *  and Robert Sidelko

Faculty of Civil Engineering, Environmental and Geodetic Sciences, Koszalin University of Technology, 75-453 Koszalin, Poland; lesnianska@gmail.com (A.L.); robert.sidelko@tu.koszalin.pl (R.S.)

* Correspondence: beata.janowska@tu.koszalin.pl

Abstract: In this paper we present results of research on the transformation of chemical forms of two elements (Cu, Zn) that occurred at the highest concentration in sewage sludge being processed in a composting process. The factor that had impact on the direction of the observed transformation was the amount of straw added to the mix with sewage sludge at the batch preparation stage including elimination of an additional source of organic carbon (straw). The analysis of contents of Cu and Zn chemical forms was performed applying Tessiere's methodology. It was ascertained that reduction of supplementation has positive impact on the allocation of tested elements in organic (IV) and residual (V) fractions with a simultaneous decrease of heavy metals mobile forms share in bioavailable fractions, mostly ion exchangeable (I) and carbonate (II). Using an artificial neural network (ANN), a tool was developed to classify composts based on Austrian standards taking into account only I ÷ IV fractions treated as a labile, potentially bioavailable, part of heavy metals bound in various chemical forms in compost. The independent variables that were predictors in the ANN model were the composting time, C/N, and total content of the given element (total Cu, Zn). The sensitivity coefficients for three applied predictors varied around 1, which proves their significant impact on the final result. Correctness of the predictions of the generated network featuring an MLP 3-5-3 structure for the test set was 100%.

Keywords: composting; heavy metals; immobilization; speciation



Citation: Leśnińska, A.; Janowska, B.; Sidelko, R. Immobilization of Zn and Cu in Conditions of Reduced C/N Ratio during Sewage Sludge Composting Process. *Energies* 2022, 15, 4507. <https://doi.org/10.3390/en15124507>

Academic Editors: Robert Oleniacz and Katarzyna Grzesik

Received: 11 May 2022

Accepted: 17 June 2022

Published: 20 June 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Composting is a method of biological waste treatment, which guarantees, in the case of municipal waste, production of a biologically stable product, which is important in the context of its further management, e.g., by disposal [1]. Annually, 12.8 million tons of household and commercial waste are produced in Poland, whereof over 1.2 million tons, approximately 9.5%, are being processed through composting [2]. The composting process is also used to process sewage sludge originating from municipal wastewater treatment plants; its volume systematically increases. Comparing the data for 2000 and 2018, the volume of sewage sludge amassed in Poland increased by 62%, reaching 583 thousand tons of dry mass [3]. Being a method of biological transformation of biodegradable waste, composting features high dynamics of organic matter transformation due to mineralization and humification, which guarantees production of a product of high fertilizing values [4,5]. Compost manufactured based on municipal sewage sludge is qualified as a soil improver or an alternative substrate (growing media) used in industrial plant production [6,7]. High contents of macroelements cause fertilization with compost to increase the content of organic substances, thus improving soil properties. Unfortunately, due to increased concentrations of heavy metals in sewage sludge, there is a high risk of exceeding their admissible values in compost, thus limiting the possibility of its use [8].

A consequence of systematic use of compost with increased heavy metal concentrations to fertilize soil is the accumulation of microelements in the food chain, thus posing a

considerable hazard for human health [9,10]. It should be underlined that in regulations applicable in various countries, maximum admissible values are indicated, defined by the total contents of heavy metals made up of the sum of all chemical forms of a given element (Table 1).

Table 1. Heavy metals limits in selected EU countries. Source: self-elaboration based on ¹ Regulation (EU) 2019/1009 [11]; ² Biala and Wilkinson [12].

Country	Concentration, mg·kg ⁻¹ d.m.							
	As	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Cd
Poland ²	-	100	-	2	60	140	-	5
The Netherlands ²	15	50	90	0.3	20	100	290	1
Sweden ²	-	100	100	1	50	100	300	-
France ²	25	120	300	2	60	180	600	3
Greece ²	15	510	500	5	200	500	2000	10
Germany ²	1	100	100	1	50	150	400	1.5
Denmark	25	-	1000	0.8	30	120	4000	25
EU ¹	40	2	-	1	50	50	-	2

Using a sequential chemical extraction method such as the BCR (Community Bureau of Reference)-four-step extraction, or the five-step extraction method developed by Tessiere, comprehensive information on the distribution of heavy metals fractions can be obtained; this is useful for prediction of metals' mobility, bioavailability and leaching rates [13,14]. Speciation testing consisting of sequential extraction of heavy metals from compost samples by dissolution of various elements' chemical forms [15] clearly indicated that part of micro-pollutants can be considered as permanently bound within the medium mineral matrix [16–19].

According to available knowledge the correct course of composting in industrial conditions requires specific technological parameters, including the proportion between total organic carbon (TOC) and total nitrogen (TN). The optimum C/N ratio value was not fixed unequivocally and depending on the raw material type as well as the remaining parameters, i.e., humidity, intensity of aeration, and temperature, generally falls within the 25–35 interval [20]. When the composting process is performed, due to a high concentration of nitrogen in sewage sludge being 2–7% d.m. [21–23], supplementation consisting in addition of material increasing the organic carbon share in the composting mass is used [24–26].

Usage of various types of supplements that act as additional components modifying the composting mass composition as a factor regulating the required C/N parameter value was, and still is, a topic of many research works [27–30]. Considering the risk of origination of gaseous ammonia (NH₃) that has a toxic impact on microorganisms, in the case of increased organic nitrogen concentration [27,31], research on the composting process in which C/N values are lower than those recommended is relatively rare. A good example can be the research work performed by Kulikowska and Sindrewicz [32], who used a reactor of 1.3 m³ volume and a relevant proportion between dehydrated sewage sludge and barley straw modifying the C/N parameter to attain a 15 value. During the said research work no negative impact of a decreased supplement in the composted mix on the process course was found. Similar conclusions were drawn from tests that were performed at an industrial scale, where the initial C/N ratio value in the batch amounted to 12 [33].

Although composting research pertaining to heavy metals speciation indicates that with the passage of time their concentrations in bioavailable fractions decreases and increases in inert fractions [34], the impact of limited supplementation decreasing C/N values on the direction of heavy metals' chemical forms' transformation has not been made clear. Meanwhile, the most frequently used supplement, i.e., straw, is a scarce material, the increasing market prices of which raise compost production costs; therefore, research works were commenced to verify the following thesis: (i) in the case of sewage

sludge composting, any decrease in supplementation, including its elimination, has no negative impact on heavy metals’ chemical forms’ transformation towards inert forms, and (ii) increased nitrogen concentration decreasing the C/N value does not limit the composting process intensity.

During the commenced research, a change of the selected heavy metals’ contents in those fractions that were separated via sequential extraction in compost samples produced from sewage sludge in decreased supplementation conditions was analyzed. The objective of the research work was evaluation of (i) the direction of transformation of zinc and copper chemical forms during composting depending on the batch quality made up of a mix of sewage sludge and straw fixing the C/N value, and (ii) a possibility to use an artificial neural network (NN) as a tool for compost classification taking into account those heavy metals’ chemical forms that might pose a real hazard. The results of heavy metals’ content analysis for sewage sludge used in the research work show that except for Zn and Cu, concentrations of the remaining elements (Cr, Cd, Ni, Pb, and Hg) did not exceed their admissible values [35], thus justifying limiting the speciation testing range to those two elements.

2. Material and Methods

2.1. Composting Experiment (Device)

Tests were performed on an industrial scale at the Goleniów (Poland) wastewater treatment plant within a project financed under the EU South Baltic [35] project. During the tests the course of mechanically dehydrated sewage sludge with structural materials added in various proportions was monitored. At stage I, a mix of sewage sludge with added barley straw, wood chips, and mature compost (inoculum) in mass proportions of 4:1:0.5:0.5 *w/w* (E1) was used. At stage II, the mix composition using the same components was 8:1:1:1 *w/w* (E2). At stage III, straw was abandoned and sewage sludge was mixed only with wood chips in 1:1 *w/w* proportion (E3) (Table 2).

Table 2. The composition of the mixture to be composted.

Mixture Components	E1	E2	E3
	Mass Proportion		
Sewage sludge	4	8	1
Barley straw	1	1	-
Wood chips	0.5	1	1
Mature compost (inoculum)	0.5	1	-

The composting process carried out in stages I and II was performed under roofed windrows featuring a trapezoid cross-section of approximately 70 m in length. These windrows were mechanically turned over twice per week during the first three weeks of composting, whereas in subsequent weeks, once per week on average. The composting process performed in stage III was done in similar windrows as in stages I and II but under GORECover® semi-permeable membranes in intense aeration conditions by pumping air through ducts located in the reactor concrete floor. The mass of each windrow was approximately 200 tons. Each of those three stages was repeated twice. Physical and chemical characteristics of the raw materials and composting initial mixtures are shown in Table 3.

Table 3. Physical and chemical characteristics of the composting initial mixtures used.

Material	Stage	Dry Mass	Organic Matter	Total Organic Carbon	Total Nitrogen	C/N	Cu	Zn
Sewage sludge	E1	21.4	81.4	33.92	7.48	5.0	225.25	551.75
	E2	15.6	78.2	40.4	7.54	5.0	252.50	497.25
	E3	14.0	81.0	33.20	6.81	4.9	216.75	531.50
Barley straw	E1	62.4	94.2	45.7	0.7	66	3.50	12.75
	E2	62	94.0	45.5	0.71	64	3.60	11.82
Wood chips	E1	34.7	87.0	44.4	1.14	39	-	-
	E2	34.0	87.0	44.4	1.18	38	-	-
	E3	34.2	87.1	44.4	1.12	39	-	-
Compost (at 1 day)	E1	21.7	83.65	41.35	3.05	14.56	144.25	358.75
	E2	20.5	80.30	39.08	4.07	9.61	184.25	418.50
	E3	37.30	74.50	36.90	4.01	9.20	58.50	175.75

2.2. Physical and Chemical Parameters Analyses

During the field tests, temperature change in all composted windrows was monitored. From each windrow, five compost samples of approximately 1 kg in weight were taken, and after their mixing a sample for lab tests, according to the Polish standard PN-R-04006: 2000, was taken [36].

Particular parameters of compost samples were determined using mainly standard research methods in accordance with Polish standards (PN). The lab tests comprised determination of dry matter content (d.m.) after sample drying at 105 °C (PN-R-04006), the organic matter content was determined by the loss on ignition of the dry mass at 550 °C (PN-Z-15011-3), and total organic carbon concentration (TOC)—PN-Z-15011-1,3 and total nitrogen (TN)—PN-R-04006 were determined using a Vario MAX CN analyzer [33]. Samples for the analysis were prepared in accordance with the methodology described in Polish standard PN-Z-15011-3: 2001 [37].

