

## **Ługowanie związków chlorowcoorganicznych z osadów ściekowych do fazy wodnej w warunkach modelowych**

*Elżbieta Bezak-Mazur, Lidia Dąbek, Ewa Ozimina  
Politechnika Świętokrzyska, Kielce*

### **1. Wstęp**

Substancje chlorowcoorganiczne z uwagi na swą dużą trwałość, słabą biodegradowalność, toksyczność (mutagenność i kancerogenność) oraz zdolność do kumulacji stanowią jedno z groźniejszych zanieczyszczeń. Z tego też względu ich obecność jak i migracja w środowisku powinna podlegać ścisłej kontroli, a ich ilość winna być ograniczana. Jedną z możliwości usuwania związków chlorowcoorganicznych ze wybranych elementów środowiska jest wykorzystanie sorbentów najlepiej naturalnych, które nie będą stwarzały dodatkowych zagrożeń, a jednocześnie będą tanie i powszechnie dostępne. Jak wykazano w pracy [1] wśród rozważanych sorbentów można brać pod uwagę osady ściekowe, które ze względu na zawartości materii organicznej i porowatą strukturę wykazują dobre zdolności sorpcyjne. Z punktu widzenia możliwości wykorzystania osadów ściekowych jako sorbentów ważna jest ocena ich zdolności sorpcyjnej w stosunku do substancji chlorowcoorganicznych, jak również trwałość wiązania tych substancji z osadem oraz możliwości ich migracji z osadu do środowiska wodno-glebowego. Oceny tej można dokonać poprzez badanie efektywności ługowania chlorowc pochodnych organicznych z osadu ściekowego do fazy wodnej pod wpływem wybranych czynników fizykochemicznych symulujących warunki środowiskowe. Wyniki wstępnych badań w tym zakresie były prezentowane w pracy [2,3]. Niniejsza praca jest zarówno kontynuacją jak i podsumowaniem badań w tym zakresie i obejmuje wyniki modelowych badań wpływu wybranych czynników fizykochemicznych takich jak: zmienne pH fazy wodnej, promieniowanie UV, napowietrzanie realizowane jako barbotaż powietrzem, zmiany temperatury w cyklach zamrażanie/rozmarzanie, na efektywność ługowania zawartego w osadzie p-chlorofenolu. W prezentowanej

pracy do oceny stężenia p-chlorofenolu wykorzystano parametr sumaryczny AOX, który jest miarą zawartości chlorowca w adsorbowanych na węglu aktywnym związkach chlorowcoorganicznych. Oznaczenie AOX prowadzono zgodnie z metodyką opisaną w pracy [4].

## 2. Metodyka badań

Przedmiotem badań był osad ściekowy pochodzący z oczyszczalni ścieków komunalnych charakteryzujący się odczynem zasadowym (pH średnio 8,46), zawartością substancji organicznej na poziomie ok. 62%, azotu ogólnego i fosforu wynoszące odpowiednio 1,9% oraz 1,61%, niską zawartością metali ciężkich. Ilość związków chlorowcoorganicznych mierzonych parametrem AOX nie przekraczała 120 mg Cl/kg s.m.

### Ługowanie AOX z osadów ściekowych w warunkach modelowych

Badanie prowadzono według następującej metodyki: do reprezentatywnej próbki osadu dodano p-chlorofenol w ilościach równoważnych 100, 200, 300, 400, 500, 750 mg Cl/kg s.m. Następnie próbki osadu zadawano roztworem NaNO<sub>3</sub> (o stężeniu  $c = 0,2$  M, pH = 2) w proporcji na 3 g osadu 25cm<sup>3</sup> roztworu i poddawano działaniu ultradźwięków o częstotliwości 35 kHz generowanych w płuczce Sonorex digital, Bandelin DK514BP w czasie 1 godziny. Fazę wodną oddzielano od osadu mechanicznie, używając wirówki laboratoryjnej, przy 4000 obr./min przez 10 minut. Stężenie wyługowanego p-chlorofenolu mierzonego parametrem AOX oznaczano według metodyki opisanej w normie PN-EN 1485. Ilość „pozostałości związanej” p-chlorofenolu w osadzie obliczono według równania:

$$P_z = \frac{m_{Cl_0} - m_{Cl}}{m}$$

gdzie:

$P_z$  – pozostałość związana, µg Cl/g s.m.,

$m_{Cl_0}$  – zawartość chloru w próbce osadu przed ługowaniem,

$m_{Cl}$  – ilość wyługowanego chloru,  $m$  – masa osadu w przeliczeniu na suchą masę

Próbki osadu, do którego wprowadzano p-chlorofenol w ilości równoważnej 500 mg Cl/kg s.m. poddawano ługowaniu, badając wpływ czynników symulujących warunki w jakich mogą się znaleźć osady podczas przyrodniczego wykorzystania. Czynniki te były: zmienne pH fazy wodnej, promieniowanie UV, napowietrzanie realizowane jako barbotaż powietrzem, zmiany temperatury w cyklach zamrażanie-rozmrażanie.

### **Wpływ pH fazy wodnej na ługowanie AOX z osadu ściekowego**

Do badanego osadu wprowadzono p-chlorofenol w ilości 500 mg Cl/kg.s.m. i zadawano:

- wodą destylowaną (pH = 6,22),
- wodą destylowaną zakwaszoną HNO<sub>3</sub> (pH = 4,16),
- wodą destylowaną alkalizowaną NaOH (pH = 8,12),

w proporcji na 3 g osadu 25cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O. Tak przygotowane próbki poddawano działaniu ultradźwięków o częstotliwości 35 kHz, generowanych w płucce Sonorex digital, Bandelin DK514BP przez jedną godzinę. Następnie fazę nadosadową odwirowywano od osadu i oznaczano w niej AOX według metodyki opisanej w PN-EN 1485 i obliczono efektywność ługowania.

