

Lech Smoczyński, Regina Wardzyńska

Badania nad usuwaniem fosforanów ze ścieków miejskich

Skuteczne usunięcie fosforanów ze ścieków najczęściej uzyskuje się w metodach biologicznych wspomaganych metodami chemicznymi, przy czym proces koagulacji chemicznej, od dawna stosowany w oczyszczaniu ścieków, obecnie staje się powszechną metodą usuwania fosforanów ze ścieków miejskich. Usuwanie fosforanów ze ścieków najczęściej następuje w wyniku:

- tworzenia osadów odpowiednich fosforanów ($\text{Al}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} + \text{OH}^-$),
- sorpcji fosforanów na powierzchni amorficznego wodorotlenku glinu,
- chemicznego kompleksowania dodatnio naładowanych hydroksykationów lub polikationów glinu z anionami fosforanowymi [1].

Poza siarczanami glinu i żelaza (III) oraz chlorkiem żelaza na rynku pojawiać się zaczyna nowa generacja koagulantów nieorganicznych, tzw. PAC (*Poly Aluminum Chloride*) [2]. PAC, czyli chlorek poliglinowy, produkowany jest w postaci nasyczonego roztworu częściowo zhydrolizowanego koagulantu. Jego gwałtowne rozcieńczenie, np. po dodaniu do oczyszczanych ścieków, pozwala na tworzenie specyficznych, aktywnych form polihydroksykationów glinu.

Celem niniejszej pracy było uzyskanie danych doświadczalnych o usuwaniu fosforanów ze ścieków miejskich w procesie koagulacji oraz dokonanie oceny skuteczności chlorku poliglinowego w porównaniu z innymi koagulantami. Jednocześnie zaproponowano zastosowanie nowych wskaźników do oceny przebiegu procesu koagulacji ścieków komunalnych.

Metodyka badań

Próbki ścieków sklarowanych pobierano na Oczyszczalni Ścieków Miejskich w Olsztynie. Ścieki te charakteryzowały się następującymi parametrami: $\text{pH}=8,0\pm 8,5$, $\text{ChZT} = 160\pm 220 \text{ gO}_2/\text{m}^3$, fosforany – $1,6\pm 5,0 \text{ gP}/\text{m}^3$. W laboratorium ścieki te dodatkowo wzbogacano w fosforany dodając odpowiednie ilości roztworu KH_2PO_4 o stężeniu $1 \text{ gP}/\text{dm}^3$. W badaniach zastosowano następujące koagulanty nieorganiczne:

- PAC – stężony roztwór chlorku poliglinowego, otrzymany z anortozytu, o stężeniu około $50 \text{ gAl}/\text{dm}^3$,
- AVR – siarczan glinu z dodatkiem około 5% żelaza (III), którego nie uwzględniano jako potencjalnego koagulantu,
- siarczan glinu o stężeniu $25 \text{ gAl}/\text{dm}^3$,
- siarczan żelaza (III) stężeniu $50 \text{ gFe}/\text{dm}^3$.

Badania procesu koagulacji ścieków przeprowadzono metodą testu naczyniowego (*jar-test*). Szybkie mieszanie (ok. 200 obr./min) trwało 1 min, wolne mieszanie (ok. 20 obr./min) 15 min i sedymentacja również 15 min. Do analizy pobierano próbki ścieków z nad osadu, w których oznaczano pH oraz stężenie fosforanów (DR 2000 z odczytnikiem Phos Ver).

Jako wskaźnik do oceny efektywności usuwania fosforanów ze ścieków przyjęto współczynnik optymalizacyjny (WO), będący iloczynem usuniętych fosforanów na jednostkę koagulantu i procentowego stopnia usuwania fosforanów.