Cu and Zn fractionation was performed using Tessier's modified sequential extraction (Table 4). Tested metals' contents in particular fractions were determined using flame atomic absorption spectrometry (FAAS)-iCE 3500Z THERMO SCIENTIFIC. Total Cu and Zn contents were determined in the same way as fraction V.

Table 4. Analytical procedure (adapted with permission from [34]).

Fraction	Extractant	Extraction Conditions	
		Temperature	Time
FR I Exchangeable	10 cm ³ 1 M CH ₃ COONH ₄ pH = 7	20 °C	1 h
FR II Carbonate	20 cm ³ 1 M CH ₃ COONa, pH = 5	20 °C	5 h
FR III Bound with Mn and Fe oxides	20 cm ³ 0.04 M NH ₂ OH·HCl w 25% (v/v) CH ₃ COOH	95 °C	5 h
FR IV Organics and sulphides	(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	(c) 20 °C	0.5 h
FR V Residue	5 cm ³ 65% HNO ₃ + 1 cm ³ 30% H ₂ O ₂ + 1 cm ³ 75% HClO ₄	Microwave mineralization	

2.3. Statistical Analysis

Mobility of elements is defined as an ability to transfer from a sample solid phase with which a given element form is weakly bound, and which can be liberated in natural conditions (e.g., ionic form of carbonates). To define mobility and bioavailability factors of bioavailability (MF) [38] are used. MFs of Cu and Zn were defined as the ratio of the metal content in FI and FII to the total content.

The inactivation rate (*IR*) of heavy metals was calculated as follows [10,13]:

$$IR(\%) = \frac{(R_b - R_a)}{R_b} \times 100, \quad (1)$$

where *IR* is the passivation of the heavy metal (%), *R_b* is the distribution ratio for the exchangeable fraction (FI + FII) of the heavy metal before composting (%), and *R_a* is the distribution ratio for the exchangeable fraction (FI + FII) of the heavy metal after composting (%).

The distribution ratio (*R*) for the exchangeable fraction was calculated using:

$$IR(\%) = \frac{C_e}{C_f} \times 100, \quad (2)$$

where *C_e* is the exchangeable content of the heavy metal (mg·kg⁻¹), i.e., the sum of metals' content present in the FI and FII fractions, and *C_f* is the total content of the heavy metal (mg·kg⁻¹).

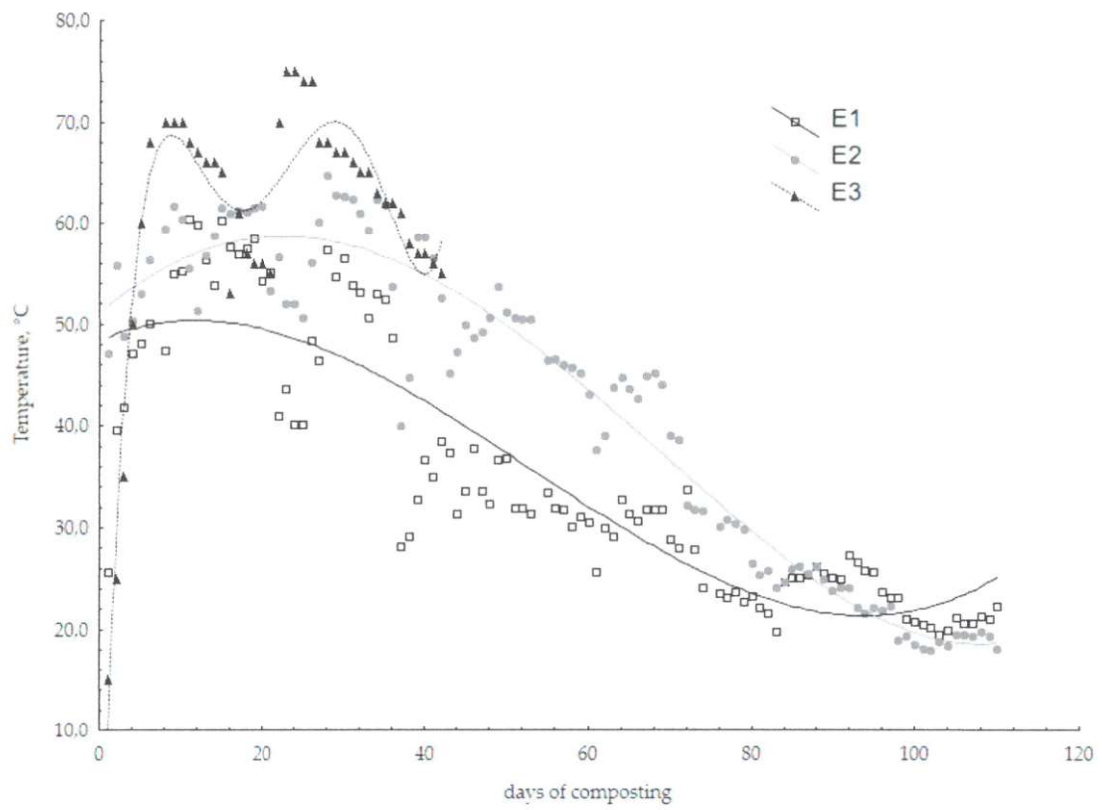
For statistical analysis of test results, Microsoft EXCEL software, 2007 version, and STATISTICA of StatSoft version 13.1 (Campus-Wide License) were used. The scope of applied statistical tools comprised the nonlinear regression issues and selected statistics available in the basic statistics and tables module of STATISTICA. The numerical analysis was performed using the Neural Networks 8 PL module of STATISTICA applet-StatSoft.

3. Results and Discussion

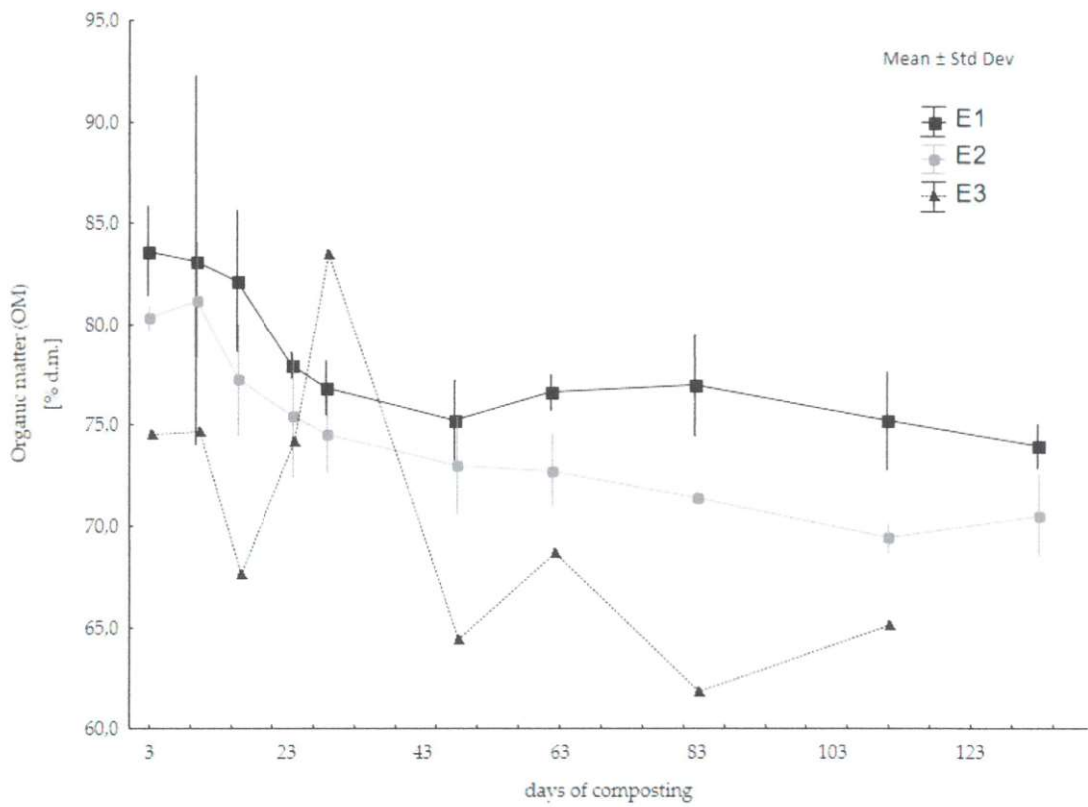
3.1. Statistical Analysis

3.1.1. Change of Temperature, Organic Matter Degradation, Total Organic Carbon, and Total Nitrogen

Temperature is strongly correlated with a reaction's biological velocity; therefore, it is frequently used to reflect the activity of microorganisms and to define composting stability [14]. In compost windrows featuring different initial C/N ratios, a sharp increase of temperature occurred on the third and fourth days of composting followed by a thermophilic phase, which lasted until approximately the 35th day (Figure 1a). Windrows featuring lower C/N ratios (9.20 and 9.61) manifested higher maximum temperature values. At the beginning of the composting process with an initial C/N ratio of 14.56, the temperature increase rate was slower than that observed in the composting process for C/N ratios of 9.20 and 9.61. The highest temperature values were noted in E3 (C/N 9.20), which could be a result of application of the windrow prism cover. The lowest average temperature values were recorded in the windrows at stage 1. In this stage the thermophilic phase was the shortest. Temperature values' distribution had a different course than in the research work of Wu et al. [14] pertaining to a pig manure composting process. The temperature increase rate was lower in those composts that had the lowest C/N (12.5 and 15) ratio values.