### **Wpływ wytrząsania na ługowanie AOX z osadu ściekowego**

Do 3 g próbki osadu z p-chlorofenolem zadawano 25 cm<sup>3</sup> roztworu NaNO<sub>3</sub> (c = 0,2 M, pH = 2) i wytrząsano na wytrząsarce laboratoryjnej (GFL-3005 przy prędkości obrotowej 200 obr./min) przez 1; 2; 3; 4; 5; 6 godzin. Fazę nadosadową oddzielano od osadu i oznaczano w niej AOX wg metodyki opisanej w PN-EN 1485.

### **Wpływ napowietrzania na ługowanie AOX z osadu ściekowego**

Próbkę osadu z p-chlorofenolem zadawano roztworem NaNO<sub>3</sub> (c = 0,2 M, pH = 2) w proporcji 3 g osadu na 25 cm<sup>3</sup> NaNO<sub>3</sub>. Tak przygotowaną mieszaninę umieszczano w laboratoryjnej płucce gazowej Drechslera i napowietrzano, prowadząc barbotaż powietrzem o natężeniu przepływu 50 dm<sup>3</sup>/godz. w czasie: 1; 4; 16; 28; 48; 72; 118 godzin. Po upływie odpowiedniego czasu fazę nadosadową oddzielano mechanicznie od osadu i oznaczano w niej AOX wg metodyki opisanej w PN-EN 1485.

### **Wpływ promieniowania UV na ługowanie AOX z osadu ściekowego**

Próbkę osadu z wprowadzonym p-chlorofenolem rozprowadzono cienką warstwą (ok. 0,5 cm) na szalce Petriego i poddano działaniu promieniowania ultrafioletowego w zakresie fal 250-290 nm w czasie 0,5; 1; 2; 3 i 4 godzin. Do wytwarzania promieniowania UV stosowano lampę Philips UVC, TUV TL-D 36W umieszczoną 30 cm nad osadem. Po zakończonym naświetlaniu pobierano 3-gramową próbkę osadu, zadawano 25 cm<sup>3</sup> roztworu NaNO<sub>3</sub> (c = 0,2 M, pH = 2) i poddano działaniu ultradźwięków o częstotliwości 35 kHz w czasie 1 godziny. Fazę wodną oddzielano od osadu i oznaczano w niej AOX wg metodyki opisanej w PN-EN 1485.

### **Wpływ wyładowań elektrycznych na ługowanie AOX z osadu ściekowego**

Próbka osadu z p-chlorofenolem była poddawana wyładowaniom elektrycznym. Wyładowania te koncentrowano na próbce w polu elektrycznym przy przyłożonym napięciu 30 kV, w układzie elektrod ostrze- płyta w odstępnie 27 mm przez 0,25; 0,5; 1; 1,5; 2 godziny. Po upływie odpowiedniego czasu pobierano 3 g próbkę osadu, zadawano 25 cm<sup>3</sup> roztworu NaNO<sub>3</sub> (c = 0,2 M, pH = 2) i poddano działaniu ultradźwięków o częstotliwości 35 kHz w czasie 1 godziny. Fazę nadosadową oddzielano od osadu i oznaczano w niej AOX wg metodyki opisanej w PN-EN 1485.

### **Wpływ zmian temperatury w cyklach zamrażanie/rozmarzanie na ługowanie AOX z osadu ściekowego**

Próbkę osadu z wprowadzonym p-chlorofenolem poddawano działaniu zmian temperatury w komorze klimatyzacyjnej przez cykliczne zamrażanie/rozmarzanie w zakresie temperatur -20°C ÷ +15°C. Czas trwania pełnego cyklu wynosił 8 godzin. Liczba cykli, w czasie których próbki znajdowały się w komorze klimatyzacyjnej wynosiła: 3; 9; 18; 27; 42; 48; 60. Po upływie odpowiedniego czasu pobierano próbkę osadu, zadawano 25 cm<sup>3</sup> roztworu NaNO<sub>3</sub> (c = 0,2 M, pH = 2) i poddawano działaniu ultradźwięków o częstotliwości 35 kHz w czasie 1 godziny. Fazę wodną oddzielano od osadu mechanicznie i oznaczano w niej AOX wg metodyki wcześniej opisanej w PN-EN 1485.

Dodatkowo prowadzono obserwacje zmian w strukturze mikroskopowej osadu ściekowego poddanego działaniu niskich temperatur. Do obserwacji użyto mikroskopu stereoskopowego Olympus z oprzyrządowaniem do wykonywania zdjęć w świetle odbitym.

Należy podkreślić, że osad ściekowy z uwagi na swą niejednorodność jest trudnym materiałem analitycznym. Z tego też względu wyniki badań podawane w pracy są średnią co najmniej z trzech wartości uzyskanych z niezależnych pomiarów mieszczących się w granicach błędu metody.

Statystyczną obróbkę wyników badań wykonano z wykorzystaniem programem Statistica 7.0 [5].

## **3. Wyniki badań i ich omówienie**

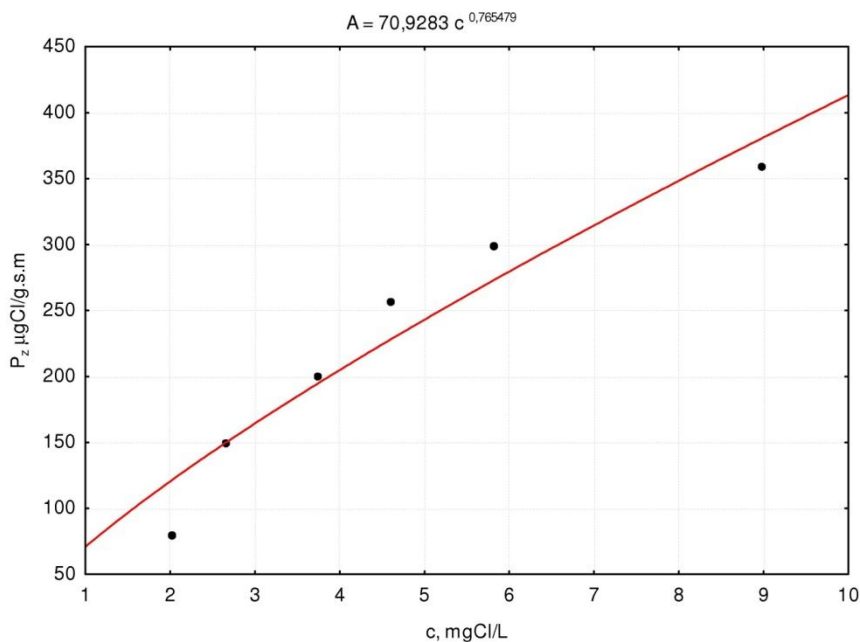
### **Ługowanie AOX z osadów ściekowych w warunkach modelowych**

