

EFEKTYWNOŚĆ STOSOWANIA POLIELEKTROLITÓW TYPU ROKRY SOL W KOAGULACJI ŚCIEKÓW BIOLOGICZNIE OCZYSZCZONYCH

Odnowa wody ze ścieków biologicznie oczyszczonych wymaga usunięcia z nich związków refrakcyjnych, metali ciężkich i związków biogennych. W ściekach biologicznie oczyszczonych 69% związków organicznych, oznaczonych jako węgiel organiczny, występuje w postaci rozpuszczonej a 31% w postaci koloidalnej i pseudokoloidalnej [1].

Zastosowanie koagulacji umożliwia usunięcie ze ścieków frakcji koloidalnej i pseudokoloidalnej oraz częściowo frakcji rozpuszczalnej. Związki nieorganiczne usuwane są w tym procesie przez ich wytrącanie w postaci soli, bądź też mogą być sorbowane na powierzchni kłaczków. Podstawowymi, stosowanymi koagulantami są: siarczan glinowy, sole żelaza, wapno oraz polielektrolity. Te ostatnie stosowane są najczęściej jako środki wspomagające działanie koagulantów podstawowych.

Mechanizm działania polielektrolitów nie jest jeszcze dobrze poznany. Sądzi się, że w pierwszej fazie działania polielektrolitów, udział biorą zjawiska adsorpcji, a następnie reakcje mostkowania [2, 3, 4]. Wspomagające działanie polielektrolitów uwidacznia się już przy stężeniach od 0,1 do 10 g/m³. Wykorzystanie wspomagających koagulację własności polielektrolitów pozwala na zmniejszenie dawki koagulantów podstawowych, zwiększenie stopnia usuwania związków aromatycznych, detergentów [6], pestycydów i kerlidydów [7, 8], bakterii, wirusów [9], fosforanów [10], metali ciężkich [11]. Do najczęściej stosowanych należą polielektrolity Magnafloc i Zetag produkowane przez Allied Colloids, Praestol firmy Stockhausen, Catfloc' firmy Calgon, Purifloc firmy DOW. W Polsce do najczęściej stosowanych należą wyprodukowane w NZPO Rokita polielektrolity serii Rokrysol.

Zbadanie przydatności tych polielektrolitów w koagulacji ścieków biologicznie oczyszczonych było celem niniejszej pracy.

Metodyka badań

Badania nad efektywnością usuwania zanieczyszczeń ze ścieków, w procesie koagulacji wspomaganej dodatkiem polielektrolitów, wykonano na ściekach oczyszczonych osadem czyn-

nym w GOŚ w Cierniach. Pracę wykonano w dwóch etapach. W pierwszym etapie, ścieki koagulowano metodą objętościową w jednolitrowych próbach naczyniowych. Koagulant podstawowy oraz polielektrolit dawkowano jednocześnie w trakcie szybkiego mieszania. Jako koagulant podstawowy stosowano $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ w postaci 1% roztworu. Polielektrolity, niejonowy Rokrysol WF-1, anionowy Rokrysol WF-2, kationowy Rokrysol WF-3, zawierające 5% substancji aktywnej dawkowano w postaci 0,1% roztworu wodnego. Wybrany, najlepiej działający polielektrolit poddano następnie testowi sprawdzającemu jego efektywność przy współdziałaniu z innymi koagulantami $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ i wapnem.

W oparciu o wyniki uzyskane przy zastosowaniu metody koagulacji objętościowej, drugi etap badań przeprowadzono w układzie przepływowym z osadnikami z zawieszonym osadem. Do badań zastosowano 4 osadniki ze szkła organicznego o średnicy 0,15 m i wysokości 2,6 m. Ścieki biologicznie oczyszczone, pompowane z osadnika wtórnego oczyszczalni, doprowadzone były do osadnika kontaktowego rurą centralną o średnicy 0,03 m i wysokości 2,4 m. Natężenie przepływu ścieków wynosiło $2,83 \cdot 10^{-5}$ m³/s. Osad zawieszony utrzymywano na wysokości 1 m, okresowo odprowadzając jego nadmiar z leja osadowego. Roztwory koagulantu i polielektrolitu doprowadzano do rury centralnej osadnika przy pomocy pompy rolkowej Unipap typ 315.

Próby ścieków biologicznie oczyszczonych oraz po koagulacji pobierano jako średnie 120-minutowe, z których zlewano próby średniodobowe. Analizę fizyczno-chemiczną wykonano według podręcznika W. Hermanowicza „Fizyczno-chemiczne badania wody i ścieków” [12].