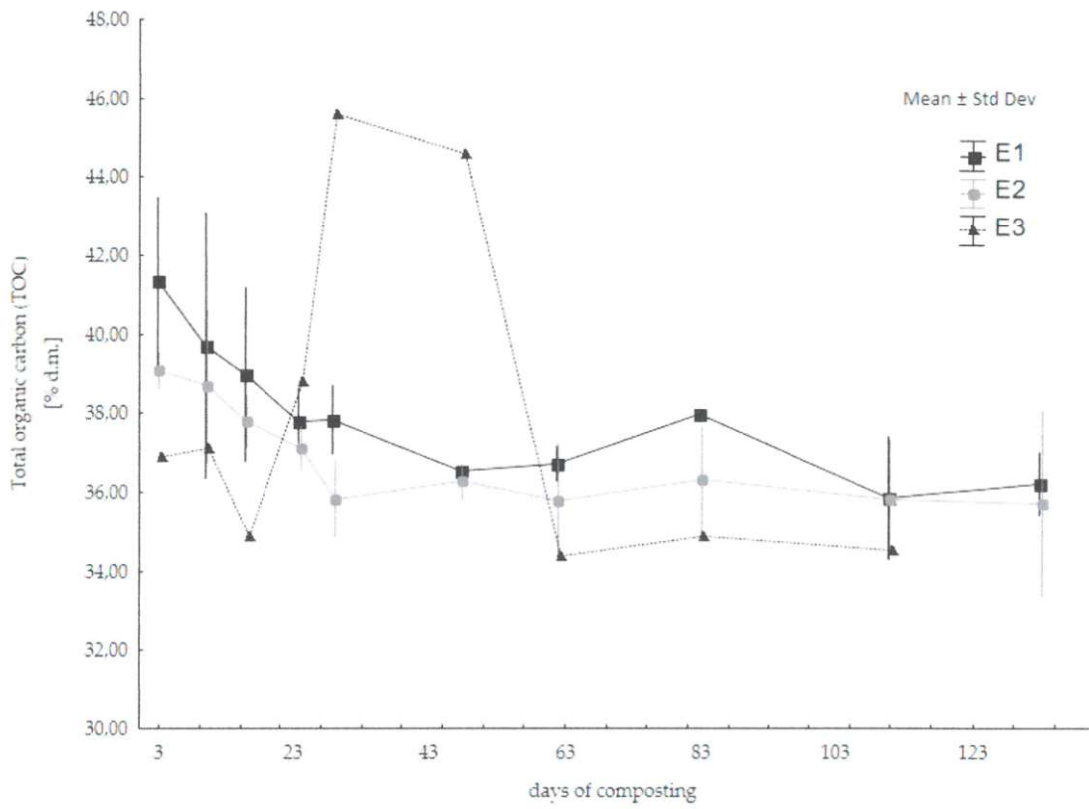


(a)

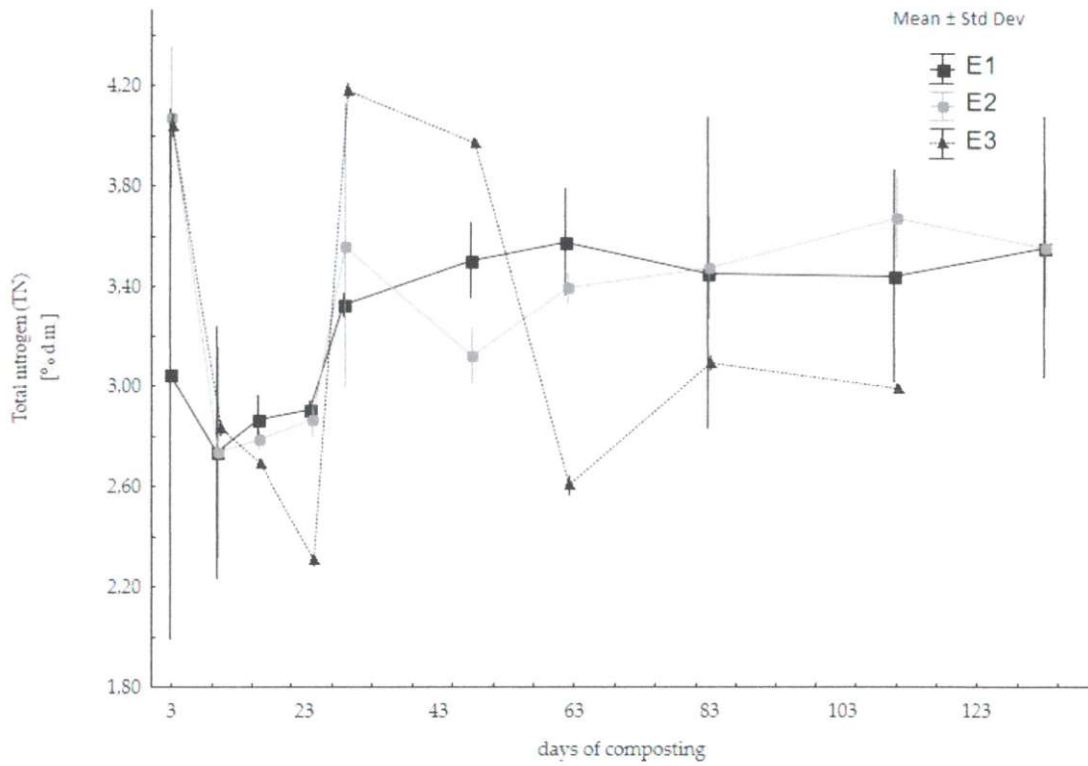


(b)

Figure 1. Cont.



(c)



(d)

Figure 1. Changes in temperature (a), OM (b), TOC (c), and TN (d) during composting.

Organic matter content (OM) decreased in all three stages during the composting process (Figure 1b). The highest organic matter content at the initial composting phase featured the samples from the first composting stage (E1)—83.65%, whereas the lowest OM content value was noted for stage 3 compost—74.50%. In the last day of the composting process, OM content values were 73.95% (E1), 70.50% (E2), and 65.10% (E3). In E2 and E3, the highest OM loss was noted after the 16th day of the composting process, whereas in E1, it was after the 24th day. OM losses can be associated with the chemical composition of composted materials, particularly with fiber concentration. In compost windrows featuring different initial C/N ratios, loss of OM during the composting process was comparable [13,14].

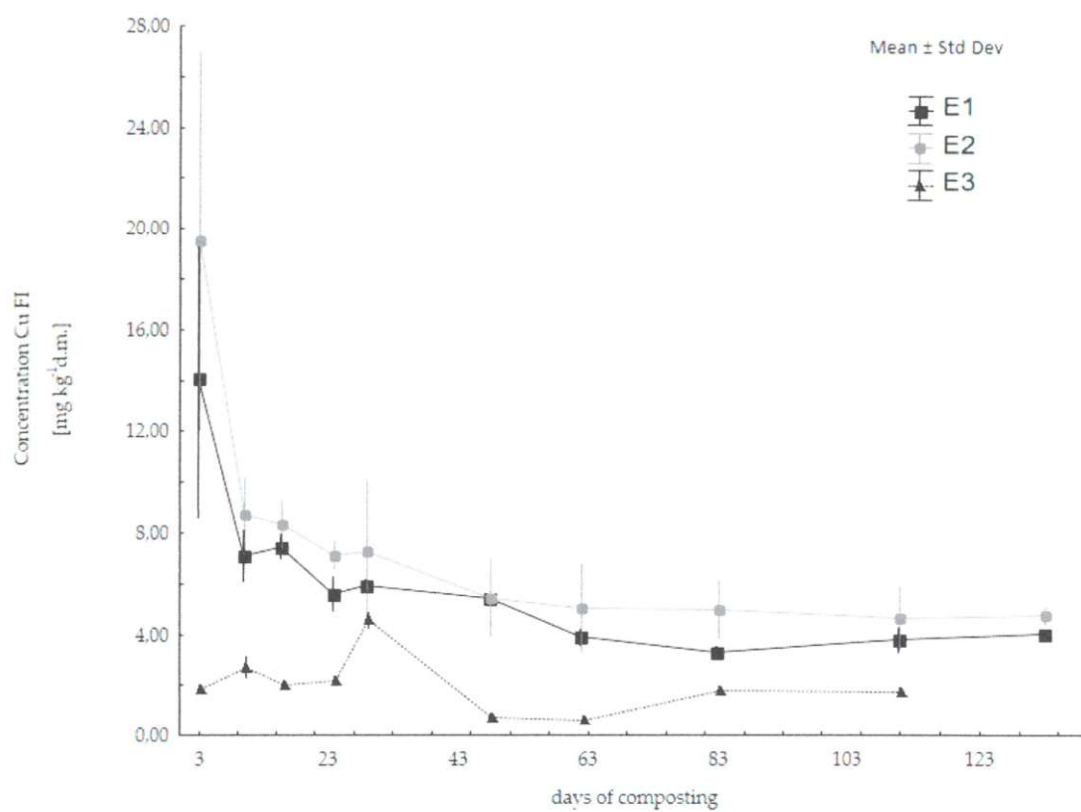
Change of total organic carbon (TOC) contents during the composting process manifested a similar pattern. The highest TOC value at the process beginning was noted in stage 1 windrows, at 41.35%, and the lowest value at stage 3, at 36.90% (Figure 1c). At the initial phase of the composting process the lowest total nitrogen (TN) value was noted for sewage sludge that had the highest initial values of C/N ratio (14.56), at 3.05% (E1). In those sewage sludge mixes with a reduced volume of straw (E2) and/or without (E3), initial TN content was 4.07% and 4.01%, respectively. TN content values noted during the composting thermophilic phase (up to the 24th day) decreased, which could be caused by liberation of NH_4^+ ions and emission of gaseous ammonia (NH_3), which could increase odor onerousness (Figure 1d). At the final composting phase in those windrows that had the highest C/N ratio values, a slight increase of TN contents were noted. A slow increase of nitrogen concentration in compost at its maturity phase should be considered as beneficial due to the fertilizing values of this element [1,14,33].

