

HANNA KRYGER-STYGA

Katedra Biologii i Ochrony Środowiska WSP w Bydgoszczy

WYBRANE METODY USUWANIA FOSFORANÓW Z WÓD POWIERZCHNIOWYCH

Problematyka eutrofizacji wód powierzchniowych jest efektem rozwijającej się cywilizacji ludzkiej. Wzrastająca ilość odprowadzanych do wód powierzchniowych ścieków komunalnych i przemysłowych oraz nieracjonalna gospodarka rolna przyczynia się do występowania nadmiaru azotu i fosforu w wodach powierzchniowych.

Vollenweider w 1967 roku po raz pierwszy zwrócił uwagę na fosfor i azot jako czynniki przyspieszające rozwój fitoplanktonu. Prowadzi to do wzrostu produkcji substancji organicznych, które są częściowo gromadzone w zbiornikach co w konsekwencji utrudnia procesy uzdatniania wody.¹

Problemy związane z eutrofizacją wód, jezior i rzek są wspólne dla wielu krajów, ale są one jednocześnie zróżnicowane rodzajem wpływających ścieków i warunkami klimatycznymi.

Postępująca degradacja naturalnego środowiska człowieka wymaga szybkiego i kompleksowego rozwiązania problematyki eutrofizacji wód. W niniejszej pracy skoncentrowano się na możliwościach usuwania nadmiaru związków fosforowych.

Ogólnie przyjmuje się, że około 75% fosforu w postaci rozpuszczonych ortofosforanów trafiających do zbiorników wodnych pochodzi ze ścieków.

W badaniach doświadczalnych Spickett i współpracownicy² wykazali, że zwiększony poziom fosforu w diecie powoduje między innymi wzrost odkładania się ołowiu w kościach mózgu, nerkach i wątrobie. Prowadzi to do wzrostu poziomu protoporfiryn w krwinkach czerwonych i zmniejszenie aktywności dehydrogenazy kwasu - aminolewulinowego.

Główne objawy zatrucia ołowiem dotyczą w związku z tym układu nerwowego, krwiotwórczego i przewodu pokarmowego.

Bardzo niska efektywność biochemicznego usuwania fosforu spowodowała konieczność wprowadzenia dodatkowego III układu w schemacie oczyszczania ścieków przez stosowanie metod fizyko-chemicznych.

Najszerze zastosowanie znalazło usuwanie związków fosforu za pomocą strącania solami glinu i żelaza, które w wyniku hydrolizy tworzą trudnorozpuszczalne wodorotlenki o dobrych zdolnościach sorpcyjnych, co ma znaczny wpływ na końcowy efekt redukcji fosforanów. Ponadto koagulacja umożliwia obniżenie stężenia substancji organicznych, jonów metali ciężkich, fosforanów, bakterii i wirusów.

Procesy koagulacji w oczyszczaniu ścieków można uważać jako podstawowe w usuwaniu zanieczyszczeń. Przebieg i skuteczność zależą od składu chemicznego ścieków, rodzaju i stężeń zanieczyszczeń, odczynu, temperatury, rodzaju i dawki koagulantu, czasu mieszania i napowietrzania oraz stosowanych flokulantów.

Stosowanie koagulantów w postaci soli glinu i chlorku żelaza jest często utrudnione ze względów ekonomicznych. Stąd podjęto próbę zastosowania tańszego koagulantu siarczanu żelazowego uzyskiwanego jako produkt uboczny przy produkcji bieli tytanowej z ilmenitu.³

W doświadczeniu jako koagulanty zastosowano odpadowy siarczan żelazowy oraz $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ cz.d.a. bezwodny w zmiennym stosunku molowym fosforanów do żelaza (1:0,5; 1:1 ; 1:2) przy różnych wartościach pH roztworu (od 4-11) i temperatury (od 5°C - 25°C). Przebadano również wpływ polielektrolitów na redukcję fosforanów i sedymentację powstałego osadu.

Przy zastosowaniu odpadowego siarczanu żelazowego przy pH = 9 i polielektrolitu "Praestol 15-25" jako substancji wspomagającej proces koagulacji uzyskano redukcję ortofosforanów wynoszącą 98,7 %.

Stosowanie koagulantu siarczanu żelazowego cz.d.a. spowodowało przy pH = 9 redukcję ortofosforanów w granicach 97,5 %.

