

BADANIA OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW POŻARNICZYCH METODĄ OSADU CZYNNEGO

Wprowadzenie

Poważnym problemem wynikającym z gaszenia pożarów produktów naftowych jest oczyszczanie ścieków powstałych w trakcie akcji gaśniczej. Ścieki oprócz węglowodorów alifatycznych, aromatycznych, policyklicznych węglowodorów aromatycznych i ich produktów spalania zawierają środki gaśnicze. Najmniej rozpoznane pod względem wpływu na procesy oczyszczania ścieków są fluorowane surfaktanty.

Węglowodory zarówno policykliczne aromatyczne jak i aromatyczne są związkami hydrofobowymi, teratogennymi, kancerogennymi jak i odpornymi na biodegradację, toksycznymi dla mikroorganizmów [1, 2]. Usuwanie węglowodorów ze ścieków metodą osadu czynnego polega na ich adsorpcji na kłaczkach oraz rozkładzie biologicznym. Badania przeprowadzone dla emulsji lekkiego oleju opałowego w wodzie wykazały możliwość prawie 100 % biodegradacji fazy olejowej [3]. Bardziej efektywny był osad nisko obciążony. Stwierdzono, że wysoka koncentracja bakterii należących do *Nocardia* w biomase osadu czynnego powoduje utrudnienia w separacji węglowodorów, a także hamuje proces biodegradacji [4]. Próbowano również połączyć metody chemiczne (ozonowanie, metoda Fentona) oraz biologiczne podczas oczyszczania ścieków zawierających węglowodory [5, 6]. W przypadku stosowania metody Fentona zaproponowano jej modyfikację polegającą na prowadzeniu procesu przy $\text{pH} = 7$, uzyskując pełną biodegradację [6]. W szeregu publikacji wskazuje się na hamowanie biodegradacji węglowodorów poprzez obecność w ściekach niejonowych surfaktantów [7, 8]. Stwierdzono również, że im wyższe jest krytyczne stężenie micelarne surfaktantu tym większe są jego właściwości spowalniające lub całkowicie hamujące biodegradację węglowodorów [8].

Fluorowe surfaktanty są nie tylko trudno biodegradowalne, ale również mogą być toksyczne w stosunku do organizmów wodnych [9]. Charakteryzują się wysoką trwałością w środowisku, dlatego konieczne jest ich efektywne usuwanie ze ścieków. Preparaty pianotwórcze mogą być również toksyczne w stosunku do mikroorganizmów osadu czynnego i powodują nadmierne pienienie podczas flotacji oraz napowietrzania [9].

Ścieki pożarnicze zawierają zazwyczaj: fenol, ftalany, fluorowane surfaktanty, syntetyczne detergenty, cyjanki oraz jony metali, tj. chrom, kadm, miedź. Wszystkie te związki spowalniają lub całkowicie hamują rozwój bakterii nityfikacyjnych [10].

Celem badań było rozpoznanie wpływu ścieków powstałych podczas gaszenia pożaru benzyny na efektywność pracy biologicznego stopnia oczyszczania ścieków.

Metodyka badawcza

Do badań wykorzystano ścieki powstałe z gaszenia pożaru zbiornika z benzyną w Rafinerii Gdańskiej (R.G.) w dniu 02.05.2003. Próby ścieków zastosowane w badaniach pobrano ze zbiornika wyrównawczego na terenie oczyszczalni ścieków R.G.

Bezpośrednio do reaktora biologicznego dozowano:

- 1) rozcieńczone ścieki surowe,
- 2) ścieki po koagulacji związkami glinu,
- 3) ścieki poddane koagulacji oraz reakcji Fentona (stosunek $H_2O_2:Fe^{2+}$ 1:5),
- 4) ścieki poddane koagulacji oraz reakcji Fentona (stosunek $H_2O_2:Fe^{2+}$ 1:2).

Po zakończeniu reakcji Fentona sprawdzano ilość resztkowego H_2O_2 oraz doprowadzono do $pH = 7$, przed podaniem ścieków oczyszczaniu biologicznemu. Stężenie H_2O_2 powyżej 100 mg/dm^3 oraz $pH < 6,2$ niekorzystnie wpływa na mikroorganizmy osadu czynnego. W tym odniesieniu badano również wpływ resztkowego H_2O_2 z reakcji Fentona na pracę osadu czynnego.

