

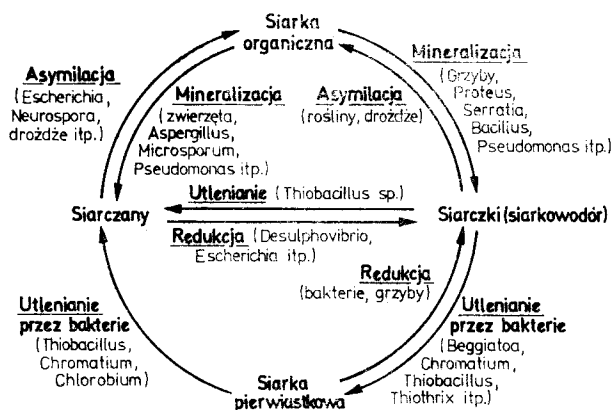
Florian Domka
Jan Gąsiorek

WPLYW MIKROBIOLOGICZNEJ REDUKCJI SIARCZANÓW NA EFEKTYWNOŚĆ OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW GARBARSKICH

Biologiczne oczyszczanie ścieków polega najogólniej na wykorzystaniu naturalnych przemian fizykochemicznych i biologicznych zachodzących w środowisku tlenowym podczas samooczyszczania wód [1]. Także mikrobiologiczne przemiany beztlenowe odgrywają ważną rolę, zarówno w procesach unieszkodliwiania ścieków zawierających nieorganiczne związki azotu [2–4], jak i w procesach redukcji odpadów siarczanowych z równoczesnym utlenianiem zanieczyszczeń organicznych zawartych w ściekach [5, 7].

Chociaż biologiczne metody oczyszczania wód i ścieków stosowane są od kilkudziesięciu lat, to jednak nadal istnieje szereg niejasności, zwłaszcza w zakresie poznania zachodzących tam złożonych procesów biochemicznych. Ostatnie lata przyniosły pewien postęp, zwłaszcza w zakresie zrozumienia przemian biologicznych zachodzących w ściekach i osadach [4, 5, 8].

W niniejszej pracy zaproponowano wykorzystanie metody mikrobiologicznej redukcji siarczanów do utleniania zanieczyszczeń organicznych zawartych w ściekach garbarskich. Proces ten oparty jest na kołowym cyklu przemian związków siarki (rys. 1).

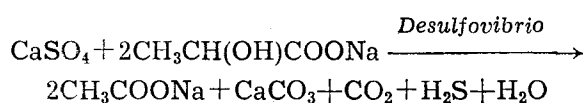


Rys. 1. Udział drobnoustrojów w biologicznych przemianach siarki [13]

W cyklu tym obecność specyficznej grupy bakterii umożliwia realizację bezpośredniej redukcji SO_4^{2-} do S^{2-} z ominięciem procesów pośrednich. Bakterie redukujące siarczany, jako bezwzględne beztlenowce, do swego rozwoju

wykorzystują siarczany nieorganiczne pobierane w postaci związanej oraz proste związki organiczne pobierane ze ścieków [5, 9].

Przebieg takiego procesu, na przykładzie mleczanu sodowego oraz w obecności CaSO_4 , można zilustrować następująco:



