

Wacław KUSZNIK,
Lidia PONIATOWSKA

BADANIA FIZYKOCHEMICZNYCH METOD STOSOWANYCH DO USUWANIA ZWIĄZKÓW FOSFORU ZE ŚCIEKÓW

Streszczenie. Konieczność ochrony wód naturalnych przed autroficacją oraz perspektywą zastosowania procesów odnowy wody skłoniły do podjęcia badań fizykochemicznych metod usuwania związków fosforu ze ścieków w warunkach krajowych.

Dla ścieków zawierających od 10 do 60 mg $\text{PO}_4^{-3}/\text{dm}^3$ przebadano procesy chemicznego strącania i koagulacji.

W procesach chemicznych stosowano sole glinu i żelaza.

Szczególne uwagę zwrócono na ustalanie mechanizmów procesu polegającego na chemicznym strącaniu, koagulacji oraz sorpcji na osadzie pokoagulacyjnym. Określenie warunków, w których o efektywności procesu decyduje jeden z tych mechanizmów jest ważne przy doborze prawidłowej technologii i urządzeń.

Ochrona wód naturalnych przed eutrofizacją wymaga znacznego ograniczenia ładunku fosforu wprowadzanego do nich wraz ze ściekami. Oczyszczony ścieki miejskie i przemysłowe, obok spływu z nawożonych pól oraz opadów atmosferycznych stanowią największe, a zarazem stosunkowo łatwe do opanowania źródło fosforu wprowadzanego do środowiska wodnego. Przy doborze odpowiednich warunków pracy, np. instalacji osadu czynnego, obejmujących wysokie stężenie osadu, jego niskie obciążenie i długi czas napowietrzania, można uzyskać wysoki stopień usunięcia fosforu na drodze biochemicznej. W ściekach oczyszczonych pozostaje jednak nadal kilka miligramów fosforu w 1 dm^3 , podczas gdy stężenie rzędu ułamka miligramu w 1 dm^3 jest wystarczające dla powstania zakwitów glonów [1,3,8].

Analiza pracy oczyszczalni ścieków w Górnośląskim Okręgu Przemysłowym wykazuje znaczne przeciążenie wszystkich obiektów. Wyklucza to eliminację fosforu na drodze biologicznej bez szerokiej i kosztownej rozbudowy oczyszczalni. W tej sytuacji zwrócono uwagę na fizykochemiczne metody usuwania związków fosforu, głównie fosforanów ze ścieków.

Literatura informuje o badaniach wykonanych w skali laboratoryjnej, ułamkowo-technicznej bądź technicznej nad usuwaniem związków fosforu przy użyciu metod:

- wymiany jonowej,
- filtracji kontaktowej,
- sorpcji,
- chemicznego strącania i koagulacji.

Nesbitt [14] twierdzi, że klasyczna wymiana jonowa nie znajduje praktycznego zastosowania z uwagi na konieczność całkowitego wstępnego usunięcia związków organicznych i sklarowania ścieków. Realna wydaje się natomiast wymiana jonowa przy zastosowaniu żywic makroporowatych, które mogą również absorbować duży ładunek substancji organicznych.

Obserwacje procesu filtracji kontaktowej w skali laboratoryjnej przeprowadził Kavanaugh wraz ze współpracownikami [9]. Jako koagulant stosowali 14-procentowy roztwór chloru żelazowego $FeCl_3$ w ilościach zapewniających iloraz Fe do P równy 1,5. Przy zastosowaniu polielektrolitu w ilości 1 procent w stosunku do koagulanta oraz przy użyciu różnych złóż filtracyjnych uzyskali 95-procentowy efekt usunięcia fosforu.

Liczne prace poświęcono zastosowaniu metod sorpcyjnych do usuwania fosforanów. Smith i Mine You-Hwang [15] wykazali przydatność kilku minerałów z grupy krzemianów magnezowych. Gangoli i Thodos [4] wskazali na zdolność sorbowania fosforanów przez ppyłki będący produktom odpadowym w elektrowniach. Kilku autorów [4,6,7] wykazało, że przy użyciu tlenku glinu Al_2O_3 aktywowanego kwasem azotowym można uzyskać usunięcie fosforanów powyżej 99 procent, jeden gram Al_2O_3 sorbuje do 20 mg ortofosforanów. Wyniki tych badań, prowadzonych przy użyciu granulowanego i sproszkowanego tlenku glinu, nie zostały potwierdzone w obserwacjach własnych autorów [13]. Mogło to być spowodowane jakością sorbenta.