Osad wykorzystany w trakcie badań pochodził z oczyszczalni ścieków Rafinerii Gdańskiej S.A. (przybliżony wiek osadu – 21 dni)

Tabela 1. Charakterystyka osadu czynnego

Oznaczenie	Wartość
Sucha masa osadu [g/dm^3]	2,1
Opadalność [cm^3]	500
Indeks [cm^3/g]	238

Wartości sedymentacji jak i indeksu osadu świadczą o nadmiernym spuchnięciu osadu. Wartość indeksu osadu nie powinna przekraczać 150 mg/dm^3 .

Badaniom aktywności dehydrogenaz mikroorganizmów osadu czynnego metodą spektroskopową z chlorkiem trójfenylotetrazoliowym (TTC) oraz badaniom ilości i występowania bakterii nityfikacyjnych I i II fazy towarzyszyły obserwacje mikroskopowe mikroorganizmów osadu czynnego.

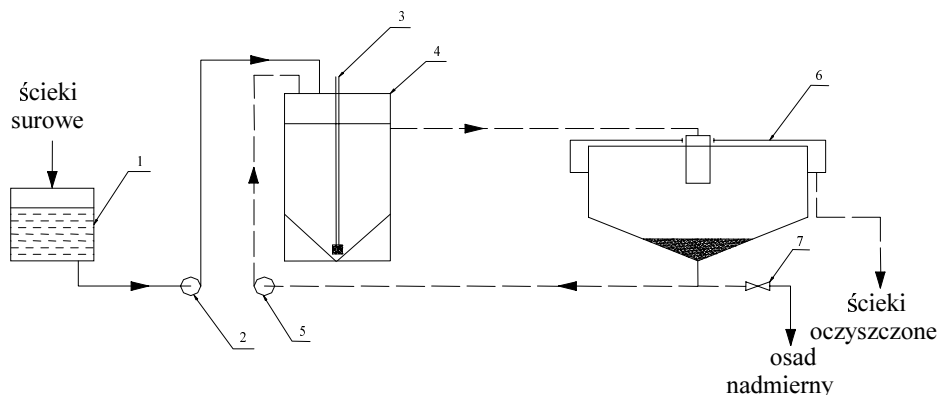
Efektywność oczyszczania ścieków szacowano za pomocą oznaczenia chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT). Ilość azotu amonowego w ściekach oczyszczonych mierzono metodą bezpośredniej nessleryzacji. Mierzono opadalność osadu czynnego i wyznaczano indeks.

Badania prowadzono w sposób ciągły w laboratoryjnym modelu oczyszczalni ścieków, stosując następujące parametry procesowe:

- natężenie przepływu ścieków: $0,54 \text{ dm}^3/\text{h}$,
- natężenie przepływu osadu recykulowanego: $0,37 \text{ dm}^3/\text{h}$,
- czas przebywania ścieków w komorze napowietrzania: 7 do 11 godzin,
- czas zatrzymania ścieków w osadniku wtórnym: 0,7 do 2,5 godzin,



- stężenie tlenu rozpuszczonego w komorze napowietrzania: 2,3 mg O₂/dm³,
- pH w komorze napowietrzania: 7,2 , 7,5;
- temperatura w komorze napowietrzania: 21± 0,5 °C



Rys. 1. Schemat modelu laboratoryjnego oczyszczalni biologicznej: 1 – zbiornik ścieków, 2 – pompka ścieków, 3 – element napowietrzający, 4 – komora napowietrzania, 5 – pompka osadu recyrkulowanego, 6 – osadnik, 7 – zawór spustowy osadu nadmiernego

Wynik badań i dyskusja

W trakcie dwutygodniowej serii badań dla każdego typu ścieków wykonywano pomiary ChZT, azotu amonowego, oraz aktywności dehydrogenaz osadu czynnego. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 2 oraz na rysunkach 2, 3 i 4.

