

Łucja FUKAS-PŁONKA
Bożena GIL
Marcin JANIK

*Inżynierii Wody i Ścieków
Politechnika Śląska
Gliwice*

MOŻLIWOŚĆ WYKORZYSTANIA WÓD Z ODŻELAZIANIA W OCZYSZCZANIU ŚCIEKÓW

POSSIBILITY OF APPLYING WASTEWATER FROM IRON REMOVAL IN SEWAGE TREATMENT

Sustainable development principles require more efficient water supply and sewer management in agglomerations. Example of such approach is applying the wastewater from iron removal in sewage treatment. The solution is not innovative and it is applied in some countries of EU and USA.

The paper presents the results of investigations of municipal wastewater quality changes after applying wastewater from iron removal. The addition of iron ions causes the deoxidization of hydrogen sulfide in sewage system and forms iron phosphate complexes

1. Wprowadzenie

Wprowadzenie zasady zrównoważonego rozwoju [9] w polityce ekologicznej wymusza racjonalne podejście do każdej formy korzystania ze środowiska w tym również do gospodarki wodno-ściekowej. Przy czym często całościowe podejście do systemu okazuje się podejściem korzystnym [3], zarówno pod względem gospodarczym, społecznym, jak i dla środowiska. Przykładem takiego rozwiązania jest możliwość odprowadzenia wód popłucznych ze stacji uzdatniania wód podziemnych (zawierających duże stężenie jonów żelaza) do systemu kanalizacji. Pomysł ten nie jest rozwiązaniem nowym, ale z powodzeniem stosowany w niektórych krajach UE i USA [20]. Jednak nie jest znany w Polsce.

Należy podkreślić, że ilość wód popłucznych powstających podczas uzdatniania wód podziemnych jest znacznie mniejsza niż w przypadku wód powierzchniowych [20], a skład jakościowy, który zależy od jakości ujmowanych wód i procesu technologicznego charakteryzuje się dużą stabilnością fizyczno-chemiczną.

Celem niniejszego artykułu jest analiza wpływu wprowadzenia ww. wód popłucznych do systemu kanalizacji ze szczególnym uwzględnieniem zmian fizykochemicznych w ściekach komunalnych zachodzących podczas transportu ścieków i ich wpływu na warunki eksploatacyjne sieci kanalizacyjnej.

2. Charakterystyka systemu gospodarki wodno-ściekowej

Analiza wpływu wód popłucznych na pracę systemu kanalizacyjnego przeprowadzono dla miasta zlokalizowanego w południowo- zachodniej części Polski.

Sieć wodociągowa zasilana była z kilku ujęć wód głębinowych zlokalizowanych w różnych częściach miasta. Uzdatniana woda podziemna charakteryzowała się dużą stabilnością jakościową, zawierała jedynie ponadnormatywne stężenie żelaza i manganu, stąd układ technologiczny składał się z procesu odżelaziania i odmanganiania oraz dezynfekcji. Wody popłuczne, powstające jako produkt uboczny uzdatniania wody podziemnej, są mieszaniną fazy stałej i fazy ciekłej, gdzie faza stała złożona jest przede wszystkim z tlenków żelaza i manganu (przeciętne stężenie w przypadku związków żelaza wynosiła 198 mg/dm³ a związków manganu 1,8 mg/dm³).

Jednocześnie analizując skład jakościowy wód popłucznych pod kątem odprowadzania ich do systemu kanalizacyjnego (tab. 1) można stwierdzić że wartości podlegające ocenie normatywnej nie przekraczają wartości dopuszczalnych w ściekach przemysłowych wprowadzanych do kanalizacji [16].

