

PRÓBY ROZKŁADU FENOLU W ŚCIEKACH
PRZY UŻYCIU OSADU
CZYNNEGO – NIE ZAADAPTOWANEGO

TADEUSZ STEFANOWICZ, JANUSZ LISIECKI

Politechnika Poznańska, Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań

Keywords: phenol, biological decomposition, activated sludge, adaptation.

Komunikat

TRIALS ON PHENOL DECOMPOSITION IN SEWAGE BY UNADAPTED
ACTIVATED SLUDGE

Investigations were performed with activated sludge unadapted to phenol decomposition in sewage, to determine if phenol concentration of 40–50 mg/dm³, when rapidly supplied with sewage, is safe for sludge condition. Trials with phenol in artificial sewage (without other carbon sources), in natural municipal sewage and in artificial sewage with glucose as additional and easily available carbon source evidenced that easily available sources of carbon which are naturally present in sewage are preferably consumed by activated sludge, resulting that phenol remains in sewage and exerts its toxic influence on activated sludge longer than in case without such additional available carbon. Consequently, in order to maintain the good condition of activated sludge, its adaptation to phenol decomposition in municipal sewage should begin at phenol concentration levels below 20 mg/dm³.

Streszczenie

Przeprowadzono próby rozkładu fenolu osadem czynnym nie zaadaptowanym do rozkładu fenolu w ściekach, w celu zbadania, czy nagłe pojawienie się w ściekach stężenia fenolu 40–50 mg/dm³ jest bezpieczne dla kondycji osadu. Próby z fenolem w sztucznie przygotowanych ściekach (bez innych źródeł węgla), w ściekach komunalnych i w ściekach sztucznych z glukozą jako dodatkowym łatwo przyswajalnym źródłem węgla wykazały, że łatwo przyswajalne źródła węgla naturalnie obecne w ściekach są preferencyjnie konsumowane przez osad czynny, w wyniku czego fenol pozostaje w ściekach, wywierając toksyczny wpływ na osad czynny dłużej, niż w przypadku, gdy takiego dodatkowego, łatwo przyswajalnego źródła węgla nie ma. W związku z tym, w celu zachowania dobrej kondycji osadu czynnego, jego adaptację do rozkładu fenolu w ściekach komunalnych należy rozpoczynać przy stężeniach fenolu niższych niż 20 mg/dm³.

WPROWADZENIE

Ścieki miejskie w regionach o rozwiniętym przemyśle, zwłaszcza tam, gdzie prowadzone są procesy przeróbki węgla i ropy, syntezy organicznej czy produkcji tworzyw sztucznych, zwykle w swym składzie zawierają związki zwane ogólnie fenolami, w których oprócz fenolu występują też różne jego pochodne. Trudno byłoby znaleźć ścieki miejskie, w których nie występowałyby tego rodzaju zanieczyszczenia, przynajmniej w stężeniach śladowych. Badania prowadzone z osadami nie przystosowanymi do rozkładu fenolu wskazują, że jeżeli jego stężenie mieści się w zakresie $40 - 50 \text{ mg/dm}^3$, mogą one być skutecznie rozkładane [10].

Fenol mimo swej toksyczności [5], jako substancja zawierająca w swym składzie atomy węgla, może spełniać rolę źródła węgla w procesie budowy masy komórkowej określonych gatunków mikroorganizmów, ale też, ze względu na swój specyficzny charakter, może wywierać wpływ niekorzystny lub szkodliwy na ich funkcje życiowe lub wręcz prowadzić do obumierania mikroorganizmów.

Przy stopniowym adaptowaniu konwencjonalnego osadu czynnego do wzrastających stężeń fenolu, co zwykle trwa około miesiąca, zaczynają rozwijać się te bakterie oraz grzyby, które zdolne są wykorzystywać węgiel zawarty w fenolu do syntezy masy komórkowej oraz utleniać enzymatycznie fenol do prostszych związków. Zdolność rozkładu fenoli wykazują między innymi bakterie: *Actinomyces*, *Chromobacterium*, *Pseudobacterium*, *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Thiobacillus*, *Micrococcus*, *Nocardia*, *Sarcina*, a także grzyby: *Oidium*, *Oospora*, *Penicillium*, *Torula utilis* [3, 7–10].