Badając zależność dawki, wprowadzonego koagulantu, odpadowego siarczanu żelazowego, w stosunku do stężenia ortofosforanów uzyskano najwyższą redukcję wynoszącą 98%, przy stosunku molowym PO_4^{-3} : Fe 1:1 średnio dla pH = 9.

Dodatkowe napowietrzanie roztworów przez wzrost utleniania Fe^{+2} zwiększało redukcję ortofosforanów w przedziale temperatur 10-20°C.

Zastosowanie polielektrolitu "Praestol 15-25" w ilości 1 mg na 65 mg żelaza, jako środka wspomagającego koagulację za pomocą odpadowego siarczanu żelazowego znacznie skróciło czas sedymentacji osadu i zwiększyło stopień redukcji ortofosforanów.

Przeprowadzone badania z odpadowym siarczanem żelazowym potwierdziły jego przydatność w procesie redukcji fosforanów. Ze względu na łatwą dostępność tego produktu i brak zanieczyszczeń metalami ciężkimi oraz niską cenę może on być wg autorów tej metody praktycznie wdrożony do usuwania fosforanów ze ścieków. Badania te prowadzono w warunkach laboratoryjnych nie podając rozwiązań i możliwości zastosowania na skalę techniczną.

Oprócz szeroko stosowanych koagulantów w postaci hydrolizujących soli glinu i żelaza, coraz częściej rozważa się możliwość zastosowania wapnia, którego zaletą jest niska cena zakupu a także fakt, że nie powoduje ono wzrostu stężenia siarczanów lub chlorków w odpływie.

Idea koagulacji wapnem polega na wytrącaniu w wodzie lub ściekach osadu zawierającego głównie węglan wapniowy i wodorotlenek magnezowy.

Skuteczne wytrącanie węglanu wapniowego ma miejsce przy odczynie pH ok. 9,5, natomiast pierwsze cząstki wodorotlenku magnezowego formowane są przy odczynie pH ok. 10,2, przy czym całkowite wytrącenie jonów magnezowych zachodzi przy odczynie pH 11,3.

Stwierdzono ścisłą zależność pomiędzy ilością wytrąconego wodorotlenku magnezowego w koagulacji wapnem a stopniem usuwania fosforanów i obniżenia utlenialności.

W stosunku do efektów koagulacji samym wapnem uzyskano wzrost stopnia usuwania fosforanów o 42%, całkowitego węgla organicznego o 24% i utlenialności o 13%, przy dawce wodorotlenku magnezowego 60 g $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{m}^3$.

Przeprowadzone badania wykazały, że efektywność koagulacji wapnem zależy w znacznym stopniu od ilości wytrąconego wodorotlenku magnezowego, który spełniając rolę czynnika przyspieszającego aglomerację krystalicznych cząstek węglanu wapniowego, posiada również zdolność sorbowania rozpuszczonych związków organicznych fosforanów oraz koagulacji bądź sorbowania koloidów.

Znaczna część rozpuszczonych w ściekach fosforanów oraz związków organicznych mierzonych całkowitym węglem organicznym i utlenialnością jest sorbowana na cząstkach wodorotlenku magnezowego, z czego można wnosić, że wysoką efektywność koagulacji wapnem należy w znacznej mierze przypisać sorpcji zanieczyszczeń na kłaczkach wytrąconego osadu.⁴

Usuwanie związków fosforu ze środowiska wodnego jest również możliwe przy zastosowaniu popiołów lotnych.

Powstające przy spalaniu węgla kamiennego i brunatnego duże ilości popiołów lotnych i żużli można między innymi wykorzystać do oczyszczania wód i ścieków.

Właściwości fizyczno-chemiczne popiołów lotnych zależą od rodzaju węgla i warunków spalania i dzielą się na popioły krzemianowe, krzemiano-wapniowe oraz krzemianowo-glinowe.

Uzyskane wyniki z badań pozwalają stwierdzić, że skuteczność usuwania fosforanów jest uzależniona od rodzaju popiołu lotnego i od zawartego w nim wapnia.

