

Zeszyty Naukowe Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Bydgoszczy STUDIA PRZYRODNICZE Scientific Papers of Pedagogical University in Bydgoszcz NATURAL STUDIES (Zeszyty Nauk. WSP, Stud. Przym.)	13	97 –114	1997
--	----	---------	------

OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW Z BIOGENNYCH ZWIĄZKÓW FOSFORU METODĄ KRYSTALIZACJI W KOLUMNIE PIASKOWEJ

PHOSPHATE REMOVAL FROM WASTEWATER BY CRYSTALLIZATION IN A PELLET REACTOR

Hanna Kryger-Styga

Katedra Biologii i Ochrony Środowiska WSP, ul. Chodkiewicza 51, 85-667 Bydgoszcz

ABSTRACT. A very efficient chemical system to eliminate phosphates for wastewater treatment has been described. The system is based on the crystallization of calcium phosphate in a granular form in a pellet reactor. Phosphorus removal experiments were done in the sewage treatment plant with effluent after the mechanical-biological treatment sewage at pH 9, 10, 11.

KEY WORDS: phosphorus removal, chemical wastewater treatment, tertiary wastewater treatment, calcium phosphate crystallization.

W ostatnich latach opracowano wiele różnych metod i technologii oczyszczania ścieków, w tym usuwania nadmiaru związków fosforu z wód i ścieków. W konwencjonalnych mechaniczno-biologicznych oczyszczalniach osiąga się 20-40 % redukcję związków fosforu w ściekach [1,15,16,20,23,26]. Średnia zawartość fosforu ogółem w ściekach komunalnych, po ich biologicznym oczyszczaniu, waha się w szerokich granicach od 0,5 do 40 mg P/dm³, przyjmując najczęściej wartości 6-10 mg P/dm³ [1,10]. Równoległe z metodami biologicznymi, często stosowane są

chemiczne metody usuwania związków fosforu ze ścieków, głównie oparte na procesach koagulacji i wytrącania [2,3,4,9,11,12,13,14,18,19,21,22,24,25]. Technologia chemicznego wytrącania soli metali jest metodą powszechnie stosowaną do usuwania związków fosforu. Dozowane do ścieków związki żelaza, glinu i wapnia wytrącają trudno rozpuszczalne fosforany, usuwane drogą sedymentacji. Główną wadą tych metod jest powstawanie dużych ilości osadów, których zagospodarowanie znacznie podnosi koszty eksploatacji oczyszczalni ścieków.

W Polsce, od 5 listopada 1991 roku, dopuszczalne stężenie fosforu ogółem w ściekach odprowadzanych do wód śródlądowych płynących wynosi 5 mg P/dm^3 [8,24]. Normy w krajach Unii Europejskiej są bardziej drastyczne [1,7,24,25], dlatego też w Polsce, po roku 2000 do wód płynących nie będzie można odprowadzać ścieków zawierających więcej niż $1,5 \text{ mg P/dm}^3$. Normatywy obowiązujące dla ścieków odprowadzanych do śródlądowych wód stojących i ich zlewni oraz wód morskich przewidują wartość tego wskaźnika na poziomie $1,0 \text{ mg P/dm}^3$ [1,8,24]. Dlatego też, w świetle dyrektyw europejskich oraz obowiązujących przepisów prawnych, niezbędne jest opracowanie i zastosowanie wysoko efektywnych technologii oczyszczania ścieków, które będą uwzględniały również usuwanie związków fosforu.

Głównym celem przeprowadzonych badań było określenie możliwości usuwania związków fosforu ze ścieków przy zastosowaniu metody krystalizacji fosforanów w kolumnie z fluidalnym złożem piaskowym. Jest to metoda nowa, która znalazła dotychczas zastosowanie w procesach zmiękczenia wody; w niektórych laboratoriach naukowych prowadzone są aktualnie prace badawcze nad jej adaptacją do oczyszczania ścieków [5,6,17,22,27]. Warunkiem możliwości wdrożenia tej metody technologii oczyszczania ścieków jest osiągnięcie stopnia redukcji związków fosforu w ściekach do poziomu poniżej 1 mg P/dm^3 .

Badania zrealizowano w serii doświadczeń przeprowadzonych w ciągu technologicznym standardowej mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków.

Materiał i metody badań

Metodę defosfatacji ścieków w kolumnie piaskowej zastosowano w standardowej mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków zlokalizowanej w dzielnicy Osowa Góra w Bydgoszcy.

Średnia dobowo ilość ścieków oczyszczanych kształtowała się na poziomie $2835 \text{ m}^3/\text{d}$. Głównymi dostarczycielami ścieków były Zakłady Mleczarskie ($1240 \text{ m}^3/\text{dobę}$). Wody infiltracyjne stanowiły $1200 \text{ m}^3/\text{dobę}$, a bytowe $18 \text{ m}^3/\text{dobę}$. Ścieki

surowe po piaskowniku kierowane były do komory wstępnego napowietrzania i komory regeneracji osadu, do której zwracano około 40-60 % osadu recyrkulowanego. Według charakterystyki pracy oczyszczalni czas przetrzymywania ścieków w komorze wstępnego napowietrzania wynosił 4,42 h, a w komorze regeneracji osadu 7,46 h.

Ścieki wstępnie napowietrzone, uśrednione i zbuforowane przez komorę rozdziału trafiały do trzech rowów cyrkulacyjnych, gdzie przez około 2,2 h przebiegał właściwy proces oczyszczania biologicznego. Osad w rowach charakteryzował się dobrym składem mikrofauny, w którym występowały głównie bakterie śluzowe, orzęski osiadłe i nieliczne wrotki.

Z rowów cyrkulacyjnych ścieki kierowane były do dwóch osadników wtórnych. Dodatkowy element oczyszczania ścieków stanowiły stawy glonowe. W okresie letnim na stawy, z osadników wtórnych, doprowadzano 75 % ogólnej ilości ścieków, czyli o 25 % więcej niż w pozostałych porach roku. W stawach glonowo-rybnych oczyszczone ścieki przetrzymywane były przez 2,5 do 4 dni. Pozostałe ścieki po II stopniu oczyszczania kierowane były do Kanału Bydgoskiego.

Ścieki z osadnika wtórnego po konwencjonalnym oczyszczeniu mechaniczno-biologicznym poddawano procesowi usuwania związków fosforu w kolumnie piaskowej, który polega na krystalizacji fosforanów wapnia. W badaniach zastosowano szklane kolumny o wysokości 230 cm i średnicy 3 cm, wypełnione do wysokości 100 cm czystym piaskiem rzeczny o średnicy ziarna od 0,125 do 0,250 mm. Schemat zestawu aparatury przedstawiono na rysunku 1.

