

ROLA KOAGULANTA ŻELAZOWEGO PIX W WARUNKACH OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW PRZEMYSŁOWYCH O ZNACZNEJ ZAWARTOŚCI ARSENU

*Autorzy: mgr Tadeusz Rzepecki
inż. Barbara Szczepaniak
Tarnowska Grupowa Oczyszczalnia Ścieków Sp. z o. o.*

1. Wstęp

Dzień 1 kwietnia 2001 roku niedziela - godziny przedpołudniowe w Zakładach Azotowych w Tarnowie - Mościcach S.A. W trakcie tzw. „odstawiania” znajduje się jednostka półspalania metanu, jak się później okazuje, jest to jej ostatni cykl pracy po ponad 30 latach eksploatacji.

W czasie rutynowych czynności mających na celu opróżnienie instalacji i przygotowanie do postoju pęka rurociąg tzw. ługu arsenowo - potasowego w kanale podziemnym. Wyciek zostaje dostrzeżony po pewnym czasie - do tej chwili część roztworów pozostających w instalacji zostaje uwolniona do kanalizacji ściekowej.

W Zakładach Azotowych ścieki z instalacji półspalania metanu docierają do dwóch oczyszczalni biologicznych - małej BOŚ na ścieki specyficzne zlokalizowanej na terenie ZAT S.A. i dużej, Grupowej Oczyszczalni Ścieków, będącej samodzielnym podmiotem gospodarczym. Grupowa Oczyszczalnia ścieków oczyszcza ścieki organiczne z Zakładów Azotowych oraz całego miasta Tarnowa (124 000 mieszkańców w mieście i kilkanaście tysięcy mieszkańców sąsiednich gmin korzystających z systemu kanalizacyjnego miasta). W tym czasie do oczyszczalni docierało ok. 70% ścieków komunalnych i 30% ścieków przemysłowych z Zakładów Azotowych, w tym większość ścieków pochodziła z instalacji półspalania metanu.

Ścieki z instalacji półspalania metanu zawierają produkty uboczne rozkładu metanu z gazu ziemnego (głównym celem instalacji jest produkcja acetyleny do produkcji chlorku winylu). Produkty gazowe odmywane są w procesie produkcyjnym ługiem arsenowo - potasowym, który w niewielkich ilościach przedostaje się do ścieków. Zazwyczaj nie powoduje on znaczących utrudnień w pracy oczyszczalni biologicznej, ze względu na stężenie arsenu

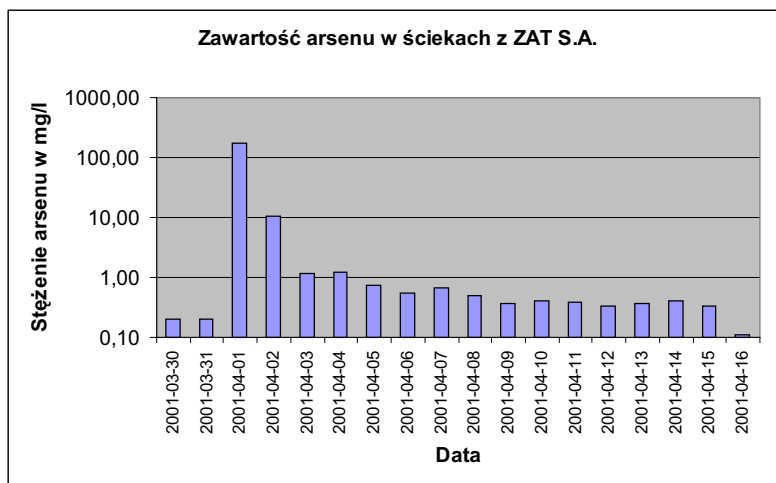
nie przekraczające kilkudziesięciu procent stężenia dopuszczalnego na wylocie oczyszczalni określonego rozporządzeniem MOŚZNiR Nr 116 z 5 listopada 1991 roku w sprawie warunków jakim muszą odpowiadać ścieki wprowadzane do wód i do ziemi. Zrzut większych ilości jest w oczywisty sposób poważnym zagrożeniem dla pracy każdej oczyszczalni biologicznej.