3.1.2. Zinc and Copper Speciation

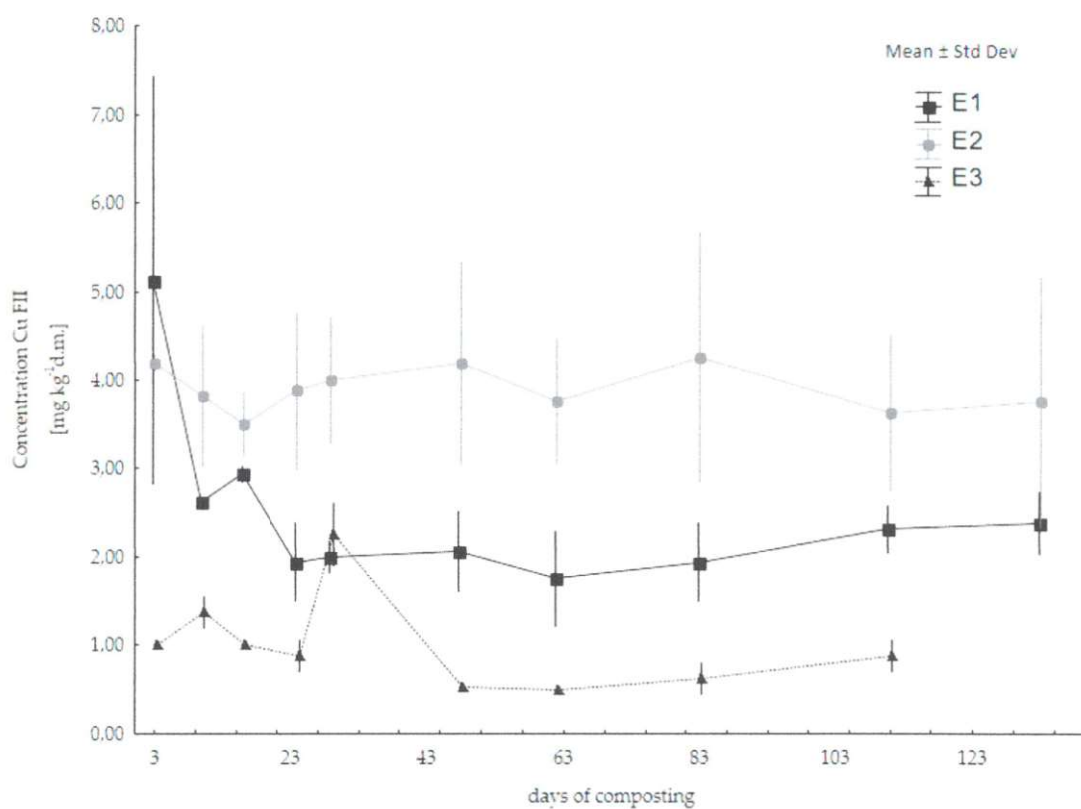
The average total copper content in sewage sludge used for composting purposes in E1, E2, and E3 amounted to 225.25 mg kg^{-1} d.m., 252.25 mg kg^{-1} d.m., and 216.75 mg kg^{-1} d.m. respectively. Total Cu content in tested compost samples taken from E1, E2, and E3 windrows increased respectively from 144.25 mg kg^{-1} d.m., 184.25 mg kg^{-1} d.m., and 58.50 mg kg^{-1} d.m. to 209.38 mg kg^{-1} d.m., 239.83 mg kg^{-1} d.m., and 122.50 mg kg^{-1} d.m. Total Cu content in produced composts did not exceed its admissible values (300 mg kg^{-1} d.m.) defined for organic fertilizer and soil improvers, which pertain to putting fertilizers on the market [11]. The highest Cu content increase was noted for E3, where Cu content increased 2.1-fold compared with the initial content, and the lowest increase of total Cu content (1.3-fold) was noted for E2. Similar results were noted in many research works and such an increase has been attributed to the loss of mass caused by organic matter decomposition, CO_2 , and water liberation, as well as mineralization processes [13,14,19]. The changes of copper compounds contents in particular fractions taken from windrows at the E1, E2, and E3 stages are presented in Figure 2a–e.

In all windrows featuring different initial C/N ratio values, the highest concentrations were noted for Cu compounds bound with the organic matter (FV). The results were in line with the well-known Cu affinity to organic substances, which contributed to the generation of humic substances and confirmed high Cu affinity to the $-\text{OH}$ or $-\text{COOH}$ humic substances functional groups [39]. The highest Cu content in particular fractions was noted for samples taken from the windrow of E2 whereas the lowest Cu contents were noted in samples taken from E3, which was influenced by the initial Cu content.

Copper in tested samples was mainly bound with organic matter (FIV). The Cu compounds' percentage share in this fraction, at all stages, was within 59.56–77.60% of the total value interval. During composting performed in windrows of C/N 14.56 and 9.61 (E1, E2), an increase of the Cu percentage in FIV was noted (Table 5). Ion exchangeable Cu compounds liberated through OM degradation are bound by phenol and quinone groups of originating humic acids confirming high Cu affinity to the $-\text{OH}$ and $-\text{COOH}$ functional groups [19,39]. Origination of humic acids during the composting process has a significant impact on the limitation of Cu bioavailability [18,39].

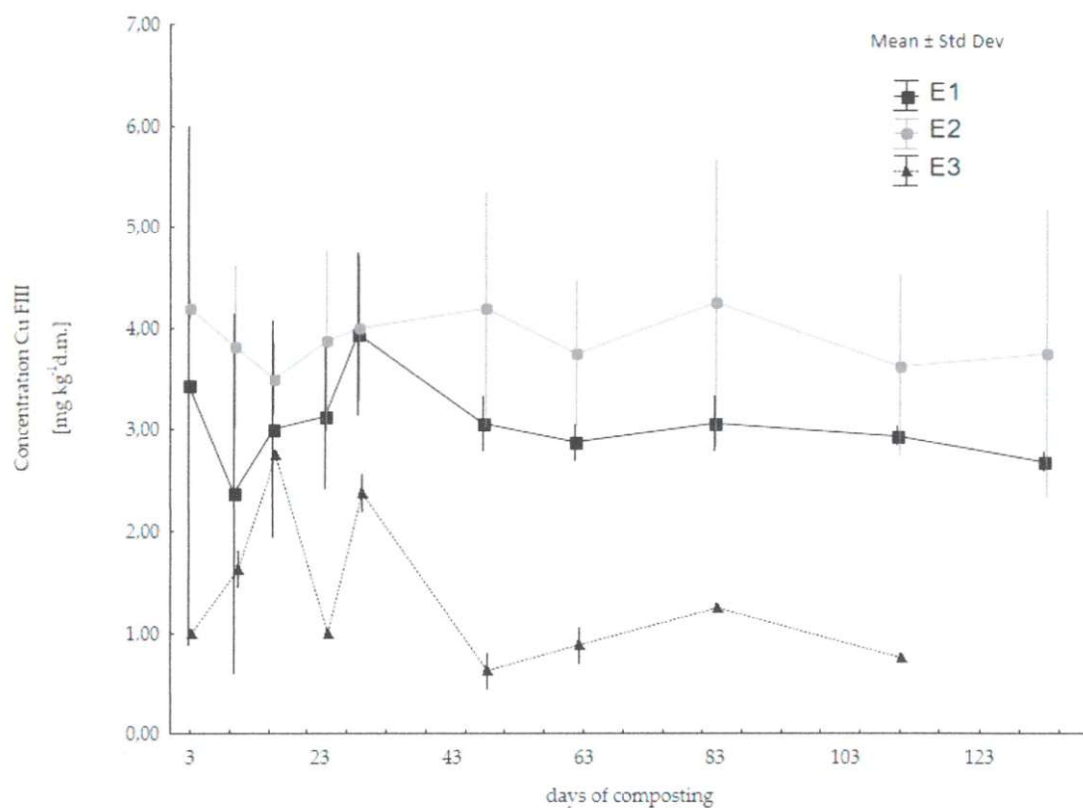


(a)

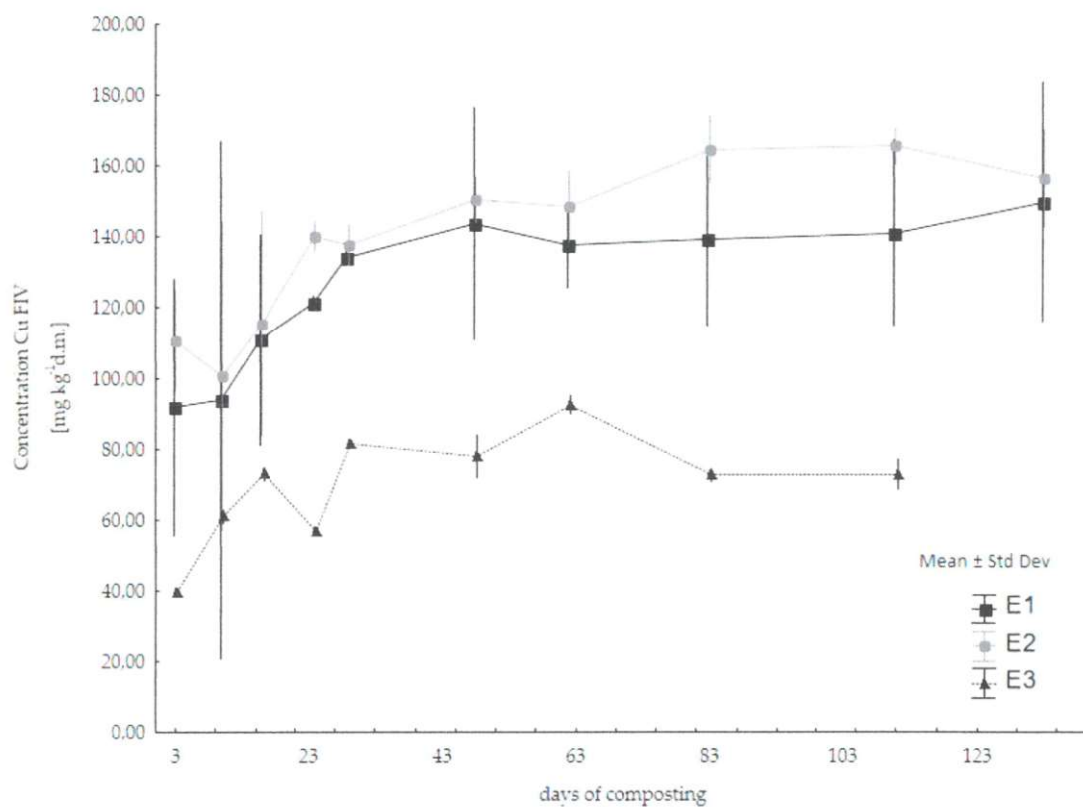


(b)

Figure 2. Cont.



(c)



(d)

Figure 2. Cont.

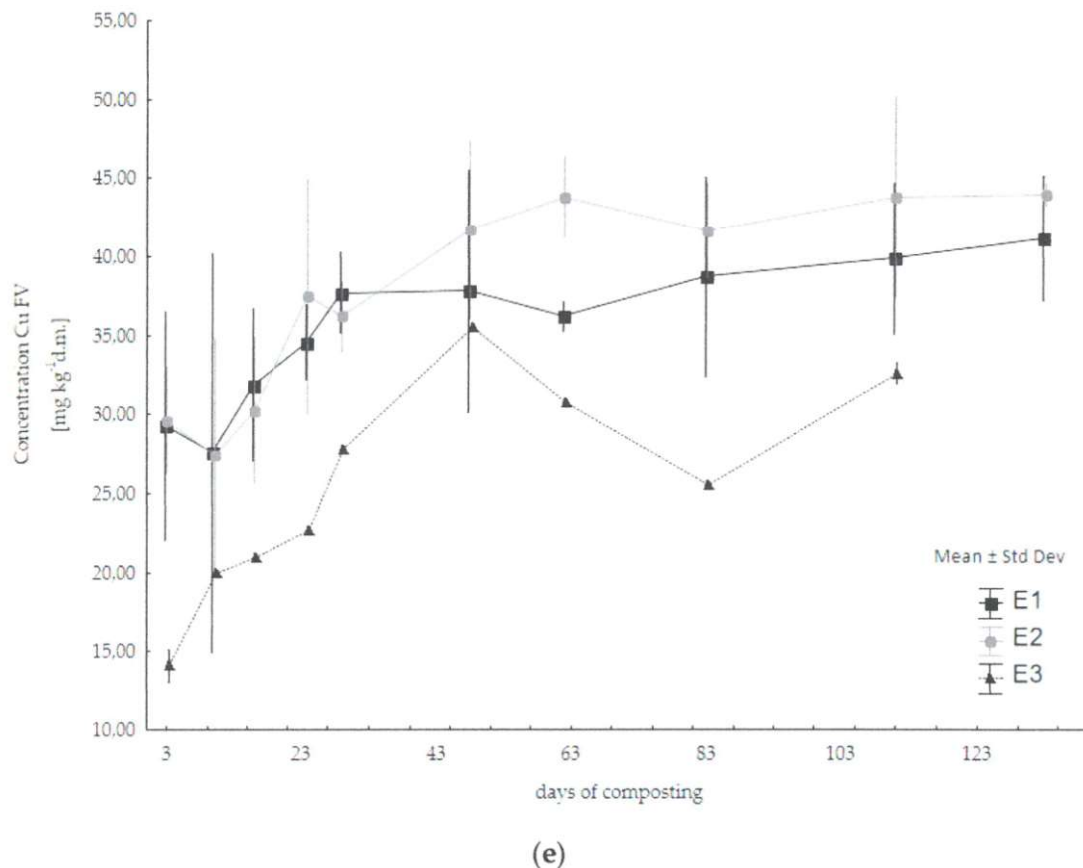


Figure 2. Concentration of Cu in particular fractions FI (a), FII (b), FIII (c), FIV (d), and FV (e) in stages E1, E2, E3.

