

Bożena Mrowiec¹

WPLYW OBECNOŚCI WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH (BTX) W ŚCIEKACH KOMUNALNYCH NA PROCES BIOLOGICZNEJ DEFOSFATACJI

Streszczenie. W badaniach analizowano efektywność procesu biologicznej defosfatacji w warunkach występowania węglowodorów aromatycznych (BTX) w stężeniu od 1,0 do 5,3 mg/dm³. Jako materiał badawczy zastosowano ścieki syntetyczne, ścieki komunalne oraz ścieki wzbogacone cieczą osadową. Efektywność usuwania fosforu dla ścieków z dodatkiem BTX wahała się od 36,4 do 86,3 %, natomiast w przypadku prób kontrolnych – bez BTX od 22,5 do 83,8%. Wyliczone średnie efektywności defosfatacji wynosiły: dla ścieków z BTX – 72,9%, a dla ścieków bez węglowodorów – 67,4%. Z analizy efektywności usuwania fosforu wynika, że dla niższych stężeń ogólnego w ściekach surowych uzyskano wyższą efektywność usuwania fosforu w próbach z BTX.

Słowa kluczowe: węglowodory aromatyczne (BTX), proces osadu czynnego, biologiczna defosfatacja, reaktor SBR.

WSTĘP

Węglowodory aromatyczne, w tym benzen i jego pochodne alifatyczne: toluen i ksyleny, należą do substancji bardzo szkodliwych. Wynika to z ich własności toksycznych, nawet przy bardzo niskich stężeniach, co w istotnym stopniu decyduje o toksyczności ekosystemów wodnych. Ponadto BTX charakteryzują się zdolnością adsorpcji na cząstkach stałych, przez co ich stężenie w osadach może być wyższe niż w środowisku wodnym [1]. BTX powszechnie występują w ściekach odprowadzanych do oczyszczalni ścieków komunalnych. Mogą być odprowadzane zarówno ze ściekami przemysłowymi, z drobnych zakładów usługowo-produkcyjnych, jaki i ze ściekami bytowo-gospodarczymi [5]. Dopuszczalna wartość sumarycznego stężenia BTX w ściekach przemysłowych wprowadzanych do urządzeń kanalizacji komunalnej wynosi 1,0 mg/dm³ [11]. Obserwuje się zróżnicowane stężenia tych substancji w ściekach komunalnych. Bell i in. [2] oraz Namkung i Rittman [10] wykazali zawartość BTX w ściekach komunalnych w zakresie od 0,43 µg/dm³ benzenu do 85,5 µg/dm³ toluenu. Najwyższe stężenie o-ksylenu w ściekach surowych doprowadzanych do oczyszczalni stwierdzono w zakresie 570 do 933 µg/dm³, a dla sumy m- i p-ksylen do 1700 µg/dm³ [3, 8].

¹ Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, Instytut Ochrony i Inżynierii Środowiska, 43-309 Bielsko-Biała, ul. Willowa 2, e-mail: bmrowiec@ath.bielsko.pl