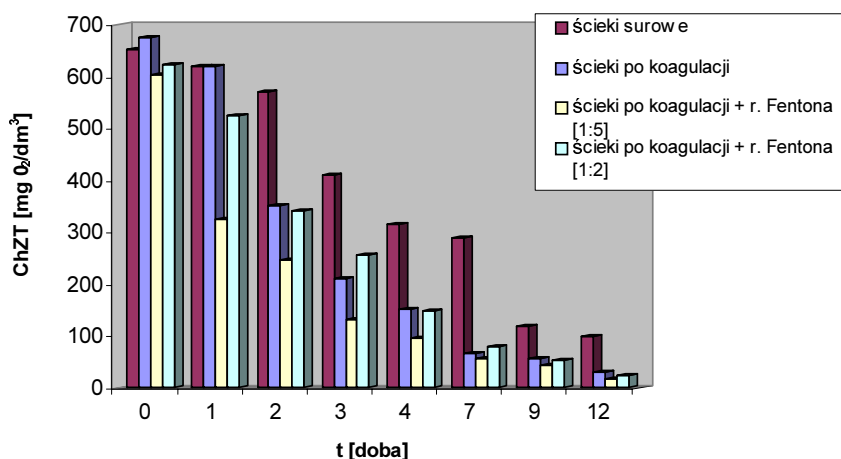
Dane w tabeli 2. wskazują na efektywne oczyszczanie ścieków przez osad czynny. Lepsze wyniki redukcji ChZT zaobserwowano w przypadku oczyszczania ścieków poddanych wcześniejszej obróbce chemicznej. Okazało się, że zbyteczne były dwa etapy chemiczne: koagulacja + reakcja Fentona, ponieważ obniżenie ChZT po biologicznym oczyszczaniu wynosiło dla każdego sposobu zastosowanego oddzielnie niemal

Tabela 2. Zawartość ChZT i azotu amonowego w ściekach oczyszczonych.

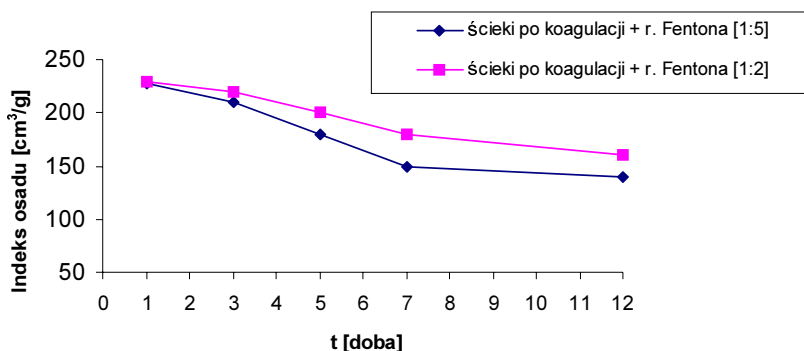
Rodzaj ścieków	Redukcja ChZT [%]	Redukcja zawartości azotu amonowego [%]
Ścieki surowe rozcieńczone	85	20
Ścieki surowe po koagulacji Flokorem	95	72
Ścieki po koagulacji + r. Fentona [1:5 H ₂ O ₂ :Fe ²⁺]	97	86
Ścieki po koagulacji + r. Fentona [1:2 H ₂ O ₂ :Fe ²⁺]	95	84

100%. Widoczny był wpływ wstępnego oczyszczania chemicznego na zawartość azotu amonowego. Dla ścieków surowych stężenie azotu amonowego spadło o 20%, podczas gdy dla ścieków wcześniej skoagulowanych już o 72%. Koreluje to z mniejszą liczbą bakterii nityfikacyjnych (szczególnie fazy I), występujących w osadzie po zakończeniu oczyszczania ścieków surowych. Przyczyna tkwi w obecności związków inhibujących rozwój bakterii nityfikacyjnych (fenol, toluen, związki powierzchniowo czynne, cząstki koloidalne z zaadsorbowanymi związkami toksycznymi [10]), które w pozostałych próbach zostały częściowo usunięte podczas koagulacji lub rozłożone na związki prostsze w reakcji Fentona. Liczba bakterii nityfikacyjnych podczas oczyszczania pozostałych ścieków zmieniała się nieznacznie, bez wpływu na nityfikację.

