

WPLYW PROCESÓW ANOKSYCZNYCH NA EMISJĘ SIARKOWODORU ZE ŚCIEKÓW

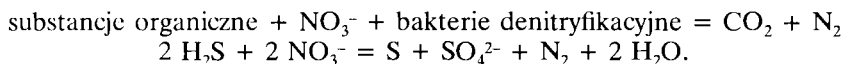
Lech Smoczyński, Anna Smoczyńska, Jerzy Dziejowski, Anna Zaborowska

Katedra Chemii, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie

Wstęp

Siarkowódór jest toksycznym i cuchnącym gazem. Próg wyczuwalności H_2S jest bardzo niski i wynosi $0,002 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [BURLINGAME 1999; SMOCZYŃSKI, KROSZKIEWICZ 2001]. Oddziaływanie siarkowodoru na otoczenie oczyszczalni w miastach i osiedlach, szczególnie w regionach o dużych walorach rekreacyjnych jest więc ze wszech miar niepożądane.

Przy deficycie tlenu, najczęściej już w sieci kanalizacyjnej, ścieki stają się septyczne [NUTRIOX ... 1995; BOON i in. 1998]. Bakterie siarczanowe w procesie anerobowym [BUNGE i in. 2003] wykorzystują tlen z jonów SO_4^{2-} , czego rezultatem zawsze jest emisja H_2S . Przeciwdziałanie tym niekorzystnym przemianom opiera się najczęściej na zapobieganiu septyczności ścieków metodą biologiczną [SMOCZYŃSKI, KROSZKIEWICZ 2001]. Proces taki polega na inicjowaniu procesów anoksyicznych poprzez zasilenie niedotlenionych ścieków jonami azotanowymi(V), np. z $Ca(NO_3)_2$. Zastosowanie nasyconego roztworu $Ca(NO_3)_2$ generuje w układzie następujące procesy [NUTRIOX ... 1995]:



Z przebiegu powyższych reakcji widać, że jony azotanowe(V) poprzez wspomaganie kultury bakterii denitryfikacyjnych, z jednej strony zapobiegają rozwojowi bakterii siarczanowych odpowiedzialnych za wytwarzanie siarkowodoru, z drugiej zaś usuwają z układu (sieć kanalizacyjna) utworzony dotąd siarkowódór.

Siarkowódór można również usuwać ze ścieków, np. za pomocą soli żelaza(III) [POULTON i in. 2002] poprzez wytrącanie osadu Fe_2S_3 . Obecność siarczku żelaza(III) wpływa jednak niekorzystnie na właściwości osadu ściekowego. Zdarzają się również sytuacje, w których określone uwarunkowania techniczno-technologiczne oczyszczalni wymuszają inne, zwykle kosztowne rozwiązania, polegające np. na hermetyzacji dużych powierzchni zbiorników wstępnej obróbki ścieków „uszczelnionych” przy zastosowaniu odpowiedniego sorbentu.

W niniejszej pracy opisano kolejne etapy badań nad eliminacją emisji H_2S przy miejskiej oczyszczalni ścieków położonej w rejonie atrakcyjnym turystycznie. W badaniach uwzględniono specyfikę procesu technologicznego badanej oczyszczalni.