W tabeli 1 przedstawiono wyniki ługowania p-chlorofenolu z osadu ściekowego dla próbek, w których zawartość tej substancji wahała się od 100÷750 mg Cl/kg s.m. Modelowe warunki ługowania (wodny roztwór NaNO<sub>3</sub>; pH = 2, wspomaganie ultradźwiękami) sprzyjają ługowaniu p-chlorofenolu z osadu.

**Tabela 1.** Ilość AOX wylugowanych z osadu ściekowego oraz wielkość pozostałości związanej

**Table 1.** Concentration of the AOXs leached from the sewage sludge and the amount of combined residue

Ilość wprowadzonego do osadu p-chlorofenolu, mg Cl/kg s.m.	100	200	300	400	500	750
AOX w fazie wodnej, mg Cl/L	2,027	2,659	3,750	4,617	5,819	8,981
Pozostałość związana mg Cl/kg s.m.	97,98	128,53	181,26	223,17	281,27	434,12



**Rys. 1.** Zależność równowagowa pomiędzy związanym w osadzie p-chlorofenolem, a ilością AOX (c) ługowanych z osadu do roztworu

**Fig. 1.** Equilibrium relationship between the p-chlorophenol combined in the sludge and the concentration of the AOXs leached from the sludge into the solution

Wyniki zamieszczone w tabeli 1 wskazują, że ilość AOX ługowanych z osadu do fazy wodnej jest wprost proporcjonalna do stężenia p-chlorofenolu w osadzie. Przy początkowej zawartości p-chlorofenolu w osadzie równej 100 mg Cl/kg s.m. wartość AOX w fazie wodnej wynosi ok. 2 mg Cl/L. Przy ponad siedmiokrotnym wzroście stężenia p-chlorofenolu w osadzie do 750 mg Cl/kg s.m. ilość AOX w roztworze ługowanym wzrasta do ok.

9,0 mg Cl/L. Uzyskane wyniki potwierdzają dane literaturowe, że w osadzie ściekowym zostaje związana część wprowadzonego p-chlorofenolu w tzw. pozostałość związaną i nawet w sprzyjających warunkach nie jest ługowana do roztworu [6,7].

Na rysunku 1 przedstawiono krzywą równowagową pomiędzy związanym w osadzie p-chlorofenolem, czyli tzw. pozostałością związaną ( $P_z$ ), a ilością AOX ługowanych z osadu do roztworu. Równowagę pomiędzy związanym w osadzie p-chlorofenolem a AOX ługowanymi z osadu do roztworu dobrze opisuje model Freundlicha  $P_z = 70,93 \cdot c^{\frac{1}{1,306}}$ , co potwierdza współczynnik determinacji  $R^2 = 0,9297$ .

### Wpływ pH fazy wodnej na ługowanie AOX z osadu ściekowego

W tabeli 2 przedstawiono wpływ odczynu fazy wodnej na ługowanie AOX z osadu ściekowego. Badania prowadzono na próbce osadu z wprowadzonym p-chlorofenolem w ilości 500 mg Cl/kg s.m.

**Tabela 2.** AOX i efektywność ługowania w funkcji pH fazy wodnej

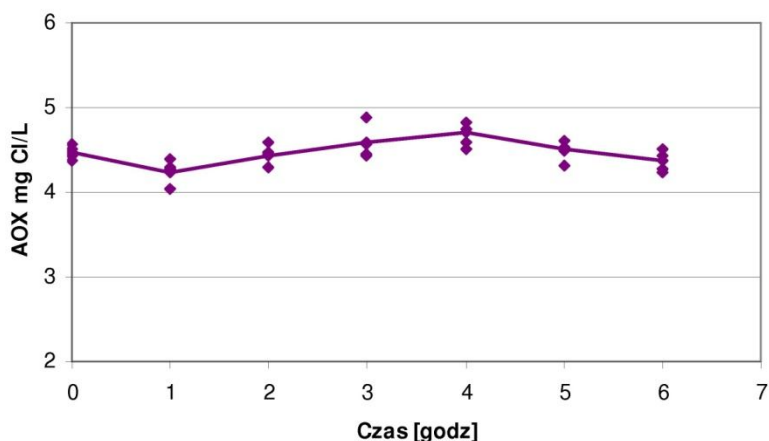
**Table 2.** AOX concentration and the leaching efficiency vs. the pH of the aqueous phase

pH fazy wodnej	AOX w fazie wodnej mg Cl/L	Efektywność ługowania AOX, %
4,16	6,754	45,09
6,22	6,947	47,10
8,12	7,252	50,56

Prezentowane w tabeli 2 wyniki wskazują, że wzrost kwasowości nieznacznie hamuje ługowanie p-chlorofenolu. Przy pH równym 8,12 stężenie wylugowanych AOX wyniosło 7,252 mg Cl/L a przy 4,16 – 6,754 mg Cl/L. Podobnie zmniejsza się również efektywność ługowania z 50,56% przy pH 8,12 do 45,09% przy pH 4,16.