Przez kolumny przepuszczano ścieki przy pomocy pomp perystaltycznych, w kierunku od dołu ku górze ze średnią prędkością $8,8 \text{ dm}^3/\text{godz.}$ zapewniającą podnoszenie się złoża piaskowego na wysokość 200 cm. U podstawy kolumny dozowano 10 % NaOH w ilościach zapewniających utrzymanie odczynu na wymaganym poziomie. Temperatura, w której prowadzono proces krystalizacji w kolumnie piaskowej, zależała od temperatury ścieków.

W ściekach doprowadzanych do kolumny piaskowej (dopływ) oraz w ściekach doczyszczonych w kolumnie (odpływ) oznaczano pH, temperaturę, zawartość fosforu ogółem (P_{og}), fosforanów P- PO_4 oraz twardość ogółem (Ca+Mg). Efektem procesów krystalizacji było powstawanie granulatu piaskowo-fosforanowego.

Metody analizy statystycznej

Do oceny zależności między parametrami procesu oczyszczania ścieków na kolumnie piaskowej a parametrami jakościowymi ścieków oczyszczanych otrzy-

mane wyniki poddano analizie statystycznej metodą regresji jedno- i wieloczynnikowej. W szczególności analizowano zależności procesów oczyszczania ścieków od różnych parametrów posługując się poniższymi modelami matematycznymi:

$$(1) y = ax + b$$

$$(2) y = aw_1 + bx_2 + c$$

$$(3) y = ax_1 + bx_2 + cx_3 + d$$

Do opisu poszczególnych zależności wybierano zawsze równanie, dla którego współczynnik korelacji przyjmował najwyższe wartości. Istotność zależności dla regresji jednej zmiennej testowano testem t-Studenta. Dla równań regresji zależnych od dwóch i więcej zmiennych istotność równania regresji testowano za pomocą testu F-Snedecora.

Ustalone modele procesów zachodzących w czasie oczyszczania ścieków na kolumnie piaskowej przedstawiono w formie równania regresji oraz na wykresach.

Omówienie wyników

Zawartość fosforu ogółem w ściekach oczyszczonych w procesie technologicznym mechaniczno-biologicznej oczyszczalni na Osowej Górze wahała się w zakresie 0,86-3,33 mg P/dm³, a fosforanów 0,45-2,75 mg P-PO₄/dm³. Twardość ogółem (Ca + Mg) wynosiła średnio 377 mg CaCO₃/dm³. Proces doczyszczania prowadzono przy trzech wartościach pH ścieków: 9,10 i 11. Z uwagi na fakt, że eksperymenty prowadzono w ciągu pięciu miesięcy (od lutego do czerwca) dodatkowym parametrem zmiennym była temperatura ścieków, która wahała się od 7-25°. Wartości średnie oznaczanych parametrów ścieków na dopływie i na odpływie z kolumny przedstawiono w tabelach 1-3. Wyniki pogrupowano w trzech zakresach temperatur ścieków: do 14°C, 14-20°C oraz ponad 20°C. Dla poszczególnych zakresów temperatur podano liczbę dni, w których wykonywano pomiary. Na rys. 2 i 3 przedstawiono wpływ temperatury na redukcję P-PO₄ i P_{og} w ściekach oczyszczonych w kolumnie piaskowej przy różnych wartościach pH.

Głównymi parametrami determinującymi usuwanie związków fosforu (P_{og} i P-PO₄) ze ścieków w procesie ich doczyszczania w kolumnie piaskowej były temperatura i odczyn, a następnie stężenie w ściekach dostarczanych do kolumny.

Przy pH=9, wraz ze wzrostem temperatury ścieków obserwowano wzrost redukcji stężenia fosforanów, średnio od 32,6 % do 62,2 %. Podobnie przy pH = 10, wzrost temperatury powodował wzrost redukcji fosforanów od 29,5 % do 68,8 %; przy pH = 11 uzyskano najwyższe wartości redukcji fosforanów – odpowiednio

50,2-83,2 % (tab. 1-3). Wykresy zależności redukcji P-PO₄ przy różnych wartościach pH od temperatury przedstawiono na rysunku 2, dla których wyznaczono równania regresji liniowej, istotne na poziomie $\alpha = 0,01$.

W zakresie temperatur $\leq 14^{\circ}\text{C}$ przy pH = 9 i pH = 10 stwierdzono podobną redukcję fosforanów, wynoszącą odpowiednio 32,6 % i 29,5 % (tab. 1 i 2, rys. 2), natomiast przy pH = 11 następowało znaczne zwiększenie wartości redukcji P-PO₄ – średnio do 50,2 %. W zakresie temperatur 15-20^o C wzrost odczynu powodował wzrost redukcji fosforanów w ściekach od 47,9 % (pH=9) do 73,3 % (pH=11). Podobnie w zakresie temperatur ponad 20^o C wraz ze wzrostem odczynu zwiększała się redukcja fosforanów od 62,2 % (pH =9) do 83,2 % (pH = 11).

Zależność redukcji fosforanów od temperatury i wyjściowej wartości pH ścieków przedstawia równanie:

$$y = 9,439 x_1 + 2,680 x_2 - 82,337 \quad r = 0,795 \quad \alpha = 0,01$$

gdzie:

y – redukcja P-PO₄ (w %)

x₁ – pH ścieków

x₂ – temperatura ścieków

Tak więc redukcja fosforanów w procesie doczyszczania ścieków w kolumnie piaskowej zwiększała się ze wzrostem wartości pH ścieków oraz temperaturą.

Podobne zależności jak dla redukcji P-PO₄ uzyskano dla zależności redukcji fosforu ogółem (P_{og}) od temperatury i wartości pH. Wyznaczone równanie regresji dla powyższej zależności przedstawia się następująco:

$$y = 4,472 x_1 + 2,972 x_2 - 44,827 \quad r = 0,837 \quad \alpha = 0,01$$

gdzie:

y – redukcja P_{og} (w %)

x₁ – pH ścieków

x₂ – temperatura ścieków

Zawartość sumy wapnia i magnezu w ściekach (wyrażona w mg CaCO₃/dm³) była dużo mniej zróżnicowana niż zawartość związków fosforu. Wynosiła ona średnio 376 mg CaCO₃/dm³ i najczęściej przyjmowała zbliżone do tej wartości. Zakres zmienności w ciągu 5-miesięcznego okresu badań wynosił od 348-405 mg CaCO₃/dm³, przy czym ekstremalne wartości występowały sporadycznie. Wyniki oznaczeń zestawiono w tabelach 1-3. Analiza statystyczna uzyskanych wyników oznaczeń nie wykazała istotnych zależności pomiędzy redukcją sumy jonów wapnia i magnezu a temperaturą ścieków oraz ich odczynem. Brak istotnych zależności prawdopodobnie spowodowany jest znacznym rozrzutem otrzymanych wyników dla ścieków przy pH=9 (tab. 1). Zaznacza się jednak pewna tendencja wzrostu redukcji sumy jonów wapnia i magnezu ze wzrostem wartości pH doczy-

szczanych ścieków. Wartości tego parametru wynosiły średnio (niezależnie od temperatury); przy pH=9 73 %, przy pH=10 85,3 %, przy pH = 11 91,3 %. Niewielkie różnice pomiędzy średnimi wartościami uzyskanymi dla różnych zakresów temperatur, przy stałym odczynie, mieszczą się w ramach błędu oznaczeń analitycznych.