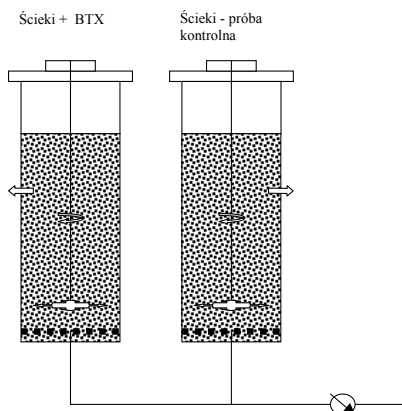
Efektywne usuwanie fosforu ze ścieków w procesie biologicznej defosfatacji uwarunkowane jest szeregiem czynników, związanych z charakterystyką ścieków i parametrami technologicznymi realizowanego procesu. W reaktorach sekwencyjnych (SBR) uzyskać można wysoki stopień usunięcia fosforu (90% i więcej), podczas gdy w konwencjonalnych systemach osadu czynnego efektywność jest znacznie mniejsza, w zakresie 10–20% [13]. Czynnikiem, który również może mieć znaczenie w przebiegu biologicznej defosfatacji są występujące w ściekach węglowodory BTX. W większości realizowane badania dotyczące oddziaływania BTX na mikroorganizmy prowadzone są w odniesieniu do czystych kultur bakterii. Większa różnorodność mikroorganizmów, jak ma to miejsce w osadzie czynnym, umożliwia przekształcanie węglowodórów różnymi ścieżkami metabolizmu, co może przyczyniać się do ograniczenia lub nawet eliminacji ich toksycznego oddziaływania na mikroorganizmy. Dlatego wyjaśnienie wpływu obecności węglowodórów typu BTX w ściekach na przebieg i uzyskiwaną efektywność ich oczyszczania w zakresie biologicznej defosfatacji wydaje się być istotnym zagadnieniem.

METODYKA BADAŃ

Badania biologicznego oczyszczania ścieków z udziałem BTX realizowano w warunkach laboratoryjnych stosując dwustopniowy beztlenowo-tlenowy proces. Oczyszczanie ścieków prowadzono w systemie nisko i średnio obciążonego osadu czynnego w zakresie od 0,062 do 0,324 gChZT/g s.m.o. Średnie stężenie osadu czynnego w oczyszczanych ściekach wynosiło 5,0 g s.m./dm³. Doświadczenia realizowano z wykorzystaniem dwóch identycznych laboratoryjnych reaktorów SBR. Reaktory stanowiły zbiorniki cylindryczne o wysokości 0,5 m i średnicy 0,46 m, których objętość robocza wynosiła 5 dm³. Każdy reaktor wyposażony był w system napowietrzania drobno pęcherzykowego, zainstalowany na dnie zbiornika oraz w wolnoobrotowe mieszadło łopatkowe zamocowane w pokrywie. Laboratoryjne reaktory SBR przedstawiono na rysunku 1. Jeden reaktor zawierał mieszaninę ścieków i osadu czynnego (próba kontrolna), drugi taką samą mieszaninę z odpowiednią dawką BTX. Zawartość reaktorów była mieszana w warunkach beztlenowych (18 h) oraz napowietrzana sprężonym powietrzem z intensywnością 10 dm³/dm³·h w warunkach tlenowych (18 h). Oczyszczanie ścieków prowadzono w temperaturze otoczenia 19–21 °C.

Jako materiał badawczy zastosowano ścieki syntetyczne oraz rzeczywiste ścieki komunalne z pobliskiej oczyszczalni ścieków. Prowadzono również doświadczenia z zastosowaniem ścieków z dodatkiem cieczy osadowych z kwaśnej fermentacji sadów, dla wzbogacenia ich w łatwo rozkładalne substancje organiczne, niezbędne dla mikroorganizmów „fosforowych”. Osad czynny (recykulowany) pobierany był z oczyszczalni ścieków komunalnych realizującej biologiczne oczyszczanie ścieków z usuwaniem substancji biogenych.

W ściekach oznaczano: ChZT, azot Kjeldahla (TKN), azot amonowy, azotanowy(III) i azotanowy(V), fosfor ogólny i ortofosforany, pH, temperaturę, potencjał



Rys. 1. Laboratoryjny reaktor SBR – warunki beztlenowe
Fig. 1. Laboratory SBR reactor – anaerobic conditions

oksydacyjno-redukcyjny (ORP) oraz stężenie tlenu rozpuszczonego. Analizowano również zawartość suchej masy osadu czynnego oraz stężenie BTX.

