

Hanna Korneluk, Maria Świdorska-Bróż

Usuwanie fosforanów z roztworów wodnych w procesie wymiany jonowej

Jednym ze źródeł fosforanów trafiających do wód powierzchniowych są ścieki bytowo-gospodarcze, przy czym stężenie związków fosforu zależy od metody i skuteczności oczyszczania ścieków. Z analizy danych literaturowych wynika, że stężenia związków fosforu w ściekach bytowo-gospodarczych oczyszczonych biologicznie wynoszą od 1,5 do 15,0 gP/m³ [1,2]. Z uwagi na fakt, że procesy biologicznego oczyszczania ścieków nie zawsze umożliwiają obniżenie stężenia związków fosforu do wartości dopuszczalnej, dlatego też istnieje potrzeba skutecznej eliminacji tych zanieczyszczeń ze ścieków przed ich odprowadzeniem do wód powierzchniowych.

Skuteczną defosfatację ścieków uzyskać można w procesach fizyczno-chemicznych stosowanych w układach trzeciego stopnia oczyszczania ścieków lub odnowy wody [3,4]. Do tych procesów należy m.in. wymiana jonowa na anionitach [5]. Ograniczeniem stosowania deanionizacji jonitowej jest konieczność wcześniejszego usunięcia ze ścieków zanieczyszczeń koloidalnych i organicznych, związków żelaza i manganu, a także innych zanieczyszczeń powodujących degradację złóż anionowymiennych [6,7]. Ponieważ wymagania te są spełnione wówczas, gdy wymianę jonową poprzedzają procesy wstępnego oczyszczania, dlatego też deanionizacja jest jednym z ostatnich procesów układu technologicznego odnowy wody.

Celem niniejszej pracy było określenie przebiegu i skuteczności usuwania anionów fosforanowych na anionitach silnie i słabo zasadowych z roztworów modelowych pozbawionych zanieczyszczeń degradujących anionity.

Metodyka badań

Przedmiotem badań prowadzonych w skali laboratoryjnej były roztwory modelowe przygotowane na bazie wody wodociągowej, zawierające fosfor ogólny w ilościach od 2,5 do 49,3 gPO₄³⁻/m³, którego stężenia korygowano wodnym roztworem KH₂PO₄. Stężenia fosforu ogólnego w próbach oznaczano po ich mineralizacji w środowisku kwasów azotowego i nadchlorowego. W interpretacji wyników badań stężenie fosforu ogólnego podano w przeliczeniu na jon PO₄³⁻. Jako kryterium skuteczności usuwania związków fosforu przyjęto końcowe stężenie fosforu ogólnego (c_k) równe 1,5 gP/m³ (tj. ok. 4,5 gPO₄³⁻/m³).

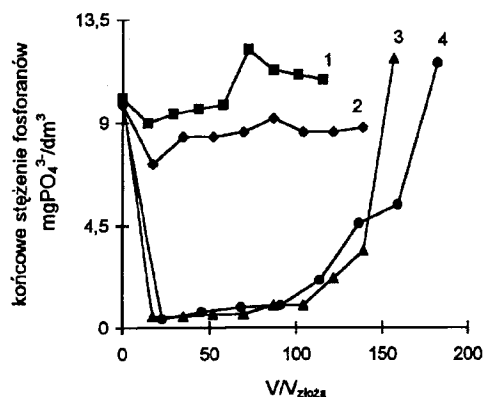
Badania przeprowadzono w warunkach przepływowych w modelowych kolumnach filtracyjnych, przy czym objętość testowanych anionitów wynosiła 150 cm³, a obciążenie hydrauliczne złóż zmieniano w zakresie od 7,5 do 30 m³/m²h. W badaniach określono skuteczności usuwania związków fosforu na anionitach słabo zasadowych pracujących w cyklu wodorotlenowym – Wofatit AD-41 i Wofatit AD-41AF oraz na anionicie silnie zasadowym pracującym w cyklach chlorokowym i wodorotlenowym – Wofatit SZ-30. Proces dekatjonizacji roztworów prowadzono na kationicie silnie kwaśnym pracującym w cyklu wodorowym – Wofatit KPS. Skuteczność usuwania fosforanów określono w następujących układach:

- deanionizacja na anionitach słabo zasadowych,
- dekatjonizacja, napowietrzanie otwarte, deanionizacja na anionicie słabo lub silnie zasadowym (cykl OH⁻),
- deanionizacja na anionicie silnie zasadowym (cykle OH⁻ i Cl⁻),
- dekatjonizacja, napowietrzanie otwarte, dwustopniowa deanionizacja kolejno na anionicie słabo, a następnie silnie zasadowym.