Najwięcej informacji literaturowych dotyczy metod chemicznego strącania i koagulacji [2,5,10,11,12,13]. W metodach tych stosowano sole glinu i żelaza, jak: $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $FeCl_3 \cdot H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeSO_4 \cdot 18H_2O$ oraz wapno CaO. Często proces wspomagano przez flokulanty. Zależnie od warunków lokalnych i technologii stosowanej na oczyszczalni ścieków stosowano różne rozwiązania, np.:

- strącanie wstępne, gdy reagenty dozowano między piaskownikiem i osadnikiem wstępnym,
- dozowanie reagentów do komór napowietrzania, określane jako metoda symultaniczna,
- strącanie związków fosforu ze ścieków biologicznie oczyszczonych, szczególnie interesujące w warunkach pracy oczyszczalni ścieków województwa katowickiego.

Cavagnaro i współpracownicy [2] stosując 360 mg $Ca(OH)_2/dm^3$ i 4,2 mg Fe^{+3}/dm^3 uzyskali obniżenie stężenia fosforu w ściekach oczyszczonych z 4,2 do 0,2 mg P/ dm^3 . Leentvaar z zespołem [12] przy dawce 75 mg Fe^{+3}/dm^3 uzyskali 96-procentowe usunięcie fosforu, zaś przy strącaniu wapnem i korekcie odczynu do 11 pH osiągnęli 94-procentową eliminację połączeń fosforu. Usuwanie fosforu za pomocą żelaza trójwartościowego, dozowanego w postaci $FeCl_3$, badali również Kavanaugh i współpracownicy [10] uzyskując do 95 procent usunięcia fosforu. O dobrych efektach osiągniętych przy użyciu wapna, alunu, glinianu sodu i chlorku żelazowego donoszą również King i

Hazelwood [11]. Podstawy teoretyczne usuwania fosforu przez strącanie i koagulację podali Stumm i Sigg [16], przedstawiając różne mechanizmy działania soli glinu i żelaza z fosforami. Można sądzić, że opisane w literaturze różne rozwiązania technologiczne procesu chemicznej eliminacji fosforu wynikają w dużej mierze z odmienności tych mechanizmów. Skłoniło to do podjęcia dalszych badań chemicznych metod usunięcia fosforanów.

Część doświadczalna

Substraty badań

W badaniach stosowano:

- ścieki oczyszczone biologicznie, po osadniku wtórnym, w których regulowano stężenia ortofosforanów przez dozowanie KH_2PO_4 ;
- reagenty: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NaOH , HCl i CaO wyprodukowane przez POCH w Gliwicach oraz $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - produkcji węgierskiej.

Metodyka badań analitycznych

Badania technologiczne wymagały kontroli parametrów charakteryzujących obserwowane procesy. Do parametrów tych należały:

- indeks osadowy, aktywność enzymatyczna osadu oraz chemiczne zapotrzebowanie tlenu oznaczone ogólnie przyjętymi metodami,
- stężenie ortofosforanów, oznaczone przy użyciu automatycznego analizatora, działającego na zasadzie spektrofotometru z kłuwetą przepływową firmy VEB MIW PRUFGERÄTE MEDINGEN, SITZ FREITAL,
- odczyn, oznaczany metodą elektrometryczną, przy użyciu pH-metru typu N-512 firmy ELPO,
- potencjał elektrokinetyczny, oznaczany za pomocą dzetametru, wyprodukowanego przez Instytut Podstawowych Problemów Elektrotechniki i Energoelektroniki Politechniki Śląskiej w Gliwicach.