Węgiel organiczny oznaczono za pomocą analizatora węgla Beckman Analizer TOC 9/5A.

Koagulacja objętościowa ścieków biologicznie oczyszczonych

Dodanie do ścieków koagulowanych siarczanem glinowym polielektrolitu kationowego Rokrysol WF-3 powodowało zwiększenie stopnia usuwania zanieczyszczeń, zwiększenie

WYNIKI KOAGULACJI ŚCIEKÓW SIARCZANEM GLINOWYM Z DODATKIEM
POLIELEKTROLITU KATIONOWEGO ROKRY SOL WF-3 I ANIONOWEGO
ROKRY SOL WF-2

Oznaczenie	Jednostka	Ścieki biologicznie oczyszczone	Ścieki koagulowane D=50g/m ³ Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	Dawka g/m ³					
				Rokrysol WF-3			Rokrysol WF-2		
				0,5	1,0	2,5	0,5	1,0	2,5
Odczyn	pH	8,4	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3
Utlenialność	g/m ³ O ₂	10,8	7,0	7,0	7,1	7,0	7,3	7,0	7,0
Fosforany	g/m ³ P	3,80	0,47	0,88	0,36	0,30	0,50	0,52	0,47
Barwa	g/m ³ Pt	15	5	5	5	5	5	5	5
Mętność	g/m ³	20	3	0	0	0	0	0	0
Glin	g/m ³ Al	0	0,80	0,80	0,62	0,28	0,80	0,86	0,86

Tabela 2

WYNIKI KOAGULACJI ŚCIEKÓW SIARCZANEM GLINOWYM Z DODATKIEM
POLIELEKTROLITU NIEJONOWEGO ROKRY SOL WF-1

Oznaczenie	Jednostka	Ścieki biologicznie oczyszczone	Ścieki koagulowane D=100 g/m ³ Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	Dawka g/m ³ Rokrysolu WF-1				
				0,2	0,4	0,6	1,0	1,4
Odczyn	pH	7,8	6,0	6,1	6,0	6,1	6,1	6,1
Utlenialność	g/m ³ O ₂	12,0	8,8	9,9	9,2	8,8	8,4	8,6
Fosforany	g/m ³ P	3,8	0,55	1,05	0,90	0,96	1,13	1,07
Barwa	g/m ³ Pt	30	20	20	20	20	20	20
Mętność	g/m ³	30	0	0	0	0	0	0
Glin	g/m ³ Al	0	0,22	0,24	0,32	0,28	0,41	0,32

kłaczeków koagulantu i szybką ich sedymentację. Dawka 50 g Al₂(SO₄)₃·18H₂O/m³ wraz z 1,0 g/m³ polielektrolitu podwyższała stopień usuwania fosforanów z 87,5 do 90,5% oraz zmniejszała stężenie glinu pozostałego po koagulacji w ściekach. Zwiększenie dawki polielektrolitu do 2,5 g/m³ zwiększyło stopień usuwania fosforanów o dalsze 20%; zmniejszyło znacznie stężenie glinu, pozostałego w ściekach (tabela 1). Uzyskanie podobnego efektu usuwania fosforanów wymagałoby zwiększenia dawki siarczanu glinowego o około 25%.

Dodanie do ścieków koagulowanych siarczanem glinowym polielektrolitów, niejonowego Rokrysol WF-1 i anionowego Rokrysol WF-2 powodowało poprawę flokulacji kłaczeków koagulantu, ich zwiększenie i szybką sedymentację. Stopień usuwania zanieczyszczeń ze ścieków nie

ulegał zwiększeniu. W przypadku polielektrolitu Rokrysol WF-1, stężenie fosforanów ulegało nawet prawie dwukrotnemu podwyższeniu, w porównaniu z koagulacją samym koagulantem podstawowym (tabela 1 i 2).

Do dalszych badań zastosowano jako najbardziej efektywny polielektrolit kationowy Rokrysol WF-3. Zastosowanie tego polielektrolitu podczas koagulacji objętościowej ścieków siarczanem żelazowym zwiększyło stopień usuwania fosforanów podobnie jak przy koagulacji siarczanem glinowym. Także stężenie żelaza pozostałego w ściekach po koagulacji, ulegało obniżeniu w porównaniu z koagulacją samym koagulantem podstawowym (tabela 3). Tenże polielektrolit użyty wraz z wapnem, jako koagulantem podstawowym, pogarszał stopień usuwania fosforanów ze ścieków i tylko nieznacznie zwiększał flokulację kłaczeków (tabela 4).