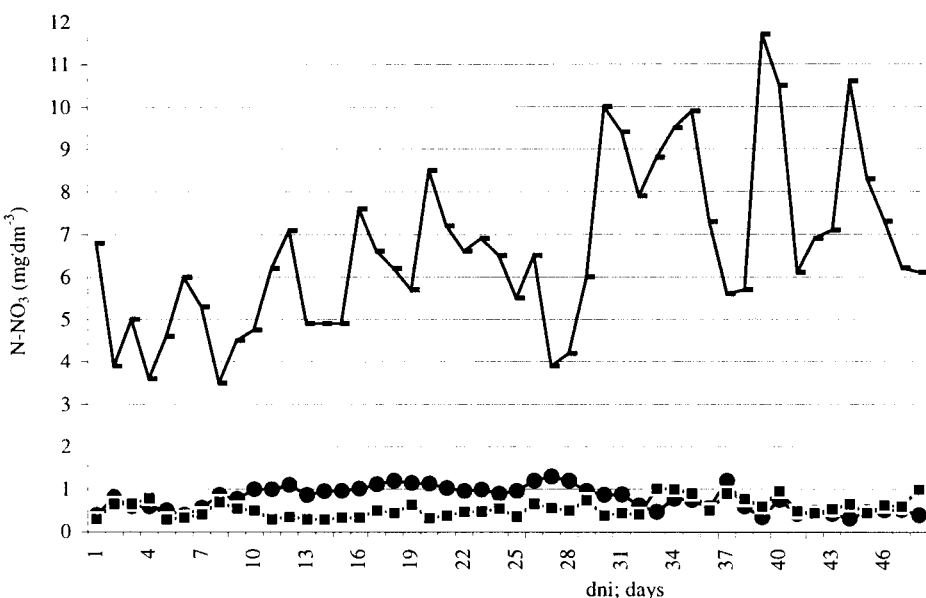
Materiał i metody

Do pomiaru stężenia gazowego siarkowodoru w pomieszczeniu z kratą oddzielającą odpadki stałe od dopływających ścieków, zastosowano instrument STX 70 [STX 70 1992] wyposażony w funkcję „log-in”, zdolny do rejestracji emisji H_2S , np. co 5 minut. Rejestrację siarkowodoru prowadzono w sposób ciągły (za pomocą dwóch STX-ów) przez 2 miesiące letnie, tj. w okresie, na który przypada zwykle maksimum septyczności ścieków dopływających do oczyszczalni. W tym okresie zwiększono częstotliwość analiz laboratoryjnych ścieków dopływających i oczyszczonych, codziennie standardowo spektrofotokolorymetrycznie oznaczając [HERMANOWICZ i in. 1999] i rejestrując stężenie azotu azotanowego. Przez pierwsze 10 dni ścieki dopływały bez jakichkolwiek dodatków. Przez kolejne 15 dni do ścieków dopływających dozowano 45%-owy roztwór $Ca(NO_3)_2$, średnio w ilości 100 cm^3 na minutę. Począwszy od 26 dnia do końca eksperymentu do ścieków dopływających w ilości ok. 10 t na dobę dodawano ok. 100 cm^3 PIX-u o zawartości 11,7% Fe [BOON i in. 1998; POULTON i in. 2002] na minutę. Przy wykorzystaniu specjalnej instalacji umieszczonej 200 m przed pomieszczeniem krat w oczyszczalni, wprowadzano $Ca(NO_3)_2$ lub PIX za pomocą precyzyjnej pompy dozującej bezpośrednio do rurociągu ściekowego.