Według doniesień [7, 11], osad czynny stopniowo adaptowany w ciągu 30 dni do większego stężenia fenolu, może rozkładać fenol o stężeniu 800 mg/dm^3 i powyżej.

Enzymatyczny rozkład fenolu przebiega przez liczne związki pośrednie (w tym katechol), liczne kwasy aż do kwasu szczawiowego i ostatecznie do produktów końcowych: dwutlenku węgla i wody [1].

Celem podjętych badań było określenie, czy zakres stężenia fenolu rzędu $40 - 50 \text{ mg/dm}^3$ w ściekach miejskich może być rzeczywiście uznany za całkowicie bezpieczny w przypadku osadu czynnego nie zaadaptowanego do niewielkich stężeń fenolu, nie zawierającego szczepów ze swej natury zdolnych do rozkładu fenolu w ściekach. Ponieważ zwykle ścieki są przetrzymywane w komorze napowietrzania przez 0,3–15 godz. [3], przyjęto, że średni 7-godzinny czas obserwacji powinien dać wystarczająco wiarygodny obraz zachodzących zmian. Postawiono sobie za cel zbadanie, jakie konsekwencje spowoduje nagłe pojawienie się w ściekach fenolu o stężeniu $20 - 50 \text{ mg/dm}^3$ i czy istnieje możliwość jego całkowitego rozłożenia i niewykrycia go w ściekach opuszczających oczyszczalnię.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

METODY ANALITYCZNE

Stężenie fenolu w roztworach oznaczano metodą bromometryczną [13], a chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT) – metodą nadmanganianową [14]. Kondycję drobnoustrojów w osadzie czynnym oceniano przez określenie indeksu Mohlmana I_o (indeksu osadowego) [12], wyrażanego objętością (w cm^3), jaką zajmuje 1 g suchej pozostałości osadu zagęszczonego przez sedymentację w ciągu 30 min osadzania w leju Imhoffa o pojemności 1000 cm^3 – w przeliczeniu na 1 g s.s. osadu według wzoru:

$$I_o = \frac{V}{m} [\text{cm}^3/\text{g}]$$

gdzie:

V – objętość próbki osadu zagęszczonego na dnie cylindra [cm^3/dm^3],
 m – zawartość suchej substancji osadu w próbce zawiesiny o objętości 1000 cm^3 [g/dm^3].

Zwykle indeks ten mieści się w zakresie $40 - 300 \text{ cm}^3/\text{g}$ [3]. Kondycję osadu czynnego ocenia się jako dobrą, gdy wynosi on około $150 \text{ cm}^3/\text{g}$, a przy najmniej nie przekracza $300 \text{ cm}^3/\text{g}$ [2]. Wartości wyższe mogą być spowodowane przeciążeniem osadu czynnego ładunkiem zanieczyszczeń lub też wynikać ze złej kondycji osadu, np. na skutek obniżenia aktywności spowodowanej jego zatruciem. W badaniach indeks Mohlmana oznaczano na początku i na końcu próby (tj. po 7 godz. napowietrzania).

Obciążenie osadu czynnego w g BZT5 na dobę waha się w granicach od 0,03 do 5 g na g osadu. Stężenie osadu czynnego w komorze reakcyjnej w typowej oczyszczalni waha się w zakresie od 3,5 do $4,0 \text{ g}/\text{dm}^3$ [2, 3].

OSAD CZYNNY

W badaniach stosowano osad czynny z pilotowej oczyszczalni ścieków Instytutu Inżynierii Środowiska Politechniki Poznańskiej, zlokalizowanej na terenie oczyszczalni ścieków w Koziegłowach. Z badań z roku 1997 wynikało, że brak jest w nim szczepów z natury zdolnych do rozkładu fenolu [4].

Wstępnie założono, że jest to osad nadal nie zawierający tego rodzaju szczepów i nie przystosowany do rozkładu fenolu, w związku z czym określenie wpływu fenolu na jego funkcjonowanie oraz zbadanie, czy jest on w jakimś stopniu zdolny rozkładać fenol, wydawało się celowe.