Ilość wydzielonego siarkowodoru jest proporcjonalna do ilości zużytego substratu organicznego. Innymi słowy, w procesie oddychania siarczany pełnią rolę „substratu oddechowego” i są redukowane do siarczków, natomiast związkiem utlenianym w tej reakcji, czyli „substratem energetycznym”, są rozmaite połączenia organiczne zawarte w ściekach. W procesie wzrostu bakterii redukujących siarczany następuje wydzielanie do środowiska zewnętrznego siarkowodoru, będącego końcowym produktem redukcji SO_4^{2-} , SO_3^{2-} lub $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ [9], która to zdolność pozwala je odróżnić od wielu bakterii mogących wydzielać jedynie małe ilości siarkowodoru podczas procesów gnilnych. Natomiast proste związki organiczne zawarte w ściekach są wykorzystywane przez bakterie w charakterze źródła węgla strukturalnego (do biosyntezy), czyli donora elektronów w procesie oddychania beztlenowego (substrat energetyczny). Ponieważ duża część zanieczyszczeń organicznych zawartych w ściekach składa się z komórek i tkanek roślinnych, a także z różnorodnych związków organicznych, dlatego też w ściekach następuje ich degradacja do prostych połączeń, wywołana obecnością mikroorganizmów żyjących w symbiozie z bakteriami desulfurikacji. Zdegradowane w ten sposób złożone związki organiczne stają się przyswajalne przez bakterie redukujące siarczany. Tak więc w wyniku symbiozy wielu rodzajów mikroorganizmów w wodach i ściekach i w rezultacie silnego wzrostu bakterii redukujących siarczany następuje tak znaczna redukcja substancji organicznych, że proces ten staje się bardzo atrakcyjny z punktu widzenia praktycznego [3–7].

Metoda ta, jak wynika z wcześniejszych prac [6], jest szczególnie przydatna do oczyszczania ścieków zawierających duży ładunek materii organicznej, przyswajalnej przez te mikroorganizmy [1, 6, 7]. Wystarczy wymienić cho-

ciażby zachęcające wyniki badań nad oczyszczaniem ścieków browarniczych, drożdżowniczych, krochmalniczych i miejskich [1, 6, 7, 10].

Poniżej omówiono wyniki badań zmierzających do zastosowania biologicznej redukcji siarczanów, z równoczesnym utlenianiem zanieczyszczeń organicznych zawartych w ściekach garbarskich, przy czym proces ten proponuje się realizować w zbiorniku wyrównawczym oczyszczalni ścieków. Badania ograniczono do określenia warunków namnażania bakterii *Desulfovibrio* w ściekach surowych oraz do ustalenia stopnia utleniania zanieczyszczeń organicznych.

Metodyka badań

Uśrednione ścieki surowe pobrane do badań z garbarni w Gnieźnie posiadały $\text{pH}=8,4$, utlenialność $3620 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ i zawierały siarczki w ilości $244 \text{ gS}^{2-}/\text{m}^3$. Przed użyciem do badań laboratoryjnych ścieki wzbogacano w fosfor (NaH_2PO_4) w ilości $10 \text{ gP}/\text{m}^3$. Bakterie z rodzaju *Desulfovibrio* wyizolowano z głębszych warstw żyznych gleb okolic Poznania, a oczyszczano na pożywce Starkey'a na drodze kolejnych przeszczepów [11].

Badania kinetyczne realizowano w szczelnie zamkniętych naczyniach szklanych, zaopatrzonych w przewody doprowadzające i odprowadzające azot, w których umieszczano 200 cm^3 ścieków, a następnie zaszczipiano je 10 cm^3 wyselekcjonowanej kultury bakterii. Proces prowadzono w temp. 26°C w środowisku beztlenowym, przy stałym pH . Badania prowadzono w trzech seriach doświadczeń:

- pierwszą serię mikrobiologicznej redukcji siarczanów (A) prowadzono w ściekach surowych, wzbogaconych w NaH_2PO_4 , czyli przy wykorzystaniu zarówno składników organicznych, mikroelementów jak i siarczanów zawartych w tym podłożu,
- w drugiej serii (B) do ścieków wprowadzano $1 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{dm}^3$,
- w trzeciej serii do ścieków wprowadzano 3 (C) lub 6 (D) $\text{g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{dm}^3$.