Z punktu widzenia skuteczności procesu oczyszczania ścieków oraz wymogów norm odnowy środowiska ważny jest nie tylko stopień redukcji ładunku zanieczyszczeń, w tym przypadku związków fosforu, lecz przede wszystkim zawartość składników w oczyszczanych ściekach.

Przy pH=9, temperaturach $\leq 14^{\circ}\text{C}$ i średnim stężeniu fosforanów na dopływie $0,81 \text{ mg/dm}^3$, stężenie fosforanów na odpływie wynosiło średnio $0,53 \text{ mg/dm}^3$, przy maksymalnych wartościach odpowiednio $1,12$ i $0,59 \text{ mg P-PO}_4/\text{dm}^3$. W zakresie temperatur $> 20^{\circ}\text{C}$ i średnim stężeniu fosforanów na dopływie $1,31 \text{ mg/dm}^3$, zawartość fosforanów w ściekach doczyszczonych wynosiła średnio $0,44 \text{ mg P-PO}_4/\text{dm}^3$ (tab. 1). Przy odczynie ścieków wynoszącym pH=10 i podobnych zakresach stężeń fosforanów na dopływie do kolumny, średnie stężenie na odpływie wahało się od $0,56$ do $0,31 \text{ mg P-PO}_4/\text{dm}^3$. Najniższe średnie zawartości fosforanów w doczyszczonych ściekach zanotowano przy pH=11 (tab. 3). W zakresie najniższych temperatur $\leq 14^{\circ}\text{C}$ i średnim stężeniu fosforanów na dopływie $0,73 \text{ mg/dm}^3$, stężenie na odpływie wynosiło średnio $0,35 \text{ mg P-PO}_4/\text{dm}^3$. W zakresie temperatur $15-20^{\circ}\text{C}$ stężenie fosforanów na odpływie wynosiło średnio $0,21 \text{ mg/dm}^3$. Podobne wartości uzyskano w zakresie temperatur $> 20^{\circ}\text{C}$, przy czym wyjściowa zawartość P-PO₄ w ściekach była tu najwyższa – do $2,75 \text{ mg/dm}^3$ przy wartości średniej $1,31 \text{ mg/dm}^3$, a średnia zawartość na odpływie z kolumny – $0,20 \text{ mg P-PO}_4/\text{dm}^3$.

Do opisu wpływu temperatury ścieków i stężenia fosforanów w ściekach na stężenie P-PO₄ w ściekach doczyszczanych w kolumnie piaskowej przy różnych wartościach pH, zastosowano równanie w postaci $y = ax_1 + bx_2 + c$. Analizowane zależności wykazały istotne wartości współczynników korelacji danych eksperymentalnych z obliczonymi z równań.

Zawartość fosforu ogółem (P_{og}) w ściekach poddawanych doczyszczaniu w kolumnie piaskowej była o 60-100 % większa niż zawartość fosforu fosforanowego (P-PO₄), przy czym najniższe różnice zawartości tych dwóch form zanotowano w ściekach o temperaturze powyżej 20°C . Wyniki oznaczeń zawartości P_{og} w ściekach na dopływie do kolumny piaskowej oraz na odpływie z kolumny zestawiono w tabelach 1-3. Zawartość P_{og} w ściekach kierowanych do kolumny piaskowej wahała się od około 1 do ponad 3 mg/dm^3 , średnio $1,63 \text{ mg/dm}^3$. Zawartość P_{og} w ściekach doczyszczonych w kolumnie była determinowana zarówno odczynem ścieków, jak

i ich temperaturą, co znalazło odzwierciedlenie w omówionej wcześniej redukcji P_{og} . Najniższą zawartość fosforu ogółem stwierdzono w ściekach oczyszczanych przy $pH=10$ w temperaturze $20^{\circ}C$ (średnio $0,59 \text{ mg/dm}^3$) oraz w ściekach oczyszczonych w temperaturze $\geq 15^{\circ}C$ przy $pH=11$ (średnio około $0,50 \text{ mg/dm}^3$). W tych warunkach redukcja P_{og} w kolumnie piaskowej była największa.

Należy zwrócić uwagę na fakt, że w kolumnie piaskowej krystalizacji (bądź zatrzymaniu w inny sposób) ulegały nie tylko fosforany. Różnica zawartości P_{og} w ściekach przed i po oczyszczaniu była bowiem zawsze większa niż różnica zawartości $P-PO_4$. Np., rozpatrując na wartościach średnich, przy $pH=9$ w zakresie temperatur $20^{\circ}C$ (tab. 1) różnica zawartości P_{og} w ściekach na dopływie i na odpływie wynosiła $1,33 \text{ mg/dm}^3$ ($2,09-0,76 \text{ mg/dm}^3$), natomiast odpowiednia różnica zawartości $P-PO_4$: $0,87 \text{ mg/dm}^3$ ($1,31-0,44 \text{ mg/dm}^3$). Wynika stąd, że w kolumnie piaskowej, oprócz krystalizacji fosforanów, eliminacji ulegają również inne związki fosforu oznaczane analitycznie jako fosfor ogółem.

Przy najniższych temperaturach ścieków i $pH=9$ stężenie P_{og} w odpływie z kolumny wynosiło średnio $1,07 \text{ mg/dm}^3$, przy stężeniu wyjściowym równym $1,56 \text{ mg/dm}^3$. W zakresie temperatur powyżej $15^{\circ}C$, przy wyższych stężeniach P_{og} na dopływie (średnio $1,58-2,09 \text{ mg/dm}^3$) stwierdzono obniżenie stężenia P_{og} w ściekach doczyszczonych odpowiednio do poziomu $0,75$ i $0,76 \text{ mg/dm}^3$. Przy $pH=10$, wraz ze wzrostem temperatury nastąpiło zmniejszenie stężenia fosforu ogółem w ściekach do poziomu $1,12-0,59 \text{ mg/dm}^3$, przy stężeniu wyjściowym wynoszącym odpowiednio $1,46-1,62 \text{ mg P/dm}^3$. Przy $pH=11$, w zakresie temperatur $\leq 14^{\circ}C$ i przy stężeniu początkowym P_{og} na poziomie $1,49 \text{ mg/dm}^3$, stwierdzono obniżenie stężenia fosforu ogółem w ściekach po doczyszczaniu w kolumnie piaskowej do $0,98 \text{ mg/dm}^3$. Dalszy wzrost temperatury ścieków powodował zmniejszenie P_{og} w ściekach doczyszczanych do $0,50 \text{ mg/dm}^3$ (przy stężeniu na dopływie średnio $2,09 \text{ mg P/dm}^3$).