Tab. 1. Porównanie wartości wskaźników zanieczyszczeń wód popłucznych z wartościami dopuszczalnymi wskaźników w ściekach przemysłowych wprowadzanych do kanalizacji [7, 16]

Wskaźnik	Jednostka	Wartość średnia	Wartości dopuszczalne w ściekach przemysłowych wprowadzanych do kanalizacji[15]
Odczyn		7,8	6,5-9,5
BZT ₅	mg/dm ³	10,5	1)
ChZT	mg/dm ³	50,4	1)
Zawiesina ogólna	g/dm ³	0,6172	1)
Zawiesiny łatwo opadające	ml/dm ³	8-10	10
Żelaza ogólny	mg/dm ³	197,5	2)
Mangan	mg/dm ³	1,76	-

1) wartości wskaźników należy ustalić na podstawie dopuszczalnego obciążenia oczyszczalni ładunkiem tych zanieczyszczeń

2) zanieczyszczenia ogranicza zawiesiny łatwo opadające

Należy również zwrócić uwagę na fakt, że podatność popłuczyn na sedymentację zarówno grawitacyjną, jak i mechaniczną zwiększa się ze wzrostem udziału w stałej tlenków manganu i węglanów wapnia, natomiast maleje ze wzrostem udziału tlenków żelaza [20], co jest związane wytracaniem wodorotlenków żelazowych, które tworzą trudne do sedymentacji amorficznych postaci związków żelaza. W przypadku analizo-

wanych wód popłucznych stężenie żelaza jest wielokrotnie wyższe niż stężenie związków manganu.

System kanalizacji, w obrębie analizowanej zlewni miejskiej, był systemem mieszanym (występowała zarówno kanalizacja ogólnospławna, jak i kanalizacja rozdzielcza). Powstające ścieki bytowe oraz część wód opadowych na terenie skanalizowanym transportowane były do oczyszczalni ścieków. Oczyszczalnia ścieków jest oczyszczalnią mechaniczno-biologiczną, w której usuwanie związków biogenych odbywa się na drodze biologicznej metodą osadu czynnego i wspomagane jest okresowo strącaniem chemicznym (stosowany koagulant żelazowy).

2.1. Metodyka prowadzonych badań technologicznych

Wprowadzenie do kanalizacji wód popłucznych zawierających wysokie stężenie związków żelaza spowoduje koagulację żelaza w ściekach komunalnych bezpośrednio w sieci kanalizacyjnej. Dlatego do analizy oceny zmian jakościowych ścieków komunalnych wykorzystano klasyczną metodę koagulacji [7] zachodzącą podczas procesu mieszania z wodami popłuczными ze szczególnym uwzględnieniem:

- stopnia strącania i/lub adsorpcji fosforu ogólnego w zależności od stosunku molowego Fe/P,
- wpływu hydraulicznego czasu zatrzymania na przemianę fosforu ogólnego w ściekach sklarowanych po wymieszaniu ścieków komunalnych z wodami popłuczными.

Badania prowadzono w skali laboratoryjnej w reaktorze chemicznym z mieszadłem mechanicznym (ze stałymi prędkościami obrotowymi 20; 40; 50; 100; 200 rpm i automatycznie ustawianym czasem pracy, min) w warunkach statycznych (rys. 1).



Rys. 1. Stanowisko laboratoryjne [7]

Reaktor chemiczny miał kształt cylindryczny o pojemności roboczej $0,5\text{dm}^3$, o parametrach geometrycznych $H/D=2,6$, $d/D = 0,9$, $h/D = 0,06$, gdzie:

D – średnica reaktora chemicznego, mm

H – wysokość czynna reaktora chemicznego, mm
 d – średnica mieszadła, mm
 h – odległość mieszadła od dna reaktora chemicznego, mm

Do reaktora chemicznego wprowadzono najpierw ścieki komunalne a następnie stopniowo wody popłuczne (w stosunku objętościowym ścieków komunalnych do wód popłucznych 1:0.42, 1:0.25, 1:0.10, 1:0.02) [7]. Proces mieszania prowadzono w dwóch etapach: na początku szybkie mieszanie przez 15 min i następnie wolne mieszanie przez kolejne 30 min, po tym okresie mieszaninę ścieków pozostawiano do sklarowania na odpowiedni czas zatrzymania wg serii badawczych.

Badania laboratoryjne w dwóch seriach doświadczalnych przeprowadzono dla różnych stosunków objętościowych mieszaniny ścieków bytowych ze ściekami przemysłowymi dla dwóch hydraulicznych czasów zatrzymania 1 h i 24 h [7].

