

Zbysław Dymaczewski • Dobrochna Ginter-Kramarczyk • Małgorzata Komorowska-Kaufman • Izabela Kruszelnicka • Bogdan Wyrwas

ZMIANY STĘŻENIA SUBSTANCJI POWIERZCHNIOWO CZYNNYCH W SYSTEMIE KANALIZACYJNYM

Zbysław Dymaczewski, dr hab. inż.; Dobrochna Ginter-Kramarczyk, dr inż.; Małgorzata Komorowska-Kaufman, dr inż.; Izabela Kruszelnicka, dr inż.; Bogdan Wyrwas, dr inż.
– Politechnika Poznańska

adres korespondencyjny:

Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska
Instytut Inżynierii Środowiska
pl. Marii Skłodowskiej-Curie 5, 60-965 Poznań
e-mail: zbyslaw.dymaczewski@put.poznan.pl;
dobrochna.ginter-kramarczyk@put.poznan.pl;
izabela.kruszelnicka@put.poznan.pl;
malgorzata.komorowska-kaufman@put.poznan.pl

Wydział Technologii Chemicznej
Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej
Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 5, 60-965 Poznań
e-mail: bogdan.wyrwas@put.poznan.pl

CHANGES OF SURFACTANTS CONCENTRATION IN SEWERAGE SYSTEM

SUMMARY: There are many chemical compounds in wastewater, including surfactants, some of which may be harmful to the microorganisms involved in the biological wastewater treatment process. Therefore, there is a need for monitoring of the amount of surfactants entering the sewerage. This paper presents the preliminary results of the content of non-ionic surfactants in the catchment of the selected sewer of the city of Poznan and then sewage treatment at Central WWTP. Based on the made analysis, it was found that the concentration of non-ionic surfactants in municipal wastewater remained on the level of several mg/L at different locations of the sewer system, but at some points much higher values were reported. This may be due to extensive sewer system structure and irregular discharge of wastewater from industrial and service sector. On this basis, it is difficult to determine what is the real degree of biodegradation in the sewerage. Therefore, the lab-scale tests should be done.

KEY WORDS: surfactants, biodegradation, sewerage, wastewater treatment

Wstęp

Obecnie prowadzone badania potwierdzają, że niekontrolowane wprowadzanie związków powierzchniowo czynnych do naturalnych zbiorników wodnych powoduje zakłócenie procesu samooczyszczania wody. Środki powierzchniowo czynne można podzielić na jonowe (kationowe i anionowe), niejonowe i amfoteryczne¹. Konsekwencją obecności tego typu substancji może być między innymi: flotowanie zawieszin, deficyt tlenowy, pienienie się wód, eutrofizacja zbiorników wodnych, toksyczne oddziaływanie na mikroorganizmy w środowisku wodnym. Następuje zahamowanie procesów biodegradacji łatwo utleniających się związków organicznych i nityfikacji oraz wzrost toksyczności różnych substancji².

Istnieje zatem potrzeba monitoringu ilości wprowadzanych do środowiska związków powierzchniowo czynnych nie tylko w samej oczyszczalni ścieków, ale również w sieci kanalizacyjnej. Obecnie prowadzone badania związane z procesami przebiegającymi w kanale ściekowym koncentrują się głównie na beztlenowych procesach tworzenia siarkowodoru i metanu. Niektóre prace naukowe dotyczą rozkładu osadów, głównie ich części organicznej w kanale ściekowym lub przesączania się ścieków wypływających z kanału przez złożę piaskowe³. Znaleźć

¹ M. Ahel, W. Giger, M. Koch, *Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment - I. Occurrence and transformation in sewage treatment*, „Water Research” 1994 t. 28(5), s. 1131-1142; M. Ahel, W. Giger, C. Schaffner, *Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment - II. Occurrence and transformation in rivers*, „Water Research” 1994 t. 28(5), s. 1143-1152.