Iloraz objętości roztworu po skutecznej deanionizacji ($c_k \leq 1,5$ gP/m³) do objętości anionitu oznaczono symbolem E.

Dyskusja wyników

Przeprowadzone badania wykazały dużą skuteczność deanionizacji w usuwaniu anionów fosforanowych, a jej efektywność zależała od rodzaju anionitu i cyklu w jakim pracował, początkowego stężenia fosforanów (c_0), zawartości innych anionów w badanym roztworze oraz od obciążenia hydraulicznego jonitu. Słabo zasadowe anionity były niewystarczająco skuteczne w usuwaniu jonów fosforanowych z roztworu o naturalnym odczynie (pH=7,25), czego powodem był zbyt mały stopień dysocjacji grup funkcyjnych. Zastosowanie dekatjonizacji na kationicie silnie kwaśnym (cykl H⁺) oraz napowietrzania otwartego przed deanionizacją na anionitach słabo zasadowych wyraźnie zwiększyło stopień usuwania fosforanów. Zastosowanie jonitów Wofatit AD-41 i Wofatit AD-41AF w powyższym układzie zapewniło uzyskanie wymaganego stężenia fosforanów ($c_k \leq 4,5$ gPO₄³⁻/m³) odpowiednio dla E=19,7 i E=138,6. Włączenie do układu oczyszczania procesu dekatjonizacji spowodowało jednak obniżenie odczynu roztworów do pH $\leq$ 4,84. Potrzebę dekatjonizacji eliminowało natomiast zastosowanie anionitu silnie zasadowego. Anionit ten, pracując zarówno w cyklu chlorkowym jak i wodorotlenowym, zapewnił wystarczający stopień usuwania fosforanów (rys.1).



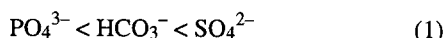
Rys. 1. Skuteczność anionitów w usuwaniu fosforanów z modelowych roztworów wodnych (1 – Wofatit AD-41, pH=7,24, cykl OH⁻, 2 – Wofatit AD-41-AF, pH=7,25, cykl OH⁻, 3 – Wofatit SZ-30, pH=7,02, cykl OH⁻, 4 – Wofatit SZ-30, pH=7,14, cykl Cl⁻)

Porównanie skuteczności usuwania fosforanów uzyskanej w cyklach chlorkowym i wodorotlenowym wykazało, że wymiana w cyklu wodorotlenowym zapewniła większą sprawność defosfatacji roztworów, a wyznaczone wartości użytkowej zdolności jonowymiennej w stosunku do fosforanów wynosiły odpowiednio: 0,028 val/dm³ dla jonitu w cyklu chlorkowym i 0,039 val/dm³ dla jonitu w cyklu wodorotlenowym.

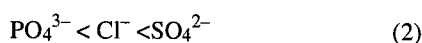
Poprzedzenie deanionizacji w cyklu wodorotlenowym na anionicie silnie zasadowym procesem dekationizacji spowodowało dalszą poprawę skuteczności wymiany jonów fosforanowych: użytkowa zdolność wymienna anionitu zwiększyła się z 0,039 do 0,047 val/dm³. Podczas deanionizacji na wszystkich badanych anionitach wymianie ulegały również inne, poza fosforanowymi, aniony obecne w oczyszczanych roztworach, zmniejszające stopień wykorzystania anionitów w odniesieniu do usuwania anionów fosforanowych. Do anionów konkurujących z fosforanami należały jony chlorkowe, siarczanowe i wodorowęglanowe. W przypadku badanych roztworów rola jonów konkurujących była istotna, ponieważ ich początkowe stężenia były większe od zawartości anionów fosforanowych. Podobna sytuacja będzie miała również miejsce w większości roztworów naturalnych.

Przebieg zmian stężenia anionów w filtracie w czasie różnych cykli deanionizacji przedstawiają rysunki 2–4. We wszystkich przypadkach anionami usuwanymi najskuteczniej były siarczany. Biorąc pod uwagę ilości (val/m³) anionów wymienionych do momentu przebicja złoża, ustalano następujące szeregi ich energii wymiennej:

– dla wymiany w cyklu chlorkowym:

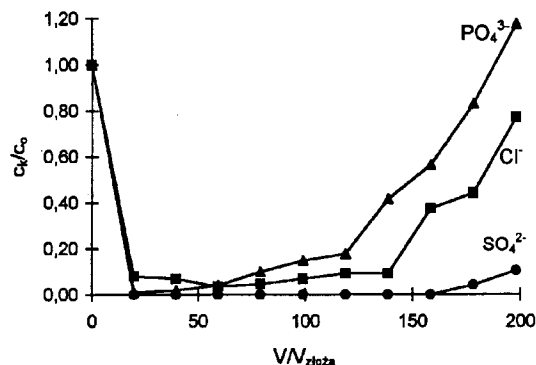


– dla wymiany w cyklu wodorotlenowym:

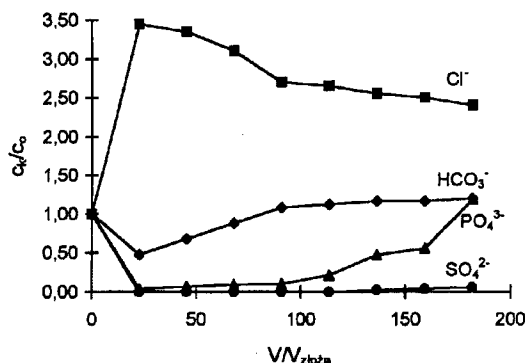


W szeregu (2) nie uwzględniono jonów HCO₃⁻, z uwagi na możliwe transformacje poszczególnych elementów układu węglanowego w zależności od pH.

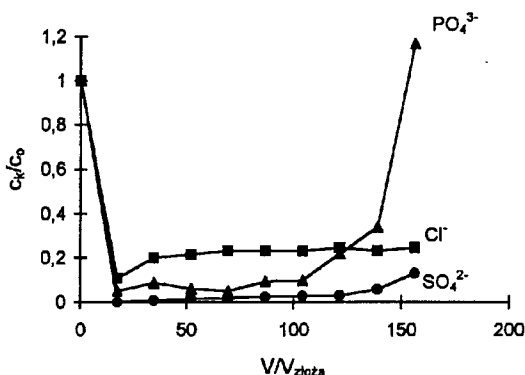
Zmniejszenie wpływu anionów konkurujących z jonami fosforanowymi w wymianie na anionicie silnie zasadowym uzyskano w układzie z dwustopniową deanionizacją (anionit słabo i silnie zasadowy). Rozwiązanie to pozwoliło na wydłużenie czasu skutecznej defosfatacji. W poprzednio omówionych układach wymaganą skuteczność usuwania fosforanów



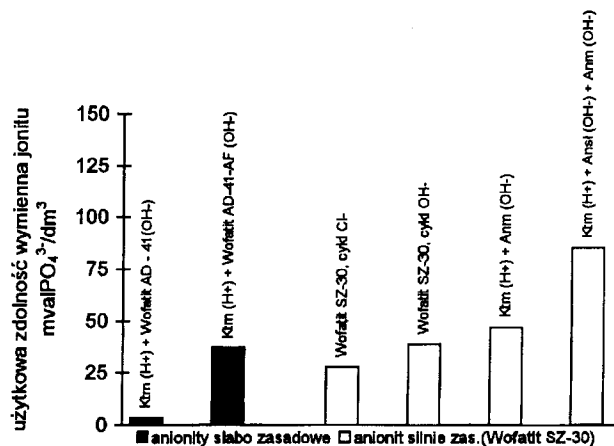
Rys. 2. Zmiany stężenia anionów w roztworze po wymianie na jonicie Wofatit AD-41-AF w cyklu wodorotlenowym



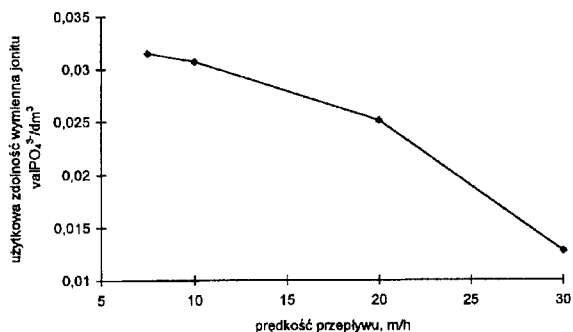
Rys. 3. Zmiany stężenia anionów w roztworze po wymianie na jonicie Wofatit SZ-30 pracującym w cyklu chlorkowym



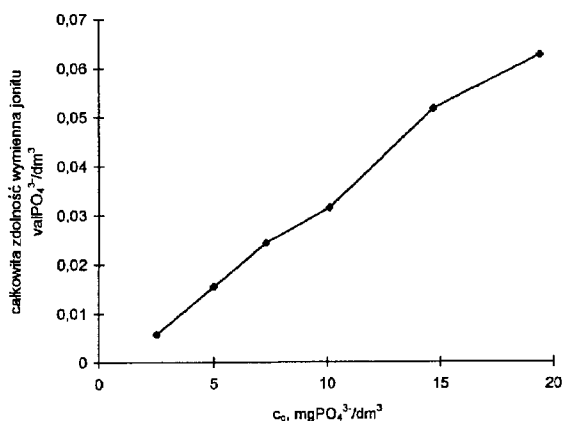
Rys. 4. Zmiany stężenia anionów w roztworze po wymianie na jonicie Wofatit SZ-30 pracującym w cyklu wodorotlenowym