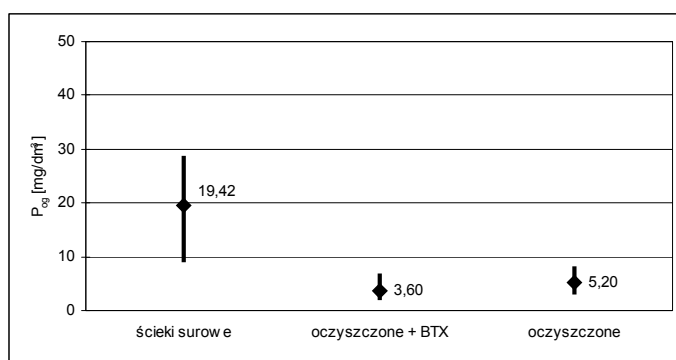
Próby doświadczalne, stanowiące mieszaninę ścieków i osadu czynnego, zawierały ok. 1,8 dm³ osadu czynnego recykulowanego oraz 3,2 dm³ ścieków przeznaczonych do badań. Do jednego reaktora wprowadzano odpowiednią dawkę BTX (mieszanina benzenu, toluenu, o-ksylenu oraz p-ksylenu). Objętość wprowadzanej mieszaniny odpowiadała założonemu stężeniu BTX od 250 do 1250 µg/dm³ każdego składnika w 1 dm³ ścieków. Oznaczenia jakościowe i ilościowe składu chemicznego ścieków realizowano z zastosowaniem odpowiedniej procedury analitycznej wg Eaton i in. [4].

WYNIKI

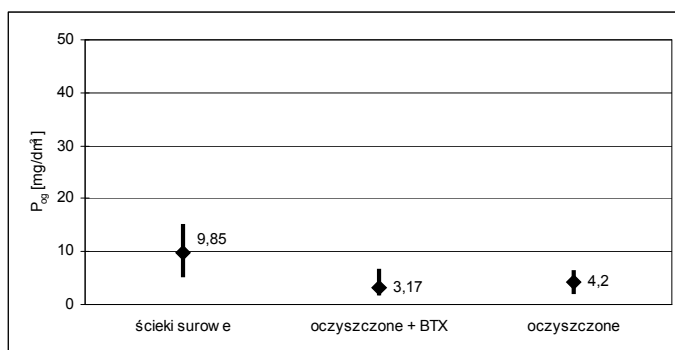
Materiał badawczy charakteryzował się zróżnicowanym stężeniem fosforu (P_{og}) oraz zawartością substancji organicznych (ChZT). W ściekach syntetycznych stężenie P_{og} wahało się w zakresie od 9,34 do 28,35 mg/dm³, w tym $P-PO_4^{3-}$ od 8,14 do 26,93 mg/dm³. ChZT tych ścieków wynosiło średnio 983 mgO₂/dm³. W ściekach komunalnych występowało niższe stężenie P_{og} , którego wartości wynosiły od 5,62 do 14,80 mgP/dm³, a stężenie fosforu ortofosforanowego od 1,98 do 10,97 mgP/dm³. Średnie ChZT ścieków komunalnych wynosiło 538 mgO₂/dm³. Najwyższe stężenia fosforu występowały w ściekach, do których dodatkowo wprowadzano ciecz z fermentujących osadów ściekowych. Dla tych prób stężenie fosforu ogólnego mieściło się w zakresie od 11,60 do 47,15 mgP/dm³, w tym $P-PO_4^{3-}$ od 9,24 do 46,27 mg/dm³. Również zawartość substancji organicznych w ściekach z dodatkiem cieczy osadowej była najwyższa a średnie ChZT wynosiło 1298 mgO₂/dm³. Zarówno stężenie fosforu jak i ChZT w przypadku tych prób zależało od jakości ścieków jak i od ilości wprowadzonej cieczy osadowej.