Dyskusja

Jedną z proponowanych w ostatnich latach metod usuwania związków fosforu ze ścieków jest prezentowana w niniejszej pracy metoda oczyszczania ścieków w kolumnie piaskowej. Podczas przepływu ścieków przez fluidalne złożo piaskowe następuje krystalizacja związków fosforu, wapnia i magnezu, a ziarna piasku pełnią rolę zarodków krystalizacji.

Metodę usuwania związków fosforu ze ścieków sprawdzono w warunkach technologicznych w standardowej mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków

na Osowej Górze w Bydgoszczy. Na kolumnie piaskowej doczyszczano ścieki po oczyszczeniu biologicznym, regulując jedynie odczyn ścieków podawanych do kolumny. Pozostałe parametry technologiczne nie były regulowane – wyznaczał je reżim technologiczny oczyszczalni. Doczyszczane ścieki były specyficzne, bowiem ze względu na charakter ścieków surowych dostarczanych do oczyszczalni (większość z Zakładów Mleczarskich, niski udział ścieków bytowych), po oczyszczeniu biologicznym zawierały stosunkowo niewiele związków fosforu: do $2,75 \text{ mg P-PO}_4/\text{dm}^3$ oraz do $3,33 \text{ mg P}_{\text{og}}/\text{dm}^3$. Dodatkowym parametrem zmiennym stymulującym proces doczyszczania ścieków w kolumnie piaskowej była ich temperatura, limitowana temperaturą powietrza. Badania prowadzono w okresie od lutego do czerwca 1992 r., zakres zmienności temperatury ścieków wynosił $4\text{-}25^\circ\text{C}$.

Przeprowadzone badania wykazały, że proces usuwania związków fosforu ze ścieków jest stymulowany głównie parametrami: temperaturą i odczynem ścieków oraz stężeniem fosforanów w ściekach (tab. 1-3, rys. 2-3). Redukcja związków fosforu w kolumnie piaskowej zwiększała się wraz ze wzrostem temperatury oraz odczynem ścieków.

W zakresie niskich temperatur ($\leq 14^\circ\text{C}$), przy odczynie $\text{pH}=9$ i $\text{pH}=10$ stwierdzono zbliżoną redukcję fosforanów – około 30 %, najwyższą wartość redukcji, około 50 %, uzyskano przy $\text{pH}=11$. Przy trzech badanych odczynach ($\text{pH}=9, 10, 11$), ze wzrostem temperatury ścieków wzrastała redukcja P-PO_4 w kolumnie piaskowej; najwyższą efektywność procesu wynoszącą średnio 83,2 % zanotowano przy $\text{pH}=11$ w zakresie temperatury powyżej 20°C .

Podobnie jak w przypadku redukcji fosforanów, stopień redukcji fosforu ogółem zwiększał się wraz ze wzrostem temperatury i wartości pH ścieków. W zakresie temperatur powyżej 20°C przy $\text{pH}=9$ i $\text{pH}=10$ redukcja P_{og} wynosiła około 60 %, przy $\text{pH}=11$ uzyskano najwyższą redukcję P_{og} wynoszącą średnio 74,4 %.

Nie stwierdzono istotnej zależności pomiędzy redukcją twardości wód ściekowych (sumy jonów wapnia i magnezu) a temperaturą i odczynem ścieków. Redukcja Ca+Mg utrzymywała się mniej więcej na tym samym poziomie i wraz ze wzrostem wartości pH ścieków zanotowano jedynie tendencję wzrostu redukcji. Przy $\text{pH}=9$ redukcja jonów wapnia i magnezu wynosiła około 73 %, przy $\text{pH}=10$ – około 85 %, a przy $\text{pH}=11$ – około 91 %.

Z punktu widzenia skuteczności stosowanej metody oczyszczania ścieków istotne są stężenia związków fosforu w ściekach doczyszczanych w kolumnie piaskowej. Jak wcześniej zaznaczono, były one limitowane trzema parametrami: temperaturą ścieków, odczynem oraz zawartością związków fosforu w ściekach doczyszczanych na dopływie do kolumny.

Dla powyższych zależności wyznaczono równania regresji przedstawione poniżej:

$$y = -0,017 x_1 - 0,037 x_2 + 0,156 x_3 + 0,866 \quad r = 0,640 \quad \alpha = 0,01$$

gdzie:

y – stężenie P-PO₄ na odpływie z kolumny (mg/dm³),

x₁ – temperatura ścieków (°C),

x₂ – pH ścieków,

x₃ – stężenie P-PO₄ na dopływie do kolumny (mg/dm³).

Rozpatrując najwyższe stężenie P-PO₄ w ściekach poddawanych doczyszczaniu na kolumnie ze złożem piaskowym, niezależnie od warunków prowadzenia procesu (temperatura, pH), zawartość P-PO₄ na odpływie z kolumny zawsze wynosiła dużo poniżej 1 mg/dm³; przy pH=9: 0,40 – 0,75, przy pH=10: 0,53 – 0,78, przy pH=11: 0,42-0,52 mg P-PO₄/dm³. W tym sensie można pozytywnie oceniać zastosowaną metodę. Doświadczenia wykonane w oczyszczalni ścieków na Osowej Górze wskazują dodatkowo na konieczność uwzględniania temperatury ścieków. Dlatego też efektywność stosowania metody kolumny ze złożem piaskowym będzie większa w okresie letnim niż w zimowym, wczesnym wiosennym i jesiennym. Negatywny wpływ niskich temperatur można wprawdzie zniwelować podgrzewając ścieki podawane do kolumny, lecz nie jest to uzasadnione z punktu widzenia ekonomiki procesu technologicznego. Równanie regresji dla zależności stężenia fosforu ogółem od parametrów doczyszczonych ścieków przedstawia się następująco:

$$y = -0,036 x_1 - 0,014 x_2 + 0,250 x_3 + 1,077 \quad r = 0,677 \quad \alpha = 0,01$$

gdzie:

y – stężenie P_{og} na odpływie z kolumny (mg/dm³),

x₁ – temperatura ścieków (°C),

x₂ – pH ścieków,

x₃ – stężenie P_{og} na dopływie do kolumny (mg/dm³).