Popioły lotne krzemianowo-glinowe i krzemianowo-wapniowe usuwają fosforany z wód naturalnych ze skutecznością dochodzącą do 100% tworząc odpowiednio nierozpuszczalny fosforan glinu $AlPO_4$ oraz wytrącając hydroksyloapatyty. Znacznie gorzej usuwają fosforany popioły lotne krzemianowe, które tworzą nierozpuszczalne apatyty.

Zdolność krajowych popiołów lotnych do usuwania fosforanów z eutroficzných wód i ścieków przemawia za możliwością stosowania ich w procesach oczyszczania wód i ścieków.

Uzasadnia to nie tylko wysoka skuteczność działania szczególnie popiołów krzemianowo-wapniowych i krzemianowo-glinowych, lecz także ich niska cena oraz dostępność. Racjonalne wykorzystanie stale wzrastającej ilości popiołów lotnych to dodatkowy argument z punktu widzenia ochrony przyrodniczego środowiska człowieka. Jednakże stosowaniu popiołów lotnych towarzyszą dodatkowe uboczne działania przejawiające się między innymi wzrostem pH, zmianą ogólnego zasolenia i wzrostem siarczanów. Dużą niedogodnością jest konieczność stosowania dużych dawek popiołów lotnych co może w zasadniczy sposób utrudniać eksploatację konwencjonalnych urządzeń w oczyszczalniach ścieków⁵.

Spośród znanych i stosowanych za granicą metod usuwania fosforu ze ścieków na uwagę zasługuje metoda symultaniczna z procesem osadu czynnego nazywana też często metodą koagulacji symultanicznej.

W metodzie tej rozwiniętej przez Thomasa⁶ po wprowadzeniu soli glinu lub żelaza do ścieków z osadem czynnym wytwarza się mieszanina osadu chemicznego i osadu czynnego, która po sedymentacji w osadniku wtórnym powraca do obiegu.

Pierwsze próby usuwania fosforu ze ścieków metodą koagulacji symultanicznej przeprowadzone zostały w Szwajcarii, gdzie reagentem strącającym był chlorek żelazowy $FeCl_3$. Koagulacja symultaniczna z zastosowaniem siarczanu żelazowego do usuwania fosforu ze ścieków rozpowszechniła się w Finlandii i Szwecji. Na Węgrzech prowadzono wszechstronne badania nad procesem usuwania fosforu ze ścieków metodą koagulacji symultanicznej z zastosowaniem siarczanu glinowego.

Wiele zadań w tym zakresie przeprowadzono w USA stosując jako zasadniczy reagent tlenek wapniowy.

W badaniach krajowych prowadzonych na skalę laboratoryjną wykorzystano siarczan żelazowy w ilości 80 mg/dm^3 w metodzie koagulacji symultanicznej opracowanej przez Centrum Techniki Komunalnej w Warszawie⁷.

Na podstawie badań uzyskano około 86% zmniejszenie zawartości fosforu w ściekach w układzie symultanicznym, a w systemie konwencjonalnym osiągnięto redukcję fosforu wynoszącą 39%.

Wprowadzenie koagulantu do komory osadu czynnego spowodowało wzrost ilości osadu nadmiernego o 22%. Badania te nie obejmowały jednakże swym zakresem zagadnień dotyczących własności i przeróbki nadmiernego osadu.

Na skalę laboratoryjną Doran i inni⁸ przeprowadzili badania nad usuwaniem fosforu za pomocą aktywowanych glonów. Do doświadczeń użyto hodowli glonów *Chlorella pyrenoidosa* przeprowadzając badania w temp. 25°C w ciągu 4,8 i 12 godzin kontaktu ścieków z hodowlą glonów.

Autorzy stwierdzili, że fosfor jest usuwany w 70 % w czasie 4 godzin kontaktu z hodowlą, a 95 % w czasie 12 godzin. Przedłużanie czasu kontaktu powoduje wzrost pH, co sprzyja chemicznemu wytrącaniu się związków zawierających fosfor.

W 90% fosfor jest usuwany dzięki chemicznemu wytrącaniu się, a tylko w 10% przez organizmy żywe.

Technologia oczyszczania ścieków systemem filtracyjnym przez glebę jest metodą pozwalającą na efektywne usuwanie fosforu ze ścieków na obszarach mało zaludnionych.