Dyskusja wyników

Do koagulacji ścieków o stężeniu fosforanów $1,6 \text{ gP}/\text{m}^3$ zastosowano dawki chlorku poliglinowego odpowiadające $\text{Al}/\text{P}=1,4\pm 5,7$ (w praktyce stosuje się wartości $\text{Al}/\text{P}=1\pm 3$). Stwierdzono, że dawka $4 \text{ gAl}/\text{m}^3$ ($\text{Al}/\text{P}=2,9$) była odpowiednia w przypadku ścieków o niskiej zawartości fosforanów. Wartość ilorazu usuniętego stężenia fosforanów do dawki koagulantu wskazuje na efektywność usuwania fosforanów ze ścieków, przy czym zazwyczaj wraz ze wzrostem dawki koagulantu efektywność ta maleje. Z kolei współczynnik optymalizacyjny mówi o efektywności ekonomicznej procesu koagulacji. Współczynnik ten nie tylko wiąże stopień usunięcia fosforanów z dawką koagulantu, ale także uwzględnia stężenie początkowe fosforanów w ściekach i określa ekonomiczną dawkę koagulantu.

Uzyskane wyniki wskazują na niską efektywność ekonomiczną chemicznej koagulacji ścieków o niewielkim stężeniu początkowym fosforanów, o czy świadczyła niska wartość współczynnika optymalizacyjnego ($\text{WO}=24,3$) przy zaledwie 78,3-procentowym usunięciu fosforanów. Znacznie większą efektywność usuwania fosforanów przy pomocy chlorku poliglinowego uzyskano w przypadku koagulacji ścieków o początkowym stężeniu fosforanów $6,6 \text{ gP}/\text{m}^3$. Prawie całkowite (98,3%) usunięcie fosforanów przy $\text{Al}/\text{P}=2,6$ było znacznie lepszym wynikiem, aniżeli 88,2-procentowe usunięcie fosforanów ze ścieków o ich początkowym stężeniu $1,6 \text{ gP}/\text{m}^3$ przy $\text{Al}/\text{P}=4,3$. Efektywność tego koagulantu w usuwaniu fosforanów ze ścieków o wyższym stężeniu początkowym fosforanów była dużo większa aniżeli ze ścieków o niskim stężeniu fosforanów, gdzie 1 gram koagulantu (Al) usuwał średnio od 0,18 do 0,31 gramów fosforanów (P). Wysoki współczynnik optymalizacyjny ($\text{WO}=52,7$) przy $\text{Al}/\text{P}=1,9$ (94,1% usunięcia fosforanów), wskazuje na dużą efektywność procesu koagulacji badanych ścieków.

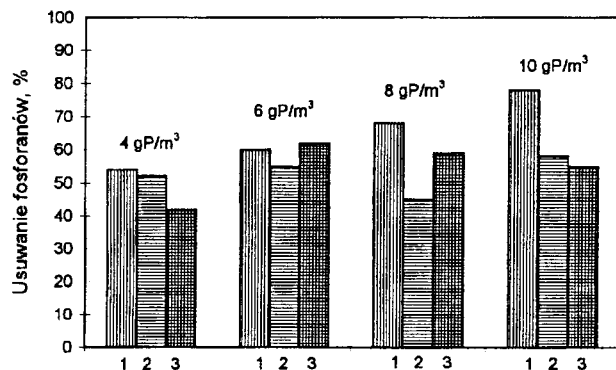
Porównując skuteczność chlorku poliglinowego i innych najczęściej stosowanych koagulantów (AVR, siarczan glinu, siarczan żelaza) w usuwaniu fosforanów ze ścieków przy ich stężeniu początkowym $4 \text{ gP}/\text{m}^3$ stwierdzono, że wraz ze wzrostem dawki koagulantu zwiększał się stopień usunięcia fosforanów, osiągając dla PAC wartość maksymalną wynoszącą 97%. Jednakże ze względów ekonomicznych za optymalną uznano dawkę równą $7 \text{ gAl}/\text{m}^3$, dla której $\text{Al}/\text{P}=2$. W takich warunkach następowało ponad 95-procentowe usunięcie fosforanów. Pozostałe koagulanty, przy takim samym stosunku Al/P , zapewniały usunięcie fosforanów odpowiednio w 77%, 65% i 69%. Uzyskane wyniki potwierdzają większą zdolność usuwania fosforanów za pomocą chlorku poliglinowego, aniżeli przy zastosowaniu pozostałych koagulantów.