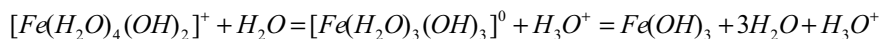
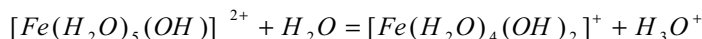
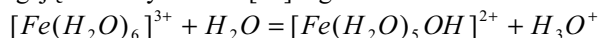
Badania wskaźników zanieczyszczeń w ściekach bytowych i w wodach popłucznych pochodzących z SUW-u obejmowały:

- podstawowe oznaczenia fizyko-chemiczne (odczyn środowiska, suchej pozostałości i pozostałości po prażeniu metodą wagową, zawiesina ogólna metodą wagową, biochemiczne zapotrzebowania na tlen, chemicznego zapotrzebowania na tlen metodą zmodyfikowaną z mieszaniną utleniającą, zawartość żelaza ogólnego, zawartość manganu),
- w celu uzyskania informacji o redukcji związków fosforu ogólnego oznaczono fosfor ogólny w próbach po mineralizacji metodą z nadsiarczanem potasowym (oznaczenie ortofosforanów wykonano kolorymetryczną metodą molibdenianową z chlorkiem cynowym jako reduktorem, powtarzalność wyników uzyskano na poziomie 99,5 %).

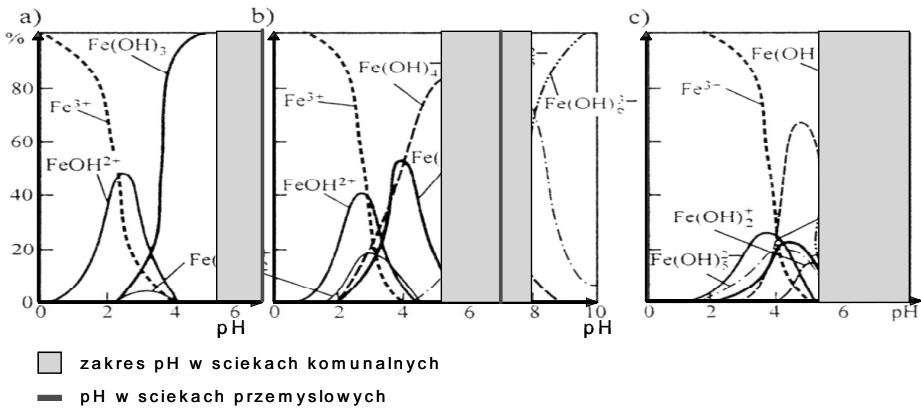
Oznaczenia wskaźników zanieczyszczeń w ściekach wykonano zgodnie z obowiązującymi polskimi normami i przepisami [8].

3. Ocena zmian jakościowych w ściekach komunalnych po wprowadzeniu wód popłucznych

Wprowadzone do ścieków komunalnych wraz z wodami popłuczными sole żelaza (III) ulegają łatwo hydrolizie [10] wg równań:



Należy podkreślić, że stopień uwodnienia powstałych hydroksykompleksów żelaza (II) i żelaza (III), a tym samym udział poszczególnych form chemicznych hydroksykompleksów, zależy od odczynu środowiska i stężenia soli żelaza w roztworze, co przedstawia rys. 2, a wytrącający się w postaci koloidalnej wodorotlenek żelaza $Fe(OH)_3$ ma ładunek dodatni przy $pH < 7,5$ [10].

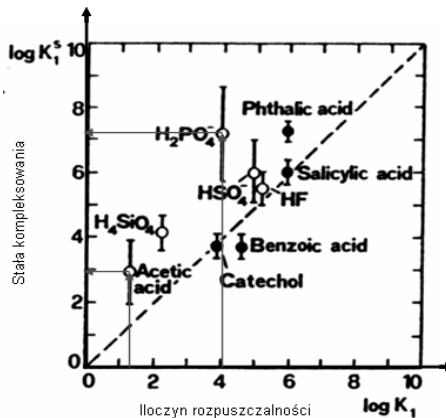


Rys.2. Wpływ odczynu roztworu na udział poszczególnych form hydroksykompleksów żelaza (III) w wodnych roztworach przy stężeniu a) 10-3 mol/dm³, b) 10-4 mol/dm³, c) 10-5 mol/dm³ [10]

W tej postaci hydroksykompleksy związków żelaza w ściekach komunalnych przede wszystkim prowadzą do:

- sorpcji jonów rozpuszczonych na hydroksykompleksach lub wodorotlenkach,
- powstania kompleksów soli żelaza,
- współstrącania i strącania chemicznego osadów chemicznych.