Zasada tej metody polega na wstępnym oczyszczaniu ścieków za pomocą wydajnego napowietrzania złoża biologicznego zalewanego przy wykorzystaniu bakterii tlenowych i beztlenowych. Następnie ścieki podlegają dalszemu oczyszczaniu systemem filtracji przez glebę przy decydującym udziale bakterii glebowych.

Metodą tą uzyskuje się wysoką redukcję fosforu ogólnego wynoszącą średnio 96,7%.

Do zalet tego procesu należy zaliczyć niskie koszty eksploatacyjne oraz brak osadu. Wydajność tego typu oczyszczalni jest stosunkowo niska bowiem waha się w granicach od $1 \text{ m}^3/\text{dobę}$ do $250 \text{ m}^3/\text{dobę}$ i w związku z tym mogą być budowane jako małe obiekty przy stosunkowo niewysokich kosztach inwestycyjnych.⁹

Na skalę laboratoryjną podjęto próbę przepuszczania odpływu po oczyszczaniu biologicznym przez kolumny wypełnione uaktywnionym tlenkiem glinowym.

Stwierdzono stosunkowo dużą 85% efektywność usuwania fosforanów w przypadku dozowania $200 \text{ mg Al}_2\text{O}_3/\text{dm}^3$ do ścieków o zawartości $20 \text{ mg PO}_4/\text{dm}^3$ i o pH około 7.

Prędkość usuwania fosforanów jest umiarkowanie szybka, przy czym przeważająca część adsorbowana jest w ciągu 1 do 2 godzin. Po upływie 2 godzin rozpoczyna się drugi etap procesu przebiegający znacznie wolniej.¹⁰

Znane są również procesy oczyszczania wód ściekowych przy wykorzystaniu wymienniczy jonowych. Celem przeprowadzonych badań w skali laboratoryjnej było określenie możliwości stosowania aktywnego tlenku glinowego wymieszanego z anionowym wymienniczem celulozowym w procesie usuwania związków fosforu ze ścieków zawierających w danym przypadku $9,6 \text{ mg}/\text{dm}^3$ fosforu i wód deszczowych o zawartości $1,08 \text{ mg P}/\text{dm}^3$. Stwierdzono, że ilość osadów po wymienniczach jonowych jest 3-4 razy mniejsza w

porównaniu ze strącaniem chemicznym. Jonity są szczególnie przydatne do usuwania związków fosforu ze ścieków o małej zawartości tego składnika.¹¹

Na szczególną uwagę zasługuje nowy system usuwania fosforanów z ścieków, który opiera się na krystalizacji fosforanu wapnia na fluidyzowanym podłożu. Główną przewagą tego procesu jest nie produkowanie osadów, lecz niewielkiej ilości granulek pozbawionych wody, które mogą być wykorzystane w rolnictwie jako granulowany nawóz fosforowo-wapniowy bądź mogą znaleźć zastosowanie w przemyśle co stwarza prostą i efektywną metodę recykulacji fosforu.

Krystalizacja fosforanu wapnia na ziarenkach piasku odbywa się podczas przepływu strumienia przez kolumnę wypełnioną złożem fluidyzowanym. Warunki procesu są utrzymywane przez dozowanie wodorotlenku sodu NaOH albo wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Podczas procesów oczyszczania, w tym wypadku usuwaniu nadmiaru fosforu wzrasta średnica granulek na skutek zachodzących procesów krystalizacji. Podłoże z dużymi granulkami ma relatywnie zmniejszającą się powierzchnię reakcji w porównaniu z jednym małym ziarenkiem piasku i w celu zachowania proporcji reakcji granulki z wykrystalizowanym fosforanem wapnia muszą być regularnie usuwane i zastępowane nowymi o małej średnicy ziarnkami piasku.

W strumieniu wypływającym z reaktora uzyskuje się zawartość fosforanów poniżej 1 mg P/l.¹²

Konwencjonalne metody usuwania fosforanów z ścieków opierają się na wytrącaniu związków fosforu podczas procesu koagulacji. Sole żelaza (FeCl_3 albo FeSO_4), sole glinu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, komponenty wapnia [CaO lub $\text{Ca}(\text{OH})_2$] albo popioły lotne są dodawane do ścieków, gdzie wytrącają się formy, które mogą być usuwane przez sedymentację. W zależności od miejsca aplikacji tych substancji chemicznych wytrącanie może zachodzić w I, II lub III etapie oczyszczania. Główną wadą metod opartych na procesach koagulacyjnych jest duża ilość chemicznego osadu, którego zagospodarowanie znacznie podnosi koszty eksploatacji oczyszczalni. Ponadto procesom tym mogą towarzyszyć takie ujemne zjawiska jak wzrost pH, podwyższone stężenia siarczanów lub chlorków w środowisku wodnym.