Na efektywność usuwania zanieczyszczeń istotny wpływ ma powierzchnia kłaczków uzyskanych z poszczególnych koagulantów. Powierzchnia ta dla siarczanu glinu wynosi $200\pm 400\text{ m}^2/\text{g}$, zaś dla siarczanu żelaza może osiągnąć nawet $600\text{ m}^2/\text{g}$. Zastosowanie chlorku poliglinowego w procesie koagulacji prowadzi do powstania podjednostek zawierających od kilkudziesięciu do kilkuset polikationów glinu, tzw. Al_{13} , o wysoce dostępnej dla sorbowanych zanieczyszczeń powierzchni osiągającej nawet $1000\text{ m}^2/\text{g}$ [4].

Wyniki oczyszczania ścieków o początkowej zawartości fosforanów 6 gP/m^3 wykazały dużą skuteczność wszystkich badanych koagulantów. Dawki w zakresie $\text{Al/P}=1,0\text{--}2,6$ i $\text{Fe/P}=1,0\text{--}2,1$ zapewniły we wszystkich przypadkach ponad 90-procentowe usunięcie fosforanów. Z ekonomicznego punktu widzenia najbardziej efektywnym w tym przypadku okazał się AVR, osiągając współczynnik optymalizacyjny $\text{WO}=59,6$. Należy jednak zaznaczyć, iż w obliczeniach pominięto potencjalne możliwości koagulacyjne jonów żelaza (III) zawartych w tym koagulancie. Również w przypadku oczyszczania ścieków o stężeniu początkowym fosforanów 8 gP/m^3 stwierdzono wysoką skuteczność wszystkich koagulantów, a szczególnie glinowych. Przy dawce odpowiadającej $\text{Al/P}=2$ lub $\text{Fe/P}=2$ osiągnięto wszędzie ponad 90-procentowe usunięcie fosforanów. Przy wyższym stężeniu fosforanów w ściekach skuteczność AVR i PAC była porównywalna. Należy jednakże pamiętać, że jony siarczanowe pochodzące z AVR w sprzyjających warunkach mogą się redukować nawet do jonów siarczkowych (H_2S), stanowiąc zagrożenie dla środowiska [2], natomiast jony chlorkowe pochodzące z PAC, w stosowanych zwykle stężeniach, nie stanowią istotnego zagrożenia. W przypadku oczyszczania ścieków o największym stężeniu początkowym fosforanów 10 gP/m^3 stwierdzono, że już dawka PAC równa 10 gAl/m^3 ($\text{Al/P}=1,3$) dawała zadowalające wyniki, tj. 94-procentowe usunięcie fosforanów przy bardzo wysokim współczynniku optymalizacyjnym ($\text{WO}=88,4$). Uzyskane wyniki wskazują na dużą przydatność PAC do usuwania fosforanów z badanych ścieków.

Zależności przedstawione na rysunku 1 umożliwiają porównanie skuteczności badanych koagulantów w zależności od stężenia początkowego fosforanów zawartych w ściekach, przy stałych dawkach koagulantów ($\text{Al/P}=1$ i $\text{Fe/P}=1$). Stwierdzono, że o ile przy dawkach koagulantów, odpowiadających $\text{Al/P}\geq 2$ i $\text{Fe/P}\geq 2$, ich skuteczność była porównywalna, o tyle przy niższych dawkach PAC był zdecydowanie efektywniejszy niż pozostałe koagulanty. Podobną zależność stwierdzono w badaniach nad usuwaniem substancji humusowych z wody, w których również chlorek poliglinowy okazał się skuteczniejszy od siarczanu glinu [5].

