

Wacław KUSZNIK,  
Matylda KRAWCZYK,  
Jakub KRAWCZYK

## USUWANIE FOSFORANÓW ZE ŚCIEKÓW PRZY UŻYCIU $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

**Streszczenie.** Przy użyciu ścieków zawierających od 10 do 60  $\text{mgPO}_4^{3-}/\text{dm}^3$  przebadano proces usuwania fosforanów ze ścieków za pomocą chlorku żelazowego  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Przy różnych początkowych stężeniach fosforanów ustalono stosunek Fe do P zapewniający końcowe stężenie 0,5  $\text{mgPO}_4^{3-}/\text{dm}^3$ . Określono także wpływ alkalizacja na efekt usuwania fosforanów. Stwierdzono, że usuwanie fosforanów ze ścieków w określonych warunkach, posiada charakter strącania, a nie koagulacji. Przebadano również warunki sedimentacji zawiesiny uzyskanej w procesie strącania.

Problem czystości wód naturalnych w świecie współczesnym nabiera coraz większej wagi. Do istotnych działań dla zachowania czystości wód należy ich ochrona przed eutrofizacją [1]. Można to osiągnąć między innymi poprzez znaczne ograniczenie ładunku fosforu wprowadzonego ze ściekami do wód powierzchniowych [1, 8]. Wysoki stopień usunięcia fosforu ze ścieków można uzyskać na drodze biologicznej, przy zachowaniu odpowiednich parametrów pracy instalacji do biologicznego oczyszczenia [2, 4]. Jednakże uzyskany tą drogą stopień usunięcia fosforu nie eliminuje całkowicie zjawiska zakwitnięcia glonów. W tej sytuacji zwrócono uwagę na fizykochemiczne metody usuwania ze ścieków związków fosforu, głównie ortofosforanów [5, 12].

Najwięcej informacji literaturowych o usuwaniu fosforu dotyczy metod strącania i koagulacji [5, 9, 13]. Różne rozwiązania technologiczne procesu chemicznej eliminacji fosforu wynikają w dużej mierze z odmienności mechanizmu działania zastosowanych reagentów [13]. W wykonanej pracy podjęto próbę wyboru optymalnego, ekonomicznie opłacalnego sposobu strącania, jak również ustalenia miejsca jego zastosowania w procesie technologicznym oczyszczania ścieków.

### Część doświadczalna

#### Metodyka badań

Badania przeprowadzono przy użyciu ścieków preparowanych, uzyskanych przez rozpuszczenie  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  w wodzie wodociągowej.

W procesie strącania stosowano następujące reagenty:

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{CaO}$ .

Obserwacje procesu technologicznego wymagały analitycznej kontroli charakterystycznych parametrów.

W zakres badań analitycznych wchodziły następujące oznaczenia:

- fosforanów,  $\text{mgPO}_4^{-3}/\text{dm}^3$
- odczynu pH
- żelaza  $\text{mgFe}/\text{dm}^3$
- potencjału elektrokinetycznego powstałego osadu, mV
- temperatury, °C.

Do oznaczenia fosforanów metodą kolorymetryczną przy użyciu kwasu askorbinowego zastosowano autoanalyzer firmy VEB MIW FRÜGGEATE MEDINGEN SITZ FREITAL typ 101 [3].

Odczyn oznaczano metodą elektropotencjometryczną przy użyciu pH-metru cyfrowego typ N-517 [6].

Żelazo ogólne oznaczano metodą kolorymetryczną przy użyciu rodanku amonowego [6].

Potencjał elektrokinetyczny mierzono dzetametrem [10].

Badania technologiczne obejmowały proces koagulacji strącania oraz obserwację sedimentacji wytworzonego osadu.

Proces szybkiego mieszania trwał przez 1 minutę, a sedimentacja trwała 30 lub 120 minut.

Obserwacje procesu sedimentacji zawiesiny wytworzonej w wyniku procesu strącania prowadzono w lejach Imhoffa i cylindrach Spillnera zgodnie z ogólnie przyjętą metodyką [14].

