

Sebastian WERLE<sup>1</sup> i Mariusz DUDZIAK<sup>2</sup>

## DOBÓR WARUNKÓW ANALIZY TOKSYCZNOŚCI OSADÓW ŚCIEKOWYCH ORAZ PRODUKTÓW ICH ZGAZOWANIA

### EVALUATION OF TOXICITY ANALYSIS OF SEWAGE SLUDGE AND THEIR GASIFICATION PRODUCTS

**Abstrakt:** Test Microtox<sup>®</sup> zastosowano do analizy toksyczności osadów ściekowych oraz produktów ubocznych powstających podczas ich zgazowania. Opracowano warunki analizy zarówno próbek stałych (osad ściekowy, popiół, spiek), jak i ciekłych (smoły). Określono, że efekt toksyczny produktów ze zgazowania osadów zależy zarówno od rodzaju próbki, jak i wykorzystanego osadu ściekowego.

**Słowa kluczowe:** toksyczność próbek, test Microtox<sup>®</sup>, produkty uboczne, zgazowanie osadów ściekowych

Wśród sposobów zagospodarowania osadów ściekowych wymienia się ich termiczne przekształcanie na cele energetyczne [1]. Jednak stosowane w tym zakresie techniki generują produkty uboczne [1-3]. Dla przykładu, podczas spalania osadów ściekowych np. w kotle fluidalnym głównymi produktami ubocznymi są popiół lotny oraz tzw. popiół denny [2]. Z kolei obecność niepalnej substancji nieorganicznej w osadzie, powodującej znaczące obniżenie temperatur charakterystycznych popiołu, może prowadzić również do powstawania spieku [2, 3]. Zjawisko to jest także obserwowane podczas procesu zgazowania osadów ściekowych [3]. Dodatkowo, podczas zgazowania osadów ściekowych np. w reaktorze ze złożem stałym oprócz popiołu i spieku tworzą się kondensujące ciekłe substancje smoliste [3, 4].

Informacje prezentowane w literaturze przedmiotowej na temat oceny ekologicznego zagrożenia ze strony produktów ubocznych generowanych przez procesy termicznego przekształcania osadów ściekowych są bardzo ograniczone. Z tego względu podjęto badania dotyczące oceny toksyczności wybranych osadów ściekowych oraz różnych produktów ubocznych powstających podczas ich zgazowania z użyciem testu Microtox<sup>®</sup>. W tym celu, w ramach podjętych badań, opracowano warunki analizy toksyczności zarówno próbek stałych (osad ściekowy, popiół, spiek), jak i ciekłych (smoły).

#### Materiały i metodyka badań

Do badań wybrano dwa różne osady ściekowe, które pochodziły z oczyszczalni ścieków zlokalizowanych w Polsce (tab. 1). Osad nr 1 pochodził z oczyszczalni ścieków pracującej w układzie mechaniczno-biologicznym, a osad nr 2 z oczyszczalni mechaniczno-biologiczno-chemicznej z symultanicznym strącaniem fosforu. Powstające w oczyszczalniach osady poddawane są procesowi fermentacji, a następnie po odwodnieniu

<sup>1</sup> Instytut Techniki Ciepłej, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 22, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 29 83, fax 32 237 28 72, email: sebastian.werle@polsl.pl

<sup>2</sup> Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 16 98, fax 32 237 10 47, email: mariusz.dudziak@polsl.pl

\*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'13, Jarnottówek, 23-26.10.2013


są suszone w suszarce cylindrycznej na półkach podgrzanych do 260°C (osad nr 1) i przy użyciu gorącego powietrza o temperaturze 150°C w suszarce taśmowej (osad nr 2). W końcowym efekcie powstały osad nr 1 ma formę granulatu, a osad nr 2 nieregularnie ciętych „makaroników” (tab. 1). Badane osady poddawano procesowi zgazowania w reaktorze ze złożem stałym przy użyciu powietrza jako czynnika zgazowującego o temperaturze 298 K oraz stosując ilość czynnika odpowiadającą stosunkowi nadmiaru powietrza ( $\lambda$ ) 0,18. Wpływ parametrów zgazowania na parametry gazu procesowego, głównie na jego skład oraz wartość opałową, omówiono szczegółowo w pracy [3]. Informacją istotną z punktu przedmiotowej pracy była obserwacja, że w przypadku zgazowania osadu nr 1 spośród ubocznych produktów stałych powstawał zarówno popiół, jak i spiek, a w przypadku osadu nr 2 powstawał tylko popiół. Z kolei smoła (ciekły produkt uboczny zgazowania) powstawała w przypadku obróbki termicznej obu badanych osadów.