### Wpływ wytrząsania na ługowanie AOX z osadu ściekowego

Próbkę osadu ściekowego z wprowadzonym p-chlorofenolem w ilości 500 mg Cl/kg s.m., zadaną roztworem  $\text{NaNO}_3$  poddawano wytrząsaniu w czasie 1-6 godzin. Stężenie AOX oznaczone w roztworze nad osadem w funkcji czasu wytrząsania przedstawiono na rysunku 2.



**Rys. 2.** Wykres zmian AOX w roztworze nad osadem w zależności od czasu wytrząsania  
**Fig. 2.** Changes in the AOX in the solution over the sludge vs. shaking time

Wyniki przedstawione na rys. 2 wskazują, że czas wytrząsania nie wpływa na stężenie AOX w roztworze nad osadem. AOX łągowane są do roztworu na poziomie 4,24 – 4,89 mg Cl/L, co odpowiada efektywności łągowania na poziomie 20% zadanego p-chlorofenolu. Potwierdza to hipotezę, że wprowadzony do osadu p-chlorofenol jest w nim bardzo mocno wiązany.

Dla wykazania statystycznych istotności różnic stężenia AOX łągowanych do roztworu w czasie wytrząsania przeprowadzono testy istotności dla hipotezy o jednakowych wartościach średnich przy wykorzystaniu analizy wariancji ANOVA [5]. Przyjęto następujące założenia:

- 1) analizowana zmienna (ilość AOX) jest mierzalna,
- 2) rozważane 5 niezależnych prób mają rozkłady normalne  $N(\mu_i, \sigma_i)$   $i=1, 2, \dots, 5$ ,
- 3) ww. rozkłady normalne mają jednakową wariancję,  $\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \dots = \sigma_5^2 = \sigma^2$  (założenie jednorodności wariancji).

Uzyskane dane (5 prób 7-elementowych) stanowią podstawę do weryfikacji hipotezy, że średnie w grupach są jednakowe –  $H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_5$ , wobec hipotezy alternatywnej –  $H_1$ : co najmniej dwie średnie różnią się między sobą. Analizę wariancji przeprowadzono przy poziomie istotności 0,05. Wyniki zamieszczono w tabeli 3.

**Tabela 3.** Arkusz wyników analizy wariancji

**Table 3.** Variance analysis results

Analiza wariancji.								
Zaznaczone efekty są istotne z $p < 0,05$								
Zmienna	SS efekt	df efekt	MS efekt	SS błąd	df błąd	MS błąd	F	p
$C_{AOX}$ , $\mu\text{gCl/L}$	0,570689	6	0,095115	0,418438	28	0,014944	6,364670	0,000259

gdzie: *SS efekt* – suma kwadratów pomiędzy grupami; *df efekt* – liczba stopni swobody pomiędzy grupami; *MS efekt* – średnie kwadraty pomiędzy grupami, *SS błąd* – suma kwadratów wewnątrz grup (resztowa); *df błąd* – liczba stopni swobody wewnątrz grup (resztowa); *MS błąd* – średnia suma kwadratów wewnątrz grup, *F* – wartość testu, *p* – poziom prawdopodobieństwa testowego.

Wartość testu *F* wynosi 6,365. Ponieważ prawdopodobieństwo testowe *p* jest mniejsze od przyjętego poziomu istotności  $p < 0,05$ , to świadczy o istotności różnic między rozpatrywanymi średnimi i odrzuceniu hipotezy zerowej.

Dla otrzymania informacji, które różnice średnich są istotne wykonano testy porównań wielokrotnych Post-hoc: test RIR Tukeya, Scheffego, Newman-Keulusa, Duncana. W prezentowanej pracy zamieszczono jako przykład arkusz wyników dla testu Scheffego (tabela 4).

**Tabela 4.** Arkusz wyników testu Scheffego dla AOX ługowanych z osadu w funkcji czasu wytrząsania osadu

**Table 4.** Results of the Scheffe test for the AOXs leached from the sludge vs. shaking time

Czas	Test Scheffego; Zmienna: AOX, $\mu\text{g Cl/L}$						
	Zaznaczone różnice są istotne z $p < 0,05$						
	0	1	2	3	4	5	6
	M=4,4698	M=4,2506	M=4,4478	M=4,5900	M=4,6712	M=4,4916	M=4,3692
0		0,273019	0,999987	0,870801	0,370341	0,999988	0,940553
1	0,273019		0,395683	<b>0,015813</b>	<b>0,001480</b>	0,178783	0,877734
2	0,999987	0,395683		0,755328	0,252671	0,999270	0,982160
3	0,870801	<b>0,015813</b>	0,755328		0,978949	0,946341	0,265145
4	0,370341	<b>0,001480</b>	0,252671	0,978949		0,509178	<b>0,043066</b>
5	0,999988	0,178783	0,999270	0,946341	0,509178		0,860918
6	0,940553	0,877734	0,982160	0,265145	<b>0,043066</b>	0,860918	

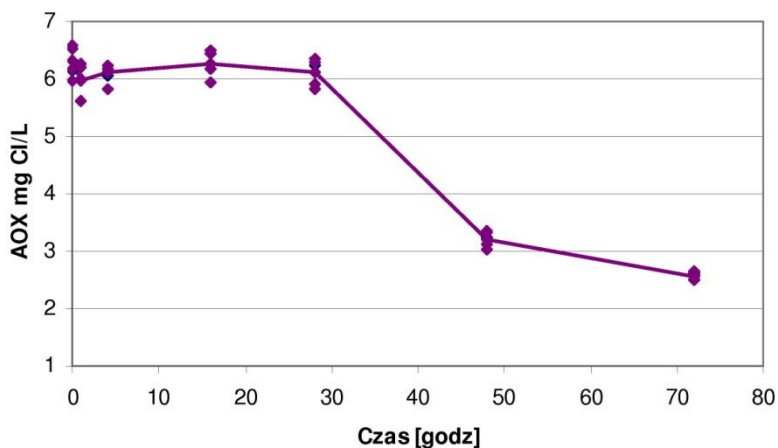
*M* wyraża wartość liczbową oznaczanego stężenia AOX



Przeprowadzone testy wskazują na istotność statystyczną porównania średnich różnych grup, która pochodzi od niejednorodności materiału badawczego, jakim jest osad ściekowy.