W celu wyeliminowania wpływu nieznanymi substancji organicznych obecnych w ściekach naturalnych do badań, oprócz surowych ścieków naturalnych otrzymywanych (podobnie jak osad) z oczyszczalni, przygotowano ścieki sztuczne, kierując się średnimi wartościami niektórych podstawowych parametrów ścieków wprowadzanych do miejskiej oczyszczalni w Koziegłowach, wynikają-

cych z analiz prowadzonych w okresie od 17.03 do 28.11.1997 r. [6], przy czym przyjęto zasadę, że stosunek stężeń węgla organicznego do azotu i do fosforu powinien wynosić minimum 100:10:1 [11].

W celu dostarczenia niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania osadu – potasu, wapnia i magnezu – ścieki sztuczne przygotowano, wprowadzając sole zawierające te pierwiastki jako kationy (Tab. 1).

Tabela 1. Skład sztucznie sporządzonych ścieków z fenolem jako jedynym źródłem węgla
The composition of artificially prepared sewage with phenol as an exceptional carbon source

Składnik The component	Stężenie Concentration [mg/dm ³]
NH ₄ Cl	77
K ₂ HPO ₄	31
MgSO ₄ · 7H ₂ O	408
CaCl ₂	90
fenol – phenol	20–50

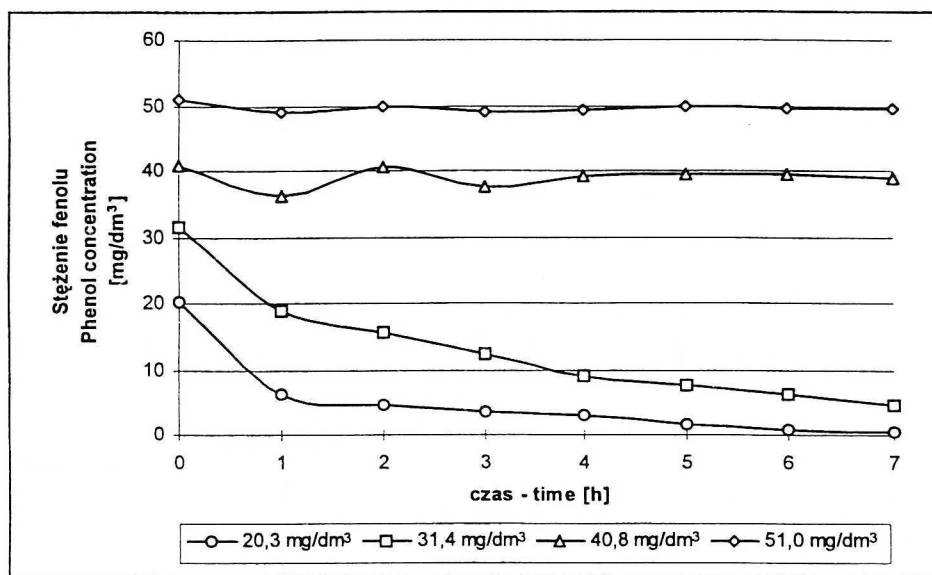
STANOWISKO BADAWCZE

Dwie komory reakcyjne A i B stanowiły rury z PCV zamknięte od dołu dnem, o średnicy 180 mm i wysokości 1050 mm, mieszczące po 15 dm³ badanego roztworu. Powietrze na dno komór doprowadzano przez dyfuzory zasilane pompą powietrzną HOLOW SPP-15GA o wydajności 17 dm³/min (8,5 dm³ powietrza na minutę na każdą komorę).

TOK BADAŃ

Zagęszczony osad czynny pobierano z osadnika wtórnego na oczyszczalni i po oznaczeniu w nim zawartości suchej masy wprowadzano do reaktorów napełnionych sztucznymi ściekami w takiej ilości, aby stężenie suchej masy tego osadu w ściekach wynosiło 3,5 g/dm³ [2, 3]. Po wprowadzeniu odpowiedniej dawki fenolu proces napowietrzania prowadzono w każdym przypadku przez 7 godzin w temperaturze otoczenia (w zakresie 20–21°C). Próbkę do oznaczania pH, stężenia fenolu oraz ChZT pobierano chwilę po rozpoczęciu napowietrzania i następnie co godzinę. Indeks osadowy I_o wyznaczano na początku oraz po 7 godzinach napowietrzania.