Metodyka badań technologicznych

Do badań fizykochemicznych procesów usuwania związków fosforu ze ścieków potrzebne były ścieki biologicznie oczyszczone o ustabilizowanym składzie. Dla ich uzyskania w laboratoryjnych komorach napowietrzania, sprzężonych z osadnikiem kieszeniowym, wyhodowano osad czynny z osadu nadmierne i przefermentowanego, pobranego na oczyszczalni ścieków miejskich. Pojemność części roboczej komór wynosiła $12,5 \text{ dm}^3$. Mieszanie i napowietrzanie zawartości komór odbywało się przy użyciu aeratorów mechanicznych w warunkach niekontrolowanego nadmiaru powietrza. Po wyhodowaniu osadu komory zasilano ściekami syntetycznymi wg Weinbergera, stosując obciążenie w

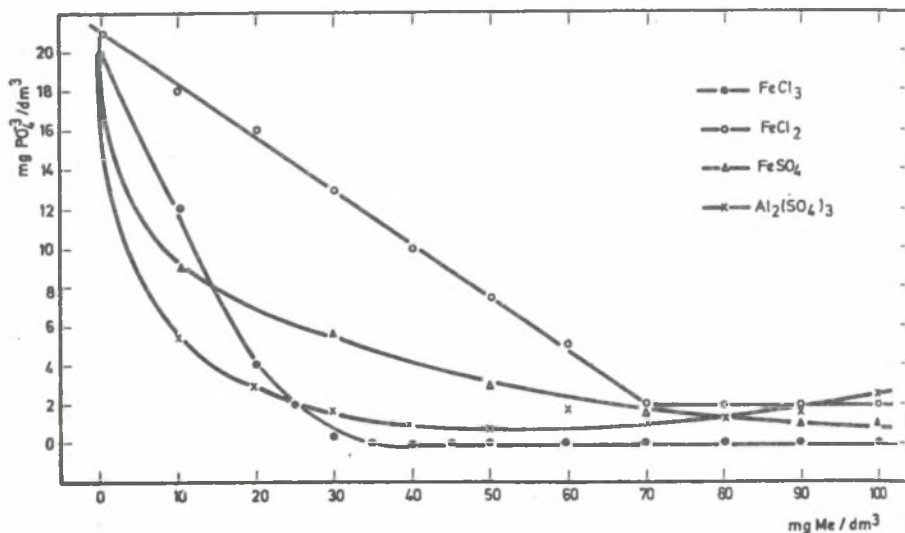
granicach od 0,4 do 0,5 g BZT₅/g osadu i dobę. Indeks osadowy w trakcie badań wahał się w granicach od 77 do 110, osad cechowała właściwa aktywność enzymatyczna. Odpiływ z osadnika wzbogacany w ortofosforany przez dozowanie KH₂PO₄ stanowił substrat do dalszych badań. Cechowało go chemiczne zapotrzebowanie tlenu w granicach od 50 do 70 mg O₂/dm³.

Obserwacje procesu chemicznego strącania i koagulacji prowadzono przy użyciu 6-stanowiskowego koagulatora laboratoryjnego. Komory reakcji stanowiły szklane naczynia o pojemności 2 dm³, zawartość komór mieszano za pomocą mieszadeł mechanicznych o regulowanej prędkości obrotów. Reagenty służące do strącania dozowano w postaci roztworów 3- do 5-procentowych, środki służące do korekty odczynu w postaci roztworów 1-procentowych. Ze względu na cel obserwacji, po wprowadzeniu reagentów stosowano szybko i wolne mieszanie przez określony czas. Stężenie ortofosforanów oraz odczyn kontrolowano przed i po każdej operacji. Dla oznaczania fosforanów próbki poddawano sedimentacji lub sączono przez bibułę filtracyjną.

Przebieg i wyniki badań

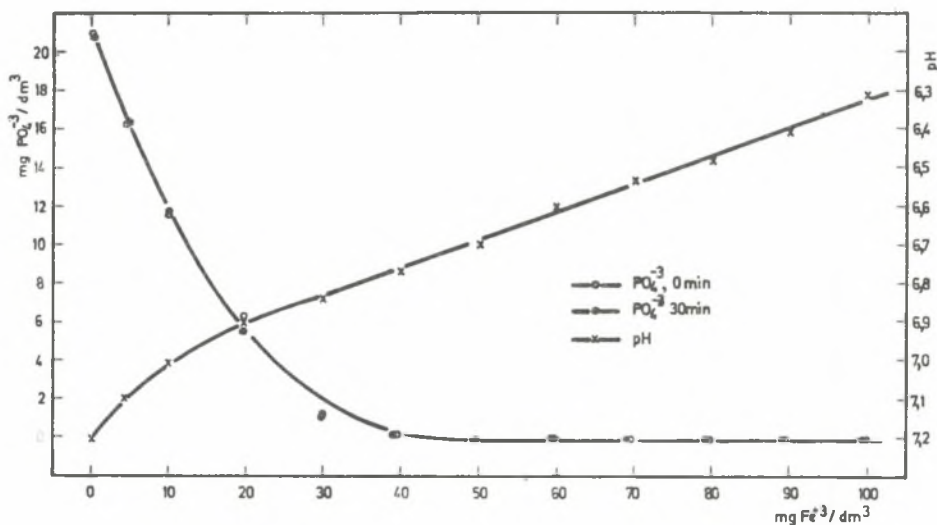
Wstępne badania procesu chemicznego strącania i koagulacji fosforanów przeprowadzono przy użyciu soli glinu i żelaza: Al₂(SO₄)₃·18H₂O, FeCl₃·6H₂O, 7H₂O i FeCl₂·4H₂O. Zastosowano dawki reagentów zapewniających stężenie glinu i żelaza w granicach od 10 do 100 mg/dm³ 10 mg, zaś stężenie ortofosforanów w ściekach podniesiono do 20 mgPO₄⁻³/dm³.