2. Przebieg zdarzenia w oczyszczalni

W Tarnowskiej Grupowej Oczyszczalni Ścieków Sp. z o. o. proces biologicznego oczyszczania ścieków odbywa się w klasycznym układzie A/O, z głębokim oczyszczaniem od związków azotu. Redukcja fosforu odbywała się w 2001 roku przede wszystkim metodą chemiczną w układzie symultanicznym, z wykorzystaniem PIX-u dozowanego do rozdzielacza przed osadnikami końcowymi. Redukcja fosforu metodą biologiczną następowała wyłącznie do poziomu „naturalnego” wbudowywania w biomasę, tzn. 10 - 15% ogólnej ilości fosforu. Dawka PIX-u w ilości 30 - 50 g/m³ ścieków wystarczała do osiągnięcia stabilnego poziomu fosforu na wylocie oczyszczalni na poziomie poniżej 1,5 mg P/l.

Gwałtowny zrzut ścieków zawierających związki arsenu 1 kwietnia 2001 roku trwał zaledwie 1 - 2 godzin. Badania zawartości arsenu w ściekach przemysłowych wykonywane są z próbki średniozmiarowej, a w razie potrzeby z próbki doraźnej. Stąd możliwości wykrycia tak specyficznego zrzutu na podstawie analiz chemicznych są w sposób oczywisty mocno ograniczone, a przede wszystkim zdecydowanie spóźnione. Ponadto gwałtownie występujące stężenia zanieczyszczeń w ilościach tysiące razy wyższych od normalnie spotykanych rodzą oczywiste problemy analityczne w laboratorium - próbka średniodobowa pobrana ze strumienia ścieków z Zakładów Azotowych wykazała stężenie **ok. 170 mg As/l (!!!)**. skalę zmian stężenia arsenu w ściekach dopływających do oczyszczalni przedstawia Rys. nr 1 - należy zwrócić uwagę, iż **skala stężeń jest przedstawiona w skali logarytmicznej**.

W ciągu kilku godzin oczyszczalnia otrzymała ładunek arsenu w ilości kilkuset kilogramów - precyzyjnie nie jest możliwe określenie tej wielkości ze względu na zbyt gwałtowny charakter zjawiska, jego dużą zmienność w czasie i zbyt mało wyników badań laboratoryjnych w okresie jego trwania. Sytuacja w zakresie takiego zrzutu była jednak niezwykle poważna, gdyż mimo faktu rozcieńczenia kilkakrotnie większą ilością ścieków komunalnych stężenie arsenu na wylocie oczyszczalni wielokrotnie przekraczało poziom dopuszczalny pozwoleniem wodnoprawnym.



Rys. nr 1. Zawartość arsenu w ściekach z ZAT S.A. w okresie trwania zaburzenia i po jego ustąpieniu - stężenia arsenu przedstawione w skali logarytmicznej.

W czasie trwania zaburzenia podjęto szereg działań ograniczających negatywny wpływ zrzutu ścieków na odbiornik (rzeka Biała Tarnowska, 2 km przed jej ujściem do Dunajca). W szczególności były to:

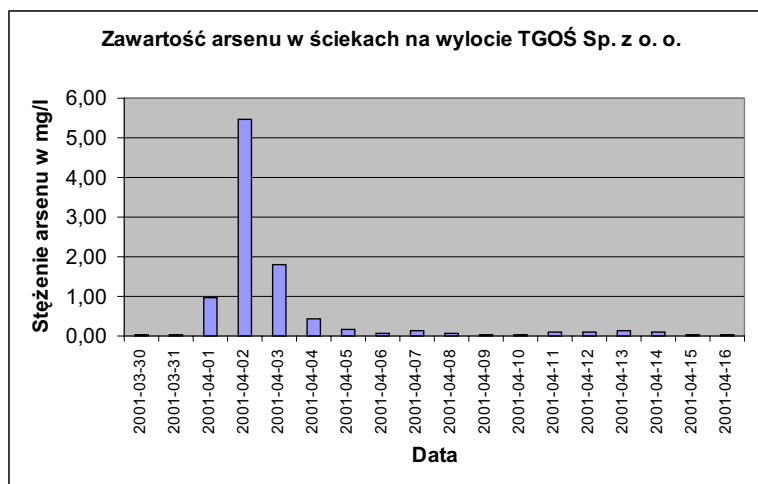
1. odcięcie źródła ścieków przemysłowych zawierających arsen pochodzących z Zakładów Azotowych,
2. zmniejszenie ilości odprowadzanych ścieków do odbiornika poprzez retencjonowanie ich w zbiornikach wód deszczowych,
3. zwiększenie odprowadzania osadów ściekowych, które (jak zostanie przedstawione poniżej) przejęły znaczną część ładunku arsenu dostarczonego do oczyszczalni,
4. zwiększenie ilości podawanego do rozdzielacza PIX-u jako związku chemicznego mogącego w wydajny sposób związać część arsenu zawartego w ściekach.

Podjęto także szereg innych działań technologicznych, które w efekcie doprowadziły do stosunkowo łagodnego przebiegu zdarzenia zarówno z punktu widzenia technicznego, formalno - prawnego, a przede wszystkim skutków dla środowiska oraz wpływu na materię organiczną osadu czynnego w oczyszczalni.

Nieznany był przede wszystkim potencjalny wpływ na osad czynny dużego uderzeniowego ładunku arsenu. Wiadomo, iż w większych stężeniach arsen w swoich związkach działa jak trucizna w stosunku do organizmów żywych. Literatura nie podaje dokładnych progów toksyczności organizmów żywych

zarówno w rzekach, jak i w osadzie czynnym. Uzyskane orientacyjne progi toksyczności w zasadzie były dosyć wysokie i w trakcie trwania zaburzenia nie zostały przekroczone. Poziom zawartości arsenu w rzekach Białej i w Dunajcu poniżej wylotu ścieków z TGOŚ Sp. z o. o. nie spowodował zmiany klasy czystości wody w badanych przez PIOŚ punktach monitoringu jakości wody. Badania hydrobiologiczne i obserwacje prowadzone przez przedstawicieli Polskiego Związku Wędkarskiego nie wykazywały zauważalnych zmian w zachowaniu organizmów żywych w środowisku wodnym poniżej punktu zrzutu ścieków.

Powyższe zaburzenie skutkowało przekroczeniem dopuszczalnego stężenia arsenu w odprowadzanych ściekach w okresie około 3- 4 dni, przy czym szczytowe stężenia występowały w okresie około 24 godzin od momentu wprowadzenia ścieków z ładunkiem arsenu do oczyszczalni. Stężenia arsenu były wielokrotnie niższe, niż wynikające z prostego hydraulicznego rozcieńczenia ścieków przemysłowych ściekami komunalnymi, zatem od początku zachodziło podejrzenie znacznego zaabsorbowania arsenu w biomacie osadu czynnego stopnia biologicznego oczyszczalni. Przebieg zmian stężenia arsenu w ściekach na wylocie z oczyszczalni został przedstawiony na Rys. nr 2.



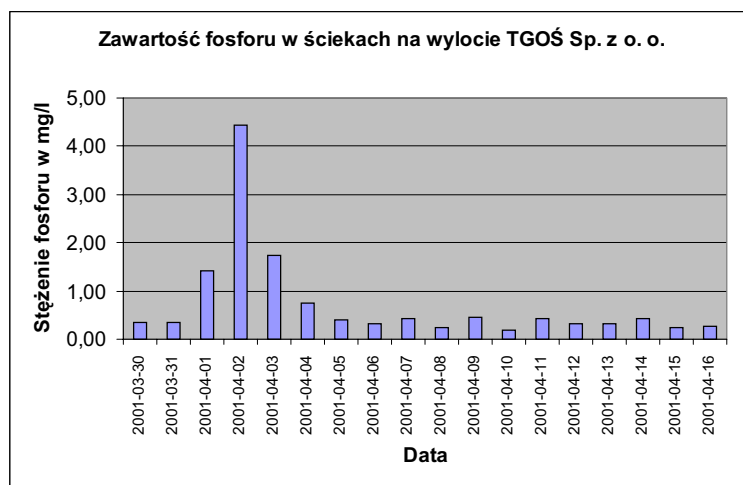
Rys. 2. Zawartość arsenu w ściekach na wylocie TGOŚ Sp. z o. o. do rzeki Białej w czasie i bezpośrednio po zaistniałym zdarzeniu.