### Wpływ napowietrzania na ługowanie AOX z osadu ściekowego

Na rys. 3 przedstawiono zmianę wartości AOX w fazie nadosadowej w zależności od czasu napowietrzania. Przedstawione wyniki badań wskazują, że po 1 godzinie napowietrzania i równoczesnego mieszania wartość AOX w roztworze wynosiła 6,0 mg Cl/L i utrzymywała się na tym samym poziomie przez ok. 30 godzin napowietrzania. Dalsze prowadzenie napowietrzania powoduje wyraźny spadek AOX w roztworze. Po 48 godzinach zmalało ono do poziomu 3,2 mg Cl/L, a po 72 godzinach obniżyło się do wartości 2,57 mg Cl/L, czyli o ok. 60% w stosunku do początkowej wartości AOX w roztworze.

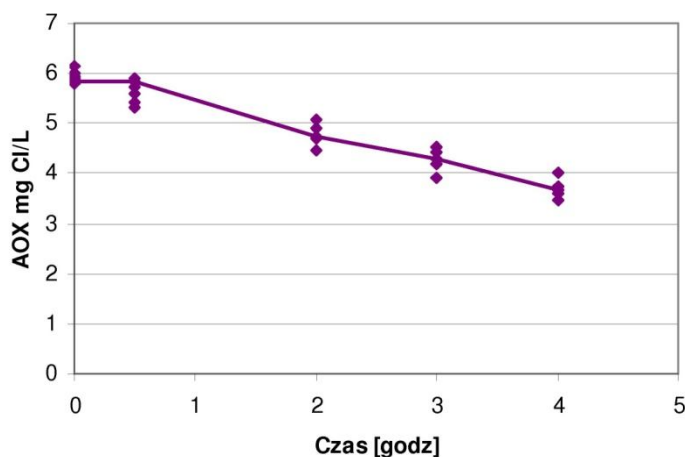


**Rys. 3.** Wykres zmian AOX w fazie wodnej w zależności od czasu napowietrzania  
**Fig. 3.** Changes of AOX in the aqueous phase vs. aeration time

Przebieg zmian AOX ługowanych do roztworu w funkcji czasu napowietrzania osadu wskazuje, że napowietrzanie jako czynnik fizyczny nie ma wpływu na proces ługowania. Zależność  $AOX = f(t_{O_2})$  nie może być opisany funkcją matematyczną. Stwierdzona zmiana stężenia AOX sugeruje, że po ok. 30 godzinach napowietrzania prawdopodobnie uwalniają się enzymy wytworzone przez drobnoustroje obecne w osadzie, które katalizują procesy rozkładu p-chlorofenolu (biogeneracji). Na taki przebieg zmian wskazują dane literaturowe [8,9] potwierdzające rozkład związków chlorowcoorganicznych w procesie biodegradacji pod wpływem enzymów wytwarzanych przez drobnoustroje. Jednak dokładne wyjaśnienie tego zagadnienia wymaga dalszych badań.

### Wpływ promieniowania UV na ługowanie AOX z osadu ściekowego

Jednym z czynników, mogącym wpłynąć na AOX zawarte w osadzie, a jednocześnie występującym w środowisku, jest promieniowanie UV. Dodatkowo promieniowanie to wywołuje jonizację powietrza, której towarzyszy powstawanie ozonu, silnego czynnika utleniającego. Na rys.4 przedstawiono zmiany stężenia AOX w fazie wodnej w zależności od czasu napromieniowania UV



**Rys. 4.** Wykres zmian AOX w fazie wodnej w zależności od czasu napromieniowania UV  
**Fig. 4.** Changes of AOX in the aqueous phase vs. UV radiation time

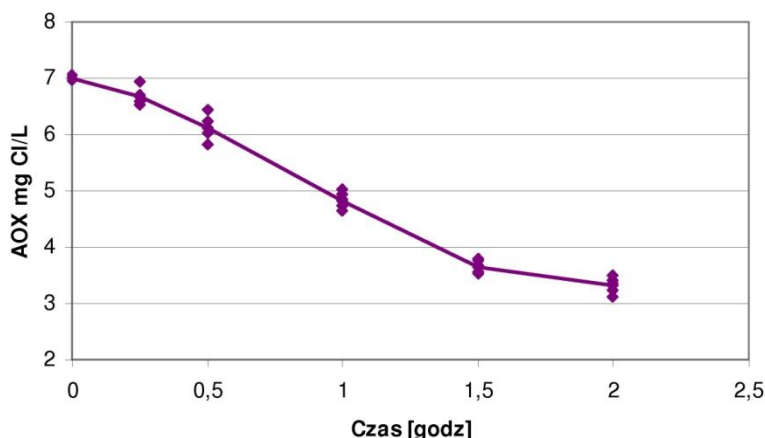
Ilość AOX w roztworze dla próbki naświetlanej przez 0,5 godziny, a następnie poddanej działaniu ultradźwięków wynosi 5,6 mg Cl/L, a dla próbki zerowej tj. nienaświetlanej 6,0 mg Cl/L. Świadczy to o tym, że w wyniku działania promieniowania UV oraz ozonu w próbce osadu zachodzą przemiany, w efekcie których ilość AOX ługowanych do roztworu maleje. Wydłużenie czasu działania UV prowadzi do stopniowej degradacji p-chlorofenolu i zmniejszania się ilości AOX w roztworze, po 4 godzinach naświetlania wartość AOX wynosi 3,7 mg Cl/L. Należy podkreślić, że promieniowanie UV działa przede wszystkim na powierzchnię osadu, ponadto towarzyszy mu wydzielanie się ciepła. Zwiększenie mocy promieniowania i wydłużenie czasu obserwacji jest niemożliwe ponieważ prowadzi do wysuszenia i spiekania wierzchniej warstwy osadu.