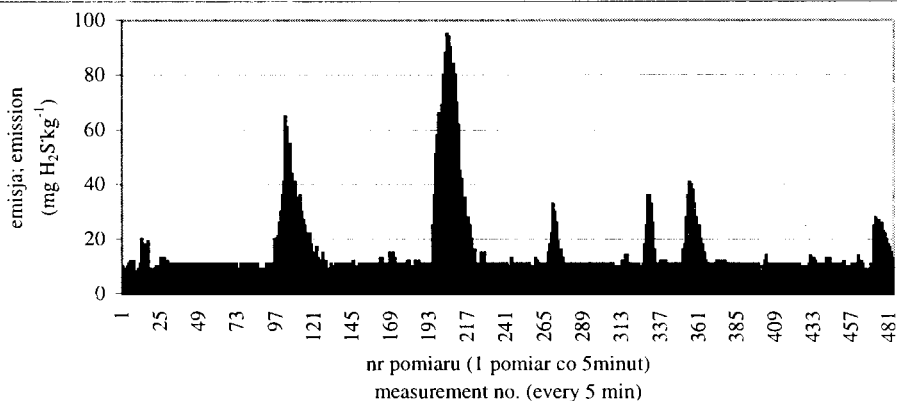
Wyniki i dyskusja

Na rys. 1 przedstawiono wykres ilustrujący poziom azotu azotanowego odpowiednio w ściekach dopływających, po oczyszczaniu mechanicznym oraz oczyszczonych. Z przebiegu ponad 1,5 miesięcznej zależności widać, że poziom $N-NO_3$ w ściekach dopływających i po oczyszczaniu mechanicznym nie przekraczał wartości $1,5\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Nieznaczne zwiększenie stężenia $N-NO_3$ w dopływie można zaobserwować w okresie dozowania $Ca(NO_3)_2$ do rury kanalizacyjnej, tzn. pomiędzy jedenastym a dwudziestym szóstym dniem badań. Poziom $N-NO_3$ w ściekach oczyszczonych mechanicznie nie przekraczał $1\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Ta grupa danych świadczy o oczekiwanej, pełnej „konsumpcji” jonów azotanowych(V) przez bakterie denitryfikacyjne w procesach anoksydacyjnych na 200 metrowym odcinku rury doprowadzającej ścieki do oczyszczalni.

Pewnym potwierdzeniem takiej tezy jest stężenie $N-NO_3$ w odpływie, które okazało się zupełnie nieuzależnione od rodzaju zastosowanego preparatu, nie przekraczając ani razu poziomu dopuszczalnego przez polskie normy [ROZPORZĄDZENIE MOŚZNiL 2004]. Wprawdzie poziom $N-NO_3$ w odpływie w ok. 10-dniowym okresie przed dozowaniem $Ca(NO_3)_2$ i PIX-u średnio był nieco niższy, aniżeli w czasie (następne 30 dni) wprowadzania do ścieków badanych preparatów, to nie istnieją żadne przesłanki, iż przyczyną tego zjawiska było dozowanie do dopływu jonów azotanowych(V) w postaci $Ca(NO_3)_2$. Zakładając nawet 3-dobowy czas retencji ścieków w badanej oczyszczalni, trudno wyjaśnić maksimum stężenia $N-NO_3$ w odpływie, zaobserwowane podczas 15-dniowego dozowania PIX-u, który nie jest przecież źródłem jonów NO_3^- . Nie można natomiast wykluczyć niekorzystnego wpływu dodatku PIX-u na kolejne etapy biologicznego oczyszczania ścieków w badanej oczyszczalni, np. na procesy nityfikacji i denitryfikacji.

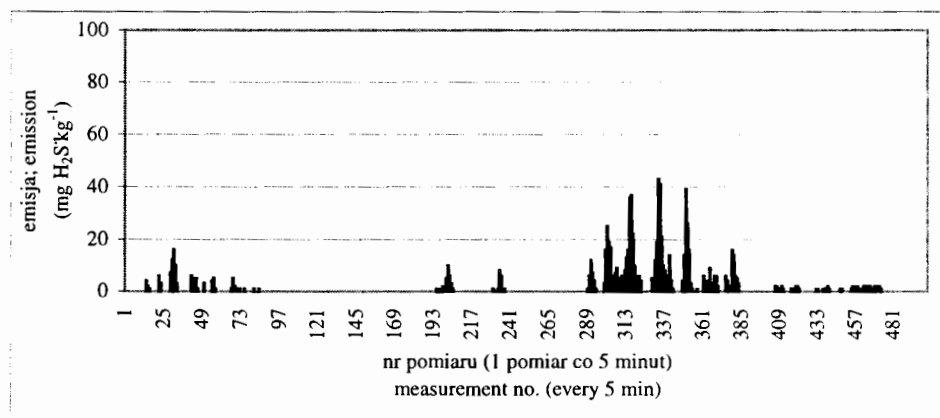


Rys. 1. Poziom $N-NO_3$ w ściekach: dopływających ●, oczyszczonych mechanicznie ■ i w odpływie ▲
 Fig. 1. Level of $N-NO_3$ in the wastewater: inlet ●, after mechanical treatment ■, outlet ▲