W procesie zastosowano 1-minutowe szybko i 30-minutowe wolne mieszanie. Wyniki uzyskane w tej części badań przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Wpływ rodzaju i dawki reagenta na proces usuwania ortofosforanów ze ścieków

Wyniki badań wstępnych skłoniły do ich kontynuowania przy użyciu soli żelaza trójwartościowego oraz glinu. Kolejne obserwacje poświęcono sprawdzeniu sugestii Stumm i Sigg [16] dotyczącej mechanizmu procesu. W tym celu, przy zachowaniu stężenia ortofosforanów oraz dawek reagentów, przy 1-minutowym czasie szybkiego mieszania skracano czas wolnego mieszania do 25, 20, 15, 5 i 0 minut. Wyniki uzyskane przy użyciu $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ podczas wolnego mieszania przez 20 minut i bez wolnego mieszania wraz z obserwacjami zmian odczynu demonstruje rysunek 2.

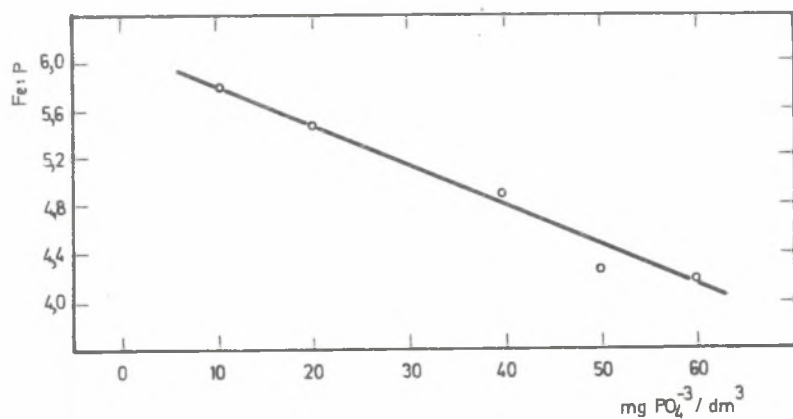


Rys. 2. Wpływ procesu wolnego mieszania na efekt usuwania ortofosforanów ze ścieków

