

Hanna Korneluk, Maria Świdierska-Bróz

Ocena przydatności półpalonego dolomitu do usuwania związków fosforu z roztworów wodnych

Obowiązujące od trzech lat rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa, określające warunki odprowadzania ścieków do wód lub do ziemi [1], spowodowało m.in. konieczność etapowego wdrażania w oczyszczalniach ścieków wysoko efektywnych metod usuwania związków fosforu. Stosowane obecnie fizyczno-chemiczne i biologiczne metody eliminacji związków fosforu ze ścieków, przy ich różnej skuteczności, stwarzają dodatkowe problemy eksploatacyjne związane z nieszkodliwianiem powstających osadów. Przyczynkiem do innego rozwiązania zagadnienia defosfatacji ścieków mogą być doniesienia literaturowe o możliwościach usuwania związków fosforu w procesie filtracji na różnych złożach filtracyjnych [2–5].

W niniejszej pracy podjęto próbę określenia skuteczności usuwania związków fosforu z roztworów wodnych w procesie filtracji na złożu półpalonego dolomitu. Główną zaletą tego procesu, w stosunku do konwencjonalnej metody strącania fosforanów wapnem, może być eliminacja kłopotliwego dawkowania wapna oraz brak osadów, jak również wyraźne zmniejszenie kosztów rekarbonizacji ścieków. Prezentowane wyniki są efektem badań laboratoryjnych wykonanych dla roztworów modelowych, zawierających związki fosforu w ilości odpowiadającej ich zawartości w ściekach po mechaniczno-biologicznym oczyszczeniu.

Metodyka badań

Na podstawie wstępnych wyników testów statycznych nad usuwaniem związków fosforu na dolomitach o różnym składzie chemicznym, do badań w warunkach przepływowych wybrano tzw. dolomit półpalony, spiekany w temperaturze 850 °C, o następującym składzie: wapń (CaO) – 42,9 %, magnez (MgO) – 26,0 %, krzemionka (SiO₂) – 1,9 %, żelazo (Fe₂O₃) – 1,5 %, glin (Al₂O₃) – 1,0 % oraz strata prażenia – 24,3 %. Złoże filtracyjne stosowane w badaniach stanowiła warstwa dolomitu o wysokości 48,5 cm i uziarnieniu od 0,5 do 2,0 mm, umieszczona w szklanej kolumnie o średnicy 30 mm. Masa złoża wynosiła 400 g.

Filtrację realizowano w kierunku z góry ku dołowi w czterech następujących po sobie seriach badawczych, prowadzonych na tym samym materiale filtracyjnym. W każdej kolejnej serii stosowano inną prędkość filtracji, tj. 3; 5; 10 i 7 m/h, odpowiednio. Po zakończeniu każdej serii badań, trwającej 8 godzin, złoże filtracyjne płukano wodą wodociągową.

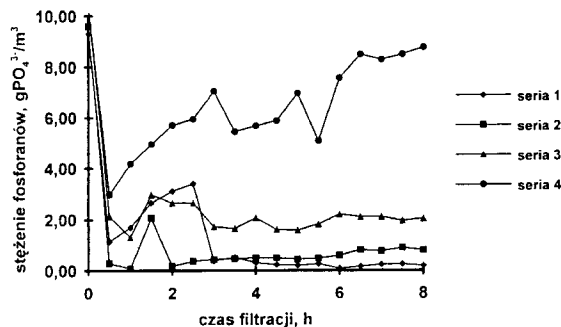
Roztwory modelowe przygotowano na bazie wody wodociągowej, do której dodano określoną ilość KH₂PO₄, uzyskując początkowe stężenie fosforanów w roztworze równe 10 gPO₄³⁻/m³. Szkło

laboratoryjne stosowane w badaniach było myte przy użyciu detergentów wolnych od fosforanów i przemywane stężonym HCl.

Próby filtratu do oznaczeń fosforu ogólnego i pH pobierano co 30 minut, natomiast do oznaczeń wapnia i magnezu – co godzinę. Fosfor ogólny oznaczano w próbach zmineralizowanych w środowisku stężonych kwasów: nadchlorowego i azotowego. Po mineralizacji próby neutralizowano 20-procentowym roztworem NaOH wobec fenoloftaleiny, a stężenie ortofosforanów oznaczano kolorymetrycznie metodą molibdenianową z kwasem askorbinowym [6], mierząc absorbancję na spektrofotometrze typu Spekol (kuwety 5 cm). Wapń i magnez oznaczano metodą wersenianową.