Równanie to opisuje wpływ temperatury, odczynu i stężenia fosforu ogółem na zawartość P_{og} w ściekach oczyszczonych w kolumnie piaskowej. Dla temperatur 14°C i przy stężeniach na dopływie w granicach od 1,46 – 1,56 mg P_{og}/dm³ zawartość fosforu ogółem w ściekach oczyszczonych przy pH=9 i pH=10 była zbliżona i wynosiła średnio 1,07 mg/dm³ oraz 1,12 mg/dm³, a przy pH=11 średnie stężenia fosforu ogółem kształtowały się na poziomie nieco poniżej 1,0 mg P_{og}/dm³. Przy wzrastających temperaturach ≥ 15°C i średniej zawartości fosforu ogółem na poziomie od 1,38-2,09 mg/dm³ przy pH=9 i pH=10 średnie stężenie P_{og} na odpływie były zbliżone i wynosiły około 0,75 mg/dm³. Dla tego samego zakresu stężeń na dopływie przy pH=10 i temperaturach > 20°C oraz przy pH=11 i temperaturach ≥ 15°C uzyskano najniższe stężenia fosforu ogółem w ściekach oczyszczonych

w przedziale od 0,50-0,59 mg/dm³. Tak więc zastosowana metoda, mimo stosunkowo niskiej zawartości fosforu ogółem, pozwala doczyścić ścieki w sposób zapewniający zawartość fosforu w odpływie do odbiorników publicznych zgodną z normami ochrony środowiska. Wyznaczone równania regresji pozwalają programować proces doczyszczania ścieków w kolumnie ze złożem piaskowym tak, aby oczyszczone ścieki spełniały wymagane parametry składu chemicznego.

Przewagą metody krystalizacji w kolumnie piaskowej w porównaniu z chemiczną defosfatacją solami glinu, żelaza lub wapnia jest powstawanie bezwodnego granulatu fosforanowo-piaskowego, który może znaleźć zastosowanie w rolnictwie i rekultywacji gleb, co stanowi prosty i efektywny sposób odzyskiwania związków fosforu ze ścieków [21]. Proponowana metoda redukcji związków fosforu w kolumnie piaskowej jest procesem efektywnym, pozwalającym na obniżenie zawartości fosforanów do poziomu określonego przez najnowsze wymogi oraz konkurencyjna ekonomicznie ze względu na brak dużych ilości osadu wymagającego dodatkowego, specyficznego zagospodarowania. Dodatkową, pośrednią zaletą metody stosowania defosfatacji ścieków w kolumnie ze złożem piaskowym jest brak wprowadzenia do osadu biologicznego obciążeń związkami glinu i żelaza. Szczególnie obecność związków glinu nie jest pożądana, jeżeli materiał organiczny planuje się zagospodarować do celów rolniczych.

Jest oczywiste, że wyniki badań przedstawione w niniejszej pracy nie rozwiązują całkowicie wszystkich problemów związanych z wprowadzeniem na szeroką skalę technologii usuwania związków fosforu ze ścieków w kolumnie ze złożem piaskowym. Metoda złoża fluidalnego znajduje się aktualnie w stadium badań w różnych laboratoriach. Przeprowadzone badania wskazują, że metoda ta może znaleźć zastosowanie do doczyszczania ścieków w małych oczyszczalniach, głównie na terenach wiejskich, z których oczyszczone wody ściekowe często trafiają do małych cieków wodnych oraz jezior.

Do zainteresowania technologiami efektywnego usuwania składników biogennych ze ścieków skłaniają coraz bardziej rygorystyczne normy obowiązujące dla oczyszczonych wód ściekowych odprowadzanych do mórz, jezior, rzek i cieków.

Wnioski

1. Zainstalowanie kolumny piaskowej w ciągu technologicznym typowej mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków pozwoliło zredukować zawartość związków fosforu w ściekach oczyszczonych do poziomu poniżej 0,6 mg P-PO₄/dm³ i 1,2 mg P_{og}/dm³.

2. Równocześnie z redukcją związków fosforu w kolumnie piaskowej zachodziło usuwanie jonów wapnia i magnezu.
3. Proces doczyszczania ścieków był uwarunkowany wyjściową zawartością związków fosforu w ściekach, ich odczynem oraz temperaturą.
4. Metoda usuwania związków fosforu ze ścieków w kolumnie ze złożem piaskowym jest prosta, skuteczna i nie wymagająca skomplikowanych nakładów technicznych. Jej zastosowanie umożliwi osiągnięcie norm składu chemicznego odprowadzanych z oczyszczalni ścieków zgodnych z przepisami o ochronie środowiska.

Bibliografia

- Bernacka J., Kurbiel J., Pawłowska L. (1992): *Usuwanie związków biogenych ze ścieków miejskich*. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa.
- Cooper P.F., Thomas E.V. (1974): *Recent developments in sewage treatment based on physico-chemical methods*. Wat. Pollut. Con., 73, 505.
- Cywiński B. i inni (1983): *Oczyszczanie ścieków, Oczyszczanie mechaniczne i chemiczne*. Arkady, Warszawa.
- Daigger G.T., Sigmund T.W. (1989): *Design and operation of chemical phosphorus removal facilities. Principles and practice of phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater*. The Soap and Detergent Association, New York.
- Dijk J.C., Braakensiek H. (1984): *Phosphate removal by crystallization in a fluidized bed*. Wat. Sci. Tech., Amsterdam, 17, 133-142.
- Dijk J.C., Eggers E. (1988): *Phosphate removal with pellet reactors. A promising Dutch development*. DHV Consulting Engineers.
- Dyrektywa Rady Wspólnot Europejskich z dnia 21 maja 1991 dotycząca oczyszczania ścieków miejskich (91/271/EEC). Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 5, 1992, 120-124.
- Dziennik Ustaw z dnia 16 grudnia 1991 r., Nr 116, poz. 503. Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 5 listopada 1991 r. w sprawie klasyfikacji wód oraz warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód lub do ziemi.
- Gray A.V. (1982): *Phosphorus reduction studies*. Effluent and Water Treatment Journal, 02, 8-74.
- Hobrowska-Grzesiak A. (1979) *Eliminacja związków biogenych w stawach glonowych*. IKS Wrocław.