Przy czym proces sorpcji dominuje przy niskich stężeniach jonów, niskich temperaturach, a w przypadku adsorpcji anionów przez sole żelaza również w przypadku niskiego pH [21]. Istnieje jednak płynna granica między sorpcją a strącaniem chemicznym, które dominuje w przypadku wysokich stężeń jonów. Jeżeli w roztworze znajduje się kilka soli różniących się iloczynem rozpuszczalności, to adsorpcji ulegają przede wszystkim sole trudniej rozpuszczalne [4], co również przekłada się na kolejność powstawania kompleksów soli żelaza (rys. 3).



Rys.3. Zależność możliwości tworzenia kompleksów jonów żelaza (III) od iloczynu rozpuszczalności soli [21]

W celu oceny wpływu wód popłucznych na przemiany fizyko-chemiczne w ściekach, uwzględnia się stopień mineralizacji związków organicznych oraz przemiany tych związków zachodzące podczas transportu w sieci kanalizacyjnej.

Należy podkreślić, że mineralizacja związków organicznych, jak i inne reakcje fizykochemiczne w ściekach zachodzą już od momentu wprowadzenia ich do systemu kanalizacyjnego. Porządek użycia akceptorów elektronów w reakcjach biochemicznych jest określony przez ilość wolnej energii uwolnionej w reakcjach utleniania - im wyższa uwalniana jest energia, tym szybciej wykorzystany jest dany substrat [14]. I tak, pierwszą reakcją jest redukcja tlenu (zawierającym formę azotanów przez nityfikację), następnie redukcja azotanów, siarczanów i dwutlenku węgla [14]. Oczywiście intensyfikacja procesów biochemicznych jest niewspółmiernie słabsza w porównaniu z procesami zachodzącymi na oczyszczalni ścieków, ale nie można ich pominąć również w sieci kanalizacyjnej. Są one zależne zarówno od czasu zatrzymania w sieci kanalizacyjnej, jak również od udziału wód opadowych w ściekach komunalnych, od pory dnia, od dnia w tygodniu, od pory roku [13].

Jednocześnie wody popłuczne wprowadzane do sieci kanalizacyjnej, w których panują warunki beztlenowe i jest uwalniany siarkowodor mogą spowodować eliminację siarkowodoru tworząc siarczek żelaza. Ma to istotne znaczenie ze względu na:

- ograniczenie niekontrolowanej emisji związków zapachowych (emisja siarkowodoru zaliczana jest do zanieczyszczeń typu „short” charakteryzujących się dużą zmiennością i krótkim czasem przebywania, których zanik jest związany z utlenieniem [12]). Przy czym siarkowodor jest łatwo wyczuwalny przy niskich stężeniach rzędu 0,1-0,2 ppm, a przy stężeniu 1000 razy wyższym (100ppm) przestaje być łatwo wyczuwalny [6]. Dopuszczalne stężenie siarkowodoru w powietrzu wypełniającym przewód kanalizacyjny w Polskich przepisach było określone na poziomie 0,015 mg H₂S/dm³ (nowelizacja rozporządzenia nie uwzględnia tych wymagań [16]) [17]. Oczywiście rodzaj oddziaływania sieci kanalizacyjnej na środowisko zależy od lokalizacji obiektu, wyboru technologii, wykonania i eksploatacji. I tutaj należy podkreślić, że zwiększone zainteresowanie zagadnieniami dotyczącymi oddziaływania systemu kanalizacyjnego na środowisko, w ostatnich latach jest coraz większe, a wynika z jednej strony ze zmniejszenia odległości obiektów inżynierskich do linii zabudowy, a z drugiej ze zwiększenia wrażliwości społecznej na zagadnienia związane z szeroko rozumianą ekologią, w tym na zapach, hałas czy inne uciążliwości [12].
- korozję siarczanową, która jest przyczyną zmniejszenia żywotności wielu kanałów betonowych, które były powszechnie stosowane w kanalizacji [11]. Korozja ta wywołana jest działaniem kwasu siarkowego, który powstaje w wyniku utlenienia siarkowodoru [6] (co może być stymulowane przez rozwijającą się florę bakteryjną), a reaguje z betonem (CaSi, Ca(OH)₂, CaCO₃) tworząc w pierwszej kolejności gips [6, 15]. Należy również podkreślić, że proces korozji siarczanowej dotyczy przede wszystkim sklepienia a rozpoczyna się od zwierciadła ścieków [6].
- zahamowanie procesu nityfikacji [1], jaki zachodzi również stopniowo podczas transportu ścieków w sieci kanalizacyjnej przy stężeniu jonów HS⁻ powyżej 0,5 mg/dm³.