Niewątpliwie sprzyjającym czynnikiem był stosunkowo wysoki przepływ wody w rzekach Białej i Dunajca, który w sposób naturalny zapewnił rozcieńczenie ścieków i zmniejszenie stężenia arsenu w wodzie powierzchniowej.

3. Rola PIX-u w trakcie trwania zaburzenia

Bezpośrednio przed zaistnieniem zaburzenia koagulant żelazowy PIX był stosowany w normalnej, średniej ilości ok. 40 g/m³ odpływających z oczyszczalni ścieków. Taka ilość koagulanty pozwalała na utrzymanie poziomu fosforu na wylocie oczyszczalni w granicach określonych pozwoleniem wodnoprawnym stężeń poniżej 1,5 mg P/l.

W okresie trwania zaburzenia równocześnie z wystąpieniem znacznych stężeń arsenu wystąpiło znaczne podwyższenie stężenia fosforu w ściekach odprowadzanych z oczyszczalni. Fakt ten nie jest jednoznacznie pewny, bowiem w badaniach zawartości ortofosforanów wg PN jako jeden z czynników przeszkadzających w oznaczaniu jest wymieniany arsen - wykazuje on taka sama reakcję barwną z w trakcie oznaczenia. Fakt ten był przedmiotem nierozstrzygniętego sporu pomiędzy TGOŚ Sp. z o. o. a badającym dla celów urzędowych Laboratorium PIOŚ w Tarnowie. Jeżeli jednak przyjąć wyniki badań zawartości fosforanów w ściekach wprowadzanych do odbiornika w obecności znaczących zawartości arsenu w tych ściekach, to przebieg zmienności stężeń fosforu na wylocie z oczyszczalni można przedstawić w sposób zaprezentowany na Rys. 3



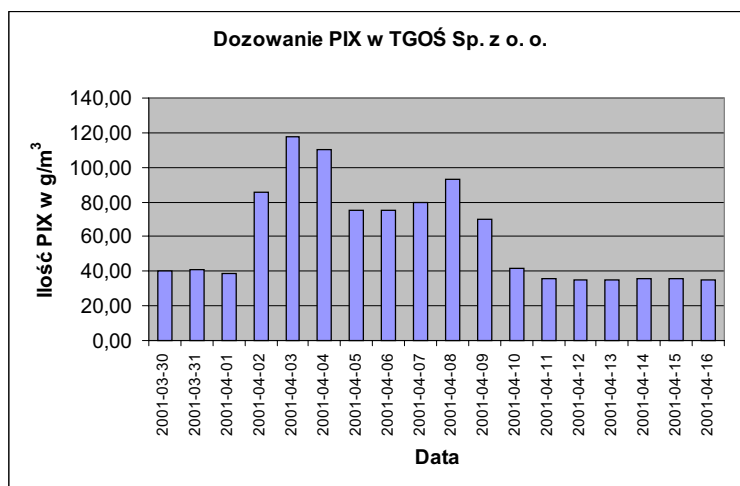
Rys. 3. Zawartość fosforu w ściekach na wylocie TGOŚ Sp. z o. o. do rzeki Białej w czasie i bezpośrednio po zaistniałym zdarzeniu.