- Humenick M.J., Kaufman W.J. (1970): On integrated biological-chemical process for municipal wastewater treatment. 5th Int. Conf. on Water Pollut. Res., San Francisco, California.
- Jankowska M. (1984): *Nowe poglądy na proces koagulacji*. Gaz, Woda i Tech. Sanit., 58, 158.
- Jenkins D., Ferguson J.F., Menar A.B. (1971): *Chemical processes for phosphate removal*. Water Research Pergamon Press, 5, 369-389.
- Jenkins D., Hermanowicz S.W. (1989): *Principles of Chemical Phosphorus Removal. Principles and practice of phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater*. The Soap and Detergent Association, New York.
- Jenkins D., Menar A.B. (1967): The Fate of Phosphorus in Sewage Treatment Processes, Part I, *Primary Sedimentation and Activated Sludge*. SERL Report, 67-7, University of California, Berkeley.
- Jenkins D., Menar A.B. (1968): *The Fate of Phosphorus in Sewage Treatment Processes, Part II, Mechanism of Enhanced Phosphate Removal by Activated Sludge*. SERL Report, 68-6, University of California, Berkeley.
- Joko I. (1984): *Phosphorus removal from wastewater by the crystallization method*. Wat. Sci. Techn., 17, 121-132.
- Kurbiel J. (1973): *Chemiczne metody usuwania fosforu ze ścieków*. Mat. konf. „Trzeci stopień oczyszczania ścieków”, Warszawa.
- Kurbiel J., Rybicki S.M. (1994): *O współczesnych kierunkach rozwojowych usuwania fosforu ze ścieków i ich wpływie na problem osadów ściekowych*. Mat. sem. „Nowe Rozwiązania w Technologii Oczyszczania Ścieków i Przeróbce Osadów Ściekowych”, Ustroń.
- Kurbiel J., Styka W. (1984): *Aktualne kierunki i podstawy technologii biologicznego usuwania związków biogenych w systemie osadu czynnego*. Sem. szkol., Paszkówka k. Skawiny.
- Kryger-Styga H. (1995): *Oczyszczanie wód i ścieków z biogenych związków fosforu metodą krystalizacji w kolumnie piaskowej*. Praca doktorska, Wydział Rolniczy, ATR Bydgoszcz.
- Nancollas G.H., Tomazic B. (1974): *Growth of calcium phosphate on hydroxylapatite crystals. Effect of supersaturation and ionic medium*. Journal of Physical Chemistry, 8, 22, 2218-2225.
- Narkis N., Meiri M. (1981): *Phosphorus removal by activated alumina*. Environmental Pollution Series B 2, 327-343.
- Nowe przepisy o odprowadzaniu ścieków – Polska i EWG*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 1992, 5, 101-115.

Official Journal of The European Communities, No L 135, 30.05.1991, 40, Dyrektywa Rady Wspólnot Europejskich z dnia 21 maja 1991 dotycząca oczyszczania ścieków miejskich (91/271/EEC).

Vollenweider R.A. (1970): *Scientific fundamentals of the eutrophication of lakes and flowing waters, with particular reference to nitrogen and phosphorus as factors in eutrophication*. Techn. Rep. to Org. of Econom. Cooper. and Develop., Paris, 159.

Wiechers H. NS (1986): *Chemical phosphate removal from municipal wastewaters: current practice and recent innovations*. Water SA, 12, 4, 197-201.

PHOSPHATE REMOVAL FROM WASTEWATER BY CRYSTALLIZATION IN A PELLET REACTOR

Summary

Phosphorus was removed from wastewater after the mechanical – biological treatment sewage based on the crystallization of calcium phosphate in a granular form in a fluidized bed.

Column experiments were carried out with fixed bed reactors of diameter 3 cm with the granular seed crystals of diameter 1 mm for bed high 90 cm and bed expansion 60,8%.

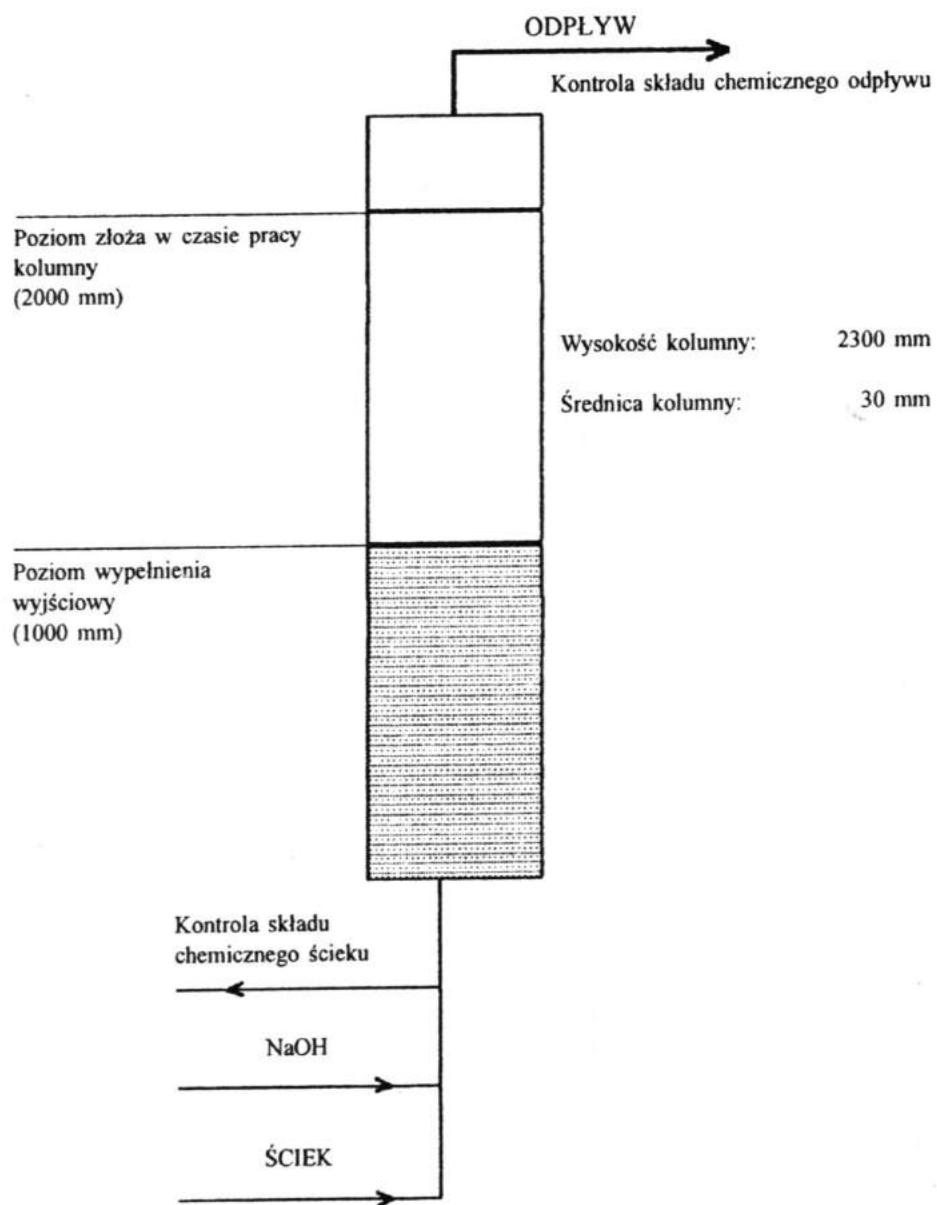
The solution of NaOH 10% was passed upward through the pellet reactor to adjust pH.