² Ch.G. Campbell i in., *Biologically directed environmental monitoring, fate, and transport of estrogenic endocrine disrupting compounds in water: A review*, „Chemosphere” 2006 t. 65, s. 1265-1280; B. Wyrwas, *Wpływ wybranych anionowych i niejonowych związków powierzchniowo czynnych na pracę osadu czynnego*, „Przemysł Chemiczny” 2011 t. 90, nr 4, s. 613-619; B. Wyrwas, *Wpływ stężenia anionowego związku powierzchniowo czynnego na skład mikroorganizmów osadu czynnego*, „Przemysł Chemiczny” 2011 t. 90, nr 9, s. 1743-1748.

³ H.L. Bjerre i in., *Experimental procedures characterizing transformations of wastewater organic matter in the Emscher River, Germany*, „Water Science and Technology” 1995 t. 31(7), s. 201-212; H.L. Bjerre i in., *Modelling of aerobic wastewater transformations under sewer conditions in the Emscher River, Germany*, „Water Environment Research” 1998 t. 70(6), s. 1151-1160; J. Vollertsen i in., *Aerobic microbial transformations of pipe and silt trap sediments from combined sewers*, „Water Science and Technology” 1998 t. 39(2), s. 234-241; J. Vollertsen, T. Hvitved-Jacobsen, *Aerobic microbial transformations of resuspended sediments in combined sewers: a conceptual model*, „Water Science and Technology” 1998 t. 37(1), s. 69-76; J. Vollertsen, T. Hvitved-Jacobsen, *Stoichiometric and kinetic model parameters for microbial transformations of suspended solids in combined sewer systems*, „Water Research” 1999 t. 33(14), s. 3127-3141; J. Hua i in., *Elimination of COD, microorganisms and pharmaceuticals from sewage by trickling through sandy soil below leaking sewers*, „Water Research” 2003 t. 37, s. 4395-4404; J. Vollertsen, T. Hvitved-Jacobsen, M. Almeida, *Effects of temperature and dissolved oxygen *n* hydrolysis of sewer solids*, „Water Research” 1999 t. 33(14), s. 3119-3126.

można również publikacje na temat rozkładu materii organicznej zawartej w ściekach płynących siecią kanalizacyjną. Coraz częściej zwraca się uwagę, że sieć kanalizacyjna może być traktowana jako swoisty aerobowy reaktor biologiczny, mogący pełnić istotną rolę w podczyszczaniu ścieków dopływających do oczyszczalni⁴. W przypadku systemów kanalizacyjnych określenie efektywności oczyszczania ścieków nie jest proste, gdyż jest to układ bardzo dynamiczny. Substrat – ścieki miejskie rzadko jest do końca zdefiniowany pod względem składu i temperatury w funkcji czasu. Czynniki procesowe jest przypadkowy, narasta, opierając się na dopływających substratach, ale również opierając się na napływających do reaktora wraz z substratami prekursorach – mikroorganizmach heterotroficznych dostających się do układu technologicznego z zewnątrz. Mikroorganizmy wydzielają także produkty uboczne swojej przemiany materii, mogące działać inhibitująco na współwystępujące z nimi składniki biomasy.

Opublikowane badania pokazują, że podczas przepływu ścieków w kanalizacji zachodzą znaczne zmiany ilościowe i jakościowe w substancji organicznej. Niekiedy obserwuje się znaczny spadek BZT₅ i ChZT, co może świadczyć o zachodzeniu tam procesów samooczyszczania. Biomasa biorąca udział w tych procesach znajduje się w zawieszinie fazy wodnej płynących ścieków oraz w błonie biologicznej przylegającej do ścian kanału. Charakterystyczne jest, że błona biologiczna wykazuje znacznie większą odporność na działanie czynników toksycznych, takich jak na przykład metale ciężkie, niż biomasa w zawieszinie fazy wodnej. Gęstość bakterii i aktywność enzymów w biofilmie wskazuje, że biocenoza ta ma ważne znaczenie w degradacji substancji organicznej⁵. Już Nilsen oraz Bjerre⁶ zwrócili uwagę, że procesy mikrobiologiczne zachodzące w kanalizacji są podobne do procesów zachodzących podczas biologicznego oczyszczania ścieków. Ich zdaniem, dynamika przekształceń w aerobowych warunkach kanalizacji grawitacyjnej może być rozważana w układzie biologicznym złożonym z tlenowej biomasy heterotroficznej i związków organicznych rozpuszczonych w formie zawiesin. Rozważania te oparli oni na pracach Henzego dotyczących mikrobiologicznej transformacji w procesie osadu czynnego⁷.