Widoczne jest prawie analogiczne podwyższenie zawartości fosforu w ściekach opuszczających oczyszczalnię w stosunku do wzrostu zawartości arsenu. Nastąpił prawie dziesięciokrotny wzrost zawartości fosforu na wylocie oczyszczalni, w tym najwyższe stężenie było trzykrotnie wyższe od normalnie

spotykanych stężeń na wlocie oczyszczalni. Jeżeli przyjąć zatem hipotezę prawidłowości oznaczeń analitycznych fosforu w obecności znacznej ilości arsenu, to musiało nastąpić uwolnienie fosforu z osadu czynnego i zastąpienie go arsenem dopływającym w dawce uderzeniowej w ściekach przemysłowych. Proces ten mógł mieć charakter biologiczny (uwolnienie fosforu kosztem konsumpcji arsenu), jak również chemiczny (arsen i fosfor należą do jednej rodziny azotowców stanowiących V grupę główną układu okresowego). Proces biologiczny znajduje potwierdzenie w fakcie powrotu arsenu uwolnionego z osadów ściekowych w procesie fermentacji osadów ściekowych na składowisku osadów wysokouwodnionych w składzie wód nadosadowych zawracanych do oczyszczalni grupowej - uwolnienie arsenu z form związanych chemicznie byłoby znacznie trudniejsze.

Zastosowanie znacząco zwiększonej (ponad 3 krotnie) dawki koagulanty PIX w dzień po zaistnieniu zdarzenia (stopniowo, celem przyzwyczajenia osadu do znacznej zmiany stężenia PIX-u w części biologicznej oczyszczalni) przyspieszyło w znaczący sposób przywrócenie dopuszczalnych poziomów zawartości fosforu w ściekach oczyszczonych. Ponadto zapewne znacznie pomogło w przyspieszeniu wiązania chemicznego i biologicznego arsenu w biomacie osadu czynnego, co zostało potwierdzone badaniami zawartości arsenu po mineralizacji osadu. Szacunkowy bilans wskazuje na usunięcie drogą eliminacji z osadem nadmiernym co najmniej 3/4 ogólnej ilości ładunku arsenu doprowadzonego do oczyszczalni.

Na Rys. 4 przedstawiono przebieg dozowania PIX-u w okresie przed i po zdarzeniu.



Rys. 4. Dozowanie koagulanty PIX w okresie przed i w trakcie trwania zaburzenia arsenowego w TGOŚ Sp. z o. o.

5. Podsumowanie

W trakcie trwania zaburzenia przeprowadzono szereg innych badań, jednak interpretacja wyników uzyskanych przy ich pomocy nie jest jednoznaczna. Z pewnością przeszkodą był gwałtowny charakter zdarzenia, stress w obawie o reakcję organizmów żywych tworzących biomasę osadu czynnego, a także działanie pod ciągłą kontrolą i presją służb ochrony środowiska PIOŚ z zagrożeniami odpowiedzialnością karną za podjęte działania i ich skutki przy skrajnie aktywnej postawie środków masowego przekazu. Działania utrudniał brak danych literaturowych dotyczących podobnych przypadków, w tym danych odnośnie wpływu określonych stężeń arsenu na życie biologiczne w środowisku wodnym.

Należy z zadowoleniem przyjąć fakt, iż mimo tak znaczących gwałtownych zmian stężeń arsenu w dopływających ściekach nie nastąpiło „zatrucie” osadu czynnego, w praktyce żaden z procesów redukcji węgla, nityfikacji i denityfikacji nie został zaburzony ani ograniczony. Jedynym efektem ubocznym było zwiększenie zawartości fosforu w ściekach odprowadzanych do odbiornika (z komentarzem dotyczącym problemów analityki przedstawionym powyżej). Posiadanie możliwego do włączenia lub zintensyfikowania stopnia chemicznego na oczyszczalni z pewnością prowadzi do ograniczenia negatywnych skutków zaburzeń technologicznych w oczyszczalni, jak i zmniejsza wpływ znaczących zmian składu ścieków przemysłowych dostarczanych do oczyszczalni.

A zatem zastosowanie procesu chemicznego strącania fosforu w Tarnowskiej Grupowej Oczyszczalni Ścieków Sp. z o. o., w przedmiotowym czasie równocześnie procesu strącania arsenu, wspomogło inne działania zapobiegające stworzeniu zagrożenia znaczącym skażeniem środowiska i stworzeniem zagrożenia dla zdrowia i życia ludzi i zwierząt.