Na rysunku 1 przedstawiono zmiany stężenia fenolu w ciągu 7 godz. napowietrzania sztucznych ścieków zawierających fenol o stężeniach 20, 30, 40 i 50 mg/dm³. W przypadku stężeń fenolu 20 i 30 mg/dm³ widoczny jest wyraźny spadek jego stężenia po 7 godz. napowietrzania, przy czym ekstrapolacja biegu krzywych wskazuje, że po 15 godz. napowietrzania powinno go już raczej nie być w ściekach oczyszczonych. Fenol w stężeniach 40 i 50 mg/dm³, nie był



Rys. 1. Rozkład fenolu o stężeniach 20, 30, 40 i 50 mg/dm³ jako jedynego źródła węgla organicznego w sztucznych ściekach

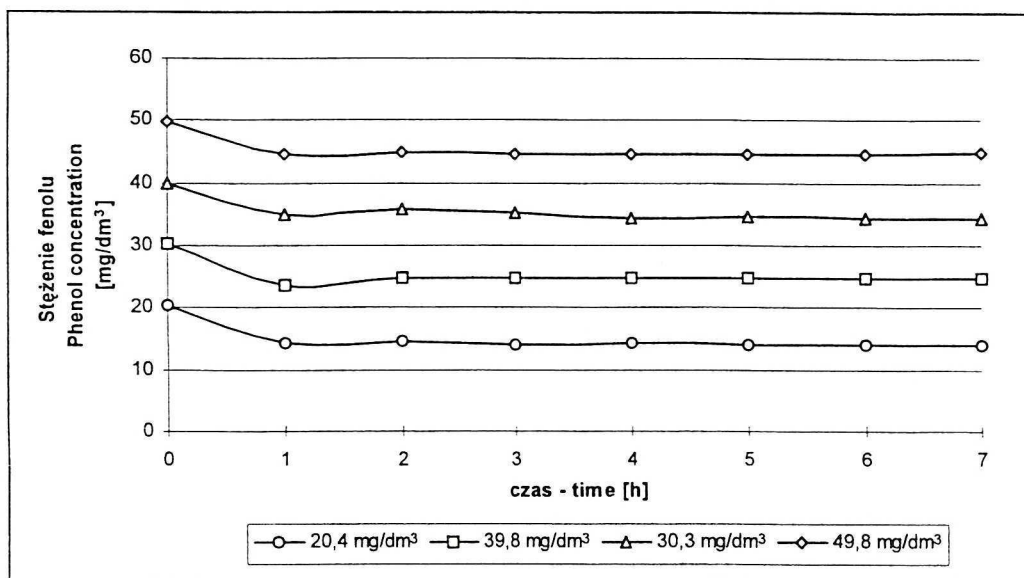
Decomposition of phenol at concentrations of 20, 30, 40 i 50 mg/dm³ when it stands for the exceptional source of organic carbon in artificial sewage

natomiast praktycznie w ogóle rozkładany. Fakt ten uznano za przesłankę potwierdzającą wstępne założenie, że zastosowany w badaniach osad czynny nie jest zaadaptowany do rozkładu fenolu. Wystąpienie tak wyraźnej granicy między stężeniami 30 i 40 mg/dm³ może wskazywać, że stężenie fenolu 30 mg/dm³ jest najwyższym stężeniem, jakie konwencjonalny, nie zaadaptowany osad może skutecznie rozkładać (podobne rozgraniczenie stwierdzono również w przebiegu usuwania ChZT oraz przy ocenie kondycji osadu czynnego za pomocą indeksu Mohlmana).

Wniosek, jaki płynie z pierwszego etapu badań, to stwierdzenie, że w przypadku, gdy jedynym źródłem węgla w ściekach jest fenol i przy jego stężeniu nie przekraczającym 30 mg/dm³ (a zwłaszcza 20 mg/dm³) następuje szybki rozkład fenolu, a jego stężenie zostaje obniżone do poziomu nie stanowiącego zagrożenia dla pozostałej części osadu.

W celu zbadania, jak przebiega rozkład fenolu w warunkach, gdy ścieki oprócz fenolu zawierają również inne źródła węgla pochodzące ze ścieków komunalnych, podjęto drugi etap badań, w którym zastosowano ścieki naturalne pobrane z osadnika wstępnego oczyszczalni, a osad czynny z osadnika wtórnego, a następnie do tych ścieków wprowadzano odpowiednie dawki fenolu, by uzyskać jego stężenia w ściekach równe 20, 30, 40 i 50 mg/dm³.