Oczyszczanie ścieków realizowane w beztlenowo-tlenowych warunkach osadu czynnego sprzyjało realizacji biologicznej eliminacji fosforu ze ścieków. W przypadku ścieków oczyszczanych z dodatkiem BTX oraz uwzględniając rodzaj ścieków stwierdzono, że stężenie fosforu ogólnego w odpływie wynosiło: dla ścieków syntetycznych od 2,23 do 6,43 mgP/dm³, dla ścieków komunalnych od 2,21 do 6,35 mgP/dm³, natomiast dla ścieków z cieczą osadową od 2,91 do 10,63 mgP/dm³. Badania ścieków oczyszczonych bez udziału BTX (próby kontrolne) wykazały, że dla oczyszczonych ścieków komunalnych stężenie fosforu ogólnego w odpływie mieściło się w zakresie od 2,49 do 6,06 mgP/dm³, dla ścieków syntetycznych od 3,37 do 7,89 mgP/dm³, natomiast dla ścieków wzbogaconych cieczą osadową stężenie fosforu wahało się w zakresie od 2,29 do 9,13 mg/dm³. Wartości stężenia P_{og} w ściekach poddawanych oczyszczaniu oraz w ściekach oczyszczonych w próbkach z udziałem BTX oraz bez węglowodorów dla użytych substratów przedstawiono na rys. 2-4.

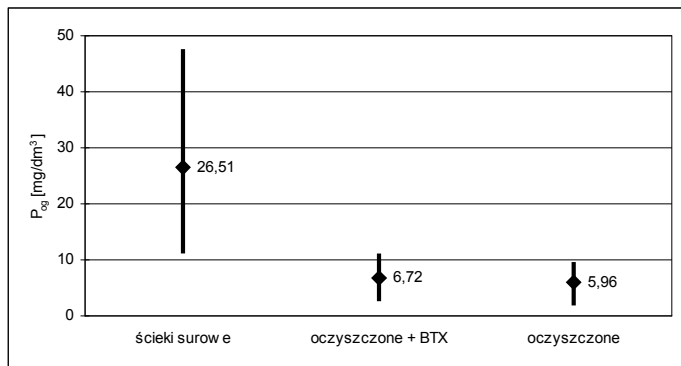
Analogiczne zróżnicowanie uzyskano dla stężenia fosforu ortofosforanowego, tj. w próbkach z BTX w ściekach oczyszczonych syntetycznych i komunalnych



Rys. 2. Stężenie fosforu w ściekach syntetycznych przed i po oczyszczeniu
Fig. 2. Phosphorus concentration before and after treatment of the synthetic wastewater



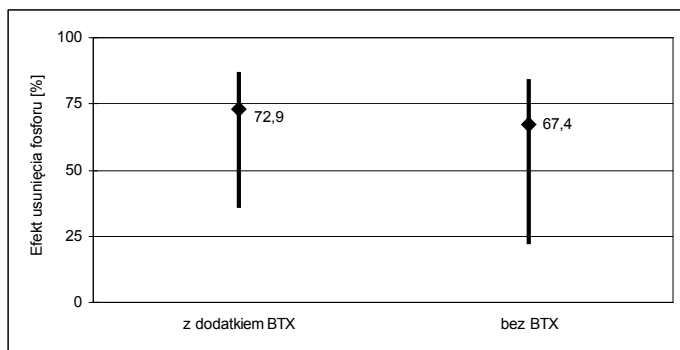
Rys. 3. Stężenie fosforu w ściekach komunalnych przed i po oczyszczeniu
Fig. 3. Phosphorus concentration before and after treatment of the municipal wastewater



Rys. 4. Stężenie fosforu w ściekach z cieczą osadową przed i po oczyszczaniu
Fig. 4. Phosphorus concentration before and after treatment of the wastewater with sludge supernatant

stwierdzono niższe stężenia tej formy fosforu aniżeli w ściekach oczyszczonych bez udziału węglowodorów. Dla ścieków syntetycznych z udziałem BTX stężenie $P-PO_4^{3-}$ wahało się w zakresie od 2,07 do 5,86 mgP/dm³ (kontrola 3,07 - 7,67 mgP/dm³), dla ścieków komunalnych od 1,69 do 2,39 mgP/dm³ (kontrola 1,53 - 4,05 mgP/dm³). W przypadku ścieków wzbogaconych cieczą osadową próby z BTX charakteryzowały się nieznacznie wyższymi stężeniami fosforu ortofosforanowego w zakresie od 1,79 do 8,97 mgP/dm³ w porównaniu do prób kontrolnych, dla których wartości tego parametru mieściły się w zakresie od 1,46 do 8,66 mgP/dm³.