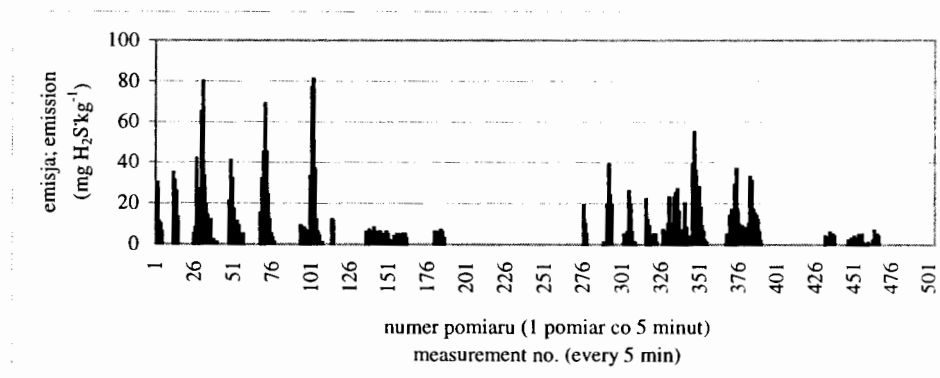


Rys. 2. Przykładowa emisja H_2S ze ścieków „surowych” (przed dozowaniem preparatów)
 Fig. 2. An example of H_2S emission from „raw” sewage (before dosing chemicals)

Na rysunku 2, 3 i 4 przedstawiono kolejne, przykładowe wykresy emisji H_2S odpowiednio: rys. 2 – przed rozpoczęciem dozowania badanych preparatów, rys. 3 – w okresie dozowania $Ca(NO_3)_2$ oraz rys. 4 – podczas dodawania PIX-u do ścieków dopływających. Spośród pełnej dokumentacji zarejestrowanych ok. 2-miesięcznych emisji siarkowodoru wybrano te okresy jako najbardziej reprezentatyw-



Rys. 3. Przykładowa emisja H₂S ze ścieków potraktowanych Ca(NO₃)₂
Fig. 3. An example of H₂S emission from sewage treated with Ca(NO₃)₂



Rys. 4. Przykładowa emisja H₂S ze ścieków potraktowanych PIX-em
Fig. 4. An example of H₂S emission from sewage treated with PIX

ne. Z przebiegu wykresów widać, iż zastosowanie Ca(NO₃)₂ oraz PIX-u (rys. 3, 4) umożliwiło eliminację stałego wydzielania siarkowodoru ze ścieków, zanotowanego przed testem (rys. 2), a utrzymującego się na poziomie ok. 10 mg·kg⁻¹. Jony SO₄²⁻ z PIX-u w kolejnych etapach procesu oczyszczania ścieków nie ulegały redukcji do H₂S, bowiem nie stwierdzono emisji tego gazu w innych częściach badanej oczyszczalni. Krótkookresowe, wysokie emisje H₂S zarówno przed dozowaniem chemikaliów, jak i po zastosowaniu w/w preparatów, osiągające poziom nawet kilkudziesięciu mg·kg⁻¹, odpowiadały każdorazowo godzinom wyładunku cystern dowożących ścieki z obszarów nieskanalizowanych. Rozładunku cystern dokonywano bezpośrednio do zbiornika wstępnego na terenie oczyszczalni. W tej części ścieków nie mogły więc wydajnie zachodzić procesy denitryfikacji. W wyniku analizy uwarunkowań techniczno-technologicznych zmiana miejsca czy sposobu rozładunku cystern, ze względów praktycznych okazała się niemożliwa. Jedy-

nym rozwiązaniem prowadzącym do całkowitej eliminacji uciążliwego odoru siarkowodoru wydaję się tu być np. hermetyzacja zbiornika wstępnego, przy czym takie rozwiązanie wiąże się na ogół z wysokimi nakładami inwestycyjnymi, zapewniając za to dość niskie koszty eksploatacyjne.

Wnioski

1. Dozowanie $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ lub PIX-u do dopływu ścieków komunalnych umożliwia wyeliminowanie pewnej stałej części emisji siarkowodoru na terenie oczyszczalni.
2. Dozowanie $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ lub PIX-u do dopływu ścieków komunalnych nie może wyeliminować okresowej emisji H_2S , związanej z rozładunkiem cystern ściekowych na terenie oczyszczalni.