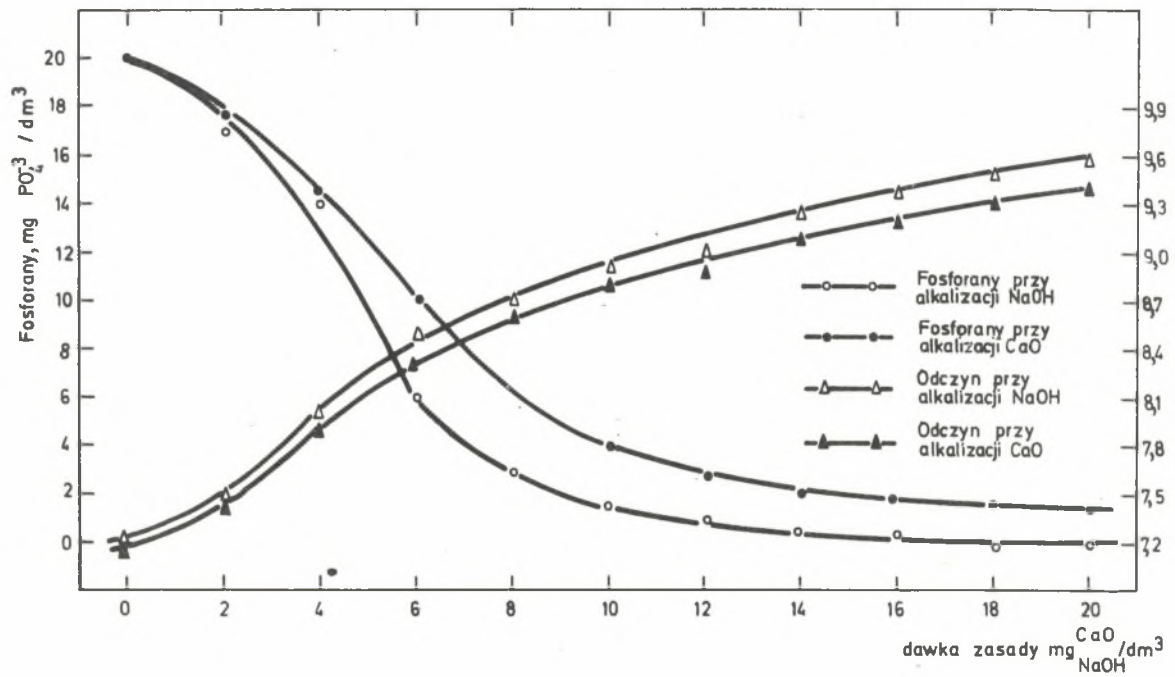
#### Przebieg badań

Początkowy etap badań poświęcono wyznaczeniu optymalnych dawek reagentów użytych do usuwania fosforanów ze ścieków. We wstępnej części badań stosowano ścieki o stężeniu  $20 \text{ mgPO}_4^{-3}/\text{dm}^3$ , a dawki reagentów mieściły się w granicach  $10-100 \text{ mgMe}/\text{dm}^3$ . Wyniki tego etapu badań przedstawia tabela I.

Tabela I

Dawki reagentów, przy których uzyskano największe usunięcie fosforanów ze ścieków o stężeniu początkowym  $20 \text{ mg PO}_4^{-3}/\text{dm}^3$

| Rodzaj reagentu   | Dawka optymalna<br>$\text{mg Me}/\text{dm}^3$ | Pozostała ilość fosforanów<br>$\text{mg PO}_4^{-3}/\text{dm}^3$ |
|---|---|---|
| $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$               | 100   | 0,8   |
| $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$               | 80  | 1,9   |
| $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ | 50  | 0,8   |
| $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$               | 35  | 0,1   |



Rys. 1. Strącanie fosforanów w środowisku alkalicznym

Ponieważ najlepsze efekty usuwania fosforanów uzyskano przy użyciu  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , w dalszej części badań stosowano  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Szczególne badania mechanizmu działania  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  rozpoczęto od ustalenia wpływu operacji wolnego mieszania na efekt procesu.

Wyniki uzyskane w tej części badań uzasadniały wykonanie pomiaru potencjału elektrokinetycznego, jaki wykazują cząstki stałe, pojawiające się po dodaniu  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Kolejnym etapem badań nad możliwością strącania fosforanów ze ścieków było prześledzenie efektów, które można uzyskać przez samą korektę odczynu. Efekty strącania fosforanów przy użyciu zasady sodowej  $\text{NaOH}$  i zasady wapniowej  $\text{CaO}$  przedstawiono na rys. 1. Stosowane dawki w granicach od 20 - 200 mg zasady/ $\text{dm}^3$ .