Table 5. Increments of Cu and Zn fractions during composting (end vs. start. %) for composts with different initial C/N and inactivation rate (IR) values.

Element	Stage	FI	FII	FIII	FIV	FV	MF	IR
Cu	E1	−7.86	−2.37	−0.60	4.80	−5.19	−10.03	77.74
	E2	−8.79	−2.02	−0.65	6.57	2.63	−11.51	80.31
	E3	−1.76	−1.43	−1.18	−8.01	10.25	−2.38	61.31
Zn	E1	−1.19	−13.12	0.62	15.93	−0.61	−16.45	41.66
	E2	−2.01	−14.26	3.05	9.39	−5.58	−16.74	50.31
	E3	−6.49	−8.78	−4.00	16.15	0.39	−17.23	51.91

Cu percentage in the V fraction varied from 16.38% to 27.51%. The lowest Cu percentage was noted in fractions III and II, making approximately 2% of the total content. Ion exchangeable water soluble Cu compounds varied from 0.41% do 3.46% of the total content.

The lowest Cu percentage in fractions I, II, III, and IV was noted for compost samples taken at the E3 stage. This compost featured the highest Cu compounds percentage in fraction V. Compost samples taken at the E2 stage featured the highest Cu percentage in fraction III, whereas sewage sludge composted with the highest straw content (E1) had the highest Cu percentage in fractions I, II, and IV.

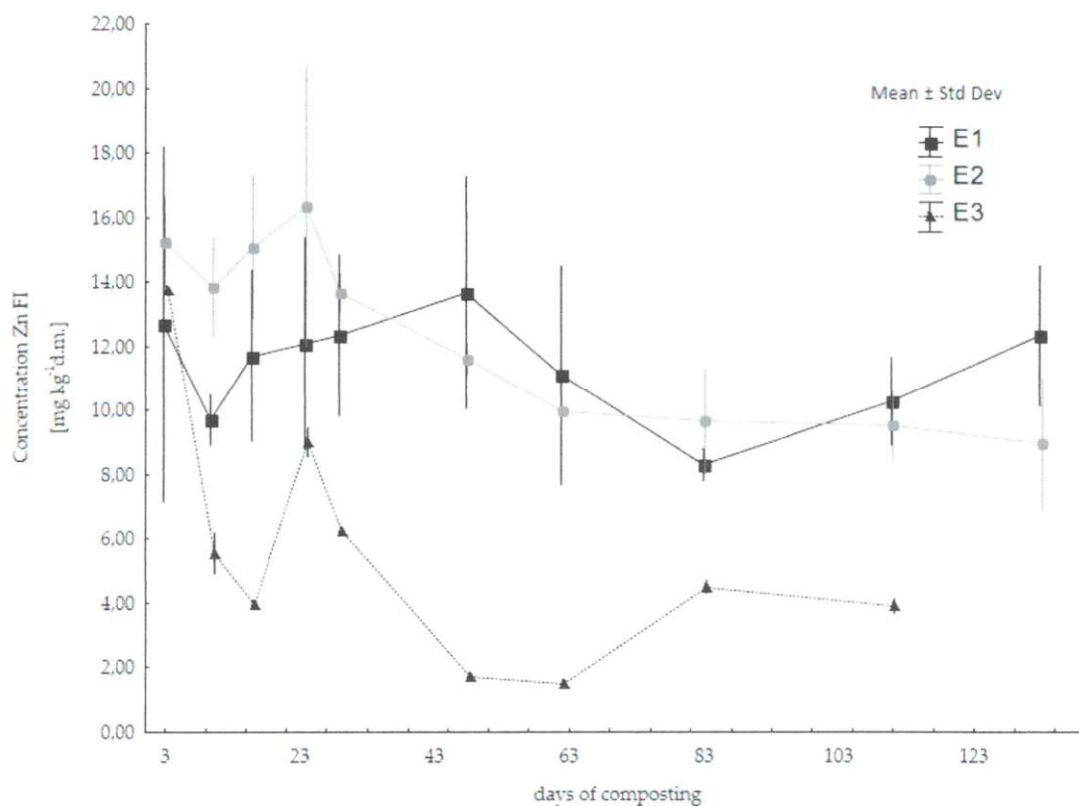
Comparing the obtained test results with those presented by Xu et al. [13], the sum of fractions I and II at the initial composting phase was similar (13.16%), whereas Cu distribution in the remaining fractions differed considerably.

Average total zinc content in sewage sludge used for composting at the E1, E2, and E3 stages amounted to 551.75 mg kg^{−1}d.m., 497.25 mg kg^{−1}d.m., and 531.50 mg kg^{−1}d.m.,

respectively. Similar results were obtained in other studies in which the increase in OM was attributed to weight loss due to microbial degradation [14,19].

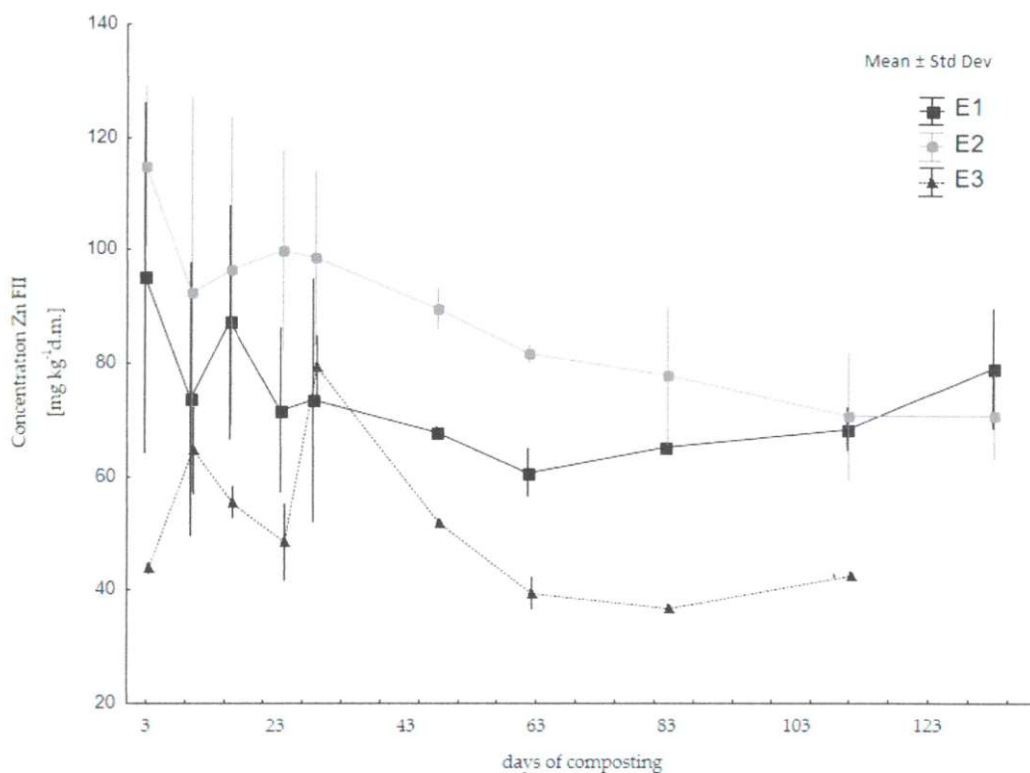
In tested compost samples of the 1, 2 and 3 stages, total Zn content increased from 358.75 mg kg⁻¹d.m. to 465.70 mg kg⁻¹d.m., 418.50 mg kg⁻¹d.m. to 520.08 mg kg⁻¹d.m., and 175.75 mg kg⁻¹d.m. to 294.50 mg kg⁻¹d.m., respectively. Total Zn content in produced composts did not exceed the admissible contents (800 mg kg⁻¹d.m.) fixed for organic fertilizer and soil improvers [11]. The highest Zn content increase was noted in E3, where Zn content increased 1.7-fold compared with the initial content, whereas in E1 and E2 Zn content in compost samples taken at the terminal process phase increased 1.3- and 1.2-fold, respectively. Change of zinc compounds contents in particular fractions taken from windrows at the E1, E2, and E3 stages are presented in Figure 3a–e.

The highest Zn contents in fractions II, III, IV, and V were noted for samples taken from the windrow at stage 2. The highest concentrations of soluble and ion exchangeable Zn compounds at the thermophilic composting phase were noted for compost samples taken at stage 2 (E2). Composted sewage sludge without straw added (E3) had the lowest Zn contents in all fractions. Zn redistribution in particular fractions differed from Cu redistribution. Zn in the tested samples was bound mainly with Fe/Mn oxides (FIII)—from 29.40% to 47.86%, organic matter (FIV)—from 14.57% to 40.78%, and carbonates (FII)—from 12.93% to 31.64%. The lowest Zn percentage was noted for fractions I and V. Ion exchangeable Zn compounds' contents made up from 0.49% to 7.81% of the total Zn content. Zn percentage in the residual fraction varied from 2.77% to 15.43%. Similar results concerning the distribution of Zn in the next five fractions in composted sewage sludge were obtained by Wang et al. [9]. The percentage of Zn compounds bound to Fe/Mn oxides was higher by 40% to 56.9%, while Zn content in the organic fraction decreased by approx. 7.7% [19].