Stopień redukcji siarczanów kontrolowano w ten sposób, że w określonych odstępach czasu

reaktor przedmuchiwano azotem, a wydzielony H_2S absorbowano w płuczkach zawierających $0,02 \text{ M}$ roztwór octanu kadmu. Następnie do płuczek dodawano mianowany roztwór jodu $0,01 \text{ M}$ oraz 10 cm^3 3M roztworu HCl i nadmiar jodu odmiareczkowano $0,01 \text{ M}$ roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ w obecności skrobi. Wyniki przedstawiono w postaci stężenia siarczków w badanym roztworze. Niezależnie od tego oznaczano zawartość Fe (II) metodą z fenantroliną [12] po uprzednim odfiltrowaniu osadu. Stopień zmniejszenia ładunku zanieczyszczeń organicznych zawartych w ściekach określano poprzez pomiar utlenialności.

Interpretacja wyników

W testach wstępnych stwierdzono, że zainicjowanie mikrobiologicznej redukcji siarczanów w procesie oczyszczania surowych ścieków jest możliwe pod warunkiem wzbogacenia ich w rozpuszczalne związki fosforu (NaH_2PO_4) w ilości około $10 \text{ gP}/\text{m}^3$. W przeciwnym wypadku następowało zahamowanie procesu namnażania się bakterii. W doświadczeniach re-alizowanych w podłożu ściekowym wzbogaconym o związki fosforu (seria A) bez dodatku FeSO_4 , proces zachodził z udziałem rodzimych siarczanów. Na szybkość przemiany niekorzystny wpływ mogła wywierać jedynie obecność siarczków w ściekach ($244 \text{ gS}^{2-}/\text{m}^3$), na wytrącanie których należałoby zużyć około $2 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Dlatego w drugiej serii (B) wystąpiło już częściowe wytrącenie siarczków (ok. 50% zawartości początkowej) i wzrosła zawartość siarczanów w podłożu. W ostatniej serii doświadczeń (C, D) proces dysymilacyjnej redukcji siarczanów zachodził przy całkowitym strąceniu siarczków do FeS oraz przy nadmiarze $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, wynoszącym odpowiednio około 1 i $4 \text{ g}/\text{dm}^3$. Wyniki badań zamieszczone w tabeli 1.

Przy różnych kombinacjach podłoża uzyskano wysokie, bo 99% zmniejszenie utlenialności. Oznacza to, że prawie cały ładunek zanieczyszczeń, którego miarą jest utlenialność, ulega mikrobiologicznemu rozkładowi w ciągu jednej doby. Procesowi temu towarzyszyło znaczne zużycie siarczanów (ok. 60% w serii B i C), wynoszące w przeliczeniu na ilość wprowadzo-

PARAMETRY ŚCIEKÓW SUROWYCH I OCZYSZCZONYCH (po 24 h)

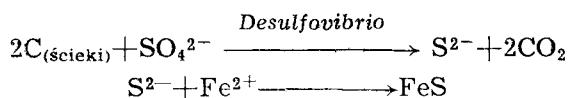
Tabela 1

Seria dośw.	Ścieki surowe					Ścieki oczyszczone					
	Wprowadzony $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $[\text{g}/\text{dm}^3]$	pH	Fe^{2+} $[\text{g}/\text{m}^3]$	S^{2-} $[\text{g}/\text{m}^3]$	Utlenialność* $[\text{gO}_2/\text{m}^3]$	pH	Fe^{2+} $[\text{g}/\text{m}^3]$	S^{2-} $[\text{g}/\text{m}^3]$	Utlenialność $[\text{gO}_2/\text{m}^3]$	Obniżenie stężenia SO_4^{2-} $[\%]$	Obniżenie utlenialności $[\%]$
A	—	8,6	5	244	3620	8,5	5	292	58	19	98,4
B	1	8,5	4	118	3620	8,5	4	183	36	55	99,0
C	3	8,4	206	6	3620	8,5	72	5	46	65	98,8
D	6	8,2	809	5	3620	8,4	552	5	34	20	99,0