W artykule przedstawiono wyniki wstępnych badań zawartości niejonowych związków powierzchniowo czynnych w zlewni wybranego kanału ściekowego miasta Poznania i podczas oczyszczania w Centralnej Oczyszczalni Ścieków. Analiza wyników stanowi podstawę do dalszych badań biodegradacji surfaktantów niejonowych w sieci kanalizacyjnej.

⁴ J. Vollertsen i in., *Aerobic microbial transformations of pipe and silt trap sediments from combined sewers*, „Water Science and Technology” 1998 t. 39(2), s. 234-241.

⁵ H. Lemmer i in., *Population density and enzyme activities of heterotrophic bacteria in sewer biofilms and activated sludge*, „Water Research” 1994 t. 28, s. 1341-1346.

⁶ H.L. Bjerre i in., *Modelling of aerobic wastewater transformations under sewer conditions in the Emscher River, Germany*, „Water Environment Research” 1998 t. 70(6), s. 1151-1160; P.H. Nielsen i in., *Transformation of wastewater in sewer systems*, „Water Science and Technology” 1992 t. 25(6), s. 17-31.

⁷ M. Henze, *Oczyszczanie ścieków procesy biologiczne i chemiczne*, Wyd. Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce 2002.

Część doświadczalna

System kanalizacyjny

Monitoring ilości surfaktantów w ściekach prowadzono w systemie sieci kanalizacyjnej miasta Poznania. Poznań jest piątym co do wielkości miastem Polski, o powierzchni 262 km² i liczbie ludności 551,6 tys. gęstości zaludnienia 2106 osób/km².⁸ Na terenie miasta znajduje się różnego rodzaju zabudowa mieszkaniowa, zakłady przemysłowe i usługowe, tereny zielone i rekreacyjne. Poznań jest również dużym węzłem komunikacyjnym.

Sieć kanalizacyjna Poznania stale jest rozbudowywana, a jej łączna długość to 600 km. Obecnie 25% stanowi sieć ogólnospławna, zlokalizowana głównie w starej, centralnej części miasta. Głównymi elementami sieci kanalizacyjnej jest 18 kolektorów głównych, którymi ścieki płyną do dwóch oczyszczalni: Lewobrzeżnej Oczyszczalni Ścieków (LOŚ) i Centralnej Oczyszczalni Ścieków (COŚ). Na sieci zlokalizowane są także przepompownie (w tym główna Garbary). Obie oczyszczalnie oczyszczają ścieki w sposób mechaniczny i biologiczny, z pełnym usuwaniem związków biogenych oraz przeróbką osadów ściekowych. LOŚ ma projektową przepustowość 50 tys.m³/d, a COŚ 200 tys.m³/d. Orientacyjny czas przepływu ścieków z najdalszych punktów sieci kanalizacyjnej do COŚ wynosi około 3,0÷4,0 h.