Tabela 1

Właściwości osadów ściekowych [3]

Table 1

Sewage sludge properties [3]

Analiza techniczna [%] (stan roboczy)	Osad ściekowy	
	Nr 1	Nr 2
Wilgoć	5,30	5,30
Części lotne	51,00	49,00
Popiół	36,50	44,20
<i>Kaloryczność</i>		
Ciepło spalania [MJ/kg] (suchej masy)	14,05	11,71
Wartość opałowa [MJ/kg] (suchej masy)	12,96	10,75
Forma		

Toksyczność osadów ściekowych oraz produktów ubocznych powstających podczas ich zgazowania oceniono na podstawie wyników testu Microtox<sup>®</sup>, wykorzystującego luminescencyjny szczep bakterii morskich *Vibrio Fisherii*. Ekspozycja bakterii na działanie substancji toksycznych prowadzi do zmian w procesach metabolicznych, co równocześnie powoduje zmiany natężenia światła emitowanego przez mikroorganizmy [5]. Badania przeprowadzono z użyciem systemu MicrotoxOmni w analizatorze Microtox model 500 firmy Tigret Sp. z o.o. (Polska), pełniącego funkcję zarówno inkubatora, jak i fotometru. Oceny toksyczności dokonano poprzez analizę fazy ciekłej uzyskanej po ekstrakcji wodnej (prowadzonej z użyciem wody zdejonizowanej) badanych próbek stałych (osad, popiół, spiek). W ramach pracy dobrano warunki prowadzenia ekstrakcji wodnej, tj. czas oraz sposób przygotowania próbki. Z kolei dla próbek smół przygotowano szereg rozcieńczeń z wykorzystaniem wody zdejonizowanej w celu określenia najkorzystniejszych warunków

przygotowania próbki do analizy. Następnie, do próbek wodnych dodawano zawiesiny zrehydratowanych bakterii. Po 5 i 15 minutach ekspozycji zmierzono procent inhibicji bioluminescencji względem próby kontrolnej (2% NaCl). Do klasyfikacji toksyczności próbek zastosowano powszechny system, używany przez wielu badaczy [5, 6], oparty na wielkości obserwowanego efektu wywoływanego u wykorzystanych organizmów wskaźnikowych (tab. 2). Przedstawione w pracy wyniki stanowią wartości średnie arytmetyczne z czterech powtórzeń poszczególnych eksperymentów.

System klasyfikacji toksyczności próbek

Tabela 2

Samples toxicity classification system

Table 2

Efekt [%]	Klasa toksyczności
<25	nietoksyczna
25-50	niska toksyczność
50,1-75	toksyczna
75-100	wysoka toksyczność