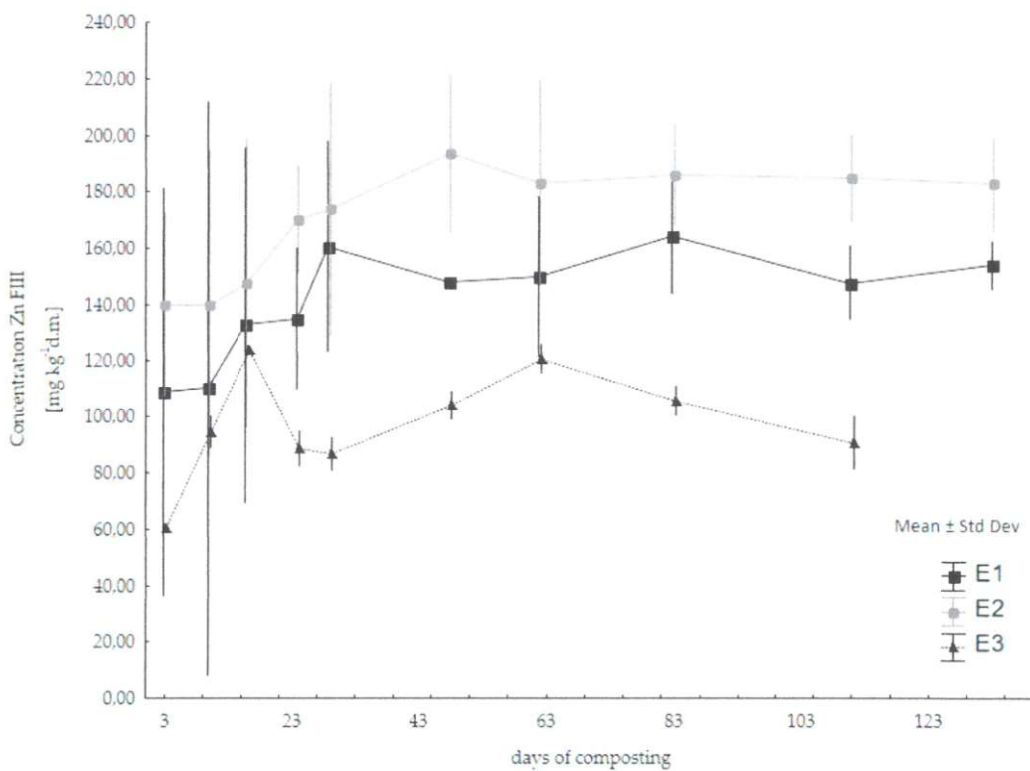


(a)

Figure 3. Cont.

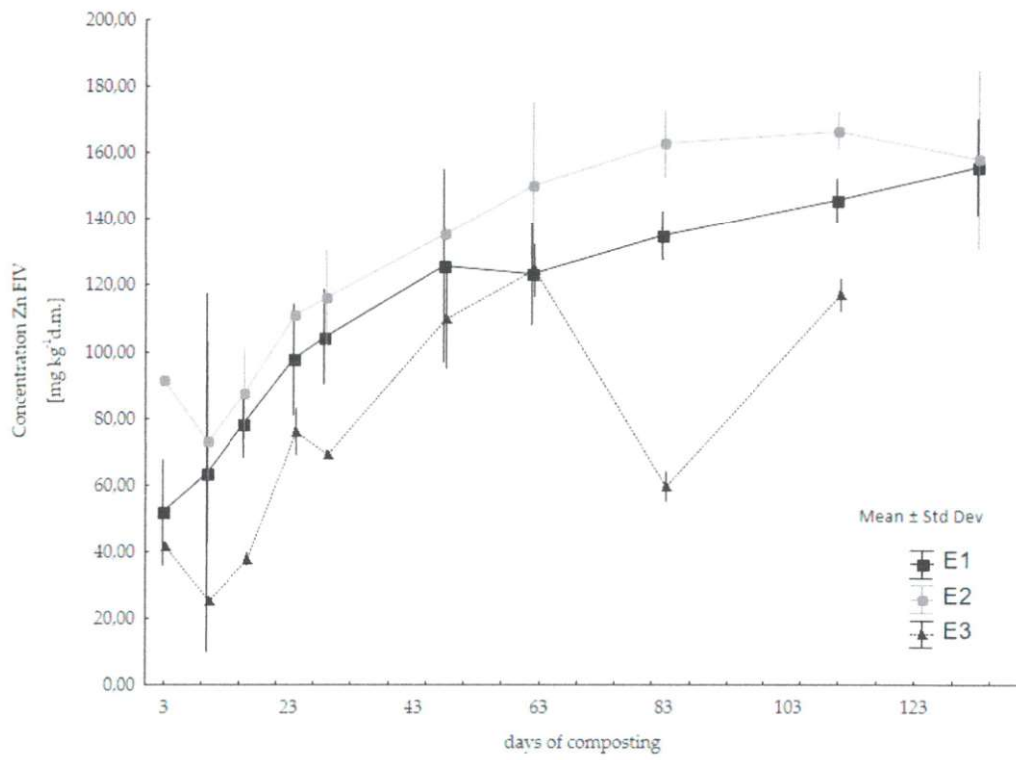


(b)

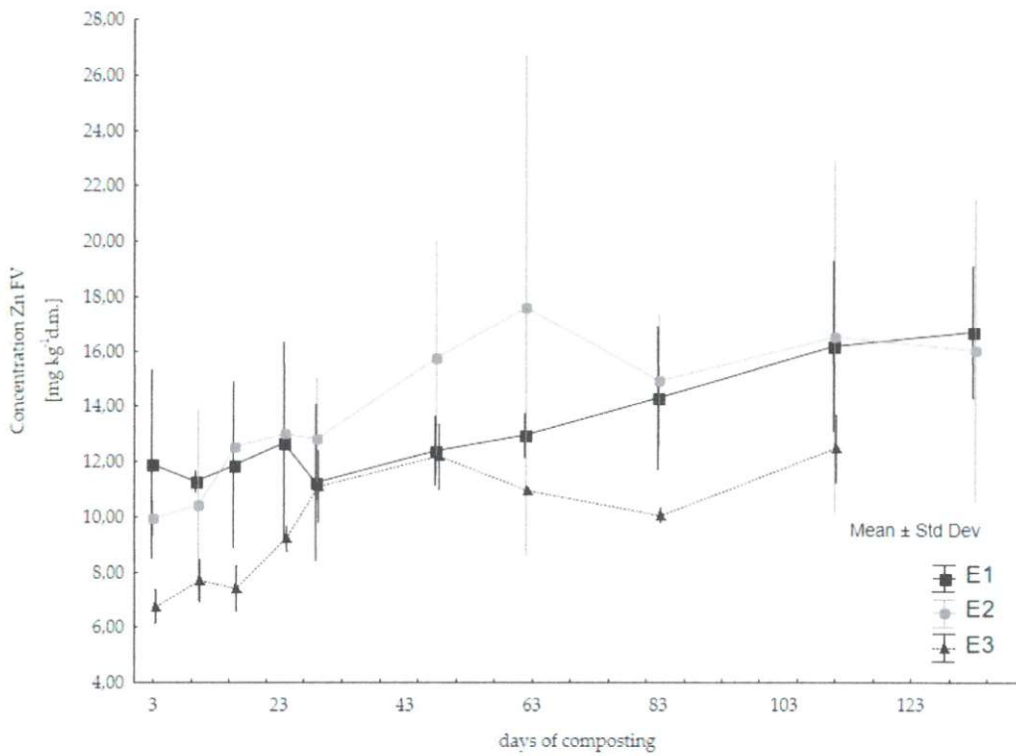


(c)

Figure 3. Cont.



(d)



(e)

Figure 3. Concentration of Zn in particular fractions FI (a), FII (b), FIII (c), FIV (d), and FV (e) in stages E1, E2, E3.

During composting, at all stages, reduction of Zn compounds' contents in the most mobile fractions, i.e., ion exchangeable (FI) and carbonate (FII), occurred. An increase of organic matter-bound zinc forms' contents was noted. In samples taken from windrows at the E1 and E2 stages, an increase of zinc compounds with Fe/Mn oxides' contents as well as a decrease of their percentage in the residual fraction were noted during composting. In the case of compost samples taken at the E3 stage, the trend was reversed (Table 5). The highest percentage in FV was noted for samples taken at the E2 stage, making up from 15.37% of the total content at the beginning of the process down to 9.79% on the last day. The highest increase of Zn compounds in organic fractions was noted for E3 (16.15) and E1 (15.93). In samples taken from the windrow on the last day of the process, the percentage of ion exchangeable Zn compounds was the lowest at stage 3 and amounted to 1.32% and the highest was at E1, at 2.72%. The lowest percentage in the carbonate fraction during the process course was at E3. Samples taken during the last process day at E2 manifested the highest Zn compounds' percentage in fraction III, at 37.33%, whereas at E3 the share of Zn compounds bound with Fe/Mn oxides was the lowest and amounted to 30.80%. The highest content of Zn compounds (last day) bound with organic substance was noted for E3, at 39.68%, and the lowest for E2, at 31.69%.

During composting the percentage of Zn compounds in the ion exchangeable (FI) and carbonate (FII) fractions decreased. The highest loss of ion exchangeable (FI) Zn compounds was noted in the compost of initial C/N = 9.20 (E3). Compost samples taken at E1 and E2 featured a higher loss of those Zn forms contents, which were bound with carbonates, compared with E3.

3.1.3. Cu and Zn Mobility Factor

The MF mobility factor, calculated as the ratio of the heavy metal sum in fractions FI and FII to the total content, may be used to assess potential mobility of heavy metals [14]. During the composting process, MF values for tested elements decreased at all composting stages, which proves a reduction of Cu and Zn mobility. Similar results were obtained by Wu et al. and Wang et al. [14,18]. The MF value for Zn was much higher than that for Cu, thus indicating that potential Zn mobility was higher during composting than that of Cu. The lowest MF values for Cu, during the composting process, were noted for E3 compost (C/N = 9.20) and amounted from 4.99 to 1.18. This compost featured the lowest MF value decrease during the composting process. The highest MF value decrease was noted for compost in which C/N amounted to 9.61—E2 (decrease by 11.51), although at this stage Cu content in the FI and FII fractions was highest. The MF values for samples taken at the end of the composting process at the E1, E2, and E3 stages amounted to 2.95, 2.92, and 2.39, respectively.

The Zn MF value for all stages remained within the 38.40 (initial value) to 17.42 (final value) interval. The lowest Zn MF values were noted for those compost samples that featured the lowest initial C/N value (E3, 9.20). At all composting stages, the MF value decreased by approximately 17%. In those composts that had initial C/N values of 14.56 (E1), the MF value by the end of the composting process was highest (Table 5).

Reduced Cu MF may protect plants against Cu in soil with compost added, whereas higher Zn bioavailability promotes alleviation of Zn deficit in the human food chain.