W ramach badań wykonanych od listopada 2011 roku do stycznia 2013 roku określono zawartość surfaktantów niejonowych w ściekach w czterech punktach sieci kanalizacyjnej zlokalizowanych w zlewni kolektora Junikowskiego o średnicy

Rysunek 1
Punkty poboru prób ścieków z sieci kanalizacyjnej

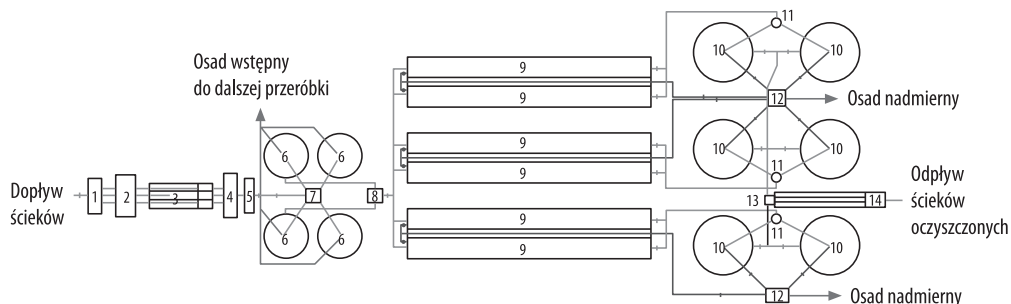


Źródło: opracowanie własne.

⁸ Powierzchnia i ludność w przekroju terytorialnym w 2011 r., Informacje i opracowania statystyczne, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2011.

Rysunek 2

Schemat technologiczny ciągu ściekowego Centralnej Oczyszczalni Ścieków dla Poznania, miejsca poboru prób – komory 1, 8 i 14.



1 - komora rozdzielcza, 2 - hala krat, 3 - piaskownik, 4 - pompownia ścieków, 5 - komora rozdzielcza, 6 - osadniki wstępne, 7 - komora rozdzielcza, 8 - komora wylotowa, 9 - bioreaktory, 10 - osadniki wtórne, 11 - komora rozdzielcza na osadniki wtórne, 12 - pompownia osadu recykulowanego i nadmiernego, 13 - komora wylotowa, 14 - pomiar ilości ścieków odpływających

Źródło: opracowanie własne.

1000÷1400 mm (rysunek 1) oraz na wlocie, po osadnikach wstępnych i wylocie COŚ (rysunek 2). Droga przepływu ścieków jest następująca: kolektor Junikowski – Kolektor Główny – pompownia Garbary – kolektor Prawobrzeżny – COŚ.

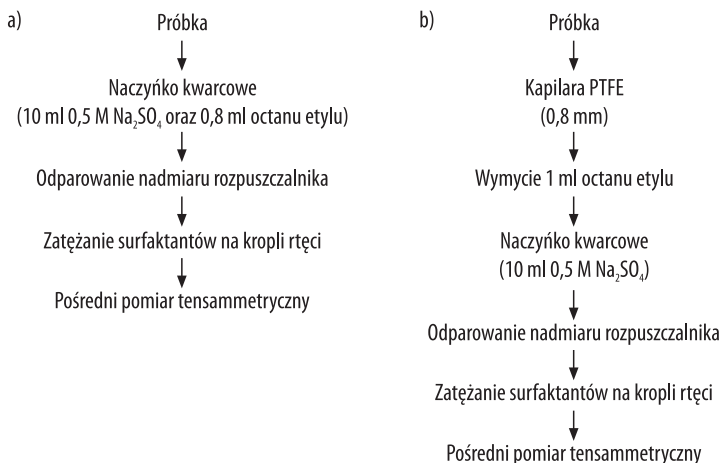
Poboru prób dokonywano w godzinach stosunkowo dużego rozbioru wody (10^{00} - 11^{30}) w punktach zlokalizowanych w ul. Ostatniej (średnica kanału $D = 200$ mm, wypełnienie $H = 65$ mm, przepływ $Q = 2,5$ m³/h), ul. Komornickiej ($D = 1000$ mm, $H = 330$ mm, $Q = 800$ m³/h), ul. Samotnej ($D = 1000$ mm, $H = 420$ mm, $Q = 1100$ m³/h) i ul. Chłapowskiego ($D = 1400$ mm, $H = 350$ mm, $Q = 2100$ m³/h). Punkt pierwszy i drugi znajduje się w rejonie zabudowy jednorodzinnej z drobnymi usługami, punkt trzeci w terenie silniej uprzemysłowionym, natomiast punkt czwarty otacza głównie zabudowa wielorodzinna.