Dla chlorku poliglinowego stwierdzono również ścisłą zależność pomiędzy stopniem usunięcia fosforanów a ich początkowym stężeniem w ściekach. Wykazano, że przy większym stężeniu początkowym fosforanów uzyskiwano wyższy stopień usunięcia fosforanów. Podobnej zależności nie zaobserwowano dla pozostałych badanych koagulantów. Potwierdzać to może pewne sugestie dotyczące większej trwałości układów powstających w wyniku kompleksowania zanieczyszczeń za pomocą polikationów glinu z chlorku poliglinowego, w porównaniu z monomerycznymi kompleksami glinu czy żelaza (III) [6].



Rys. 1. Usuwanie fosforanów ze ścieków miejskich przy stałych dawkach koagulantów ($\text{Al/P}=1$, $\text{Fe/P}=1$) i różnych stężeniach początkowych fosforanów (1 – PAC, 2 – siarczan glinu, 3 – siarczan żelaza)

Wnioski

- ◆ Koagulanty glinowe i żelazowe skutecznie usuwają fosforany ze ścieków komunalnych.
- ◆ Wraz ze wzrostem stężenia początkowego fosforanów w ściekach rośnie skuteczność i efektywność ekonomiczna ich usuwania, przy jednocześnie malejącym stosunku Al/P .
- ◆ Przy stężeniach początkowych fosforanów w ściekach w granicach od 2 do 6 gP/m^3 chlorek poliglinowy był skuteczniejszy i selektywniejszy niż pozostałe badane koagulanty nieorganiczne.
- ◆ Skuteczność usuwania fosforanów przez koagulanty żelazowe, szczególnie w ściekach o stężeniu fosforanów 4 gP/m^3 , była porównywalna z koagulantami glinowymi, jednakże podwyższona barwa ścieków oczyszczonych przemawia na korzyść stosowania koagulantów glinowych.

Praca została wykonana w ramach tematu budżetowego ART 1070.803.

LITERATURA

1. H. RATNAWEERA, J. FETTING, H. ODEGAARD: Coagulation with prepolymerized aluminium salts and their influence on particle and phosphate removal. *Water Science Technology*, 1992, Vol. 26, pp. 1229–1237.
2. P. LINDBAK, L. SMOCZYŃSKI: Production of norwegian poly-aluminium-hydroxy-chloride. *Pollutants in Environment*, 1991, Vol. 1, pp. 54–57.
3. J. FETTING, H. RATNAWEERA: Influence of dissolved organic matter on coagulation/flocculation of wastewater by alum. *Proc. Conf. on Coagulation, Flocculation, Filtration, Sedimentation and Flotation*, Genve 1992, 1-3.
4. J. Y. BOTTERO et al.: New Developments in Knowledge of Aluminum Colloids Interfacial Phenomena in Biotechnology and Materials Processing. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1988, pp. 459–479.
5. P. LINDBAK, L. SMOCZYŃSKI: Potable water treatment by AlCl_3 coagulant. *Pollutants in Environment*, 1992, Vol. 2, pp. 76–79.
6. J. Y. BOTTERO, J. L. BERSILLION: Aluminum and iron III chemistry. Some implications for organic substance removal. In: *Advances in Chemistry*, Series 219, Am. Chem. Soc., Washington 1989, pp. 425–442.

Removal of Phosphates from Wastewater by Coagulation

The coagulation process was investigated on municipal sewage samples of varying phosphate concentrations, with PAC and other available coagulants as flocculating agents. The process conditions were established in terms of the coefficients of efficiency and optimiza-

tion. It was found that the efficiency of phosphate removal increased with the increasing P-PO_4^{3-} concentration and decreasing Al/P coefficient. At low concentrations of phosphates in the sewage, PAC was more selective and sensitive than the other coagulants tested.