W następnej części badań rozszerzono obserwacje do stężeń fosforanów w ściekach preparowanych w zakresie od 10 - 60  $\text{mgPO}_4^{-3}/\text{dm}^3$ . Dla takich wartości fosforanów wyznaczono optymalny stosunek żelaza Fe do fosforu P, przy którym w ściekach pozostaje nie więcej niż 0,5 mg  $\text{PO}_4^{-3}/\text{dm}^3$ . Wystarczające dawki żelaza do strącania fosforanów w rozszerzonym zakresie oraz optymalny stosunek żelaza do fosforu ukazuje tabela II.

Tabela II

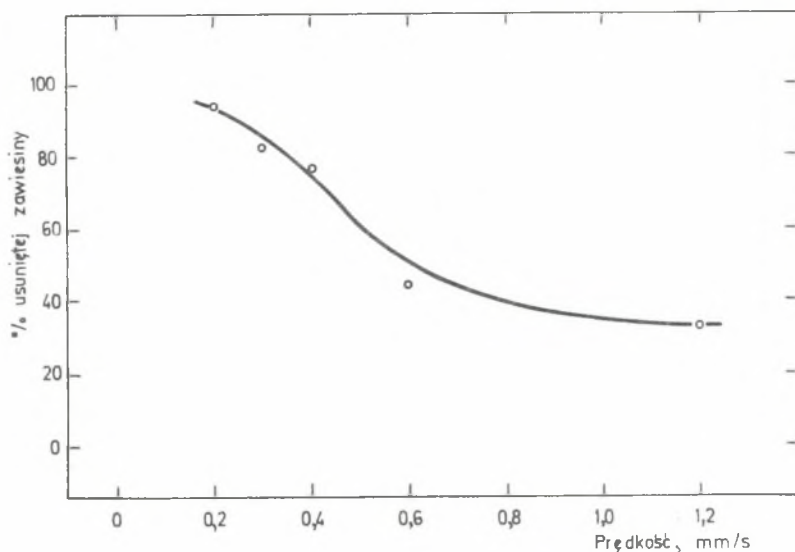
Zależność ilorazu  $\text{Fe}^{+3}/\text{P}_{0,5}$  od stężenia początkowego fosforanów

| Początkowe stężenie fosforanów<br>$\text{mg PO}_4^{-3}/\text{dm}^3$ | Dawka $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ powodująca wymagany stopień usunięcia fosforanów<br>$\text{mgFe}^{+3}/\text{dm}^3$ | Iloraz<br>$\frac{\text{Fe}^{+3}}{\text{P}_{0,5}}$ |
|---|--|---|
| 10  | 17   | 5,8   |
| 20  | 35   | 5,5   |
| 30  | 48   | 5,2   |
| 40  | 65   | 5,0   |
| 50  | 70   | 4,3   |
| 60  | 80   | 4,1   |

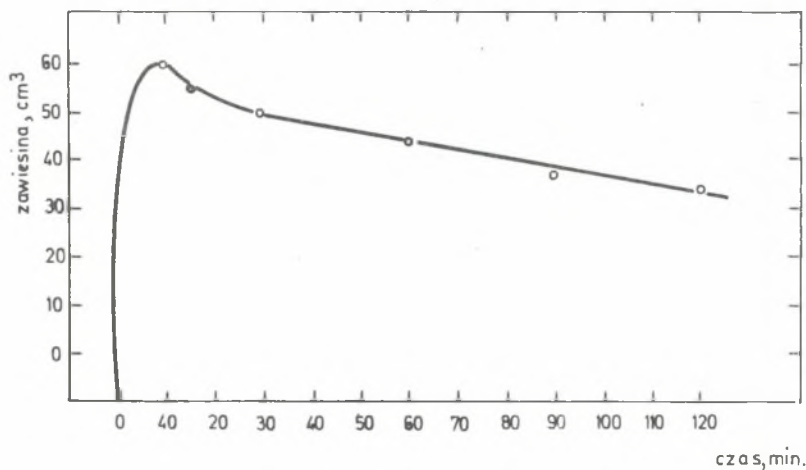
Ponieważ obok istniejącego problemu samego strącania fosforanów dla osłów technicznych ważne jest zagadnienie usuwania powstałej zawiesiny, postanowiono przebadać to zjawisko. W tym celu należało poznać charakter zawiesiny oraz prędkość jej sedimentacji. Obserwacje przeprowadzono z zawiesiną uzyskaną przez strącanie fosforanów ze ścieków o zawartości 20 mg  $\text{PO}_4^{-3}/\text{dm}^3$ , przy zastosowaniu optymalnych, uprzednio wyznaczonych parametrów przy użyciu  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Dla określenia charakteru zawiesiny prowadzono badania w leju Imheffa, a wyniki przedstawiono na rys. 2.