Zależność (AOX (t)) wylugowanych z osadu naświetlanego promieniami UV od czasu naświetlania (t) opisuje zależność  $AOX(t) = AOX(t_0)e^{-bt}$ . Wyznaczona funkcja odpowiada równaniu kinetycznemu reakcji pierwszego rzędu. Przyjęte równanie  $AOX(t) = 5,96e^{-0,114t}$  dobrze opisuje rzeczywiste za-

leżności uzyskane w wyniku badań laboratoryjnych, co potwierdza współczynnik determinacji  $R^2$  o wartości powyżej 0,95.

### Wpływ wyładowań elektrycznych na ługowanie AOX z osadu ściekowego

Osad z wprowadzonym p-chlorofenolem w ilości 500 mg Cl/kg s.m., poddawany był wyładowaniom elektrycznym koncentrowanym na próbce przy napięciu wyjściowym równym 30 kV. Zmiany ilości AOX ługowanych z osadu w funkcji czasu trwania wyładowań przestawiono na rysunku 5.



**Rys. 5.** Wykres zmian AOX w fazie wodnej w zależności od czasu trwania wyładowań elektrycznych

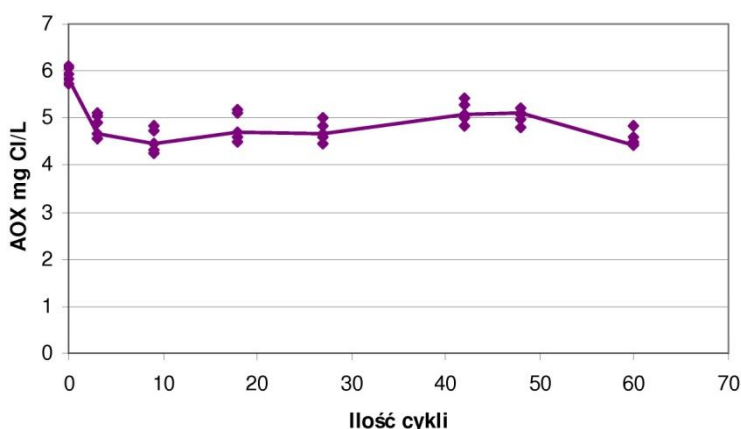
**Fig. 5.** Changes of AOX in the aqueous phase vs. electric discharge time

Wysokoenergetycznym wyładowaniom elektrycznym towarzyszy powstawanie ładunku przestrzennego o dużej koncentracji. W związku z tym osad znajduje się pod działaniem ładunków penetrujących jego strukturę. Przyłożone napięcie powoduje intensywną jonizację powietrza w przestrzeni elektrodowej, w wyniku której tworzy się ozon bezpośrednio oddziałujący na elementy składowe osadu. W tej sytuacji obserwowany efekt działania jest jeszcze silniejszy niż przy promieniowaniu UV, na co wskazuje ilość AOX wyługowanych do roztworu po 15 minutach wyładowań wynosi 6,6 mg Cl/L. Wydłużenie czasu wyładowań elektrycznych do 1 godziny prowadzi do zmniejszenia się stężenia AOX w roztworze do 4,84 mg Cl/L i przy wydłużeniu czasu obserwuje się dalsze obniżenie stężenia AOX. Po 2 godzinach stężenie wyługowanych AOX osiąga wartość 3,3 mg Cl/L czyli maleje o 50% od wartości maksymalnej. Na tej podstawie można wnioskować, że wysokoenergetyczne wyładowania elektryczne powodują degradację AOX w osadzie ściekowym.

Podobnie jak poprzednio zależność ilości AOX, AOX(t) wylugowanych z osadu poddawanego wyladowaniom elektrycznym od czasu trwania wyladowań (t) opisuje równanie  $AOX(t) = AOX(t_0)e^{-bt}$ . Przyjęte równanie  $AOX(t) = 7,0e^{-0,378t}$  dobrze opisuje rzeczywiste zależności uzyskane w wyniku badań laboratoryjnych, co potwierdza współczynnik determinacji  $R^2$  o wartości powyżej 0,95.

### Wpływ zmian temperatury w cyklach zamrażanie/rozmarzanie na ługowanie AOX z osadu ściekowego

Badanie wpływu zmiany temperatury realizowano stosując cykliczne zamrażanie/rozmarzanie w zakresie temperatur  $-20 \div +15$  w komorze klimatyzacyjnej. Wyniki badań przedstawiono na rys. 6.



**Rys. 6.** Wykres zmian AOX w fazie wodnej w zależności liczby cykli zamrażanie/rozmarzanie osadu

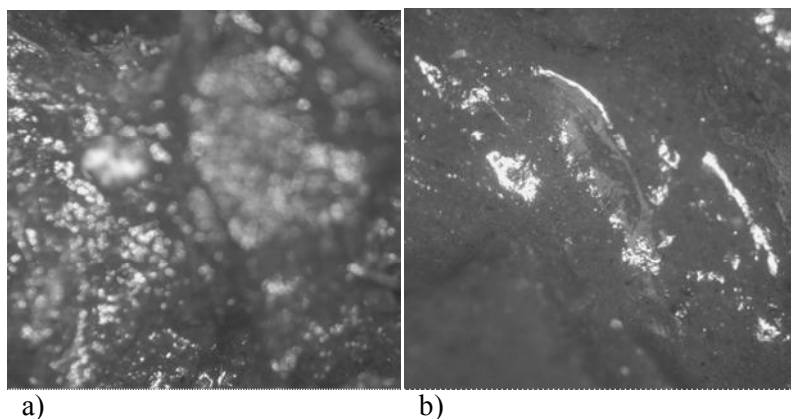
**Fig. 6.** Changes in the AOX in the aqueous phase vs. the number of freeze-thaw conditioning cycles

Wartość AOX w roztworze dla próbki osadu cyklicznie zamrażanej i rozmrażanej, a następnie zadanej  $NaNO_3$  i poddanej działaniu ultradźwięków, kształtuje się na poziomie 4,6 – 5,1 mg Cl/L bez względu na ilość cykli w komorze klimatyzacyjnej. Efektywność ługowania wynosi odpowiednio 41,38÷46,45%.