Korzystnym zmianom uległ natomiast indeks osadu, którego wartość w układach z dodatkiem resztkowego H_2O_2 zmniejszała się o 38% w przypadku resztkowego H_2O_2 w ilości 30 mg/dm^3 oraz o 30% w przypadku resztkowego H_2O_2 w ilości 50 mg/dm^3 .

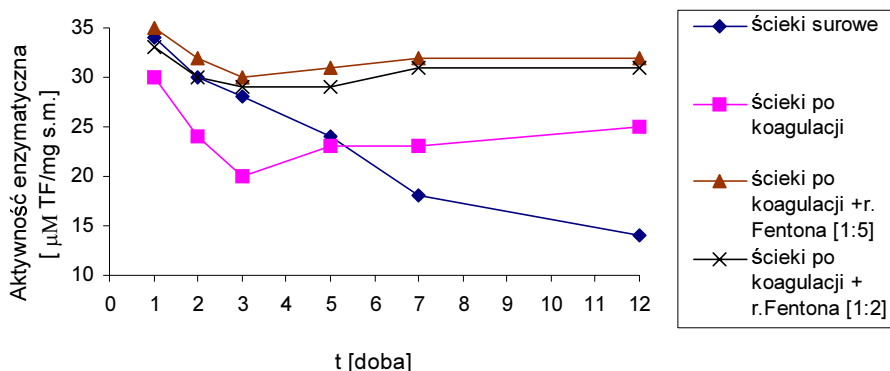


Rys. 2. ChZT ścieków po biologicznym oczyszczeniu



Rys. 3. Przebieg dalszej adaptacji osadu z Rafinerii Gdańskiej dla ścieków zawierających resztkowy H_2O_2





Rys. 4. Zmiana aktywności osadu czynnego w czasie w zależności od typu oczyszczanych ścieków

Badania aktywności enzymatycznej osadu czynnego wykazują konieczność zastosowania chemicznego oczyszczania ścieków przed poddaniem ich oczyszczeniu biologicznemu. Największy spadek aktywności zaobserwowano dla rozcieńczonych ścieków surowych. Aktywność enzymatyczna mikroorganizmów podczas oczyszczania ścieków poddanych uprzednio koagulacji a następnie reakcji Fentona początkowo malała, jednakże w wyniku adaptacji, po 5 dniach rosła i do końca eksperymentu utrzymywała się na stałym poziomie.

Na podstawie obserwacji mikroskopowych dla ścieków po wstępnym oczyszczeniu chemicznym stwierdzono niewielką różnicę w składzie mikroflory osadu czynnego po 12 dniowym cyklu oczyszczania. Zaobserwowano:

- niewielką redukcję liczby bakterii wolnożyjących, ok. 20%,
- w przypadku oczyszczania ścieków po reakcji Fentona znaczne zmniejszenie liczby bakterii nitkowatych, przy oczyszczaniu ścieków surowych – ich wzrost,
- zmniejszenie liczby korzenionózek *Arcelli* wskazujących na większe obciążenie osadu ładunkiem zanieczyszczeń,
- po serii badań obecność orzęsek osiadłych (*Vorticella convallaria*) oraz wolnożyjących (*Hemiphrys pleurosigma*).

Podsumowanie

W stosowanym układzie badawczym ścieki poddane wcześniejszemu oczyszczeniu chemicznemu nie inhibowały reakcji biochemicznych we wstępnie zaadaptowanym osadzie czynnym pochodzącym z oczyszczalni ścieków Rafinerii Gdańskiej. ChZT zmniejszało się z $600 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ do $20 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. Nie zaobserwowano spalania reakcji nitryfikacji, ani istotnych zmian w składzie mikroflory osadu czynnego. Dla porównania ścieki surowe nie tylko inhibowały reakcję nitryfikacji, ale również zmniejszały aktywność dehydrogenaz o 60%.