Influent and effluent were collected from the column and analyzed for pH, temperature, total phosphate, orthophosphate and calcium and magnesium.

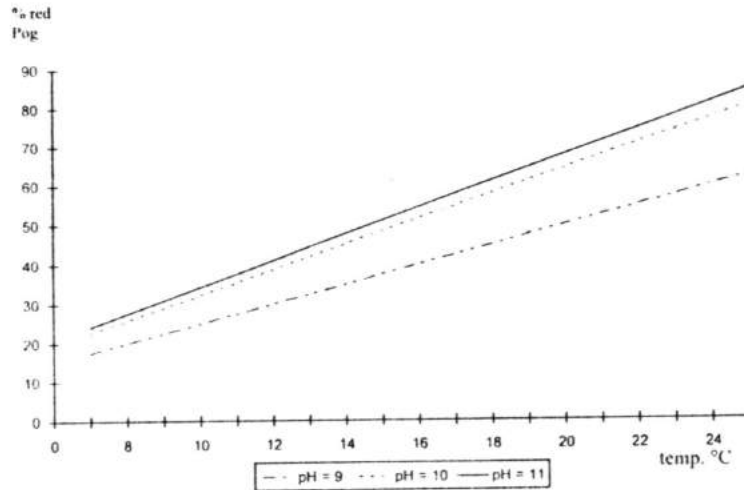
Phosphorus removal from wastewater in a pellet reactor using the calcium phosphate precipitation method were carried out. Total phosphate concentration in the effluent was reduced below 1.2 mg P/dm^3 and orthophosphate below $0.6 \text{ mg P-PO}_4/\text{dm}^3$.

The effects of phosphorus removal was affected by the operating conditions such as pH, temperature and phosphate concentration in the influent.

The crystallization method proved to be simple and practicable as advanced technology for phosphorus removal from wastewater. The major advantage of the process is the fact that no sludge is produced but a small quantity of waterfree pellets which can be reused in the phosphate industry.



Rys. 1. Schemat aparatury do usuwania fosforanów w kolumnie piaskowej
Fig. 1. Flow diagram for phosphate removal in a pellet reactor



Rys. 2. Wpływ temperatury na redukcję P-PO₄ w ściekach oczyszczonych w kolumnie piaskowej przy różnych wartościach pH

Fig. 2. Effect of temperature in the influent on the orthophosphate removal in different pH value

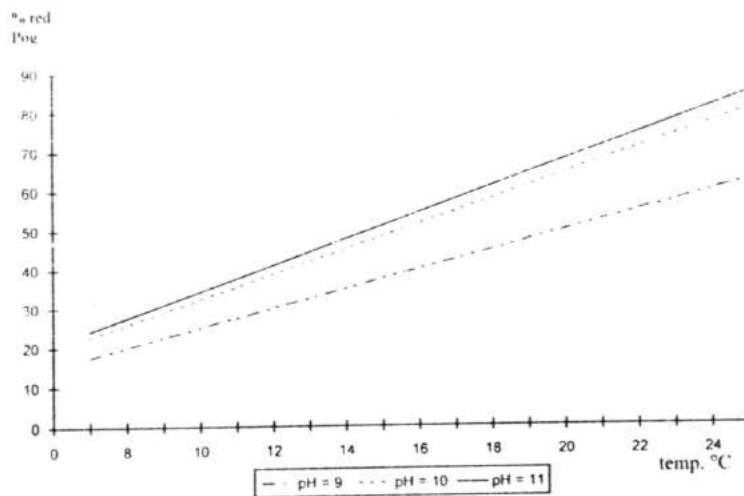
y – redukcja P-PO₄ (w %), x – temperatura ścieków

y – P-PO₄ reduction (in %), x – wastewater temperature

pH = 9 $y = 2,381x + 8,383$ $r = 0,690$ $\alpha = 0,01$

pH = 10 $y = 3,208x + 0,186$ $r = 0,813$ $\alpha = 0,01$

pH = 11 $y = 2,652x + 24,206$ $r = 0,784$ $\alpha = 0,01$



Rys. 3. Wpływ temperatury na redukcję fosforu ogółem w ściekach oczyszczonych w kolumnie piaskowej przy różnych wartościach pH

Fig. 3. Effect of temperature in the influent on the total phosphate removal in different pH value

y – redukcja P_{og} (w %), x – temperatura ścieków

y – P_{og} reduction (in %), x – wastewater temperature

pH = 9 $y = 2494x + 5,488$ $r = 0,853$ $\alpha = 0,001$

pH = 10 $y = 3,224x - 9,800$ $r = 0,836$ $\alpha = 0,001$

pH = 11 $y = 3,367x + 0,581$ $r = 0,869$ $\alpha = 0,001$

Tabela 1. Redukcja fosforanów, fosforu ogółem oraz sumy wapnia i magnezu podczas oczyszczania ścieków w kolumnie piaskowej przy pH = 9 (w liczniku: zakresy wartości, w mianowniku: wartości średnie, n: liczba dni pomiarów)

Table 1. Orthophosphate, total phosphatate, calcium and magnesium reduction with pellet reactor at pH = 9 (in numerator: value range, in denominator: average value, n: the number of measurement days)