Na rysunku 5 przedstawiono zmiany efektywności usuwania fosforu ze ścieków w próbkach z dodatkiem BTX i bez węglowodorów.



Rys. 5. Efektywności usuwania fosforu w próbkach z BTX i bez węglowodorów
Fig. 5. Efficiency of phosphorus removal in samples with BTX and without hydrocarbons

Wyznaczona efektywność usuwania fosforu w prowadzonym beztlenowo-tlenowym procesie oczyszczania dla ścieków z udziałem BTX dla wszystkich stosowanych substratów wahała się w zakresie od 36,4 do 86,3%, natomiast w przypadku prób kon-

trolnych wartości te wynosiły od 22,5 do 83,8%. Wyliczona średnia efektywność usuwania fosforu wynosiła: dla prób z BTX 72,9%, a dla prób bez węglowodorów 67,4%.

DYSKUSJA

Realizacja oczyszczania ścieków w beztlenowo-tlenowym procesie zakładała warunki sprzyjające usuwaniu fosforu na drodze biologicznej. Wymagania prowadzenia biologicznej defosfatacji w większości realizowanych przypadków oczyszczania ścieków były spełnione. Dla efektywnej defosfatacji zalecane są: $\text{ChZT:P}_{\text{og}} \geq 50$; $\text{N-NO}_3^- \leq 12 \text{ mg/dm}^3$; $\text{pH} > 6,5$; O_2 – brak (1 mg O_2 powoduje rozkład 3 mg ChZT łatwo biodegradowalnego – LKT); $\text{WO} = 3$ do 60 d; czas sedimentacji osadu < 3 h i brak substancji toksycznych Miksch i Sikora [7]. Biorąc pod uwagę stosunek $\text{ChZT:P}_{\text{og}}$ dla ścieków syntetycznych przeciętnie wynosiło 50,6, dla ścieków komunalnych 54,6 a dla ścieków wzbogaconych cieczą osadową 49. Stężenie N-NO_3^- dla rzeczywistych ścieków komunalnych oraz ścieków wzbogaconych cieczą osadową występowało w dopuszczalnym zakresie. Wyższe stężenie N-NO_3^- występowało w niektórych przypadkach stosowania do badań ścieków syntetycznych. W ściekach komunalnych oraz wzbogaconych cieczą osadową stężenie O_2 było bliskie 0, dla ścieków syntetycznych dochodziło do $4,8 \text{ mg/dm}^3$. Wartość pH ścieków spełniała wymagania procesu biologicznej defosfatacji. Wiek osadu wahał się na poziomie ok. 20 d. Proces sedimentacji osadu czynnego po oczyszczeniu prowadzono przez 30 min. Analizując proces biologicznej defosfatacji uważa się, że wpływ węglowodorów z grupy BTX na przebieg i efektywność procesu nie był jednoznaczny. Jak przedstawiono powyżej, warunki realizacji procesu zasadniczo spełniały wymagania efektywnej defosfatacji. Dla ścieków syntetycznych i komunalnych po procesie oczyszczania w warunkach beztlenowych w próbkach z dodatkiem BTX oznaczano większe stężenia ortofosforanów niż w przypadku analogicznych prób bez węglowodorów. Wyznaczona wartość średnia dla prób z BTX wynosiła $11,28 \text{ mgP/dm}^3$, dla prób bez BTX uzyskano wartość $9,60 \text{ mgP/dm}^3$. Dokładnie odwrotną zależność stwierdzono po realizacji kolejnego etapu oczyszczania w warunkach tlenowych. W przypadku ścieków, do których wprowadzano BTX stężenie ortofosforanów było niższe, a wartość średnia w odpływie wyniosła $2,45 \text{ mgP/dm}^3$. W próbach kontrolnych uzyskiwano wyższe stężenia ortofosforanów, średnio $3,67 \text{ mg/dm}^3$. Stwierdzono, że obecność BTX w oczyszczanych ściekach syntetycznych i komunalnych korzystnie wpłynęła na usuwanie ortofosforanów (i fosforu ogólnego). Uważa się, że bakterie odpowiedzialne za pobór fosforu mogły się rozwijać korzystając z węgla organicznego pochodzącego z degradacji węglowodorów. Według Nahar i in. [9] bakterie *Aeromonas caviae* i *Pseudomonas putida* wykazywały bardziej obfity wzrost, powyżej 20% w obecności toluenu niż na podłożu glukozowym czy z ekstraktem drożdżowym. Również Inoue i Horikoshi [6] oraz Shaima i in. [12] wykazali ponad 50% większy przyrost bakterii w środowisku, gdzie oprócz podstawowego źródła węgla i energii dodawany był toluenu.