Natomiast prędkość opadania zawiesiny badano w cylindrach Spillnera, a uzyskane wyniki zilustrowano na rys. 3.



Rys. 2. Krzywa sedymentacyjna zawiesiny uzyskanej w wyniku strącania fosforanów



Rys. 3. Opadalność zawiesiny w leju Imhoffa

## Omówienie wyników

Spśród różnych sposobów usuwania fosforanów ze ścieków najbardziej uzasadnione wydaje się usuwanie związków fosforowych ze ścieków biologicznie oczyszczonych. Pozwala to unikać koniecznego w metodzie symultanicznej wprowadzenia reagentów do komór osadu czynnego, co może mieć niekorzystny wpływ na biomasę osadu. Poza tym koszty zastosowania tej metody po oczyszczeniu biologicznym byłyby mniejsze od strącania wstępnego. Dla istniejących oczyszczalni niepotrzebna jest budowa dodatkowych obiektów, wystarczy tylko wprowadzenie reagentów w odpowiedniej ilości do koryta odpływowego ścieków oczyszczonych z komory napowietrzania do osadników wtórnych. Dlatego wykonana praca poświęcona jest metodzie strącania fosforanów ze ścieków biologicznie oczyszczonych. Dla zachowania jednakowych warunków badań stosowano ścieki syntetyczne, uzyskane przez dozowanie fosforanów do wody wodociągowej do poziomu  $20 \text{ mgPO}_4^{-3}/\text{dm}^3$ . Ponieważ polskie normy nie określają dopuszczalnego stężenia fosforanów zrzuconych do odbiorników ze ściekami, przy ocenie skuteczności badanych metod strącaniowych przyjęto konieczność usuwania fosforanów do  $0,5 \text{ mgPO}_4^{-3}/\text{dm}^3$ . Wielkość ta jest charakterystyczna dla wód II klasy czystości.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że wymagany stopień usunięcia fosforanów uzyskano przy zastosowaniu różnych dawek poszczególnych reagentów (tabela I). Wielkości optymalnych dawek reagentów różniły się znacznie, wynosiły od 35 do  $100 \text{ mgMe}/\text{dm}^3$ . Z przebadanych reagentów najmniejsze zużycie wykazał chlorek żelazowy  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i dlatego w dalszych badaniach wykorzystywano ten związek chemiczny.

Dla poznania mechanizmu procesu, którego jednoznacznie nie można było określić, przebadano efekty usuwania fosforanów zarówno po szybkim, jak i po wolnym mieszaniu. Wyniki badań wykazały, że jest to proces wyłącznie strącania.

Stopień usunięcia fosforanów był identyczny w serii badań, w których stosowano szybkie mieszanie przez 1 min oraz szybkie mieszanie przez 1 min. i 30-minutowe wolne mieszanie. Dla dawek powyżej  $35 \text{ mgFe}^{+3}/\text{dm}^3$  w próbach pozostały śladowe ilości fosforanów. Opierając się na tych wynikach oraz na pomiarach potencjału elektrokinetycznego osadu, który był równy zeru, dalsze obserwacje przeprowadzono tylko dla procesu strącania, tzn. po szybkim mieszaniu.

Alkalinizację środowiska uzyskano przez dawkowanie zasady sodowej i wapniowej. Dawki zasad w granicach od 20 do  $200 \text{ mg zasady}/\text{dm}^3$  powodowały wzrost odczynu w zakresie 7,2 - 9,6 pH przy znacznym, bo aż 90% spadku zawartości fosforanów (rys. 1). Tak wysoki procent usunięcia fosforanów sugeruje stosowanie tej operacji bezpośrednio przed dawkowaniem  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , który służyłby do końcowego strącania fosforanów. Połączenie obu reagentów jest znacznie tańsze niż zastosowanie samego chlorku żelazowego. Wyn obserwacji procesu alkalinizacji (rys. 1) pozwalają stwierdzić, że ze wzglę-

du na nieznaczne różnice w efekcie strącania fosforanów przy użyciu NaOH i CaO najwłaściwsze wydaje się stosowanie do alkalizacji zasady wapniowej. Przy stwierdzeniu tym kierowane się czynnikami ekonomicznymi i praktycznymi.