Wyniki badań

Efektywność usuwania związków fosforu na złożu dolomitowym, w zależności od czasu filtracji, przedstawiono na rysunku 1.



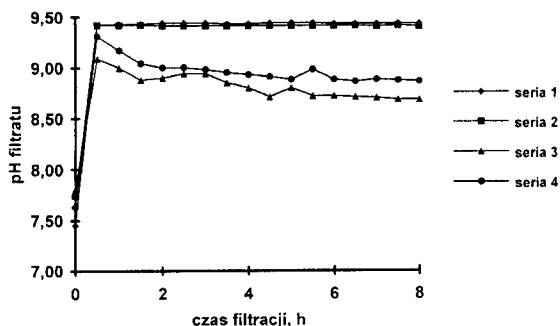
Rys. 1. Zmiany stężenia fosforanów w filtracie w zależności od prędkości i czasu filtracji

W badaniach stwierdzono bardzo dużą sprawność usuwania fosforanów, szczególnie w dwóch pierwszych seriach badań. Sprawność procesu rosła wraz ze wzrostem czasu filtracji, z charakterystycznym punktem załamania po około 1,5–2,5 godzinach filtracji. W każdej kolejnej serii sprawność usuwania fosforanów była mniejsza: w pierwszej serii jej maksymalna wartość wynosiła 98 %, zaś w czwartej serii zmniejszyła się do 52,4 %. Stężenie fosforu ogólnego w filtracie wahało się od 0,08 do 8,76 gPO₄³⁻/m³ (rys.1). Zgodnie z cytowanym wcześniej rozporządzeniem [1], w większości przypadków stężenie fosforu ogólnego w ściekach powinno być obniżone co najmniej do poziomu 1,0 gP/m³ (ok. 3,0 gPO₄³⁻/m³). Wynika stąd, że badane złoże dolomitowe usuwało związki fosforu do wymaganego poziomu podczas trzech pierwszych serii badań, tj. przez około 25 godzin pracy złoża.

Z uwagi na fakt, iż w kolejnych seriach prowadzonych przy różnych prędkościach filtracji stosowano ten sam materiał filtracyjny, jedynie wypłukany wodą, trudno jest jednoznacznie określić

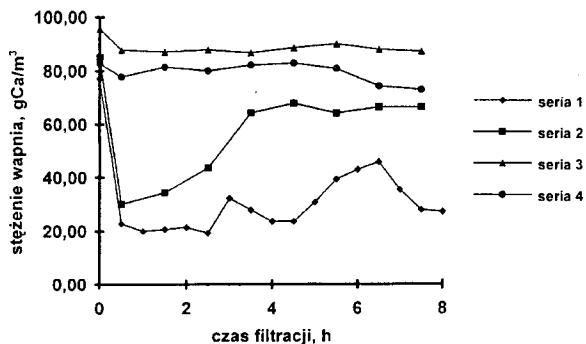
wpływ prędkości filtracji na efektywność usuwania fosforanów. Porównanie efektów usuwania fosforanów wskazuje, iż o skuteczności procesu filtracji decydował przede wszystkim całkowity czas pracy złoża korelujący ze stopniem jego wykorzystania.

Odczyn roztworu w wyniku filtracji przez półpalony dolomit zwiększył się, a jego wartość zależała od czasu pracy badanego złoża filtracyjnego. Zależność tę przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Zmiany pH filtratu w zależności od prędkości i czasu filtracji