* Utlenialność oznaczono w próbach sacyonnych oraz uwzględniono poprawkę na jony Fe^{2+}

nego $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ odpowiednio w serii C i D: 670 i 1230 g/m³. Większy stopień redukcji siarczków w serii D związany jest z odpowiednio większym stosunkiem C/S oraz wytrąceniem jonów siarczkowych [6]. Zaobserwowano również, że dalsza mineralizacja zanieczyszczeń organicznych nie przebiega tak szybko jak w pierwszej dobie. Świadczył o tym całkowity zanik jonów Fe^{2+} (pochodzących z redukcji FeSO_4) już po 4 dobach trwania procesu w serii C oraz po 7 dobach w serii D. Oznacza to, że pozostała po pierwszej dobie część zanieczyszczeń organicznych nie ulega dalszemu rozkładowi. Zrozumiały jest przy tym wzrost stężenia siarczków w ściekach, występujący w seriach A i B, powstających w wyniku mikrobiologicznej redukcji siarczanów, a nie wytrąconych wobec braku jonów Fe^{2+} . Ich stężenie wynosi odpowiednio w serii A i B: 48 i 68 gS²⁻/m³, co w przeliczeniu na siarczan żelaza odpowiada przereagowaniu 0,4 g oraz 0,6 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /dm³. Mogą to być zatem ilości siarczanu żelaza, które należy wprowadzać do przefermentowanych ścieków w celu usunięcia przyrostu siarczków, powstających w wyniku mikrobiologicznej redukcji siarczanów. Z badań wynika również, że parametry redukcji stosowane w serii D pozwalają na największe obniżenie utlenialności.

Oznacza to, że uruchomienie w oczyszczalni ścieków procesu dysymilacyjnej redukcji siarczanów jest bardzo korzystne z punktu widzenia utleniania substancji organicznej zawartej w ściekach. Proces ten można prowadzić w zbiornikach przeznaczonych do uśredniania składu ścieków w cyklu 1-dobowym. Przy stosunkowo wysokim stopniu oczyszczania można rozważać dwa warianty metody: pierwszy, polegający na dodatkowym wprowadzeniu odpadowego FeSO_4 (seria B, C, D) oraz drugi, bez dodatku FeSO_4 (seria A). Schemat procesu zachodzącego wg pierwszego wariantu można zilustrować następująco:



W tym procesie jony siarczkowe, powstające podczas mikrobiologicznej redukcji SO_4^{2-} , zostają związane przez jony żelazawe do nierozpuszczalnego FeS . Natomiast podczas realizacji procesu mikrobiologicznego według drugiego wariantu, powstające siarczki zostają wytrącone częściowo przez jony metali znajdujące się w ściekach, a także przez jony wapniowe, wprowadzane do zbiornika w postaci $\text{Ca}(\text{OH})_2$. W obydwu przypadkach, jak wynika z badań, następuje znaczne zmniejszenie utlenialności ścieków już po 24 godzinach. Jedynie zanieczyszczenia siarczanowe, w wyniku przemiany w pierwszym przypadku, przechodzą w siarczki wytrącane jonami żelaza w postaci trudno rozpuszczalnego FeS , natomiast w drugim przypadku występują w postaci rozpuszczalnej. Mikrobiologiczna przemiana pozwala także na

znaczne obniżenie ich zawartości w ściekach oczyszczonych, które w przeciwnym przypadku pojawiały się jako zanieczyszczenia w formie CaSO_4 .

Podsumowanie

Wykorzystanie proponowanej metody mikrobiologicznej redukcji siarczanów, jako czynnika zwiększającego efektywność oczyszczania ścieków, nie wymaga większych nakładów. Problem sprowadza się do zaszczepienia ścieków w zbiorniku wyrównawczym aktywną kulturą bakterii (np. *Desulfovibrio*) i do zapewnienia odpowiednich warunków ich wzrostu i namnażania (pH, C/S, P/S). W praktyce, przy każdorazowym opróżnieniu zbiornika wyrównawczego wystarczy pozostawić jego część dla podtrzymania ciągłości procesu namnażania bakterii i taki reaktor biologiczny z kulturą ciągłą pozwoli (przed dalszymi etapami oczyszczania fizyczno-chemicznego) na znaczne zmniejszenie ładunku organicznego zawartego w ściekach surowych. Wydaje się, że metoda ta umożliwi zwiększenie skuteczności oczyszczania ścieków zawierających duży ładunek organiczny.