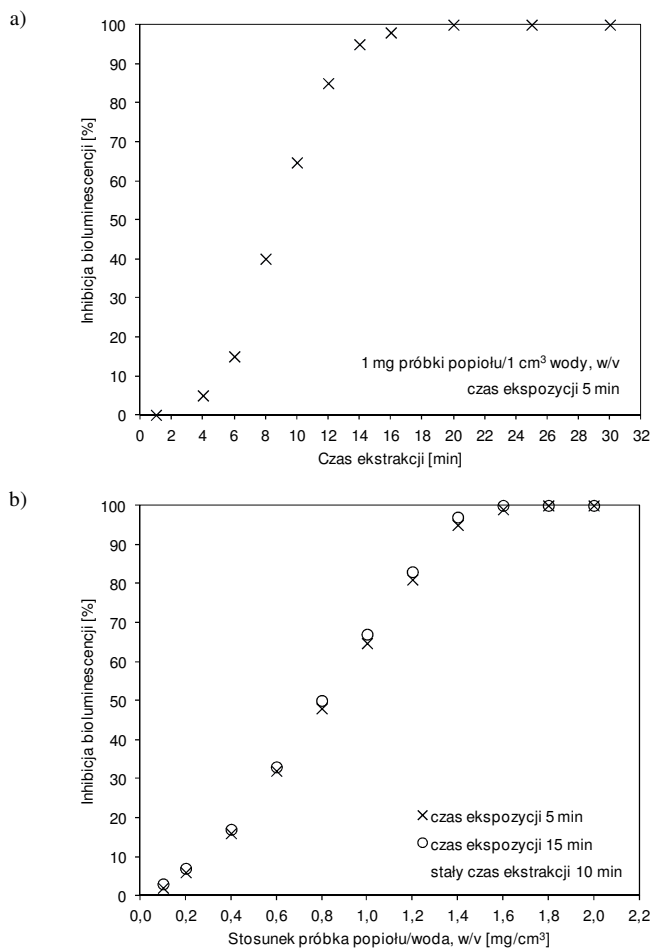
## Wyniki i dyskusja

Wartość inhibicji bioluminescencji zależała zarówno od czasu ekstrakcji wodnej, jak i sposobu przygotowania próbki stałej. Wraz z wydłużeniem czasu ekstrakcji popiołu powstającego podczas zgazowania osadu nr 2 (1 mg próbki popiołu/1 cm<sup>3</sup> wody, w/v) zwiększała się wartość inhibicji bioluminescencji (rys. 1a). Podobną zależność obserwowano, gdy zwiększano stosunek masy próbki popiołu do jej objętości (rys. 1b). Natomiast czas ekspozycji próbki (5 lub 15 min) nie miał zasadniczego wpływu na wartość badanego parametru (rys. 1b). Z kolei podczas analizy ciekłych próbek smoł istotne znaczenie ma ich rozcieńczenie (rys. 2). Dla przykładu po 1000-krotnym rozcieńczeniu próbki (roztwór 0,01%) wartość inhibicji bioluminescencji wynosiła 20%, a po 100-krotnym (r-r 0,1%) 100%.

Biorąc pod uwagę otrzymane wyniki, do dalszych badań przyjęto następujące warunki analizy, tj. w przypadku próbek stałych (osad, popiół, spiek) - czas ekstrakcji 10 min, a stosunek próbki do wody równy 1 oraz w przypadku próbek ciekłych (smoły) - rozcieńczenie do stężenia 0,1%. Z kolei czas ekspozycji, bez względu na rodzaj analizowanej próbki, wyniósł 5 min. W dalszej części pracy przeprowadzono porównawczą ocenę toksyczności wybranych osadów ściekowych (osad nr 1 i 2) oraz produktów ubocznych powstających podczas ich zgazowania.

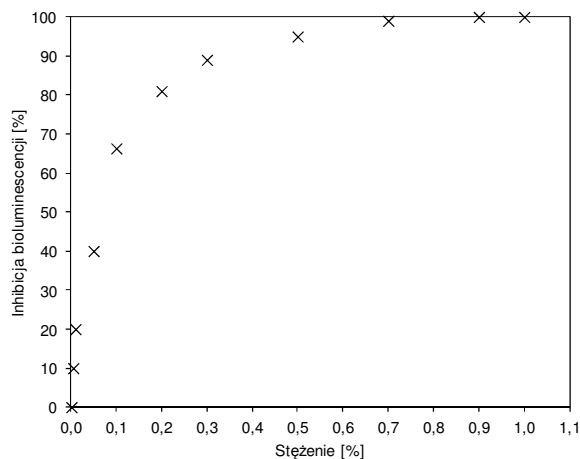
Na podstawie wyników analiz wykazano, że osad ściekowy nr 2 wpływa w większym stopniu na obniżenie intensywności bioluminescencji niż osad nr 1 (rys. 3). Na podstawie klasyfikacji toksyczności próbek (tab. 2) określono, że osad nr 1 charakteryzuje się niską toksycznością, a osad nr 2 jest toksyczny. Z kolei obniżenie intensywności bioluminescencji produktów powstających podczas zgazowania badanych osadów w wybranych parametrach procesowych, tj. temperatura czynnika zgazowującego 298 K i stosunek nadmiaru powietrza ( $\lambda$ ) 0,18, wyraźnie zależało od rodzaju badanej próbki (popiół, smoła, spiek). Na obserwowaną zależność duży wpływ ma również rodzaj osadu ściekowego, który poddano zgazowaniu. Próbkę popiołu, jak również smoły, powstające

podczas zgazowania osadu nr 1, okazały się nietoksyczne. Porównując je do toksyczności osadu, można stwierdzić, że obniżył się efekt toksyczny działania. Odwrotne zjawiska obserwowano zarówno w przypadku próbki osadu nr 2, jak i popiołu powstającego podczas jego zgazowania. Z kolei próbki smoł bez względu na rodzaj zgazowywanego osadu były toksyczne.