Temperatura temperature °C	Fosforany (mg P-PO ₄ /dm ³) Orthophosphate (mg P-PO ₄ /dm ³)		
	Dopływ Influent	Odływ Effluent	% redukcji % reduction
≤ 14; n = 8	$\frac{0.59 - 1.12}{0.81}$	$\frac{0.40 - 0.69}{0.53}$	$\frac{13.6 - 57.3}{32.6}$
15 - 20; n = 4	$\frac{0.51 - 1.02}{0.78}$	$\frac{0.33 - 0.40}{0.37}$	$\frac{21.6 - 65.6}{47.9}$
> 20; n = 7	$\frac{0.55 - 2.75}{1.31}$	$\frac{0.29 - 0.75}{0.44}$	$\frac{43.6 - 76.7}{62.2}$
Temperatura Temperature °C	Fosfor ogółem (mg Pog/dm ³) Total phosphate (mg Pog/dm ³)		
	Dopływ Influent	Odływ Effluent	% redukcji % reduction
≤ 14; n = 8	$\frac{1.07 - 1.98}{1.56}$	$\frac{0.76 - 1.42}{1.07}$	$\frac{16.7 - 41.9}{30.9}$
15 - 20; n = 4	$\frac{1.09 - 1.87}{1.58}$	$\frac{0.55 - 0.92}{0.75}$	$\frac{31.2 - 66.7}{50.9}$
> 20; n = 7	$\frac{0.91 - 3.33}{2.09}$	$\frac{0.44 - 1.24}{0.76}$	$\frac{40.7 - 75.1}{59.2}$
Temperatura Temperature °C	Wapń i magnez (mg CaCO ₃ /dm ³) Calcium and magnesium (mg CaCO ₃ /dm ³)		
	Dopływ Influent	Odływ Effluent	% redukcji % reduction
≤ 14; n = 8	$\frac{355 - 389}{371}$	$\frac{71 - 232}{104}$	$\frac{40.4 - 80.5}{72.2}$
15 - 20; n = 4	$\frac{361 - 396}{380}$	$\frac{70 - 127}{97}$	$\frac{65.7 - 82.1}{74.4}$
> 20; n = 7	$\frac{362 - 405}{382}$	$\frac{62 - 164}{99}$	$\frac{54.7 - 83.3}{73.8}$

Tabela 2. Redukcja fosforanów, fosforu ogółem oraz sumy wapnia i magnezu podczas oczyszczania ścieków w kolumnie piaskowej przy pH = 10 (w liczniku: zakresy wartości, w mianowniku: wartości średnie, n: liczba dni pomiarów)

Table 2. Orthophosphate, total phosphate, calcium and magnesium reduction with pellet reactor at pH = 10 (in numerator: value range, in denominator: average value, n: the number of measurement days)

Temperatura temperature °C	Fosforany (mg P-PO ₄ /dm ³) Orthophosphate (mg P-PO ₄ /dm ³)		
	Dopływ Influent	Odplyw Effluent	% redukcji % reduction
≤ 14; n = 5	$\frac{0.59 - 1.12}{0.79}$	$\frac{0.43 - 0.78}{0.56}$	$\frac{14.3 - 41.4}{29.5}$
15 - 20; n = 6	$\frac{0.51 - 1.02}{0.77}$	$\frac{0.16 - 0.57}{0.33}$	$\frac{44.1 - 73.3}{59.0}$
> 20; n = 6	$\frac{0.55 - 2.75}{1.14}$	$\frac{0.16 - 0.53}{0.31}$	$\frac{45.6 - 81.4}{68.8}$
Temperatura Temperature °C	Fosfor ogółem (mg Pog/dm ³) Total phosphate (mg Pog/dm ³)		
	Dopływ Influent	Odplyw Effluent	% redukcji % reduction
≤ 14; n = 5	$\frac{1.07 - 1.98}{1.46}$	$\frac{0.79 - 1.48}{1.12}$	$\frac{14.0 - 36.3}{22.7}$
15 - 20; n = 6	$\frac{0.86 - 1.87}{1.38}$	$\frac{0.34 - 1.20}{0.74}$	$\frac{25.4 - 61.8}{45.6}$
> 20; n = 6	$\frac{0.91 - 3.33}{1.62}$	$\frac{0.31 - 1.00}{0.59}$	$\frac{49.5 - 69.7}{60.6}$
Temperatura Temperature °C	Wapń i magnez (mg CaCO ₃ /dm ³) Calcium and magnesium (mg CaCO ₃ /dm ³)		
	Dopływ Influent	Odplyw Effluent	% redukcji % reduction
≤ 14; n = 5	$\frac{366 - 379}{371}$	$\frac{54 - 64}{59}$	$\frac{82.6 - 85.8}{84.1}$
15 - 20; n = 6	$\frac{358 - 396}{376}$	$\frac{42 - 54}{48}$	$\frac{86.0 - 88.4}{87.2}$
> 20; n = 6	$\frac{362 - 399}{378}$	$\frac{41 - 74}{58}$	$\frac{81.2 - 88.9}{84.6}$

Tabela 3. Redukcja fosforanów, fosforu ogółem oraz sumy wapnia i magnezu podczas oczyszczania ścieków w kolumnie piaskowej przy pH = 11. Doświadczenie na Osowej Górze (w liczniku: zakresy wartości, w mianowniku: wartości średnie, n: liczba dni pomiarów)

Table 3. Orthophosphate, total phosphate, calcium and magnesium reduction with pellet reactor at pH = 11 (in numerator: value range, in denominator average value, n: the number of measurement days)

Temperatura temperature °C	Fosforany (mg P-PO ₄ /dm ³) Orthophosphate (mg P-PO ₄ /dm ³)		
	Dopływ Influent	Odływ Effluent	% redukcji % reduction
≤ 14; n = 10	$\frac{0.45 - 1.12}{0.73}$	$\frac{0.25 - 0.48}{0.35}$	$\frac{35.3 - 62.7}{50.2}$
15 - 20; n = 6	$\frac{0.51 - 1.02}{0.77}$	$\frac{0.10 - 0.42}{0.21}$	$\frac{54.3 - 84.4}{73.3}$
> 20; n = 7	$\frac{0.55 - 2.75}{1.31}$	$\frac{0.10 - 0.52}{0.20}$	$\frac{60.9 - 92.5}{83.2}$
Temperatura Temperature °C	Fosfor ogółem (mg Pog/dm ³) Total phosphate (mg Pog/dm ³)		
	Dopływ Influent	Odływ Effluent	% redukcji % reduction
≤ 14; n = 10	$\frac{1.07 - 1.98}{1.49}$	$\frac{0.74 - 1.37}{0.98}$	$\frac{25.0 - 46.8}{34.4}$
15 - 20; n = 6	$\frac{0.86 - 1.87}{1.38}$	$\frac{0.25 - 0.87}{0.54}$	$\frac{23.7 - 73.3}{58.7}$
> 20; n = 7	$\frac{0.91 - 3.33}{2.09}$	$\frac{0.24 - 0.97}{0.50}$	$\frac{65.9 - 87.1}{74.4}$
Temperatura Temperature °C	Wapń i magnez (mg CaCO ₃ /dm ³) Calcium and magnesium (mg CaCO ₃ /dm ³)		
	Dopływ Influent	Odływ Effluent	% redukcji % reduction
≤ 14; n = 10	$\frac{348 - 402}{373}$	$\frac{24 - 52}{39}$	$\frac{85.9 - 93.3}{89.7}$
15 - 20; n = 6	$\frac{358 - 396}{376}$	$\frac{20 - 42}{32}$	$\frac{89.4 - 94.5}{91.7}$
> 20; n = 7	$\frac{362 - 405}{382}$	$\frac{14 - 47}{29}$	$\frac{88.1 - 96.1}{92.4}$