W przypadku ścieków wzbogaconych cieczą osadową takiej zależności nie stwierdzono. Zarówno dla ścieków z BTX i bez węglowodorów, po beztlenowym oczyszczaniu stężenia ortofosforanów były w podobnym zakresie. Po oczyszczaniu tlenowym dla obu rodzajów prób uzyskano zbliżone stężenia ortofosforanów, a wyznaczone wartości średnie wynosiły odpowiednio 5,39 mgP/dm³ dla prób z BTX i nieco niższa 4,50 mgP/dm³ dla prób bez węglowodorów.

W procesie biochemicznego oczyszczania ścieków w warunkach beztlenowo-tlenowych uzyskano zróżnicowaną efektywność usuwania fosforu. Dla ścieków z BTX wahała się ona od 36,4 do 86,3%, natomiast w przypadku prób kontrolnych od 22,5 do 83,8%. Wartości te odnoszą się do wszystkich badanych substratów, tj. ścieków syntetycznych, rzeczywistych ścieków komunalnych i ścieków z dodatkiem cieczy osadowej. Wyliczone wartości średnie efektywności defosfatacji wynosiły: dla ścieków z dodatkiem BTX – 72,9%, a dla ścieków bez węglowodorów - 67,4% (rys. 5). Z analizy efektywności usuwania fosforu wynika, że dla niższych wartości stężenia fosforu ogólnego w ściekach surowych uzyskano wyższą efektywność usuwania fosforu w próbkach z dodatkiem BTX.

W przypadku ścieków syntetycznych uzyskano efektywność usunięcia fosforu w zakresie od 76,1 do 86,3%, średnio 80,6% dla prób z dodatkiem BTX oraz od 62,9 do 77,9%, średnio 72,0% dla prób bez węglowodorów. Dla rzeczywistych ścieków komunalnych, uzyskano nieco niższe wartości eliminacji fosforu ze ścieków. Dla prób z dodatkiem BTX stwierdzono szeroki zakres wartości, od 36,4 do 80,9%, średnio 65,8%. Natomiast dla prób bez dodatku węglowodorów odpowiednio 22,5 do 78,0% średnio 52,0%. Dla ścieków z dodatkiem cieczy osadowej stwierdzono, że efektywność usuwania fosforu ze ścieków była porównywalna dla prób z BTX i bez węglowodorów. Wyznaczona wartość średnia biologicznej defosfatacji dla prób z BTX wyniosła 73,0% i była nieco niższa niż dla ścieków bez węglowodorów, która wyniosła 76,4%.