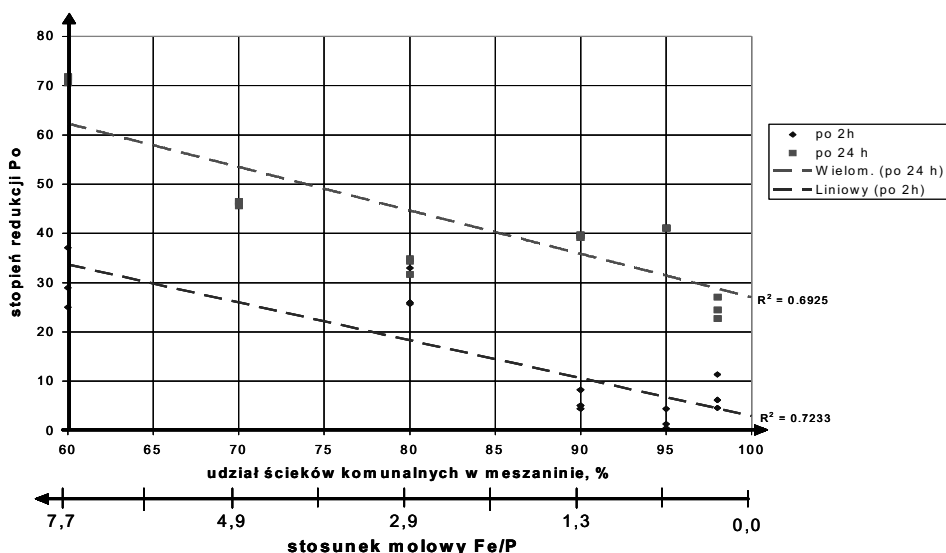
Siarkowodor może powstawać w warunkach beztlenowych w wyniku redukcji siarczanów i tiosiarczanów, a także w wyniku mikrobiologicznego rozkładu związków organicznych zawierających siarkę np. białka lub bezpośrednio z siarczków zawartych w ściekach [12]. Natomiast potencjał redukcyjno-utleniający, przy którym następuje

rozwój mikroorganizmów redukcyjnych siarczany, jest w zakresie od -200 do -300 mV. Ważnymi czynnikami, które wpływają na zawartość siarkowodoru w ściekach są:

- temperatura stymulująca rozwój mikroorganizmów redukujących siarkowodor (przy temp. 7°C produkcja siarkowodoru jest zahamowana, natomiast największe tempo występuje w temperaturze 30°C),
- odczyn środowiska (optymalne pH w zakresie 7,5-8,0, a min 6,0 do max 9,0), co ma znaczenie ze względu na dysocjację siarkowodoru (przy $\text{pH} \leq 6,0$ podstawową formą jest niezjonizowany H_2S , a przy $\text{pH} \geq 8,0$ jony wodorosiarczkowe i siarczkowe S^{2-} , przy $\text{pH} > 9,0$ w formie zdysocjonowanej pozostaje w fazie ciekłej,
- turbulencja, przy uwalnianiu siarkowodoru ze ścieków (zgodnie z prawem Henry'ego) [15].