Na rysunku 2 przedstawiono stężenia fenolu w ściekach w funkcji czasu napowietrzania. Jak wynika z przedstawionych wykresów, obniżenie stężenia fenolu nastąpiło przy wszystkich zastosowanych stężeniach jedynie w ciągu pierwszej godziny. Później zmiany już nie występowały. Świeży, aktywny osad

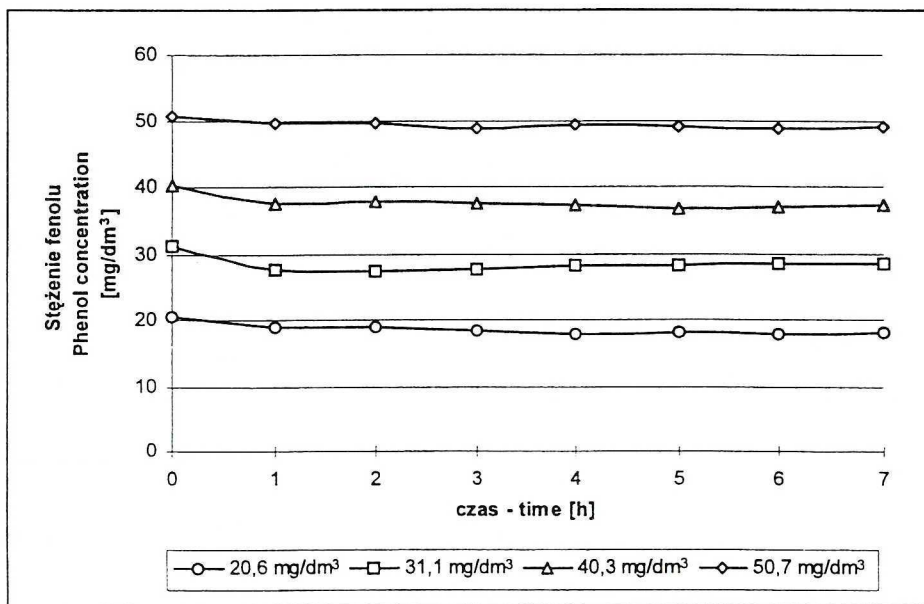


Rys. 2. Rozkład fenolu o stężeniach 20, 30, 40 i 50 mg/dm³ w ściekach komunalnych
Decomposition of phenol when its concentration in municipal sewage is 20, 30, 40 and 50 mg/dm³

czynny o stężeniu 3,5 g/dm³ w środowisku zawierającym fenol był w stanie obniżyć jego stężenie jedynie o około 5,0 mg/dm³. Brak dalszych zmian stężenia fenolu we wszystkich próbach wskazuje, że po pierwszej godzinie aktywność osadu czynnego w stosunku do fenolu uległa całkowitemu zahamowaniu, co dodatkowo potwierdza fakt, iż osad czynny nie był zaadaptowany do rozkładu fenolu. Po 2 godzinach procesu obniżanie się ChZT praktycznie całkowicie ustąpiło, a kondycja osadu czynnego uległa wyraźnemu pogorszeniu — nawet w przypadku najniższego stężenia fenolu 20 mg/dm³ (w tej próbie po pierwszej godzinie procesu stężenie fenolu nie obniżyło się poniżej 14 mg/dm³). Z powyższych badań wynika, iż w obecności innych niż fenol źródeł węgla osad czynny korzystał przede wszystkim właśnie z tych źródeł, a pozostający w ściekach nierozłożony fenol przez cały czas działał toksycznie, stopniowo obniżając aktywność osadu czynnego również w stosunku do innych źródeł węgla.

W trzecim etapie, w celu wyeliminowania nieznanymi związków organicznych jako źródeł węgla o nieznanym przyswajalności, obecnych w ściekach naturalnych, i zastąpienia ich jednym, łatwo przyswajalnym źródłem węgla — glukozą, przeprowadzono próby rozkładu fenolu tym razem w sztucznie sporządzonych ściekach (skład podano w tabeli 1), zawierających sole mineralne o stężeniach uwzględniających potrzeby osadu czynnego pod względem zawartości związków azotu i fosforu, w których stężenie glukozy wynosiło — 100 mg/dm³.