WNIOSKI

Badania zawartości fosforu w trakcie i po procesie oczyszczania, w przypadku ścieków o niskiej zawartości materii organicznej (ścieki komunalne i syntetyczne) wykazały, że BTX oraz produkty ich biodegradacji w warunkach beztlenowego procesu oczyszczania mogą stanowić uzupełniające źródło substancji organicznych dla bakterii kumulujących fosfor. Wyższy efekt biologicznej defosfatacji stwierdzono w przypadku ścieków, do których wprowadzono BTX. W przypadku występowania w ściekach dużego stężenia substancji organicznych, w tym łatwo dostępnych dla bakterii fosforowych (ścieki z cieczą osadową) obecność BTX w stężeniach do 5,3 mg/dm³ nie wpływa znacząco na przebieg i efektywność biologicznej defosfatacji.

PIŚMIENNICTWO

1. Battersby N. S., Wilson V. 1989. Survey of the anaerobic biodegradation potential of organic chemicals in digesting sludge. *Applied Environmental Microbiology*, 55, 2: 433-439.
2. Bell J., Melcer H., Monteith H., Osinga I., Steel P. 1993. Striping of volatile organic compounds at full-scale municipal wastewater treatment plants. *Water Environment Research*, 65,6: 708-716.
3. Canadian Environmental Protection Act (CEPA). 1993. Priority Substances List Assessment Report: Benzene. TD887.B43B56.
4. Eaton A.D., Clesceri L.S., Rice E.W., Greenberg A.E., Franson M.A. 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater, (21st ed.). Washington D.C., American Public Health Association.
5. Escalas A, Guadayol J., Cortina M., Rivera J. Caixach K. 2003. Time and space patterns of volatile organic compounds in a sewage treatment plant. *Water Research*, 37: 3913-3920.
6. Inoue A., Horikoshi K. 1989. *Pseudomonas* thrives in high concentrations of toluene. *Nature*, 338: 264-266.
7. Miksch K., Sikora J. 2010. *Biotechnologia ścieków*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa: 1-237.
8. Mrowiec B. 2009. Effect of BTX on biological treatment of sewage. *Environment Protection Engineering*, 2: 197 – 206.
9. Nahar N., Alauddin M., Quilty B. 2000. Toxic effect of toluene on the growth of activated sludge bacteria. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 16: 307-311.
10. Namkung E., Rittmann B.E. 1987. Estimating volatile organic compound emissions from publicly owned treatment works. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 59: 670-678.
11. Rozporządzenie Ministra Budownictwa z dnia 14 lipca 2006 r. w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych. *Dz.U. Nr 136, poz. 964*.
12. Shaima H., Kudo T., Horikoshi K. 1991. Isolation of toluene resistant mutants from *Pseudomonas putida* PpG1 (ATCC 17453). *Agricultural and Biological Chemistry*, 55: 1197-1199.
13. Shing M., Srivastava R.K. 2011. Sequencing batch reactor technology for biological wastewater treatment: a review. *Asia-pacific Journal of Chemical Engineering*, 6:3-13.

THE INFLUENCE OF AROMATIC HYDROCARBONS (BTX) PRESENCE IN MUNICIPAL SEWAGE ON THE BIOLOGICAL DEPHOSPHATATION PROCESS

Abstract

The efficiency of biological dephosphatation under conditions of the presence of aromatic hydrocarbons (BTX) in the concentration of 1.0 to 5.3 mg/L has been investigated. As the research material synthetic wastewater, municipal wastewater and the wastewater enriched by supernatant sludge were used. Phosphorus removal efficiency in wastewater treatment process with BTX ranged from 36.4 to 86.3% while, in case of control samples from 22.5 to 83.8%. The estimated average values of dephosphatation efficiency amounted to 72.0% and 67.4% for wastewater treatment with BTX and wastewater treatment without hydrocarbons respectively. The analysis of phosphorus removal efficiency shows that for the lower values of phosphorus concentration in raw wastewater the higher efficiency of phosphorus removal in the samples with BTX were achieved.

Keywords: aromatic hydrocarbons (BTX), activated sludge process, biological dephosphatation, SBR reactor.