Tabela 3

WYNIKI KOAGULACJI ŚCIEKÓW SIARCZANEM ŻELAZOWYM Z DODATKIEM
POLIELEKTROLITU ROKRY SOL WF-3

Oznaczenie	Jednostka	pH	Ścieki biologicznie oczyszczone	Ścieki koagulowane D=50 g/cm ³ Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O	Dawka g/m ³ Rokrysolu WF-3		
					0,5	1,0	2,5
Odczyn	pH		8,3	6,3	6,3	6,3	6,3
Utlenialność	g/m ³ O ₂		18,8	7,1	6,9	6,7	6,7
Fosforany	g/m ³ P		3,8	0,52	0,49	0,31	0,25
Barwa	g/m ³ Pt		15	10	10	10	10
Mętność	g/m ³		20	1	0	0	0
Żelazo	g/m ³ Fe		0,20	2,27	2,09	2,06	1,46

Tabela 4

WYNIKI KOAGULACJI ŚCIEKÓW WAPNEM Z DODATKIEM POLIELEKTROLITU
KATIONOWEGO ROKRY SOL WF-3

Oznaczenie	Jednostka	Ścieki biologicznie oczyszczone	Ścieki koagulowane D=50g/m ³ CaO	Dawka polielektrolitu g/m ³			
				0,2	0,4	0,8	1,0
Odczyn	pH	8,3	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7
Utlenialność	g/m ³ O ₂	17,6	7,5	6,9	7,4	7,7	7,70
Fosforany	g/m ³ P	1,56	0,76	0,69	0,94	1,17	1,20
Barwa	g/m ³ Pt	30	20	15	15	15	20
Mętność	g/m ³	15	3	0	0	0	0

Koagulacja ścieków biologicznie oczyszczonych siarczanem glinowym i żelazowym z dodatkiem polielektrolitu Rokrysol WF-3 w osadniku z zawieszonym osadem

Badania koagulacji ścieków siarczanem glinowym, z dodatkiem polielektrolitu Rokrysol WF-3 w osadniku z zawieszonym osadem, przeprowadzono w sześciodobowym cyklu badań. Ścieki koagulowano stałą dawką $200 \text{ g/m}^3 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ z dodatkiem 0,25, 0,50 i $1,0 \text{ g/m}^3$ Rokrysolu WF-3. Wyniki zestawiono w tabeli 5.

Utlentialność ścieków biologicznie oczyszczonych w cyklu badań, była niska i wahała się od 8,0 do $13,0 \text{ g/m}^3 \text{ O}_2$ średnio $10,6 \text{ g/m}^3 \text{ O}_2$. Stężenie fosforanów wahało się od 1,24 do $4,56 \text{ g/m}^3 \text{ P}$ średnio $2,36 \text{ g/m}^3 \text{ P}$, przy odchyleniu standardowym $0,84 \text{ g/m}^3 \text{ P}$. Koagulacja ścieków dawką $200 \text{ g/m}^3 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ bez dodatku polielektrolitu obniżała utlentialność średnio o 29%, BZT₅ o 42%, węgiel organiczny o 28% oraz fosforany o 96%. Dawka $0,25 \text{ g/m}^3$ Rokry-

solu WF-3 dodana do ścieków, łącznie z koagulantem podstawowym, powodowała poprawę usuwania BZT₅ średnio o 7%, węgla organicznego o 11% i utlentialności o 2% w porównaniu z koagulacją samym siarczanem glinowym. Stężenie fosforanów ulegało niewielkiemu dodatkowemu obniżeniu. Wyższa dawka ($0,5 \text{ g/m}^3$) polielektrolitu Rokrysol WF-3 powodowała dalsze podwyższenie usuwania utlentialności i BZT₅ o 3%. Inne wskaźniki zanieczyszczeń nie ulegały dalszemu obniżeniu. Podwyższenie dawki Rokrysolu WF-3 do $1,0 \text{ g/m}^3$ powodowało poprawę usuwania fosforanów do 97,4%, natomiast pogarszało stopień usuwania BZT₅ i węgla organicznego w ściekach koagulowanych. Przy dawce tej stwierdzono silne sklekanie się kłaczków koagulantu, pogarszające pracę osadnika. Odchylenie standardowe utlentialności, stężenia fosforanów i barwy w ściekach koagulowanych z dodatkiem Rokrysolu WF-3 nie ulegało obniżeniu w porównaniu z koagulacją samym siarczanem glinowym. Dodanie polielektrolitu powodowało wyraźne zwiększenie wielkości kłaczków osadu zawieszonego, zmniejszenie drobnych frakcji na granicy osadu i ścieków.