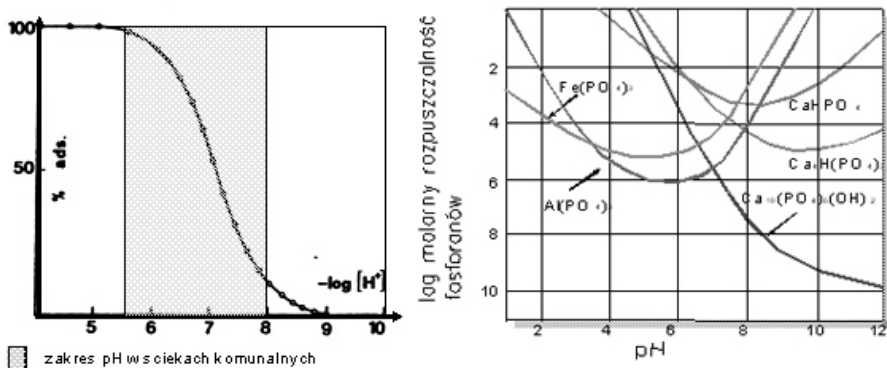
Wśród związków chemicznych które podlegają przemianom fizyko-chemicznym pod wpływem hydroksykompleksów żelaza, mające istotne znaczenie w późniejszych procesach w systemie kanalizacyjnym, są również związki fosforu.

W przeprowadzonych badaniach mających na celu określenie wpływu wprowadzania wód popłucznych z procesu odżelaziania i odmanganiania do kanalizacji na transformacje form chemicznych fosforu ogólnego ocenę rozpoczęto od analizy stopnia redukcji fosforu ogólnego w mieszaninie ścieków po sklarowaniu, co przedstawia rys. 4. i rys. 5.



Rys.4. Zmiany stopnia redukcji fosforu ogólnego w ściekach sklarowanych po czasie zatrzymania 2h i po czasie zatrzymania 24 h [7]

Stopień transformacji fosforu ogólnego (zmiany ilościowe i jakościowe) zależą w dużym stopniu od odczynu środowiska, co przedstawiają zarówno rys. 5, jak i rys. 6. Odczyn środowiska wpływa bowiem zarówno na rozpuszczalność soli metali, jak i proces sorpcji. I tak, wraz z obniżeniem pH zwiększa się stopień rozpuszczalności soli wapnia, natomiast zmniejsza się rozpuszczalność soli żelaza i glinu.



Rys. 6. Rozpuszczalność wybranych fosforanów metali w zależności od odczynu środowiska [21]

Podczas analizy wpływu wód popłucznych na zmiany fizyko-chemiczne w ściekach zachodzące podczas transportu ścieków należy również zwrócić uwagę na warunki hydrauliczne panujące w przewodach kanalizacyjnych, a związane z mieszaniem i transportem zanieczyszczeń w sieci (między innymi z wnikaniem ciepła w ruchu burzliwym czy laminarnym [23], oraz warunkami powstawania osadów kanalizacyjnych [6]), co będzie tematem kolejnego referatu.

4. Podsumowanie

Przeprowadzona analiza wpływu wód popłucznych, z procesu odżelaziania i odmanganiania, na pracę sieci kanalizacyjnej, wykazała ich pozytywny wpływ na warunki pracy i eksploatacji sieci kanalizacyjnej, co w efekcie będzie miało również korzystny wpływ na pozostałe elementy systemu kanalizacyjnego.

W sieci kanalizacyjnej, pod wpływem wprowadzenia wód popłucznych zawierających duże stężenie związków żelaza, następuje redukcja siarkowodoru, która ma istotne znaczenie ze względu na pracę i eksploatację samej sieci kanalizacyjnej. Równocześnie w wyniku zachodzących procesów fizyko-chemicznych w ściekach komunalnych tworzą się kompleksy soli fosforanowo-żelazowych.

Korzyścią z zastosowania takiego rozwiązania jest również fakt, że nie wprowadza się kolejnych procesów jednostkowych do systemu gospodarki wodno-ściekowej (nie zużywamy kolejnych zasobów środowiska), a jednocześnie wykorzystywane są właściwości odpadowych wód popłucznych do poprawy warunków eksploatacji systemu

kanalizacyjnego (w pierwszej kolejności sieci kanalizacyjnej, a drugiej oczyszczalni ścieków).

Kolejnym pozytywnym aspektem proponowanego rozwiązania jest możliwość wprowadzania wód popłucznych ze stacji uzdatniania do systemu kanalizacyjnego w miejscu ich powstania, czyli w różnych punktach sieci kanalizacyjnej.