Na rysunku 3 przedstawiono zmiany stężenia fenolu w funkcji czasu w trakcie napowietrzania ścieków sztucznych zawierających glukozę. Jak widać z rysunku, rozkład fenolu przebiegał w tym przypadku zdecydowanie słabiej (nawet przy stężeniach 20 i 30 mg/dm³) w porównaniu z wynikami otrzymanymi



Rys. 3. Rozkład fenolu o stężeniach 20, 30, 40 i 50 mg/dm³ w ściekach sztucznych zawierających glukozę o stężeniu 100 mg/dm³

Decomposition of phenol when its concentration in artificial sewage was 20, 30, 40 and 50 mg/dm³, with glucose concentration of 100 mg/dm³

ze ściekami naturalnymi (Rys. 2), natomiast przy stężeniu fenolu 50 mg/dm³ jego stężenie praktycznie pozostało takie samo (obniżyło się tylko o 3,2%).

Wynika stąd wniosek, że przyczyną zahamowania rozkładu fenolu w ściekach jest obecność wystarczająco dużej ilości łatwo przyswajalnej glukozy, wyraźnie preferowanej przez osad czynny, co miało odbicie w obniżaniu się stężenia ChZT podczas napowietrzania próbek, co niewątpliwie wynika z dużej podatności glukozy na rozkład osadem czynnym nawet w warunkach jego obumierania (z tabeli 2 wynika, że indeks osadowy wyraźnie wzrastał, a przy-

Tabela 2. Zmiany indeksu osadowego I_0 i przyrosty masy osadu czynnego podczas rozkładu fenolu w ściekach sztucznych zawierających glukozę (100 mg/dm³) jako łatwo przyswajalne źródło węgla
The activated sludge index I_0 changes and the gain of the activated sludge mass, during the phenol decomposition in the artificial sewage with glucose (100 mg/dm³) as an easily available carbon source

Stężenie fenolu Phenol concentration [mg/dm ³]	Indeks I_0 na początku Index I_0 start value [cm ³ /g]	Indeks I_0 po 7 godzinach Index I_0 value after 7 hours [cm ³ /g]	Przyrost indeksu I_0 Index I_0 increase [%]	Stężenie osadu na początku The sludge concentration at the beginning [mg/dm ³]	Stężenie osadu po 7 godzinach The sludge concentration after 7 hours [mg/dm ³]	Przyrost masy The gain of the mass [%]
20	172,5	194,3	12,6	3,54	3,65	3,1
30	172,1	197,2	14,6	3,54	3,65	3,1
40	194,0	237,3	22,3	3,56	3,62	1,7
50	192,1	242,3	26,1	3,54	3,59	1,4

rost masy osadu był bardzo nieznaczny). Nawet przy najniższym początkowym stężeniu fenolu zastosowanym w próbach ($20,6 \text{ mg/dm}^3$) po 7 godzinach trwania procesu jego stężenie pozostawało na poziomie $18,2 \text{ mg/dm}^3$, co tłumaczy pogorszenie kondycji osadu nawet w tych „najłagodniejszych” warunkach.

DYSKUSJA

Z przeprowadzonych badań wynika, że gdy fenol jest jedynym źródłem węgla, a jego stężenie nie przekracza 30 mg/dm^3 , to osad czynny rozkłada go szybko, dzięki czemu czas toksycznego działania fenolu zostaje skrócony i kondycja osadu nie ulega pogorszeniu lub ulega tylko w niewielkim stopniu. Natomiast gdy w ściekach oprócz fenolu znajdują się inne, łatwiej przyswajalne źródła węgla, nawet nieduże stężenia fenolu rzędu 20 mg/dm^3 są toksyczne dla osadu czynnego, gdyż ten korzysta z łatwiej przyswajalnego źródła węgla, podczas gdy pozostający w ściekach nie rozłożony fenol przez cały czas działa szkodliwie na kondycję osadu. Potwierdzają to próby z łatwo przyswajalnym źródłem węgla — glukozą, kiedy to fenol od samego początku praktycznie nie był przez mikroorganizmy rozkładany, wywierając tym samym przez cały czas toksyczny wpływ na ich aktywność i egzystencję.

Płynie stąd wniosek, że w przypadku ścieków komunalnych zawierających różne źródła węgla, w tym znacznie łatwiej przyswajalnego niż fenol, nawet niewielkie stężenia fenolu w ściekach (na poziomie 20 mg/dm^3) mogą pozostać nie rozłożone, stwarzając zagrożenie dla kondycji i aktywności samego osadu czynnego, a nawet spowodować jego obumarcie.