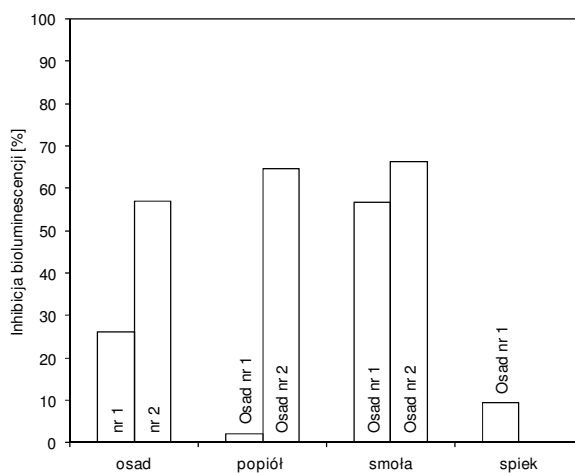
Rys. 1. Wpływ czasu ekstrakcji wodnej (a) oraz sposobu przygotowania próbki popiołu (b) na wartość inhibicji bioluminescencji (osad nr 2)

Fig. 1. Impact of the water extraction time (a) and method preparation of ash samples (b) on bioluminescence inhibition (sewage sludge No. 2)



Rys. 2. Wpływ stopnia rozcieńczenia próbki smoły na wartość inhibicji bioluminescencji (osad nr 2)

Fig. 2. Impact of the degree of tar samples dilution on bioluminescence inhibition (sewage sludge No. 2)



Rys. 3. Porównanie toksyczności osadów oraz ubocznych produktów powstających podczas ich zgazowania

Fig. 3. Comparison of the toxicity of the sewage sludge and gasification waste products

## Wnioski

- Opracowane w ramach pracy warunki analizy umożliwiają ocenę toksyczności zarówno osadów ściekowych, jak i różnych produktów ubocznych powstających podczas ich zgazowania, występujących w fazach stałej i ciekłej.
- Efekt toksyczny produktów powstających podczas zgazowania badanych osadów zależał zarówno od rodzaju badanej próbki (popiół, smoła, spiek), jak i wykorzystanego osadu ściekowego.

## Podziękowania

Praca naukowa wykonana w ramach projektu własnego UMO-2011/03/D/ST8/04035 „Eksperymentalna i numeryczna analiza własności palnych gazów ze zgazowania osadów ściekowych”, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

## Literatura

- [1] Xia W, Li PX, Tao L. Adv Mater Res. 2010;113-116:1158-1161. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.113-116.1158.
- [2] Van de Velden M, Dewil R, Baeyens J, Josson L, Lanssens P. J Hazard Mater. 2008;151(1):96-102. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.056.
- [3] Werle S, Dudziak M. Proc of 40<sup>th</sup> International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering (SSCHE 2013). Markoš J, editor. Tatranské Matliare, Slovakia, May 27-31 2013:365-375.
- [4] Aljbour SH, Kawamoto K. Chemosphere. 2013;90(2):1501-1507. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.08.030.
- [5] Ricco G, Tomei MC, Ramadori R, Laera G. Water Res. 2004;38(8):2103-2110. DOI: 10.1016/j.watres.2004.01.020.
- [6] Miles M, Dutton R. IOBC/wprs Bulletin. 2003;26(5):9-20.

## EVALUATION OF TOXICITY ANALYSIS OF SEWAGE SLUDGE AND GASIFICATION PRODUCTS

<sup>1</sup> Institute of Thermal Technology, Silesian University of Technology, Gliwice

<sup>2</sup> Institute of Water and Wastewater Engineering, Silesian University of Technology, Gliwice

**Abstract:** Toxicity of sewage sludge and gasification process residues was determined by MICROTOX<sup>®</sup> test. Condition of the solid (ash, tar, char coal) and liquid samples (tar) toxicity were determined. It was conducted that toxicity effect of the gasification products have been depended on type of samples analyzed and the type of sewage sludge which was thermal treated.

**Keywords:** toxicity, Microtox<sup>®</sup> test, waste-products, sewage sludge gasification