Metody analityczne

Podstawowe specyficzne metody analityczne badania biodegradacji surfaktantów niejonowych dotyczą zagadnienia określania postępu biodegradacji tych związków na podstawie zawartości ugrupowania polioksyetylenowego. Metody tensammetryczne wykorzystywane są do oznaczania sumarycznego stężenia niejonowych surfaktantów, zawierających od 1 do 30 grup oksyetylenowych. Schemat procedury analitycznej metod stosowanych do oznaczania surfaktantów niejonowych przedstawiono na rysunku 3.

Rysunek 3

Schemat procedury analitycznej: a) metody tensammetrycznej ITM, b) pośredniej metody tensammetrycznej ITM ze wstępną separacją w kapilarze z PTFE (PTFE-ITM)



Źródło: opracowanie własne.

Pośrednia metoda tensammetryczna ITM

Pośrednia metoda tensammetryczna (ITM) łączy w sobie etap wydzielania niejonowych surfaktantów z matrycy wodnej z techniką pośredniego pomiaru tensammetrycznego ITT. Sygnałem analitycznym w metodzie ITM jest obniżenie prądu pikowego tensammetrycznego substancji monitorującej, którą zazwyczaj jest octan etylu. Obniżenie to jest wywołane konkurencyjną adsorpcją niejonowych związków powierzchniowo czynnych (ZPC), które wypierają substancję monitorującą z powierzchni kropli rtęci. Zaletą metody jest jej mała wrażliwość na obecność surfaktantów anionowych (nie wypierają zaadsorbowanego octanu etylu z powierzchni elektrody rtęciowej). Metoda ITM jest wrażliwa na obecność chlorofilu – wymaga więc filtrowania środowiskowych próbek wody.

Pośrednia metoda tensammetryczna z adsorpcyjnym wydzielaniem oksyetylatów w kapilarze z politetrafluoroetylenem (PTFE-ITM)

Metoda łączy wydzielanie oraz zaęzanie oksyetylatów ze środowiskowych próbek wody przez adsorpcję na wewnętrznej powierzchni kapilary wykonanej z politetrafluoroetylenem (PTFE), z końcowym pomiarem techniką ITM. Pomiar ITM przeprowadzany jest po statycznym (bez mieszania) lub dynamicznym (z roztworu mieszanego) zaęzaniu adsorpcyjnym oksyetylatów na powierzchni kropli rtęci. Próbka wody tłoczona jest pod ciśnieniem przez teflonową kapilarę za pomocą azotu stosowanego w charakterze gazu nośnego. Po zaadsorbowaniu oksyetylatów z próbki wody na powierzchni kapilary teflonowej stosuje się

w razie potrzeby (wtedy, gdy próbka analizowana jest bardzo zanieczyszczona) dodatkowy etap przemywania kapilary niewielką porcją wody redestylowanej, a następnie wymywa się oksyetylaty z kapilary małą porcją rozpuszczalnika organicznego. Bardzo często tym rozpuszczalnikiem jest octan etylu, który po wymyciu oksyetylatów z kapilary kierowany jest bezpośrednio do końcowego pomiaru metodą ITM, w której pełni on rolę substancji monitorującej.

W klasycznej spektrofotometrycznej metodzie jodobizmutanowej (BiAS) oznaczane są oksyetylaty z 5-30 grupami oksyetylenowymi, czyli takie, które ulegają ekstrakcji do octanu etylu (do 30 grup oksyetylenowych w cząsteczce) i razem tworzą osad par jonowych z odczynnikiem Dragendorffa (powyżej 4 grup oksyetylenowych w cząsteczce). Metodą PTFE-ITM oznacza się szersze spektrum oksyetylatów, bo w kapilarze teflonowej adsorbują się wszystkie homologe oksyetylatów, niezależnie od ilości grup oksyetylenowych w cząsteczce. Dodatkowo metoda PTFE-ITM ma szereg zalet w porównaniu z klasyczną metodą BiAS. Do analizy zużywa się mniejszą ilość próby i mniej odczynników, a pomiary są zdecydowanie krótsze.