Należy podkreślić, że takie podejście musi być analizowane indywidualnie dla lokalnych warunków, nie jest ono bowiem rozwiązaniem uniwersalnym dla każdej sytuacji, ale może być brane pod uwagę jako jedno z możliwych rozwiązań, wymagające jednak przeprowadzenia badań i symulacji analiz pracy konkretnego systemu kanalizacyjnego.

Bibliografia

- [1] Æsøy A., Ødegaard H., Bentzen G.: The effect of sulphide and organic matter on the nitrification activity in a biofilm process. *Water Sci. Techn.*, 37, 1, 1998, 115-122
- [2] Bentzen, G., Smith, A. T., Bennett, D., Webster, N. J., Reinhold, F., Sletholt, E., Hobson, J. Controlled dosing of nitrate for prevention of H₂S in a sewer network and the effects on the subsequent treatment processes. *Wat. Sci. Techn.*, 1995, 31, 7, 293-302
- [3] Bomersbach, Z., Gil, B., Koral, W. Możliwość wykorzystania modelu zintegrowanego systemu gospodarki wodno-ściekowej do kontroli pracy poszczególnych elementów tego systemu. XIX Krajowa, VII Międzynarodowa konferencja naukowo – techniczna „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód”, Zakopane, 2006
- [4] Cygański, A. Chemiczne metody analizy jakościowej. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1999
- [5] Czernuszenko, W., Rowiński, P. Współczesne modele matematyczne procesów transport i mieszania zanieczyszczeń w rzekach. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1994
- [6] Dąbrowski, W. Oddziaływanie sieci kanalizacyjnej na środowisko. Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków, 2004
- [7] Fukas-Płonka Ł., Gil B., Janik M. Badania testowe określające wpływ żelaza z wód popłucznych na usuwanie fosforu ze ścieków komunalnych – Praca zlecona Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji w Raciborzu, Biuro Ekspertyz i Projektów, Ruda Śląska, 2007.
- [8] Hermenowicz, W. Fizyczno-chemiczne badania wody i ścieków. Arkady, Warszawa, 1980
- [9] Komunikat Komisji dla Rady i Parlamentu Europejskiego. Stymulowanie technologii w kierunku zrównoważonego rozwoju. Komisja Wspólnot Europejskich, Bruksela, 2004
- [10] Kowal, A. L., Świdarska-Bróż, M. Oczyszczanie wody. Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 2005

- [11] Kuliczkowski, A. Rury kanalizacyjne. Wydaw. Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce, 2001
- [12] Kulig, A. Metody pomiarowo-obliczeniowe w ocenach oddziaływania na środowisko obiektów gospodarki komunalnej. Oficyna wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2004
- [13] Myszograj, S. Zmiany składu ścieków w czasie transportu siecią kanalizacyjną. Gaz, Woda i technika Sanitarna, 2006, nr 7-8, str. 10-14
- [14] Nogaro, G., Mermillod-Blondin, F., Montuelle, B., Boisson, J.-C., Bedell, J.-F., Ohannessian, A., Volat, B., Gibert, J. Influence of a stormwater sediment deposit on microbial and biogeochemical processes in infiltration porous media. Science of the Total Environment, 2007, 377, 334–348
- [15] Pisano, W. C., Barsanti, J. Sewer and Tank Sediment Flushing: Case Studies. EPA/600/R-98/157, 1998
- [16] Rozporządzenie Ministra Budownictwa z dn. 14.07.2006 r w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzenia ścieków do urządzeń kanalizacyjnych. Dz. U. 2006 nr 136 poz. 936 i 964
- [17] Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 20 lipca 2002 r. w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych. Dz. U. 2002 nr 129 poz. 1108
- [18] Rup, K. Mechanika płynów w środowisku naturalnym. Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków, 2003
- [19] Schlegel, H. G. Mikrobiologia ogólna. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2000
- [20] Sozański, M. M. Technologia usuwania i unieszkodliwiania osadów z uzdatniania wody. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 1999
- [21] Stumm, W., Morgan J. J. Aquatic chemistry: chemical equilibrium and rates in natural waters. John & Sons, New York, 1985
- [22] Zak, D., Gelbrecht, J. Phosphorus retention at the redox interface of peatlands adjacent to surface waters
- [23] Zarzycki, R. Wymiana ciepła i ruch masy w inżynierii środowiska. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2005