Wynika stąd, że osad czynny, nie zawierający dostatecznej ilości szczepów z natury zdolnych do rozkładu fenolu, należy adaptować do rozkładu fenolu, zaczynając od stężeń fenolu nawet niższych niż 20 mg/dm^3 . Przedstawione w pracy wyniki sugerują, że próby adaptowania osadu czynnego do rozkładu ścieków fenolowych w ściekach komunalnych bogatych w łatwiej przyswajalne źródła węgla mogą być ryzykowne, zwłaszcza w przypadku, gdyby zastosowano stężenie fenolu $40\text{--}50 \text{ mg/dm}^3$ (na przykład w skali oczyszczalni).

Takie niebezpieczne sytuacje mogłyby zaistnieć w praktyce, gdyby np. na oczyszczalnię z osadem czynnym nie przystosowanym do rozkładu fenolu zostały raptem przyjęte odcieki z wysypisk obciążone z racji rodzaju składowanych odpadów fenolem o powyższym stężeniu.

WNIOSKI

Adaptację osadu czynnego pracującego w środowisku ścieków komunalnych, nie zawierającego szczepów zdolnych do rozkładu fenolu, należy rozpoczynać od stężeń fenolu niższych niż 20 mg/dm^3 . W przeciwnym przypadku może wystąpić ryzyko zarówno pogorszenia kondycji osadu czynnego, jak też pozostania w ściekach nie rozłożonych resztek fenolu.

LITERATURA

- [1] Dluhý M., D. Rybárikova, V. Báleš: *Phenol Degradation by Bacteria, Part One: Isolation and Characterization of Bacterial Strain*, Polish Journal of Environmental Studies, **5(2)**, 21 (1996).
- [2] Gańczarczyk J., *Technologia ścieków miejskich*, Skrypty uczelniane nr 228, Politechnika Śląska im. W. Pstrowskiego, Gliwice 1968.
- [3] Gańczarczyk J., *Oczyszczanie ścieków metodą osadu czynnego*, Wyd. „Arkady”, Warszawa 1969.
- [4] Instytut Inżynierii Środowiska, *Badania pilotowe – przedprojektowe dla oczyszczalni ścieków w Poznaniu. Opracowanie nr 16. Badanie czynników wpływających negatywnie na pracę oczyszczalni*. Poznań 1997.
- [5] Irving Sax N., *Dangerous Properties of Industrial Materials*, Van Nostrand Reinhold Co, New York 1984, s. 2163.
- [6] Jaroszyński T., K. Gruszecka, Z. Dymaczewski: *Zmiany składu ścieków na oczyszczalniach z osadem czynnym na przykładzie Centralnej Oczyszczalni Ścieków dla aglomeracji poznańskiej*, II Sympozjum Naukowo-Techniczne, „Współczesne technologie betonu w budowie oczyszczalni ścieków”, Poznań 1998.
- [7] Koziorowski B., *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*, WNT, Warszawa 1980.
- [8] Kucharski J., J. Biczysko, W. Rybak, W. Haman: *Badania nad odfenolowywaniem ścieków na złożach wieżowych*, Przemysł Chemiczny, **11**, 656 (1961).
- [9] Marchlewska J., *Odfenolowywanie ścieków, Postęp techniczny w latach 1959–1961*, Wyd. Centralnego Instytutu Informacji Naukowo-Technicznej i Ekonomicznej, Zakład Nowej Techniki, Warszawa 1964.
- [10] Meinch F., H. Stooff, M. Kohlchutter: *Ścieki Przemysłowe*, Arkady, 1975.
- [11] Mejbaum Z., *Biodegradacja wybranych fenoli jednowodorotlenowych przez zaadaptowane organizmy osadów czynnych*, Politechnika Poznańska, Rozprawy nr 165, Poznań 1985.
- [12] Mohlam F.W., *The Sludge Index*, Sewage Works Journal, **6**, 119 (1934).
- [13] PN-72/C-04602/02, Woda i ścieki. Badania zawartości fenoli.
- [14] PN-85/C-04578/02, Woda i ścieki. Badania zapotrzebowania tlenu i zawartości węgla organicznego. Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) metodą nadmanganianową.

Wpłynęło: 7 października 1999, zaakceptowano do druku: 15 maja 2000.