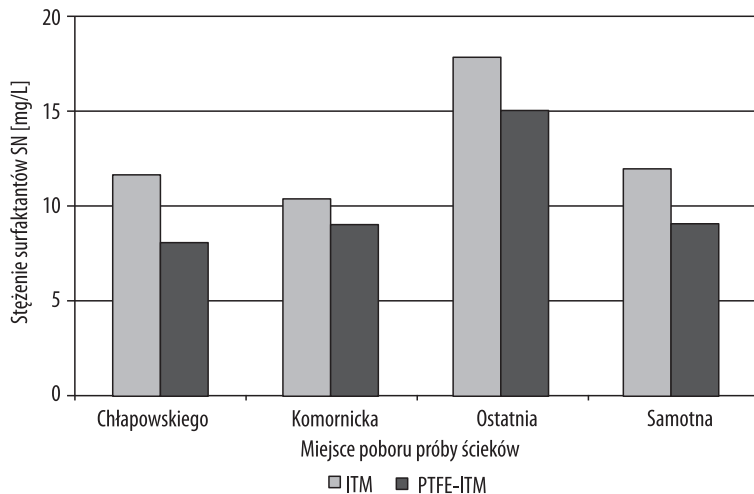
Wyniki i dyskusja

Na podstawie monitoringu sieci kanalizacyjnej miasta Poznania w obrębie zlewni kolektora Junikowskiego stwierdzono niewielkie wahania stężenia surfaktantów niejonowych (rysunek 4). W zależności od zastosowanej metody analitycznej zmieniały się one w przedziale 10,0÷18,0 mg/l (średnia 12,4 ±2,9 mg/l) w przypadku metody ITM oraz 7,5÷15,2 mg/l (średnia 9,8 ±2,7 mg/l) w przypadku metody PTFE-ITM. Wartości te są nieznacznie niższe w porównaniu ze zmierzonymi podczas badań w sieci miasta Gniezna, wynoszącymi 7,5÷30,0 mg/l (średnia 14,7 mg/l)⁹. Stwierdzono, że różnica pomiędzy pomiarami dwoma używanymi metodami wynosi średnio aż 21%. Z tego względu niezwykle ważne jest podawanie stosowanej metody analitycznej przy interpretacji wyników.

Stężenia surfaktantów niejonowych na wlocie do oczyszczalni zmieniały się w okresie badań w zakresie 10,0÷17,3 mg/l (średnia 14,3 ±3,1 mg/l) w przypadku metody ITM oraz 7,5÷11,9 mg/l (średnia 9,7 ±3,1 mg/l) w przypadku metody PTFE-ITM. Wartości te niewiele różnią się od zmierzonych w odległym fragmencie sieci kanalizacyjnej. Określenie stopnia biodegradacji w sieci kanalizacyjnej jest w tym przypadku trudne, gdyż w bezpośredniej okolicy COŚ znajdują się tereny przemysłowe oraz punkt zlewczy ścieków przemysłowych, które mogą bezpośrednio wpływać na zawartość surfaktantów niejonowych w ściekach. Ponadto czas przebywania ścieków w kolektorze kanalizacyjnym jest stosunkowo krótki (maksymalnie 3-4 godziny) i brak jest na sieci stosunkowo długiego odcinka