Optymalny odczyn dla procesu strącania przy pomocy  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wynosi od 5 - 7 pH i powyżej 8,5 pH [7].

Z uwagi na przyjętą technologię zakres ten należy ograniczyć do odczynu powyżej 8,5 pH. Odczyn 9,0 pH uzyskano przy dawce 130 mg CaO/dm<sup>3</sup> i jednocześnie pozostało 2,5 mg  $\text{PO}_4^{-3}$ /dm<sup>3</sup> (rys. 1). Końcowe strącanie fosforanów do poziomu 0,5 mg  $\text{PO}_4^{-3}$ /dm<sup>3</sup> wymagałoby już stosunkowo niskiej dawki  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Obserwacje procesu strącania fosforanów przy użyciu  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wskazują, że ze wzrostem zawartości fosforanów w ściekach maleje ilość żelaza konieczna do usunięcia 1 mg  $\text{PO}_4^{-3}$  ze ścieków, przy założeniu identycznego efektu oczyszczenia (tabela II). Pozwala to na stwierdzenie, że użycie  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  do strącania fosforanów jest szczególnie korzystne przy znacznej ich zawartości w ściekach.

Badania zawiesiny powstającej przy usuwaniu fosforanów wykazały, że zastosowanie chlorku żelazowego jako środka strącającego prowadzi do powstania zawiesiny o charakterze kłaczkowatym (rys. 2). Powstała zawiesina charakteryzuje się dobrymi właściwościami sedymentacyjnymi. Przy prędkości sedymentacji 0,2 mm/s opada 93% tej zawiesiny (rys. 3).

### Podsumowanie

Spśród różnych rozwiązań chemicznych procesu usuwania fosforanów szczególnie korzystna wydaje się metoda strącania końcowego. Za rozwiązaniem takim przemawia:

- 1) małe zużycie reagentów w porównaniu np. ze wstępnym strącaniem,
- 2) nieobciążanie komory osadu czynnego osadem nadmiernym,
- 3) możliwość adaptacji do tego celu np. komór chlorowania w istniejących oczyszczalniach bądź też realizacja procesów w przewodach łączących komory osadu czynnego z osadnikiem wtórnym.

Do końcowego usuwania fosforanów metodą chemiczną optymalny wydaje się proces polegający na wspólnym zastosowaniu alkalizacji wapnem i użycia chlorku żelazowego.

Działanie chlorku żelazowego w odpowiednich warunkach powoduje strącanie fosforanów z pominięciem mechanizmu typowego dla koagulacji.

УДАЛЕНИЕ ФОСФАТОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД  
ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ХЛОРИСТОГО ЖЕЛЕЗА

Р е з ю м е

В работе, используя сбросы имеющие от 10 до 60 мг  $\text{PO}_4^{-3}/\text{дм}^3$ , исследован процесс удаления фосфатов из сточных вод при помощи хлористого железа  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Для разных начальных концентраций фосфатов определено отношение Fe к P дающее окончательную концентрацию 0,5 мг  $\text{PO}_4^{-3}/\text{дм}^3$ . Показано, что удаление фосфатов из сбросов в определенных условиях имеет характер осаждения а не коагуляции. Исследованы также условия седиментации эмульсии полученной в процессе осаждения.

PHOSPHATES ELIMINATION FROM SEWAGE USING  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

S u m m a r y

The phosphates elimination from sewage using  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  has been investigated. Sewage containing 10-60 mg  $\text{PO}_4^{-3}/\text{дм}^3$  is used, the ratio Fe to P is found ensuring final concentration 0.5 mg  $\text{PO}_4^{-3}/\text{дм}^3$  in spite of different initial concentration of phosphates. The effect of alkalization is also studied. The phosphates elimination in the given conditions is found to be a precipitation rather than a coagulation process. Conditions of sedimentation are also tested in the precipitation process.