W pierwszej serii badań pH filtratu po 8-godzinny cykl filtracji wynosiło 9,43, zaś w czwartej serii pH filtratu było równe 8,86. Podczas dwóch pierwszych serii badań odczyn filtratu był praktycznie stały w trakcie trwania procesu, pomimo że stosowano różny czas kontaktu badanych roztworów z dolomit. Natomiast w serii trzeciej i czwartej stwierdzono wyraźne obniżenie wartości pH oraz nieznaczne zmiany wartości tego wskaźnika podczas filtracji. Porównanie efektów usuwania fosforanów z wartościami pH filtratu wskazuje, że stężenie jonów H^+ w badanych roztworach było parametrem istotnie wpływającym na uzyskane stopnie usuwania fosforanów. W badanym zakresie stężeń jonów wodorowych w analizowanych roztworach dominowały aniony HPO_4^{2-} , stąd na złożu dolomitowym wytrącane były głównie $CaHPO_4$ oraz $MgHPO_4$, a przy pH około 9,4 również pewne ilości $Ca_3(PO_4)_2$ i $Mg_3(PO_4)_2$. Zmiany stężenia jonów Ca^{2+} w filtracie (rys.3) wskazują, że w wyniku kontaktu badanych roztworów z masą dolomitową w żadnej z prób nie zwiększyło się stężenie tych jonów powyżej wartości stwierdzonych przed filtracją.

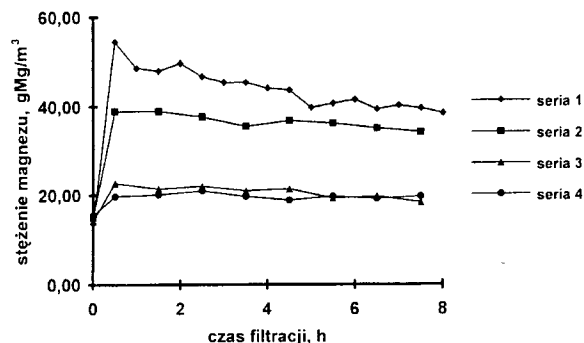


Rys. 3. Zmiany stężenia wapnia w filtracie w zależności od prędkości i czasu filtracji

Porównanie zależności przedstawionych na rysunkach 1+3 wskazuje, iż przy $pH=9,4$ jony wapnia obecne w roztworach poddawanych filtracji oraz wymywane ze złoża dolomitowego zużywane były w przebiegających równocześnie procesach dekarbonizacji i tworzenia trudno rozpuszczalnych fosforanów wapnia. Wyraźnie mniejsze zużycie wapnia w trzeciej i czwartej serii filtracji spowodowane było wytrącaniem mniejszych ilości fosforanów wapnia niż

w pierwszej i drugiej serii. Powodem tego mogła być m.in. różnica (choć mała) w ilościowym udziale anionów HPO_4^{2-} i PO_4^{3-} w badanych roztworach, a spowodowana większym stężeniem jonów H^+ . Zmiany stężeń wapnia podczas filtracji w pierwszej i drugiej serii nie znajdują jednak pełnego odzwierciedlenia w zmianach sprawności usuwania fosforanów. Może to wskazywać na katalizującą rolę wytrąconych (w czasie ok. dwóch pierwszych godzin filtracji) trudno rozpuszczalnych połączeń wapnia w zatrzymywaniu w złożu połączeń fosforu.

Nieco inne zależności stwierdzono dla magnezu (rys.4), którego stężenie wyraźnie wzrosło w próbach filtratu w pierwszych dwóch seriach badań, natomiast praktycznie nie uległo zmianie w dwóch kolejnych seriach. Stwierdzone zależności można tłumaczyć tym, iż ilość jonów Mg^{2+} wymywanych z dolomitu do wody zwiększała się wraz ze wzrostem pH, a wykorzystanie ich do tworzenia trudno rozpuszczalnych fosforanów magnezu było mniejsze niż jonów wapnia (tworzących trudniej rozpuszczalne fosforany), szczególnie w pierwszej i drugiej serii badań. Identyfikacja rodzaju i ilości trudno rozpuszczalnych połączeń anionów fosforanowych z jonami Ca^{2+} i Mg^{2+} wymaga badań, które nie były przedmiotem niniejszej pracy.