W zadanych warunkach badania, zamrażanie/rozmarzanie obserwuje się zmianę konsystencji i struktury (rys. 7) osadu związaną ze zmianą sposobu wiązania wody przez cząstki osadu.

Przedstawione na rysunku 7 fotografie mikroskopowej struktury powierzchni osadu ściekowego wskazują, że w osadzie niepoddanym działaniu czynników fizyko-chemicznych, który posiada konsystencję plastyczną, obecna jest woda kapilarna, adhezyjna związana bezpośrednio z cząstkami osadu, co

widoczne jest na fotografii w postaci jasnych punktów równomiernie rozmieszczonych w całym polu widzenia (rys.7 a). Wielokrotne zamrażanie/rozmarzanie osadu powoduje zmianę jego struktury, która staje się bezpostaciowa, mazisto-błotna. Zniszczeniu ulegają struktury wiążące wodę kapilarną. Woda tworzy nieregularne skupiska na powierzchni (rys.7b).



**Rys. 7.** Fotografie mikroskopowej struktury powierzchni osadu ściekowego, pow. 25x: a) osad przed działaniem czynników fizyko-chemicznych, b) osad po cyklicznej zamrażaniu/rozmarzaniu.  
**Fig. 7.** Microscopic surface structure of sewage sludge, magnification 25x: a) sludge before the physical-chemical treatment, b) sludge after cyclic freezing-thawing

Dla wykazania statystycznych istotności różnic stężenia AOX ługowanych z osadu do roztworu po cyklicznym zamrażaniu/rozmarzaniu osadu przeprowadzono testy istotności dla hipotezy o jednakowych wartościach średnich przy wykorzystaniu analizy wariancji ANOVA [5]. Weryfikacji poddano dane uzyskane z 5 prób 8-elementowych. Założenia przyjęto jak wcześniej w analizie wariancji dla zmian AOX w zależności od czasu wytrąsania. Analizę przeprowadzono przy poziomie istotności 0,05. Wyniki zamieszczono w tabeli 5.

Wartość testu F wynosi 20,4785, prawdopodobieństwo testowe  $p$  jest równe zero, to świadczy o istotności różnic między rozpatrywanymi średnimi i odrzuceniu hipotezy zerowej.

Dla otrzymania informacji, które różnice średnich są istotne wykonano testy porównań wielokrotnych Post-hoc: test RIR Tukeya, Scheffego, Newman-Keulusa, Duncana. W prezentowanej pracy zamieszczono jako przykład arkusz wyników dla testu Scheffego (tabela 6).

Przeprowadzone testy wskazują na istotność statystyczną porównania średnich, różnych grup dla każdego testu innych, w zależności od założeń testu. Wszystkie testy jednak świadczą o istotności różnic stężenia AOX w cyklu 0 (przed zamrożeniem) a pozostałymi cyklami. Potwierdzałoby to hipotezę, że

w trakcie cyklicznego zamrażania/rozmarzania zmieniają się cechy osadu i może zmieniać się również mechanizm sorpcji p-chlorofenolu w osadzie ściekowym. Pozostałe istotne różnice pochodzą od niejednorodności materiału badawczego, jakim jest osad ściekowy.

**Tabela 5.** Arkusz wyników analizy wariancji

**Table 5.** Variance analysis results

Analiza wariancji.								
Zaznaczone efekty są istotne z $p < 0,05$								
Zmienna	SS efekt	df efekt	MS efekt	SS błąd	df błąd	MS błąd	F	p
$C_{AOX}$ , $\mu\text{g Cl/L}$	7,093372	7	1,013339	1,583455	32	0,049483	20,47854	0,0000

gdzie: SS efekt – suma kwadratów pomiędzy grupami, df efekt – liczba stopni swobody pomiędzy grupami, MS efekt – średnie kwadraty pomiędzy grupami, SS błąd – suma kwadratów wewnątrzgrup (resztowa), df błąd – liczba stopni swobody wewnątrz grup (resztowa), MS błąd – średnia suma kwadratów wewnątrz grup, F – wartość testu, p – poziom prawdopodobieństwa testowego.

**Tabela 6.** Arkusz wyników testu Scheffego dla AOX ługowanych z osadu w funkcji cyklicznego zamrażania/rozmarzania osadu

**Table 6.** Results of the Scheffe test conducted for the AOXs leached from the sludge vs. cyclic freezing-thawing

Liczba cykli	Test Scheffego; Zmienna: $C_{AOX}$ , $\mu\text{g Cl/L}$							
	Zaznaczone różnice są istotne z $p < 0,05$							
	0	3	9	18	27	42	48	60
	M=5,9352	M=4,8602	M=4,5236	M=4,8200	M=4,7160	M=5,1270	M=5,0406	M=4,5666
0		<b>0,000009</b>	<b>0,000000</b>	<b>0,000004</b>	<b>0,000001</b>	<b>0,001006</b>	<b>0,000220</b>	<b>0,000000</b>
3	<b>0,000009</b>		0,579615	0,999999	0,992805	0,817311	0,973468	0,733704
9	<b>0,000000</b>	0,579615		0,724247	0,962243	<b>0,029026</b>	0,097275	0,999998
18	<b>0,000004</b>	0,999999	0,724247		0,999081	0,687485	0,923389	0,853478
27	<b>0,000001</b>	0,992805	0,962243	0,999081		0,321121	0,623936	0,991094
42	<b>0,001006</b>	0,817311	<b>0,029026</b>	0,687485	0,321121		0,999729	0,054161
48	<b>0,000220</b>	0,973468	0,097275	0,923389	0,623936	0,999729		0,165059
60	<b>0,000000</b>	0,733704	0,999998	0,853478	0,991094	0,054161	0,165059	