Technologia oczyszczania ścieków systemem filtracyjnym przez glebę jest jak większość metod naturalnych możliwa do wykorzystania na obszarach mało zaludnionych.

Procesy oczyszczania wód ściekowych przy wykorzystaniu wymiennicy jonowych są szczególnie przydatne do usuwania związków fosforu ze ścieków o małej zawartości tego składnika.

Najbardziej obiecująca wydaje się metoda z zastosowaniem pellet reaktora jako procesu bezodpadowego, ekonomicznie konkurencyjnego z w/w metodami z jednocześnie wysoką efektywnością usuwania nadmiaru fosforu i możliwością ponownego zastosowania go w rolnictwie czy przemyśle.

PRZYPISY

- ¹ G. Bertru: Les phenomenes d'eutro-phisation-Techniques et Sciences Municipales. 1985., nr 80 s. 263-264
- ² T.J. Spickett, R.R. Bell: The influence of dietary phosphate on the toxicity of orally ingested lead in rats, Food and Chemical Toxicology, 1983, 21.,2, s. 157
- ³ S. Skuciński, T. Mikulski, H. Borowiak: Ocena możliwości zastosowania siarczanu żelazowego w procesie oczyszczania ścieków. Gaz, Woda i Technika Sanitarna 1990 nr 1
- ⁴ B. Dzięgielewski, A. Dziubek, A. Kowal: Wykorzystanie wodorotlenku magnezowego w koagulacji wody i ścieków. Gaz, Woda i Technika Sanitarna 1980 nr 6
- ⁵ J. Łączny: Zastosowanie popiołów lotnych w usuwaniu fosforanów z wód i ścieków. Gaz, Woda i Technika Sanitarna 1980 nr 4
- ⁶ P. Leumann: Die Phosphatfallung im Kommunalen Abwasser dem Simultanverfahren - Ihre Anwendung im der Schweiz Das Gas - und Wasserfach 114 Jahrgang Juni 1973, 272
- ⁷ M. Apolinarski, A. Rynkiewicz: Badania efektywności usuwania fosforu ze ścieków miejskich metodą symultaniczną z zastosowaniem osadu czynnego Gaz, Woda i Technika Sanitarna 1980 nr 3
- ⁸ M. D. Doran. W.C. Boyle: Phosphorus removal by activated algae - Water research 1976, 13, 805-812
- ⁹ Kichio Tanuma, Kazuo Amaya - BANDO - technologia oczyszczania ścieków systemem filtracyjnym przez glebę. Gospodarka Wodna 1988 nr 3
- ¹⁰ C.P. Huang: Removal of phosphate by powdered aluminum oxide adsorption. Journal WPCF 1977, 49 1811 - 1817
- ¹¹ S.E. Jørgensen: Utilization des échangeurs d'ions á base cellulose dans le traitement des eaux. La Technique de l' Eau et de l' Assainissement 1978, nr 382 47-53
- ¹² J.C. van Dijk and H. Braakensiek: Phosphate removal by crystallization in a fluidized bed, Wat. Sci. Techn. 1984, nr 17

SUMMARY

In this article methods for the removal of phosphates from wastewater are described. Conventional methods are based on the precipitation of metal phosphates. Iron salts (FeCl_3 or FeSO_4), aluminum salts $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ or lime compounds (CaO or $\text{Ca}(\text{OH})_2$) are dosed to the wastewater, where after a precipitate is formed which can be removed by sedimentation. The main disadvantage of the conventional methods is the production of a substantial amount of chemical sludge.

The natural biological methods can be use only for small territory.

Ion exchanger resin methods are proposed for removal of phosphates from wastewater with small amount this component.

A new process for the removal of phosphate from effluent from sewage treatment plant is based on the crystallization of calcium phosphate in a fluidized bed. The major advantage of the process is the fact that no sludge is produced and a small quantity of waterfree pellets can be reused in the phosphate industry.