Tabela 5

WYNIKI KOAGULACJI ŚCIEKÓW DAWKA $200 \text{ g/m}^3 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ Z DODATKIEM POLIELEKTROLITU ROKRYSol WF-3

Oznaczenie	Jednostka	Ścieki biol. oczyszczone		Dawka g/m^3 Rokrysol (WF-3)							
				0		0,25		0,50		1,0	
		średn. arytm.	odchyl. stand.	średn. arytm.	odchyl. stand.	średn. arytm.	odchyl. stand.	średn. arytm.	odchyl. stand.	średn. arytm.	odchyl. stand.
Odczyn	pH	6,9	—	6,6	—	6,6	—	6,7	—	6,5	—
Utlentialność	$\text{g/m}^3 \text{ O}_2$	10,6	1,3	7,1	1,2	6,9	1,0	6,6	0,9	6,7	1,0
Fosforany	$\text{g/m}^3 \text{ P}$	2,36	0,84	0,090	0,049	0,075	0,045	0,074	0,041	0,062	0,040
Barwa	$\text{g/m}^3 \text{ Pt}$	40	—	30	—	25	—	20	—	20	—
BZT ₅	$\text{g/m}^3 \text{ O}_2$	18	—	10,4	—	9,2	—	8,8	—	9,9	—
Węgiel organiczny	$\text{g/m}^3 \text{ C}$	11,4	—	8,2	—	6,9	—	6,9	—	7,1	—

Koagulacja ścieków biologicznie oczyszczonych siarczanem żelazowym z dodatkiem polielektrolitu kationowego Rokrysol WF-3

Wpływ polielektrolitu Rokrysol WF-3 na efekty koagulacji ścieków siarczanem żelazowym, w osadniku z zawieszonym osadem, badano w pięciodobowym cyklu badań przy stałej dawce $140 \text{ g/m}^3 \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Dawki Rokrysolu WF-3 wynosiły 0,25, 0,50 i $1,0 \text{ g/m}^3$. Wyniki badań zestawiono w tabeli 6.

W okresie badań ścieki były dobrze oczyszczone. Utlentialność wynosiła średnio $8,7 \text{ g O}_2/\text{m}^3$, BZT₅ $13,2 \text{ g O}_2/\text{m}^3$, węgiel organiczny $13,8 \text{ g C/m}^3$, fosforany $2,10 \text{ g P/m}^3$. Koagulacja ścieków stałą dawką $140 \text{ g Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{m}^3$ obniżała utlentialność średnio o 25%, BZT₅ o 30%, węgiel organiczny o 21%, fosforany o 98%. Dodanie do ścieków koagulowanych siarczanem żelazowym $0,25 \text{ g/m}^3$ Rokrysolu WF-3 powodowało zmniejszenie utlentialności o dalsze 2%, w porównaniu z koagulacją samym siarczanem żelazowym, zaś średnie stężenie fosforanów nie ulegało obniżeniu. Wartość odchylenia standardowego stężenia fosforanów zmniejszyła się

prawie dwukrotnie, w porównaniu z koagulacją samym siarczanem żelazowym. Przy zastosowaniu dawki $0,5 \text{ g/m}^3$ Rokrysolu WF-3 nie uzyskano dalszej poprawy obniżenia stężenia zanieczyszczeń, a jedynie zmniejszenie wartości odchylenia standardowego stężenia fosforanów. Podwyższenie dawki Rokrysolu do $1,0 \text{ g/m}^3$ powodowało obniżenie utlentialności do 29% oraz nieznaczną poprawę usuwania fosforanów, przy dalszym obniżaniu wartości odchylenia standardowego stężenia fosforanów.

Polielektrolit Rokrysol WF-3 dodany do ścieków koagulowanych siarczanem żelazowym powodował zwiększoną aglomerację kłaczków w osadniku z zawieszonym osadem. Przy dawce 0,25 i $0,5 \text{ g/m}^3$ Rokrysolu wielkość kłaczków w osadniku, z zawieszonym osadem, uległa wyraźnemu zwiększeniu, a granica pomiędzy osadem a cieczą sklarowaną była ostra bez drobnych frakcji kłaczków. Przy dawce $1,0 \text{ g/m}^3$ Rokrysolu WF-3 kłaczki osadu były sklezione i zbite. Ścieki w dolnej części osadnika przepływały przez wytworzone w osadzie kawerny i dopiero w górnej części warstwy osadu zawieszonego zachodziło całkowite zatrzymanie zawiesiny.