M wyraża wartość liczbową oznaczanego stężenia AOX

#### 4. Podsumowanie

Z punktu widzenia przydatności osadów ściekowych jako sorbentów ważna jest nie tylko ich zdolność do wiązania zanieczyszczeń i tworzenia pozostałości związanej ale także trwałość tego wiązania. Istotna jest również informacja, jakie czynniki decydują o możliwości wyługowania zaadsorbowanych substancji ponownie do roztworu wodnego. W przyjętych warunkach eksperymentalnych (niskie pH i duża siła jonowa czynnika ługującego) działanie ultradźwięków sprzyjały ługowaniu p-chlorofenolu z osadu. Jednak stwierdzono, że nawet w tych warunkach znaczna część p-chlorofenolu nie jest ługowana do roztworu i zostaje trwale związana w tzw. pozostałość związaną.

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na zróżnicowany wpływ badanych czynników na p-chlorofenol w osadzie i efektywność jego ługowania. Czynniki, które mają największy wpływ są promieniowanie UV oraz wysokoenergetyczne wyładowania elektryczne. Wywołują one jonizację powietrza, której towarzyszy powstawanie ozonu i w tej sytuacji p-chlorofenol ulega rozkładowi, a ilość AOX ługowanych do roztworu ulega zmniejszeniu. Obniżenie stężenia p-chlorofenolu dobrze modelowała funkcja opisująca kinetykę reakcji pierwszego rzędu. Współczynnik determinacji powyżej 0,95 potwierdza dobre dopasowanie opisującej funkcji.

#### Literatura

1. **Liu X., Zhang S., Wu W., Liu H.:** *Metal sorption on soil as affected by the dissolved organic matter in sewage sludge and the relative calculation of sewage sludge application.* J.of Hazardous Materials 149, 399-407, 2007.
2. **Bezak-Mazur E, Dąbek L., Ozimina E.:** *Assessing the migration of organic halogen compounds from sewage sludge to a liquid phase.* Environ. Protec. Eng. 33(2), 45-51, 2007.
3. **Dąbek L., Ozimina E.:** *Wpływ wybranych czynników fizyczno-chemicznych na migrację p-chlorofenolu z osadu ściekowego do fazy wodnej.* Zeszyty Naukowe WBiŚ, seria Inżynieria Środowiska nr 23, Koszalin-Ustronie Morskie, 143-150, 2005.
4. **Dąbek L., Ozimina E.:** *Oznaczenie stężenie związków chlorowcoorganicznych w próbkach środowiskowych z wykorzystaniem parametru AOX.* Aparatura Badawcza i Dydaktyczna, 11 (3), 186-195, 2006.
5. **Stanisz A.:** *Przystępny kurs statystyki z zastosowaniem STATISTICA PL, t.1.* Stat-Soft Polska Sp. z o.o., Kraków 2006.
6. **Różański L.:** *Przemiany pestycydów w organizmach żywych i w środowisku.* PW-RiL Warszawa, (119), 1992.
7. **Siebielec G., Stuczyński T., Kukła H., Sadurski W.:** *Metal sorption by sewage sludges produced by different Technologies of water treatment and Sludge Stabilization.* Gorban and N.Lepp (eds), Proc. Extended Abstract from the 7<sup>th</sup> International Conference on Biogeochemistry of Trace Elements, Uppsala, p. 228-22, 2003.

8. **Grzybowski M.:** *Przemiany pestycydów w środowisku glebowym*. Ekonatura, 12, 16-19 (48), 2005.
9. **Lewandowski G.A., DeFilippi L.J.:** *Biological Treatment of Hazardous Wastes*. Edited by Wiley John & Sons, inc. A Wiley Interscience Publication 1998.

## **Leaching of Organic Halogen Compounds from Sewage Sludge to the Aqueous Phase under Model Conditions**

### **Abstract**

Halogens can be very harmful to the environment, which is due to their high durability, poor biodegradability, toxicity (mutagenicity and cancerogenicity) and cumulative toxicity. Their presence and migration should be under stringent control, and their amount needs to be reduced. One of the methods used for removing organic halogens from certain elements of the environment is applying sorbents, especially natural ones, as these are safer, cheap and commonly available. Sewage sludge, which contains organic matter, possesses porous structure and is characterized by good sorption capacity, can be used as an alternative sorbent. Before sewage sludge is applied for this purpose, it is necessary to assess its sorption capacity in relation to organic halogen substances, the stability of bond between the sludge and the substances, and the migration of the substances from the sludge to the water-soil environment.

This work presents test results concerning the leaching of halogens from sewage sludge into the aqueous phase under the influence of selected physical-chemical agents such as variable pH of the aqueous phase, UV radiation, aeration (air barbotage), and temperature changes in the freeze-thaw cycles. The analysis was conducted for sewage sludge from a municipal wastewater treatment plant.

The results show that the analyzed agents have different influence on the content of p-chlorophenol in the sludge and its leaching efficiency. The most important are UV radiation and high-energy electric discharges, as they cause air ionization accompanied by ozone formation. As a result, p-chlorophenol decomposes and the concentration of the AOXs leached into the solution is lower. A decrease in the concentration of p-chlorophenol was well modeled by the function describing the kinetics of a first order reaction. The coefficient of determination is higher than 0.95, which confirms the function suitability.

From the point of view of usefulness of sewage sludge as sorbents not only their ability of contaminants bonding creating bound remains is important but also durability of such bond. Information which factors decide about the possibility of leaching adsorbed substance again to aqueous solution is also essential. Under experimental conditions (low pH and the large ion strength of leaching agent) application of ultrasounds favoured leaching p-chlorophenol from sludge. However it was affirmed, that even under these conditions the considerable part p-chlorophenol is not leached to the solution and becomes permanently bound in so-called bound remains.