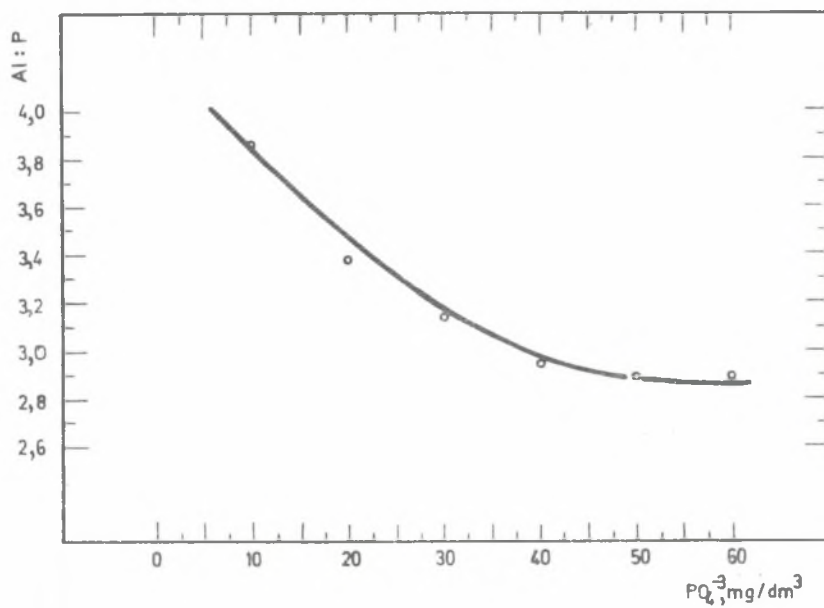
Kolejny fragment pracy poświęcono ustaleniu właściwego ilorazu Fe do P i Al do P, w zależności od stężenia ortofosforanów w ściekach. Stężenie ortofosforanów w ściekach uzyskane przez wprowadzenie KH_2PO_4 wynosiło od 10 do 60 $\text{mg PO}_4^{3-}/\text{dm}^3$, natomiast dawki reagentów zapewniały stężenie glinu lub żelaza od 10 do 350 mg/dm^3 . Zależność ilorazu Fe do P, przy którym uzyskano obniżenie ortofosforanów do 0,5 mg/dm^3 , od zawartości tych związków w ściekach demonstruje rysunek 3.

Tę samą zależność dla glinu przedstawiono na rysunku 4.

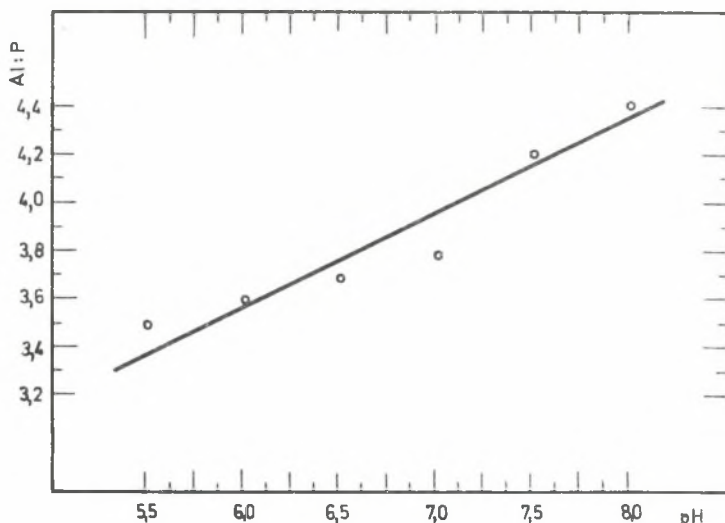
Przebadano również wpływ odczynu ścieków przed ich chemicznym preparowaniem, w zakresie od 5,5 do 8,0 pH, na wielkość dawki reagentów mierzoną ilorazem Me do P. Wyniki, które uzyskano przy stosowaniu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, przy wymaganym stopniu usunięcia ortofosforanów do 0,5 mg/dm^3 , przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 3. Zależność ilorazu Fe do P od stężenia ortofosforanów w ściekach



Rys. 4. Zależność ilorazu Al do P od stężenia ortofosforanów w ściekach



Rys. 5. Wpływ odczynu ścieków na wielkość ilorazu Al do P

Uzyskane do tej pory wyniki skłoniły również do pomiaru potencjału elektrokinetycznego osadu, który powstaje w procesie chemicznego usuwania ortofosforanów.

Omówienie wyników

Badania procesu chemicznego strącania i koagulacji ortofosforanów przy użyciu soli żelaza i glinu dostarczyły ciekawych spostrzeżeń. Wstępna część badań potwierdziła informacje literaturowe [2, 11, 12, 13, 16], że spośród czterech badanych reagentów najbardziej skuteczny jest chlorek żelazowy $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oraz siarczan glinu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Dla ścieków zawierających 20 mg $\text{PO}_4^{-3}/\text{dm}^3$ największe usunięcie ortofosforanów uzyskano przy użyciu $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ przy dawce reagenta zapewniającej iloraz Fe do P, równy 5,4, przy $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ przy dawce odpowiadającej ilorazowi Al do P równemu 7,7, zaś przy $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ iloraz Fe do P wynosił odpowiednio 10,7 i 13,8 (rys. 1). Spowodowało to wytypowanie do dalszych badań $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ oraz przyjęcie kryterium usunięcia ortofosforanów do 0,5 mg $\text{PO}_4^{-3}/\text{dm}^3$.