Literatura

- BOON A.G., ALISON V.J., BOON K.G. 1998. *Avoiding the problems of septic sewage*. Wat. Sci. Technol. 1: 223–231.
- BUNGE M., LORENZ A., KRAUS A., OPEL M., LORENZ W.G., ANDREESSEN J.R., GORISCH H., LECHNER U. 2003. *Reductive dehalogenation of chlorinated dioxins by anaerobic bacterium*. Nature 421: 357–360.
- BURLINGAME G.A. 1999. *Odor profiling of environmental odors*. Wat. Sci. Technol. 6: 31–38.
- HERMANOWICZ W., DOJLIDO J., DOŻAŃSKA W., KOZIOROWSKI B. 1999. *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. PWN, Warszawa: 555 ss.
- NUTRIOX A PATENTED PROCESS 1995. HydroCare, Norsk Hydro, Oslo: 12 ss.
- POULTON S.W., KROM M.D., RIJN J.V., RAISWELL R. 2002. *The use of hydrous iron (III) oxides for the removal of hydrogen sulphide in aqueous systems*. Wat. Res. 4: 825–834.
- ROZPORZĄDZENIE MOŚZNIŁ 2004. *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 8 lipca 2004 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego*. Dz.U. nr 168, poz. 1763.
- SMOCZYŃSKI L., KROSZKIEWICZ J. 2001. *Siarkowódór w oczyszczalniach ścieków*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 476: 305–310.
- STX 70 1992. *Personal gas monitoring instrument*. I.S.C. Oakdole (USA): 39 ss.

Słowa kluczowe: ścieki miejskie, septyczność, siarkowódór, procesy anoksyczne

Streszczenie

W miesiącach letnich rejestrowano emisję siarkowodoru oraz wybrane parametry odpływu z oczyszczalni ścieków komunalnych w rejonie atrakcyjnym tu-

rystycznie. Porównano wykresy emisji H_2S w pomieszczeniu krat oczyszczalni, przed i po dozowaniu azotanu(V) wapnia oraz PIX-u do rurociągu doprowadzającego ścieki. Określono również wpływ zastosowanych preparatów na jakość odpływu z oczyszczalni. Stwierdzono, że oba badane preparaty, w mniejszym lub większym stopniu, eliminują septyczność ścieków dopływających do oczyszczalni objawiającą się stałą emisją H_2S , przy czym krótkookresowe emisje siarkowodoru towarzyszą zawsze wyładunkowi cystern dowożących ścieki z obszarów nieskanalizowanych. Zaproponowano rozwiązanie problemu bądź przez zmianę miejsca i technologii rozładunku cystern, bądź poprzez kosztowną hermetyzację zbiornika wstępnego z zastosowaniem np. biofiltru.

EFFECT OF ANOXIC PROCESSES ON HYDROGEN SULFIDE EMISSION FROM SEWAGE

Lech Smoczyński, Anna Smoczyńska, Jerzy Dziejowski, Anna Zaborowska
Department of Chemistry, University of Warmia and Mazury, Olsztyn

Key words: sewage, septicity, hydrogen sulfide, anoxic processes

Summary

Hydrogen sulfide emission and selected parameters of the effluent from a municipal sewage treatment plant located in a recreation area were recorded in the summer months. The curves of H_2S emission at the screenings-separation room were compared before and after adding calcium nitrate and PIX to the wastewater-supply pipeline. The effects of these chemicals on effluent quality were also determined. It was found that both, calcium nitrate and PIX eliminated, to a higher or lower degree, sewage inflow septicity that manifested itself by constant H_2S emission. However, short-term sulfur hydrogen emissions always accompany the unloading of tank trucks transporting wastewater from unsewered areas. In order to solve this problem, the site and method of truck unloading should be changed. Another alternative is an expensive airtightening of the preliminary treatment tank, using e.g. biofilters.

Prof. dr hab. Lech **Smoczyński**
Katedra Chemii
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski
Plac Łódzki 4
10-957 OLSZTYN
e-mail: lechs@uwm.edu.pl