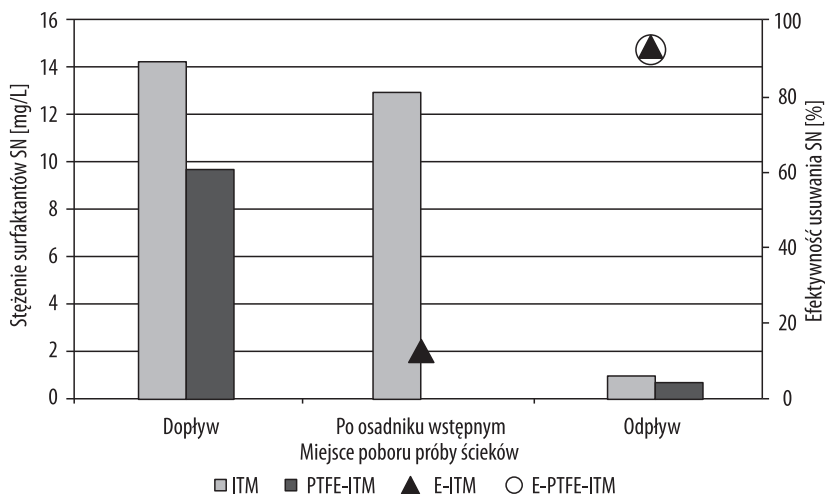
⁹ B. Wyrwas i in., *Biodegradacja surfaktantów w kanale ściekowym i oczyszczalni ścieków miasta Gniezna oznaczona metodami tensammetrycznymi i MBAS*, Materiały IX Konferencji „Elektroanaliza w teorii i praktyce”, Kraków 2012.

Rysunek 4
Zmiany stężenia surfaktantów niejonowych w ściekach w sieci kanalizacyjnej



Źródło: opracowanie własne.

Rysunek 5
Zmiany stężenia surfaktantów niejonowych w ściekach w profilu oczyszczalni ścieków i efektywność ich usuwania w kolejnych etapach oczyszczania



Źródło: opracowanie własne.

kanalu bez istotnych dopływów bocznych. Uznano więc za niezbędne przeprowadzenie badań w skali laboratoryjnej na modelu kolektora, zapewniającym między innymi brak dopływów bocznych i odpowiednio długi czas retencji. Wstępne wyniki badań (nie opisywanych szerzej w ramach niniejszej publikacji) modelowych dla czasu przepływu rzędu 11 h pozwoliły określić efektywność usuwania surfaktantów niejonowych w granicach od 19,2 do 45,9% (średnia 31,7%).

W oczyszczalni ścieków usuwanie surfaktantów (rysunek 5) rozpoczyna się już w części mechanicznej ze średnią efektywnością $12,5 \pm 1,8\%$. Efektywność usuwania surfaktantów niejonowych dla całej oczyszczalni wynosiła w badanym okresie około 93%.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wskazują, że stężenia surfaktantów niejonowych w ściekach miejskich w różnych sieciach kanalizacyjnych utrzymują się generalnie na podobnym poziomie kilkunastu mg/l, ale w niektórych punktach odnotowywano incydentalnie wartości znacznie wyższe. Ze względu na rozbudowaną strukturę sieci kanalizacyjnej i stały dopływ nowych porcji ścieków o zróżnicowanym składzie trudno określić, jaki jest rzeczywisty stopień biodegradacji zanieczyszczeń w sieci. Celem uzyskania wystarczająco długiego czasu przepływu ścieków kanałem bez dodatkowego zasilania dopływami z kanałów bocznych należy przeprowadzić badania z wykorzystaniem laboratoryjnego modelu sieci kanalizacyjnej. Otrzymane wyniki badań w skali technicznej w połączeniu z wstępnymi wynikami badań laboratoryjnych pozwalają wnioskować, że obniżka zawartości surfaktantów niejonowych w tej sieci nie przekracza 10%, warunki do ich rozkładu w kanalizacji są dobre, a czas retencji kanałowej ma istotne znaczenie dla uzyskiwanych rezultatów.

Podziękowania

Autorzy artykułu serdecznie dziękują firmie AQUANET S.A. za umożliwienie poboru prób oraz udzielanie informacji na temat sieci kanalizacyjnej. Szczególne podziękowania kierujemy do Pani Magdaleny Budych-Górznej oraz Panów Roberta Adamczaka i Piotra Burdajewicza. Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu: Biodegradacja związków powierzchniowo czynnych w kanalizacji. Nr N N523 753540.