WYNIKI KOAGULACJI ŚCIEKÓW DAWKĄ 140 g/m³ Fe₂(SO₄)₃·9H₂O Z DODATKIEM POLIELEKTROLITU ROKRYSOL WF-3

Oznaczenia	Jednostka	Ścieki biolog. oczyszczone		Dawka Rokrysolu WF-3 g/m ³							
				0		0,25		0,50		1,0	
		średn. arytm.	odchyl. stand.	średn. arytm.	odchyl. stand.	średn. arytm.	odchyl. stand.	średn. arytm.	odchyl. stand.	średn. arytm.	odchyl. stand.
Odczyn	pH	7,4	—	7,1	—	7,2	—	—	—	7,0	—
Utlenialność	g/m ³ O ₂	8,7	0,9	6,5	1,1	6,3	1,0	0,9	0,9	6,1	0,8
Fosforany	g/m ³ P	2,10	0,39	0,046	0,067	0,049	0,036	0,024	0,024	0,037	0,013
Barwa	g/m ³ Pt	31	—	20	—	20	—	—	—	20	—
BZT ₅	g/m ³ O ₂	13,2	—	9,2	—	9,6	—	—	—	9,3	—
Węgiel organiczny	g/m ³ C	13,8	—	10,9	—	10,7	—	—	—	10,2	—

Wnioski

1. Usuwanie zanieczyszczeń ze ścieków biologicznie oczyszczonych, a zwłaszcza fosforanów wymagało stosowania wysokich dawek koagulantów podstawowych.
2. Wspomagające koagulację objętościową właściwości polielektrolitów Rokrysol WF-1, WF-2 uwidaczniały się w zwiększeniu wielkości kłaczków, ich szybszej sedimentacji. Stosowanie tych polielektrolitów nie wpływało na podwyższenie stopnia usuwania zanieczyszczeń.
3. Polielektrolit kationowy Rokrysol WF-3 oprócz poprawy własności flokulacyjnych kłaczków, podwyższał stopień usuwania fosforanów. Własności te stwierdzono przy koagulacji objętościowej przy użyciu siarczanu glinowego i żelazowego, a nie stwierdzono przy koagulacji wapnem.
4. Dodanie polielektrolitu Rokrysol WF-3, podczas koagulacji ścieków biologicznie oczyszczonych w osadniku z zawieszonym osadem, powodowało poprawę usuwania zanieczyszczeń, zwiększoną aglomerację kłaczków i powstanie ostrej, stabilnej granicy między osadem i cieczą.
5. Wspomagające koagulację działanie Rokrysolu WF-3 umożliwiało obniżenie dawki koagulantu podstawowego o około 25%.

LITERATURA

1. D. RICKERT, J. HUNTER: General nature of soluble and particulate organics in sewage and secondary effluent, Water Research 1971, nr 8, s. 421.
2. N. NARKIS, M. REBHUN: The mechanism of flocculation processes in the presence of humic substances, JAWWA 1975, nr 2, s. 101.
3. N. NARKIS, M. REBHUN, A. WACHS: Effect of polyelectrolites in conjunction with bentonite clay on contaminants removal from secondary effluent, Water Research, 1964, nr 3, s. 345.
4. A. BLACK: Basic mechanism of coagulation, JAWWA 1960, nr 4, s. 242.
5. G. O'MELIA: A review of the coagulation process, Public Works 1969, nr 5, s. 87.
6. C. SCHMIDT, E. CLEMENTS: Demonstrated technology and research needs for reuse of municipal wastewater, EPA Cincinnati Ohio 1975.
7. G. ROBECK, D. DORTAL i inni: Effectiveness of water treatment processes in pesticide removal, JAWWA 1965, nr 2, s. 181.
8. E. SIGWORTH: Identification and removal of herbicides and pesticides, JAWWA 1968, nr 8, s. 1016.
9. M. CHANDHNI, R. ENGELBRECHT: Removal of viruses from water by chemical coagulation and flocculation, JAWWA 1970, nr 10 s. 563.
10. G. CULP, C. HAMOUN: Advanced waste treatment process selection, Public Works 1974, nr 3, s. 79.
11. T. MARUYAMA, S. HANNAH, J. COHEN: Metal removal by physical and chemical treatment processes. JWPCF 1975, nr 5, s. 962.
12. W. HERMANOWICZ i inni: Fizyczno-chemiczne badania wody i ścieków, Arkady, Warszawa 1976.