Metals that occur in the organic matter (FIV) and residual (FV) bound fractions show low mobility and minor bioavailability. Inactivation rates (*IR*) for Cu and Zn were calculated in order to assess the change of exchangeable fraction content percentage before and after the composting process. Cu *IR* values for E1, E2, and E3 amounted to 77.7, 80.30, and 61.3, respectively (Table 5). The highest impact on Cu immobilization was noted during the composting process of biomass with initial C/N = 9.61 (E2). Zn *IR* values were highest in compost samples with initial C/N = 9.61 (E2) and 9.20 (E3), which amounted to 50.3 and 51.9, respectively. High *IR* values prove a significant impact of the composting process on copper and zinc passivation. Xu et al. [13] obtained in their research work other results and

proved the absence of composting impact on Cu and Zn transformation into forms that are hardly available for living organisms.

3.2. Numerical Analysis

An artificial neural network of classification type was used to perform numerical analysis. Using test results, a database composed of 32 cases, 13 independent variables and one dependent variable, was created. As the proportion between the cases and independent variables (predictors) was about 3:1 and was lower than the recommended 10:1 [40], the number of predictors was reduced to three, i.e., time, C/N, and total content of the given element. The dependent variable was a qualitative variable marked with letters A and B referring to compost quality classes in accordance with the regulations applicable in Austria [12]. The criterion of qualification of each case to a given class was the value of the resultant variables X(Cu) and Y(Zn), making a sum of concentrations of a given element determined in all four fractions except for fraction V. The classification was performed based on the following rule:

If the concentration was $150 < X(\text{Cu}) \leq 500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{d.m.}$, then class B;
 If the concentration was $70 < X(\text{Cu}) \leq 150 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{d.m.}$, then class A;
 If the concentration was $500 < Y(\text{Zn}) \leq 1800 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{d.m.}$, then class B;
 If the concentration was $200 < Y(\text{Zn}) \leq 500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{d.m.}$, then class A;
 If the concentration was $Y(\text{Zn}) \leq 200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{d.m.}$, then class A+

Due to the simulations being performed separately for the two analyzed elements, i.e., Cu and Zn, neural networks of the architectures MLP 3-5-3 and MLP 3-6-3 were chosen, respectively. Correctness of the dependent variable prediction results for the cases used at the network teaching stage is shown in Table 6. Correctness of estimates at the network testing stage amounted to 100% in both tested heavy metal cases.

Table 6. Prediction of correctness for the teaching set.

Dependent Variable		Number of Estimates			All
		Category			
		a+	a	b	
Cu	correct	0	5	12	17
	incorrect	2	4	1	7
Zn	correct	0	23	0	23
	incorrect	1	0	0	1

The method of learning that was aimed at minimizing the neural network error values following modification of values of the weight coefficients of neuron input signals was the Quasi-Newton (BFGS) algorithm [41].

The analysis of sensitivity defining the weight of the independent variables (Table 7), as predictors in the adopted NN model, proved significance of all three variables, i.e., time, C/N, and total given element content for the neural network prediction quality.

Table 7. Independent variables sensitivity test results.

NN	Independent Variables			Quality of	
	Total Cu, Zn	C/N	Time	Teaching	Testing
Cu—MLP 3-5-3	1.015	1.413	1.008	70.83	100
Zn—MLP 3-6-3	1.004	1.005	0.999	95.83	100

The developed model of the artificial neural network allows to determine the real risk of compost contamination with heavy metals. Some heavy metals can be permanently bound in the soil matrix-fraction no. V. Desorption of heavy metals bound by,

e.g., clay minerals, theoretically occurs at pH = 1 but in real environmental conditions is unlikely [15,17,18]. The analysis of the values of the parameters constituting independent variables in the proposed model, i.e., the total content of a given element and the concentration of organic carbon and total nitrogen at any time during the composting process, allows for compost classification taking into account the presence of only mobile fractions, and is thus potentially hazardous to the environment.

4. Conclusions

Although sewage sludge is a source of fertilizers, unfortunately, it contains heavy metal concentrations that can exceed admissible values. In our research work we analyzed the trend of Cu and Zn chemical forms' transformations under reduced supplementation during composting conditions, taking into account:

- (1) The impact of limited volumes of straw added as a source of organic carbon;
- (2) The presence of mobile forms of tested metals based on sequential extraction;
- (3) The classification of mature compost based on adopted standards using a neural network of standard classification type.

Our research work proved that composting of a sewage sludge mix with relatively low structural material input and, consequently, low initial C/N values, had no negative impact on biochemical transformations' velocity. The initial C/N value had an impact on the distribution of both tested elements in a manner correlated with the partial decomposition of organic substance. A lower risk of Cu and Zn liberation due to reduction of mobile heavy metals' fractions' shares with a simultaneous increase of their share in stable fractions was ascertained.

The developed neural network is a tool allowing to predict compost classes depending on three parameters, including C/N. The C/N value depends on the share of the supplement making an additional source of organic carbon, added at the batch formation stage. Therefore, using the developed NN model, the simulation of compost quality in accordance with classifications applicable in Austria for various initial conditions and any composting time can be performed.

Author Contributions: Data curation, A.L.; Methodology, B.J.; Software, R.S. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was partly funded by the European Union Interreg South Baltic Program, "Sludge Technological Ecological Progress-increasing the quality and reuse of sewage sludge" number STHB.02.02.00-32-0110/17.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Not applicable.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Sidelko, R.; Siebielska, I.; Janowska, B.; Skubała, A. Assessment of biological stability of organic waste processed under aerobic conditions. *J. Clean. Prod.* **2017**, *164*, 1563–1570. [CrossRef]
2. GUS—Statistics Poland 2020. Environment Statistics Reports for the Poland. Available online: <https://stat.gov.pl/en/> (accessed on 24 September 2020).
3. Kujawa, S.; Mazurkiewicz, J.; Czekala, W. Using convolutional neural networks to classify the maturity of compost based on sewage sludge and rapeseed straw. *J. Clean. Prod.* **2020**, *258*, 120814. [CrossRef]
4. Carrizo, M.E.; Alesso, C.A.; Cosentino, D.; Imhoff, S. Aggregation agents and structural stability in soils with different texture and organic carbon content. *Sci. Agric.* **2015**, *72*, 75–82. [CrossRef]
5. Curtis, M.J.; Claassen, V.P. Regenerating topsoil functionality in four drastically disturbed soil types by compost incorporation. *Restor. Ecol.* **2009**, *17*, 24–32. [CrossRef]
6. Pinasseau, A.; Zerger, B.; Roth, J.; Canova, M.; Roudier, S. *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste Treatment Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control)*, EUR 29362 EN; Publications Office of the

- European Union: Luxembourg, 2018; p. JRC113018. Available online: <https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC113018> (accessed on 22 October 2018).
7. Publications Office of the European Union. Commission Decision. Establishing Ecological Criteria for the Award of the Community Eco-Label to Soil Improvers and Growing Media. 2001/688/EC. 2001. Available online: <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/> (accessed on 20 May 2005).
 8. Publications Office of the European Union. *Council Directive 86/278/EEC of 12 June 1986 on the Protection of the Environment, and in Particular of the Soil, When Sewage Sludge Is Used in Agriculture*; European Commission: Brussels, Belgium, 1986. Available online: <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/f76faa39-2b27-42f2-be1e-9332f795e324/language-en/> (accessed on 12 June 1986).
 9. Singh, J.; Kalamdhad, A.S. Assessment of bioavailability and leachability of heavy metals during rotary drum composting of green waste (Water hyacinth). *Ecol. Eng.* **2013**, *52*, 59–69. [[CrossRef](#)]
 10. Zhou, H.; Meng, H.; Zhao, L.; Shen, Y.; Hou, Y.; Cheng, H.; Song, L. Effect of biochar and humic acid on the copper, lead, and cadmium passivation during composting. *Bioresour. Technol.* **2018**, *258*, 279–286. [[CrossRef](#)]
 11. Regulation (EU) 2019/1009 of the European Parliament and of the Council of 5 June 2019 Laying Down Rules on the Making Available on the Market of EU Fertilising Products and Amending Regulations (EC) No 1069/2009 and (EC) No 1107/2009 and Repealing Regulation (EC) No 2003/2003. Available online: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/HTML/?uri=CELEX:32019R1009&from=EN> (accessed on 25 June 2019).
 12. Biala, J.; Wilkinson, K. International Comparison of the Australian Standard for Composts, Soil Conditioners and Mulches. University of Queensland, Australia. 2020. Available online: https://www.aora.org.au/sites/default/files/uploaded-content/website-content/International_Comparison_AS4454_Final.pdf (accessed on 15 February 2020).
 13. Xu, S.; Li, L.; Zhan, J.; Guo, X. Variation and factors on heavy metal speciation during co-composting of rural sewage sludge and typical rural organic solid waste. *J. Environ. Manag.* **2022**, *306*, 114418. [[CrossRef](#)]
 14. Wu, S.; Shen, Z.; Yang, C.; Zhou, Y.; Li, X.; Zeng, G.; Ai, S.; He, H. Effects of C/N ratio and bulking agent on speciation of Zn and Cu and enzymatic activity during pig manure composting. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2017**, *119*, 429–436. [[CrossRef](#)]
 15. Mossop, K.F.; Davidson, C.M. Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments. *Anal. Chim. Acta* **2003**, *478*, 111–118. [[CrossRef](#)]
 16. Gondek, K.; Mierzwa-Hersztek, M.; Kopec, M. Mobility of heavy metals in sandy soil after application of composts produced from maize straw, sewage sludge and biochar. *J. Environ. Manag.* **2018**, *210*, 87–95. [[CrossRef](#)]
 17. He, M.-M.; Tian, G.-M.; Liang, X.-Q. Phytotoxicity and speciation of copper, zinc and lead during the aerobic composting of sewage sludge. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *163*, 671–677. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
 18. Wang, L.; Li, Y.; Prasher, S.O.; Yan, B.; Ou, Y.; Cui, H.; Cui, Y. Organic matter, a critical factor to immobilize phosphorus, copper, and zinc during composting under various initial C/N ratios. *Bioresour. Technol.* **2019**, *289*, 121745. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
 19. Wang, X.; Chen, T.; Zheng, G. Preservation of nitrogen and sulfur and passivation of heavy metals during sewage sludge composting with KH_2PO_4 and FeSO_4 . *Bioresour. Technol.* **2020**, *297*, 122383. [[CrossRef](#)]
 20. Bernal, M.P.; Albuquerque, J.A.; Mora, R. Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 5444–5453. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
 21. Sidełko, R.; Janowska, B.; Walendzik, B.; Siebielska, I. Two composting phases running in different process conditions timing relationship. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 6692–6698. [[CrossRef](#)]
 22. Kacprzak, K.; Neczaj, E.; Fijałkowski, K.; Grobelaka, A.; Grosser, A.; Worwag, M.; Rorat, A.; Brattebo, H.; Almas, A.; Singh, B.R. Sewage sludge disposal strategies for sustainable development. *Environ. Res.* **2017**, *156*, 39–46. [[CrossRef](#)]
 23. Świerczek, L.; Cieślík, B.M.; Konieczka, P. The potential of raw sewage sludge in construction industry—A review. *J. Clean. Prod.* **2018**, *200*, 342–356. [[CrossRef](#)]
 24. Doublet, J.; Franco, F.; Poitrenaud, M.; Houot, S. Sewage sludge composting: Influence of initial mixtures on organic matter evolution and N availability in the final composts. *Waste Manag.* **2010**, *30*, 1922–1930. [[CrossRef](#)]
 25. Zhau, Y.; Selvam, A.; Wong, J.W.C. Chinese medicinal herbal residues as a bulking agent for food waste composting. *Bioresour. Technol.* **2018**, *249*, 182–188. [[CrossRef](#)]
 26. Graca, J.; Murphy, B.; Pentlavalli, P.; Allen, C.C.R.; Bird, E.; Gaffney, M.; Duggan, T.; Kelleh, B. Bacterium consortium drives compost stability and degradation of organic contaminants in in-vessel composting process of the mechanically separated organic fraction of municipal solid waste (MS-OFMSW). *Bioresour. Technol.* **2021**, *13*, 100621.
 27. Gonzalez, D.; Colon, J.; Gabriel, D.; Sanchez, A. The effect of the composting time on the gaseous emissions and the compost stability in a full-scale sewage sludge composting plant. *Sci. Total Environ.* **2019**, *654*, 311–323. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
 28. Zheng, G.; Wang, T.; Niu, M.; Chen, X.; Liu, C.; Wang, Y.; Chen, T. Biodegradation of nonylphenol during aerobic composting of sewage sludge under two intermittent aeration treatments in a full-scale plant. *Environ. Pollut.* **2018**, *238*, 783–791. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
 29. Głab, T.; Żabiński, A.; Sadowska, U.; Gondek, K.; Kopeć, M.; Mierzwa-Hersztek, M.; Taborc, S. Effects of co-composted maize, sewage sludge, and biochar mixtures on hydrological and physical qualities of sandy soil. *Geoderma* **2018**, *315*, 7–35. [[CrossRef](#)]
 30. Li, S.; Li, D.; Li, J.; Li, G.; Zhang, B. Evaluation of humic substances during co-composting of sewage sludge and corn stalk under different aeration rates. *Bioresour. Technol.* **2017**, *245*, 1299–1302. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