Rys. 4. Zmiany stężenia magnezu w filtracie w zależności od prędkości i czasu filtracji

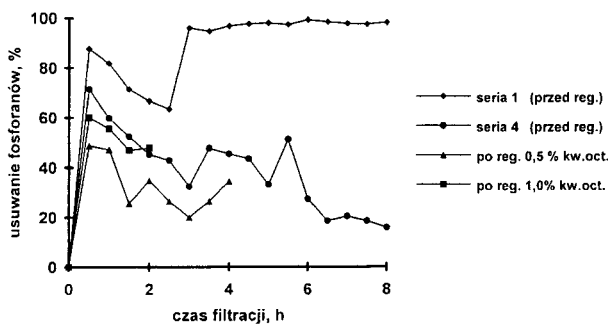
Po zakończeniu czwartej serii badań procesu filtracji na złożu półpalonego dolomitu i znacznym spadku sprawności usuwania fosforanów (do 15,8 %) podjęto próby regeneracji złoża różnymi reagentami, mające na celu określenie możliwości wydłużenia czasu pracy złoża dolomitowego. W tym celu próby złoża wytrząsano przez 15 minut z kwasem octowym (0,5 i 1 %) oraz z kwasem solnym (0,001 i 0,0005 n). Zestawienie badanych reagentów oraz skład roztworów poregeneracyjnych zawiera tabela 1.

Odczyn roztworów poregeneracyjnych wahał się od $pH=5,72$ (dla 1 % CH_3COOH) do $pH=9,36$ (dla 0,0005 n HCl). Ponieważ w roztworach po regeneracji dolomitu kwasem octowym duże stężenie fosforanów wskazywało na skuteczną regenerację złoża, podjęto więc badania nad określeniem efektywności usuwania fosforanów przez dolomit zregenerowany kwasem octowym (rys.5).

Wyniki badań wskazują, że nie udało się przywrócić złożu jego pierwotnej zdolności do usuwania fosforanów. Sprawność usuwania fosforanów na złożu zregenerowanym była zbliżona do uzyskanej w czwartej serii badań. Pomimo, iż regeneracja 1-procentowym kwasem octowym dała najlepsze efekty, przywrócona zdolność złoża do usuwania fosforanów nie pozwalała na obniżenie stężenia fosforanów do wymaganej wartości. Istnieje możliwość efektywniejszej regeneracji złoża poprzez zwiększenie stężenia roztworu płuczącego, ale pociągać to może za sobą problemy związane z utylizacją roztworów poregeneracyjnych. W związku z tym wymagane są dalsze badania zmierzające do określenia możliwości

Tabela 1. Regeneracja dolomitu za pomocą kwasów
(czas wytrąsania 15 min, masa początkowa próbek dolomitu 50 g)

Rodzaj reagentu	CH ₃ COOH 1%	CH ₃ COOH 0,5%	HCl 0,001 n	HCl 0,0005 n
Masa końcowa, g	46,80	48,10	50,00	50,00
pH, t=0 min	2,75	2,93	3,17	3,27
pH, t=15 min	5,72	6,20	8,87	9,36
Wapń gCa/m ³	1.656,5	942,5	12,2	12,8
Magnez gMg/m ³	981,6	546,3	17,9	15,0
Żelazo og. gFe/m ³	0,15	0,03	0,06	0,03
Chlorki gCl/m ³	–	–	6,00	5,0
Fosforany gPO ₄ ³⁻ /m ³	291,6	139,6	18,8	14,6



Rys. 5. Wpływ regeneracji dolomitu kwasem octowym na przebieg usuwania fosforanów w zależności od prędkości i czasu filtracji

skutecznej regeneracji złóż dolomitowych stosowanych do usuwania związków fosforu, bądź też wykorzystania zużytego złoża filtracyjnego, np. w rolnictwie.

Wnioski

◆ Przeprowadzone badania potwierdziły przydatność półpalonego dolomitu do defosfatacji roztworów wodnych, przy czym zdolność badanych próbek dolomitu do usuwania związków fosforu zmniejszała się wraz z czasem pracy tego minerału, a jego całkowita wydajność (wyznaczona dla $t=32$ h) wynosiła $2,96 \text{ gPO}_4^{3-}/\text{g}$ suchego złoża, przy wydajności roboczej równej $2,54 \text{ gPO}_4^{3-}/\text{g}$.

◆ Filtracja roztworów wodnych na złożu świeżego półpalonego dolomitu pozwoliła na obniżenie stężenia fosforanów z $10,0$ do poniżej $3,0 \text{ gPO}_4^{3-}/\text{m}^3$ (ok. $1,0 \text{ gP}/\text{m}^3$), natomiast płukanie dolomitu wodą i kwasami ($0,001$ i $0,0005 \text{ n HCl}$ oraz $0,5$ i $1,0 \%$ CH_3COOH) nie zapewniło uzyskania wymaganego stopnia jego regeneracji.