W układach z dodatkiem H_2O_2 zaobserwowano obniżenie wartości indeksu osadu w stosunku do wartości wyjściowych o ok. 30%. Niewielkie ilości utleniacza ograniczają rozwój bakterii nitkowatych, co potwierdzają obserwacje mikroskopowe.

W przypadku oczyszczania ścieków, które powstają w wyniku akcji gaszenia benzyny korzystna jest wcześniejsza obróbka chemiczna przed podaniem ich oczyszczaniu biologicznemu.

Piśmiennictwo

1. Ruffer H., Rosenwinkel K., 1998: Oczyszczanie ścieków przemysłowych, Oficyna Wydawnicza Projprem – EKO, 409–425.
2. Fujikawa K., Fort F., 1993: *Mutation Res.*, (3), 175–182.
3. Koziorowski, 1980: Oczyszczanie ścieków przemysłowych, Wydawnictwo Naukowo – Techniczne, 159–192.
4. Strin fellow W., Alvarez-Cohen L., 1998: *Water Research*, (33), 2535–2544.
5. Nam K., Kukor J., (2000), *Biodegradation*, (1), 1–9.
6. Nam K., Rodriguez W., Kukor J., 2001: *Chemosphere*, (45), 11–20.
7. Churchill P., 1995: *Waste Management*, (15), 371–377.
8. Yuan S., Wei S., Chang B., 2000: *Chemosphere*, (41), 1463–1468.
9. Ogino K., Abe M., 1993: *Mixed Surfactants System*, Marcel Dekker, Inc.
10. Department of Defense Handbook, 1998: Nondomestic wastewater control and pretreatment design criteria, 20, 41.

Streszczenie

Zbadano efektywność biologicznego oczyszczania ścieków pożarniczych, (uwzględniając nityfikację) w laboratoryjnym reaktorze z osadem czynnym. Przebadano ścieki surowe rozcieńczone, ścieki poddane koagulacji związkami glinu, oraz ścieki po koagulacji i utlenianiu z zastosowaniem reakcji Fentona. Efektywność oczyszczania mierzono stopniem redukcji ChZT. Badano aktywność dehydrogenaz mikroorganizmów osadu czynnego, stężenie azotu amonowego i obecność bakterii nityfikacyjnych. Prowadzono również mikroskopową obserwację osadu czynnego. Największy stopień redukcji ChZT zaobserwowano dla ścieków poddanych wcześniejszej koagulacji oraz po reakcji Fentona ($H_2O_2:Fe^{2+}1:5$). Indeks osadu w układach z dodatkiem H_2O_2 ulegał obniżeniu w stosunku do wartości wyjściowych o ok. 30 %. Nieznaczny spadek stężenia azotu amonowego oraz zmniejszoną liczbę bakterii nityfikacyjnych zaobserwowano dla ścieków nie poddanych obróbce chemicznej.

INVESTIGATION OF ACTOVATED SLUDGE OF FIRE-FIGHTING WASTE-WATER

Summary

The efficiency of biological purification of fire-fighting wastewater, including nitrification, was examined using laboratory reactor with the activated sludge. Diluted raw wastewater, wastewater pre-treated by coagulation, and wastewater pre-treated by coagulation and Fenton reaction were used. The process efficiency was evaluated by COD determination. The activity of dehydrogenases of the activated sludge microorganisms was examined. The concentration of ammonium nitrogen and the presence of nitrifying bacteria was determined. Microscopic observations of the activated sludge were carried out. The biggest COD reduction was observed for wastewater pre-treated by coagulation and Fenton oxidation ($H_2O_2:Fe^{2+}1:5$). The activated sludge index was reduced by approximately 30% in the presence of H_2O_2 .

Praca została sfinansowana ze środków Komitetu Badań Naukowych w roku 2003 jako projekt badawczy nr 4 TO9B 109 24 oraz środków na badania własne Politechniki Gdańskiej.

Rafinerii Gdańskiej S.A. dziękujemy za możliwość poboru prób ścieków oraz osadu czynnego.

mgr inż. Marta Chrzanowska, prof. dr hab. inż. Jan Hupka, mgr inż. Łukasz Szewczulak
Katedra Technologii Chemicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska
80-952 Gdańsk ul. Narutowicza 11/12