Kolejna część badań poświęcono ustaleniu optymalnego czasu flokulacji. Obserwacje tego parametru w przedziale od 0 do 30 minut dostarczyły zaskakujących wyników. Okazało, że czas wolnego mieszania praktycznie nie wpływa na efekt procesu (rys. 2). Pozwala to sądzić, że chemiczne usuwanie fo-

sforanów przy użyciu soli glinu i żelaza trójwartościowego ma charakter procesu chemicznego strącania, a nie koagulacji. Dla sprawdzenia słuszności tego wniosku wykonano pomiar potencjału elektrokinetycznego tworzącego się osadu; potencjał ten był równy lub bardzo bliski zeru. Potwierdza to teorię podaną przez Stumm i Sigg [16], według której o mechanizmie usuwania fosforanów przy użyciu soli glinu i żelaza decydują trzy parametry: ilość zawiesiny w mg/dm^3 , wielkość cząstek stałych oraz ich liczba w 1 dm^3 wody. Zgodnie z podanym przez autorów [16] nomogramem przy zawartości zawiesiny powyżej $100 \text{ mg}/\text{dm}^3$, cząsteczek o wymiarach powyżej $30\text{--}50 \text{ m}^6$ i ich koncentracji większej niż 10^4 w 1 cm^3 dla strącania fosforanów koagulacja jest zbędna, wystarczy sedymentacja, zaś przy mniejszej ilości zawiesiny wystarczą mikroosita. Stwierdzono również, że zastosowanie dawek chlorku żelazowego w granicach 10 do $100 \text{ mg Fe}^{+3}/\text{dm}^3$ powoduje zmianę odczynu ścieków od $7,2$ do $6,3$ pH (rys. 2). Podobne zależności zaobserwowano przy użyciu siarczanu glinu. Pozwala to na pominięcie korekty odczynu przy użyciu do strącania soli $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, gdyż w praktyce dawki metalu rzadko przekraczają $100 \text{ mg Me}/\text{dm}^3$.

Literatura podaje różne wielkości ilorazu Fe do P, przy którym następuje skuteczne usunięcie ortofosforanów. Można było przypuszczać, że wynika to między innymi z różnego stężenia ortofosforanów w ściekach poddawanych obróbce chemicznej. Jak wykazały wyniki badań (rys. 3,4), ze wzrostem stężenia ortofosforanów w ściekach biologicznie oczyszczonych od 10 do $60 \text{ mg PO}_4^{-3}/\text{dm}^3$ iloraz Me do P maleje o 25% . Kolejny fragment pracy dotyczył wpływu odczynu ścieków przed ich chemiczną obróbką na wielkość dawek reagentów. Badania w zakresie od $5,5$ do $8,0$ pH wykazały, że wzrostowi odczynu towarzyszy wzrost wymaganego ilorazu Me do P o 16% (rys. 5).

Podsumowanie

Badania przeprowadzone w skali laboratoryjnej miały charakter podstawowy. Skłoniło to autorów do użycia pożywki Weinbergera do zasilania komór napowietrzania, traktowania odpływu z osadników kieszeniowych tych komór jako ścieków oczyszczonych biologicznie oraz regulowanie stężenia ortofosforanów w tych ściekach w zakresie od 10 do $60 \text{ mg PO}_4^{-3}/\text{dm}^3$, wybiegających poza wielkości spotykane w praktyce.

Wyniki badań, pomimo przyjętych uproszczeń pozwoliły na sformułowanie kilku wniosków. Do ważnych należą stwierdzenia:

- chlorek żelazowy $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i siarczan glinowy $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ są solami, które skutecznie usuwają ortofosforany ze ścieków,
- efekt procesu zależy od dawki reagenta, która powinna zapewnić właściwy stosunek Me do P,
- na wielkość optymalnego stosunku Me do P wpływają między innymi stężenie fosforanów w ściekach oraz odczyn ścieków,

- działanie soli żelaza i glinu w określonych warunkach polega na szybkim chemicznym strącaniu a nie koagulacji, co pozwala wyeliminować wolne mieszanie.

Wnioski te są obecnie sprawdzane w skali ułamkowo-technicznej.