◆ O skuteczności usuwania związków fosforu z roztworów modelowych decydował przede wszystkim stopień wykorzystania dolomitu, mierzony czasem pracy złoża, a nie prędkość filtracji. Sprawność procesu zależała także od pH filtratu i była odwrotnie proporcjonalna do czasu pracy złoża. Na skutek kontaktu badanych roztworów z półpalonym dolomitom nie wzrosło stężenie wapnia w filtracie, natomiast stężenie magnezu było odwrotnie proporcjonalne do czasu pracy złoża. Badania nie potwierdziły negatywnego wpływu wzrostu stężenia magnezu w roztworze na efektywność usuwania związków fosforu, na co wskazywały wyniki niektórych prac [7–9].

◆ Usuwanie związków fosforu do poziomu uzyskiwanego metodą chemicznego strącania wapnem (przy $\text{pH}\approx 1$) zachodziło przy dużo niższym odczynie roztworów modelowych ($\text{pH}\approx 9,4$), co istotnie zmniejsza zapotrzebowanie na dwutlenek węgla do rekarbonizacji.

Autorzy dziękują panu dr. inż. Józefowi Wojsie oraz panu dr. inż. Tadeuszowi Łukwińskiemu z Instytutu Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach, za przygotowanie i udostępnienie próbek dolomitów wykorzystanych w badaniach.

LITERATURA

1. Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z 5.11.1991 r. w sprawie klasyfikacji wód oraz warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód lub do ziemi. Dz.U. nr 116, poz. 503.
2. S. KANEKO, K. NAKAJIMA: Phosphorus removal by crystallization using a granular activated magnesia clinker. Journal WPCF, 1988, Vol. 60, No. 7, pp. 1239-1244.
3. M. SUZUKI, T. FUJII: Simultaneous removal of phosphate and ammonium ions from waste water by composite adsorbent. Water Poll. Control in Asia, Bangkok, pp. 239-245.
4. J. ZOLTEK Jr.: Phosphorus removal by orthophosphate nucleation. Journal WPCF, 1974, Vol. 46, No. 11, pp. 2498-2520.
5. H. ROQUES, L. NUGROHO-JEUDY, A. LEBUGLE: Phosphorus removal from wastewater by half-burned dolomite. Water Research, 1991, Vol. 25, No. 8, pp. 959-965.
6. PN-88/C-04537/04.
7. J.F. FERGUSON, D. JENKINS, J. EASTMAN: Calcium phosphate precipitation at slightly alkaline pH values. Journal WPCF, 1973, Vol. 45, No. 4, pp. 620-631.
8. D. SZYMKIEWICZ-DĄBROWSKA: Wpływ wybranych soli magnezowych na rozpuszczalność fosforanów wapniowych w roztworze wodnym. Prace Naukowe Instytutu Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych PWr., 1990, nr 37, seria Konferencje, nr 20, ss. 150-156.
9. D. SZYMKIEWICZ-DĄBROWSKA: Wpływ węglanów potasowych, amonowych, magnezowych i wapniowych oraz mocznika na rozpuszczalność $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ w roztworze wodnym. Prace Naukowe Instytutu Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych PWr., 1990, nr 37, seria Konferencje, nr 20, ss. 166-174.

Assesing the Utility of Half-Burned Dolomite in Removing Phosphorus Compounds from Aqueous Solutions

The potentiality for phosphorus removal from water was investigated under laboratory conditions on model solutions by filtration on a half-burned dolomite bed (CaO, 43%; MgO, 26%). Initial concentration of phosphates in the model solution amounted to $10 \text{ gPO}_4^{3-}/\text{m}^3$. Filtration on the dolomite bed (at a rate of 3 to 10 m/h) brought about a decrease of phosphate

concentration to values lower than $3 \text{ g}/\text{m}^3$. The efficiency of removal was found to depend primarily on the degree of dolomite exhaustion, the effect of filtration rate being negligible. The total efficiency of the investigated dolomite bed approached 3 gPO_4^{3-} per 1 g dry bed.