31. Cerda, A.; Artola, A.; Font, X.; Barrena, R.; Gea, T.; Sanchez, A. Composting of food wastes: Status and challenges. *Bioresour. Technol.* **2018**, *248*, 57–67. [[CrossRef](#)]
32. Kulikowska, D.; Sindrewicz, S. Effect of barley straw and coniferous bark on humification process during sewage sludge composting. *Waste Manag.* **2018**, *79*, 207–213. [[CrossRef](#)]
33. Sidelko, R.; Walendzik, B.; Smuga-Kogut, M.; Janowska, B.; Szymański, K.; Głowacka, A.; Leśniańska, A. Impact of reduced straw content on the sewage sludge composting process. *Arch. Environ. Prot.* **2020**, *46*, 70–77.
34. Szymański, K.; Janowska, B.; Sidelko, R. Estimation of bioavailability of copper, lead and zinc in municipal solid waste and compost. *Asian J. Chem.* **2005**, *17*, 1646–1660.
35. Interreg South Baltic 2018. STEP. Sludge Technological Ecological Progress—Increasing the Quality and Reuse of Sewage Sludge. Project No. STHB.02.02.00-32-0110/17. Available online: <https://www.step-interreg.eu/pl/> (accessed on 28 October 2020).
36. PN-R-04006: 2000; Organic Fertilizers—Collection and Preparation of Manure and Compost Samples. PKN: Warsaw, Poland, 2000.
37. PN-Z-15011-3: 2001; Municipal Solid Waste Compost—Determination of pH, Content of Organic Substance, Organic Carbon, Nitrogen, Phosphorus and Potassium. PKN: Warsaw, Poland, 2001.
38. Zhu, N.-M.; Guo, X.-J. Sequential extraction of anaerobic digestate sludge for the determination of partitioning of heavy metals. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2014**, *102*, 18–24. [[CrossRef](#)]
39. Kang, J.; Zhang, Z.; Wang, J.J. Influence of humic substances on bioavailability of Cu and Zn during sewage sludge composting. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 8022–8026. [[CrossRef](#)]
40. StatSoft Electronic Statistic Textbook PL 2006. Available online: <http://www.statsoft.pl/textbook/stathome.html> (accessed on 30 September 2006).
41. Gaffke, N.; Schwabe, R. Quasi-Newton algorithm for optimal approximate linear regression design: Optimization in matrix space. *J. Stat. Plan. Inference* **2019**, *198*, 62–78. [[CrossRef](#)]



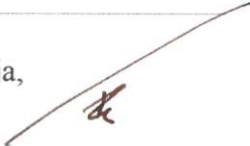
OŚWIADCZENIA

Determining the impact of supplementation on the sewage sludge composting process.

(A1)

OŚWIADCZENIE AUTORÓW O WKŁADZIE W POWSTANIE PUBLIKACJI NAUKOWEJ

Królak R., Leśniańska A., Flisiak J. (2020) Determining the impact of supplementation on the sewage sludge composting process. Monografia Wydziału Mechanicznego Politechniki Koszalińskiej 382, 59-72.




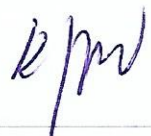


Współautor	Udział procentowy	Indywidualny wkład współautora	Podpis
Roksana Królak	50%	Koncepcja badawcza, przeprowadzenie badań laboratoryjnych, przygotowanie tekstu, wizualizacja danych, Analiza formalna wyników badań.	
Aleksandra Leśniańska	45%	Koncepcja badawcza, przygotowanie próbek do badań laboratoryjnych, badania laboratoryjne, przygotowanie tekstu, Analiza formalna wyników badań.	
Jacek Flisiak	5%	Koncepcja badawcza, redakcja, korekta tekstu	

**Composting of sewage sludge in technical scale: the influence of straw added
mass of the humification process**

(A2)

**OŚWIADCZENIE AUTORÓW O WKŁADZIE W POWSTANIE PUBLIKACJI
NAUKOWEJ**

Sidelko R., Walendzik B., Janowska B., Szymański K., Leśnianańska A., Królak R. (2021)
Composting of sewage sludge in technical scale: the influence of straw added mass of the
humification process. *Advances in Environmental Engineering Research in Poland*, 65-74.


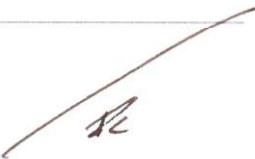
Współautor	Udział procentowy	Indywidualny wkład współautora	Podpis
Robert Sidelko	15%	Koncepcja badawcza, nadzór nad realizacją badań, zapewnienie materiałów badawczych.	
Bartosz Walendzik	30%	Koncepcja badawcza, nadzór nad realizacją badań.	
Beata Janowska	10%	Koncepcja badawcza, nadzór nad realizacją badań.	
Kazimierz Szymański	10%	Koncepcja badawcza, nadzór nad realizacją badań.	
Aleksandra Leśnianańska	20%	Przygotowanie tekstu, wizualizacja danych, Analiza formalna wyników badań.	
Roksana Królak	15%	Koncepcja badawcza, analiza formalna wyników badań.	

**Assessment of mobility of Zn and Cu compounds during composting of sewage
sludge**

(A3)

**OŚWIADCZENIE AUTORÓW O WKŁADZIE W POWSTANIE PUBLIKACJI
NAUKOWEJ**

Leśniańska A., Janowska B., Królak R., Flisiak J. (2020). Assessment of mobility of Zn and Cu compounds during composting of sewage sludge. Monografia Wydziału Mechanicznego Politechniki Koszalińskiej 382, 73-86.






Współautor	Udział procentowy	Indywidualny wkład współautora	Podpis
Aleksandra Leśniańska	80%	Koncepcja badawcza, przeprowadzenie badań, nadzór nad realizacją badań, laboratoryjnych, przygotowanie tekstu, wizualizacja danych, Analiza formalna wyników badań.	
Beata Janowska	10%	Koncepcja badawcza, nadzór nad realizacją badań.	
Roksana Królak	5%	Koncepcja badawcza, przygotowanie próbek do badań laboratoryjnych, badania laboratoryjne, przygotowanie tekstu.	
Jacek Flisiak	5%	Koncepcja badawcza, redakcja, korekta tekstu.	

**Influence of decreasing supplementation to transformation of chemical forms
of Ni, Zn and Cu during composting of sewage sludge**

(A4)

OŚWIADCZENIE AUTORÓW O WKŁADZIE W POWSTANIE PUBLIKACJI
NAUKOWEJ

Sidelko, R., Janowska, B., Leśniańska, A., Kraszewska, K., Grabowska, K. (2021).
Influence of decreasing supplementation to transformation of chemical forms of Ni, Zn
and Cu during composting of sewage sludge. Rocznik Ochrona Środowiska, 23, 580-593.


Współautor	Udział procentowy	Indywidualny wkład współautora	Podpis
Robert Sidelko	25%	Koncepcja badawcza, nadzór nad realizacją badań.	
Beata Janowska	25%	Koncepcja badawcza, nadzór nad realizacją badań.	
Aleksandra Leśniańska	35%	Koncepcja badawcza, przeprowadzenie badań laboratoryjnych, przygotowanie tekstu, wizualizacja danych, analiza formalna wyników badań.	
Katarzyna Kraszewska	10%	Koncepcja badawcza, redakcja, korekta tekstu, analiza formalna wyników badań.	
Karina Grabowska	5%	Koncepcja badawcza, redakcja, korekta tekstu.	

**Immobilization of Zn and Cu in Conditions of Reduced C/N Ratio during
Sewage Sludge Composting Process**

(A5)

OŚWIADCZENIE AUTORÓW O WKŁADZIE W POWSTANIE PUBLIKACJI
NAUKOWEJ

Leśniańska A.; Janowska B.; Sidelko R. (2022) Immobilization of Zn and Cu in Conditions of Reduced C/N Ratio during Sewage Sludge Composting Process. *Energies* 2022,15, 4507.

Współautor	Udział procentowy	Indywidualny wkład współautora	Podpis
Aleksandra Leśniańska	80%	Koncepcja badawcza, przeprowadzenie badań, nadzór nad realizacją badań, laboratoryjnych, przygotowanie tekstu, wizualizacja danych, analiza formalna wyników badań.	
Beata Janowska	10%	Koncepcja badawcza, nadzór nad realizacją badań.	
Robert Sidelko	10%	Koncepcja badawcza, nadzór nad realizacją badań.	