LITERATURA

- [1] Bernhardt H.: Die Verfahrenstechnische Konzeption der Phosphor - Eliminierung, Simposium "Begrenzung des Phosphoreintrages in stehende Gewässer, Siegburg 1978.
- [2] Cavagnaro P.V., Work S.W., Benett E.R. and Lindstedt E.R.: Enhancement of phosphorus removal through iron coagulation following lime precipitation, JWPCF, 50, 95-100 (1978).
- [3] Chojnacka A., Jędrysiak T.: Usuwanie fosforu jako sposobu zabezpieczenia zbiorników wodnych przed eutrofizacją. GW. 33, 432-434, (1973).
- [4] Gangoli N., Thodos G.: Phosphate adsorption studies, JWPCF, 45, 842-849 (1973).
- [5] Grossman A., Kuszniak W.: Zastosowanie fizykochemicznych metod usuwania związków fosforu w procesie odnowy wody. Materiały konferencji "Odnowy wody", 99-110, Wrocław 1980.
- [6] Huang Chin-Pao.: Removal of phosphate by powdered aluminium oxide adsorption, JWPCF, 49, 1811-1817 (1977).
- [7] Jee W.C.: Selective removal of mixed phosphates by activated alumina, JAWWA, 58, 239-247 (1966).
- [8] Jeszka P., Podgórnjak U., Poznańska K.: Redukcja fosforu w oczyszczalniach z osadem czynnym o przedłużonym osadzie napowietrzania. Materiały Międzynarodowej Konferencji "Wysokoefektywne metody oczyszczania ścieków" 187-200, Kraków 1978.
- [9] Kavanaugh U., Eugster J., Weber A. and Boller M.: Contact filtration for phosphorus removal, JWPCF 49, 2157-2172 (1977).
- [10] Kavanaugh W., Krejci W., Weber T., Eugster J. and Roberts P.: Phosphorus removal by postprecipitation with Fe (III), JWPCF, 50, 216-234 (1978).
- [11] King P.H., Hazelwood R.D.: Plant variables determine phosphorus removal methods, Water and Sewage Works, R 82 - R 87 (1979).
- [12] Leentvaar J., Werumeus Bunig W.G., Koppers H.M.M.: Physicochemical treatment of municipal wastewater coagulation-flocculation, Water Research, 12, 35-40 (1977).
- [13] Marteleo J., Digland F.A. and Partseau R.E.: Phosphorus removal in extended aeration systems by chemical clarifications, JWPCF, 51, 140-149 (1979).
- [14] Nesbitt J.B.: Phosphorus removal - the state of the art, JWPCF, 41, 701-713 (1969).
- [15] Smith W.W., Hwang Mine-You: Phosphate adsorption of magnesium silicates, JWPCF, 50, 2189-2197 (1978).
- [16] Stumm W., Sigg L.: Kolloidchemische Grundlagen der Phosphor-Elimination in Fällung, Flockung und Filtration, Zf Wasser - und Abwasser Forschung, 12, 73-83 (1979).

ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРИМЕНЯЕМЫХ
ДЛЯ УДАЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

Резюме

Необходимость охраны естественных вод перед эвтрофикацией а также перспектива применения процессов восстановления воды привели к исследованию физико-химических методов удаления соединений фосфора из сточных вод в условиях нашей страны. Для сбросов имеющих от 10-60 мг $\text{PO}_4^{-3}/\text{dm}^3$ исследованы процессы химического осаждения и коагуляции. В химических процессах применялись соли алюминия и железа. Особое внимание обращено на выявление механизмов процесса, заключающегося в химическом осаждении, коагуляции а также сорбции на коагуляционном осадке. Определение условий, при которых о эффективности процесса ренает один из указанных механизмов, является важным при подборе соответствующей технологии и устройств.

INVESTIGATION OF PHYSICAL-CHEMICAL METHODS USED IN PHOSPHORUS COMPOUNDS
ELIMINATION FROM SEWAGE

Summary

The necessity of natural waters protection against eutrophication and perspectives of water conditioning application have motivated investigation of the physical-chemical method of phosphorus compounds elimination from sewage. Chemical precipitation and coagulation processes are tested for sewage containing 10-60 mg $\text{PO}_4^{-3}/\text{dm}^3$. Aluminium and ferric salts are used in chemical processes. Special attention has been paid to mechanisms of chemical precipitation, coagulation and sorption in the postcoagulation sludge. It is important from technological and equipment design point of view.