LITERATURA

1. M. SZULCZYŃSKI, J. GAŚIOREK, F. DOMKA: Niektóre aspekty skutecznego oczyszczania ścieków z równoczesnym przetwarzaniem siarczanowych odpadów przemysłowych. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 1987, LXI (nr 3), s. 65—69.
2. A. JUSZCZAK, F. DOMKA: Badania nad kinetycznym modelem biodegradacji. Chemia Stosowana, 1988, (XXXII)(2), ss. 301—309.
3. F. DOMKA, A. JUSZCZAK, M. SZULCZYŃSKI: Przegląd badań nad usuwaniem azotanów i azotynów z wód i ścieków przemysłowych metodą biologicznej denitryfikacji. Chemik, 1980, nr 12, s. 360—367.
4. A. JUSZCZAK, F. DOMKA: Denitryfikacja jako proces katalizy enzymatycznej. Wiadomości Chem., 1988, nr 3—4, s. 69—101.
5. M. SZULCZYŃSKI, F. DOMKA: Dysymilacyjna redukcja siarczanów. Post. Biochemii, 1979, nr 25, s. 85—99.
6. F. DOMKA: Studia nad procesem mikrobiologicznej redukcji siarczanów. Wydawn. Naukowe UAM, Seria Chemia, 1977, nr 23, s. 1—36.
7. F. DOMKA, J. GAŚIOREK: Mikrobiologiczna metoda przerobu odpadów siarczanowych z równoczesnym oczyszczaniem ścieków przemysłowych. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 1983, nr 9, s. 260—263.
8. M. SZULCZYŃSKI, T. STAŃCZYK, P. JAGODZIŃSKI, M. SOBKOŃSKI, F. DOMKA: Niektóre aspekty badań nad denitryfikacją wybranych ścieków przemysłowych oraz nad optymalnym odzyskiem biomasy. Mat. Symp. „Ochrona środowiska i utylizacja odpadów w przemyśle nieorganicznym”, Szczecin, 1985, s. 285—295.
9. Biology of Inorganic Nitrogen and Sulfur. Ed. H. Bothe and Trebst, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1981, p. 153.
10. J. GAŚIOREK, F. DOMKA: Badania laboratoryjne nad zastosowaniem biologicznej redukcji siarczanów do oczyszczania ścieków z produkcji kwa-

- su cytrynowego. Przemysł Spożywczy, (1988, 4, ss. 108—110.
11. F. DOMKA, Z. DOMAGAŁA: Udział bakterii siarkowych w mikrobiologicznej przemianie fosforów. Nowe Rolnictwo, 1987, nr 6, s. 4—6.
12. J. MINCZEWSKI, Z. MARCZENKO: Chemia analityczna. PWN, Warszawa 1965, s. 600.
13. J. GOŁĘBIEWSKA: Mikrobiologia rolnicza, PWRiL, Warszawa 1986.
-

**THE CONTRIBUTION OF MICROBIOLOGICAL
REDUCTION OF SULPHATES TO THE
EFFICIENCY OF BIOLOGICAL TREATMENT
OF TANNERY EFFLUENTS**

The process of microbiological reduction was investigated under laboratory conditions on samples contain-

ing tannery effluent or $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -enriched wastewater. Optimum physicochemical conditions for the initiation of the process in the equalizing tank of a sewage treatment plant were determined. After 24 hours, the efficiency of permanganate COD removal approached 99%. There was also a considerable reduction of sulphates.