Rys. 5. Użytkowa zdolność wymienna anionitów pracujących w różnych układach



Rys. 6. Wpływ prędkości przepływu przez złożo na użytkową zdolność usuwania fosforanów na jonicie Wofatit SZ-30 pracującym w cyklu wodorotlenowym ($c_0=10 \text{ gPO}_4^{3-}/\text{m}^3$)



Rys. 7. Wpływ początkowego stężenia fosforanów na całkowitą zdolność wymienną jonitu Wofatit SZ-30 ($v=7,5 \text{ m/h}$)

uzyskano dla $E=138,6+176,0$, a w układzie dwustopniowej deanionizacji dla $E=277,2$. Porównanie użytkowej zdolności wymiennej badanych układów i anionitów przedstawiono na rysunku 5.

Analiza wyników badań wykazała również, że parametrami decydującymi o przebiegu i skuteczności defosfatacji roztworów wodnych na anionicie silnie zasadowym były: początkowe stężenie fosforanów i obciążenie hydrauliczne anionitu. Zwiększenie prędkości przepływu oczyszczanych roztworów przez złożo anionowymienne zmniejszało jego zdolność użytkową w stosunku do fosforanów (rys.6). Całkowita ilość usuniętych fosforanów była proporcjonalna do ich początkowego stężenia (rys.7), jednak wymagane zmniejszenie stężenia fosforanów uzyskano tylko w zakresie ich stężeń początkowych do $10,1 \text{ gPO}_4^{3-}/\text{m}^3$.

Wnioski

◆ Deanionizacja modelowych roztworów wodnych na anionitach słabo i silnie zasadowych zapewniła wymagany stopień usuwania fosforanów, a skuteczność tego procesu zależała od rodzaju, cyklu pracy i obciążenia hydraulicznego anionitu oraz początkowego stężenia jonów fosforanowych.

◆ Zastosowanie anionitów słabo zasadowych do usuwania fosforanów wymagało wcześniejszego zakwaszenia badanych roztworów.

◆ Anionit silnie zasadowy pracujący w cyklu wodorotlenowym charakteryzował się większą użytkową zdolnością fosforanowymienną niż pracujący w cyklu chlorkowym.

◆ Jonami konkurującymi w wykorzystaniu zdolności jonowymiennej anionitów były przede wszystkim jony siarczanowe.

◆ Deanionizacja prowadzona w cyklu chlorkowym powodowała wzrost stężenia chlorków, natomiast w cyklu wodorotlenowym – nadmierną alkalizację badanych roztworów.

LITERATURA

1. Wastewater Engineering. Treatment, disposal and reuse. McGraw-Hill Inc., New York 1991.
2. J. BERNACKA, J. BANAŚ, L. PAWŁOWSKA: Ocena wybranych oczyszczalni ścieków badanych w latach 1986–1990. Inst. Ochr. Środow., Warszawa 1991.
3. H. KORNELUK, M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Ocena przydatności półpalonego dolomitu do usuwania związków fosforu z roztworów wodnych. Ochrona Środowiska, 1994, nr 3–4(54–55), ss. 33–35.
4. H. KORNELUK: Fizyczno-chemiczne metody usuwania związków fosforu z roztworów wodnych. Praca doktorska, Inst. Inż. Ochr. Środow. PWr., Wrocław 1995 (praca nie publikowana).
5. L. LIBERTI: Exchange advanced treatment to remove nutrients from sewage. Physicochemical methods for water and wastewater treatment. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1982, p. 225.
6. T. PARADA, G. SAKSON, J. SYSIAK: Określenie wpływu substancji zawartych w biologicznie oczyszczonych ściekach na pracę złoż jonowymiennych. Mat. konf. „Wysokoelektywne metody oczyszczania ścieków i odnowa wody”, cz. II, Politechnika Krakowska, Kraków 1985, ss. 299–309.
7. D. CHOMICZ: Uzdatnianie wody w kotłowniach i ciepłowniach. Arkady, Warszawa 1989.

Removal of Phosphates from Aqueous Solutions by Ion Exchange

Phosphates were removed from model solutions by weak-base and strong-base anion-exchangers. Removal efficiency was found to be influenced by the following factors: cycle and hydraulic loading of the ion-exchanger, initial concentration of phosphates, and initial concentration of other competing anions.

The strong-base anion resin showed a higher effective exchange capacity with respect to phosphates than did the weak-base anion resins, and their application required an acidic pH for the aqueous solutions to be treated.