

**Ryszard WIŚNIEWSKI¹, Jerzy ŚLUSARCZYK², Tomasz KALISZEWSKI²,
Adrian SZULCZEWSKI², Przemysław NOWACKI²**

¹Uniwersytet Mikołaja Kopernika,
Instytut Ekologii i Ochrony Środowiska,
Toruń

²PROTE Technologie dla Środowiska Sp. z o.o.,
Poznań

„PROTEUS”, NOWE URZĄDZENIE DO INAKTYWACJI FOSFORU BEZPOŚREDNIO W OSADACH DENNYCH Z WYKORZYSTANIEM ICH KONTROLOWANEJ RESUSPENSJI

**„PROTEUS” A NEW DEVICE FOR APPLICATION OF COAGULANTS
DIRECTLY TO SEDIMENT DURING ITS CONTROLLED
RESUSPENSION**

The main problem in overeutrophicated lakes there is accumulated in sediments phosphorus.

Trials of solving this problem come down to costly removing deposits or not much effective administering the coagulant to the surface water layer.

Such application of coagulants assumes its even sedimentation to the sediment surface and the creation there of a uniform, compact isolating layer, preventing the release of PO₄ from the sediments.

In practice, as shown in current research, a coagulant with a large fractal dimension and a small negative buoyancy is deposited unevenly, creating extensive empty areas.

In the case of shallow lakes, even after creating a solid layer of coagulant, a little turbulence, still not causing sediment resuspension, may also displace the coagulant.

The designed ‘Proteus’ device guarantees the full control of coagulant concentration, and the depth of applying it directly to deposits, letting get the great effectiveness of PO₄ inactivation.

The device consists of the surface module containing navigation system, and control system of the administered substance concentration, and of the underwater module with the chamber and nozzles to administering coagulant in the time of extorted resuspension. Both resuspension as well as coagulation process is running inside the underwater module what restrict the possibility of getting out of sediment particles. It allows for controlling parameters of coagulation, optimizing the process, and thus can be an effective method of phosphorus inactivation

1. Wprowadzenie

Głównym problemem w przeżyźnionych jeziorach jest nagromadzony w osadach i uwalniany do toni wodnej fosfor. Dotyczy to zwłaszcza płytkich jezior przymiejskich, których zlewnia jest w znacznej części nieprzepuszczalna, naddenna warstwa wody bywa okresowo odtleniana, a osady poddawane są częstej resuspensji. Próby rozwiązania tego problemu sprowadzają się do kosztownego usuwania osadów, lub mało efektywnego aplikowania koagulantu na/pod powierzchnię wody.

Najczęściej stosowanymi w praktyce koagulantami są związki żelaza (chlorek bądź siarczan) i związki glinu (najczęściej siarczan) [1], [4], [6]. Rzadziej stosuje się $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ jako jedyny środek, bądź jak w metodzie Riplox, jako środek uzupełniający aplikowanie FeCl_3 [9], [3].

W ostatnich latach podjęto próby stworzenia nowej klasy koagulantów, niewrażliwych na czynniki ograniczające efektywność i trwałość wiązania PO_4 . Najbardziej interesujące są dwa z nich – Phoslock [10] i Depox [13].

Phoslock to bentonit sodowy z wbudowanym jonem La^{3+} . Jego zaletą jest efektywne wiązanie PO_4 nawet w warunkach beztlenowych, jak też łączenie się La^{3+} z jonem PO_4 w stosunku 1:1, gdy np. w przypadku $\text{FeOOH}\sim\text{PO}_4$ jest to 2,5:1. Wadą jest wysoka cena i stosunkowo niski udział aktywnego La^{3+} w Phoslock'u.

Depox natomiast odpowiada jednoskładnikowej metodzie Riplox. Jest efektem połączenia FeCl_3 z $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ i wbudowania jonu NO_3 w strukturę FeOOH . Pomiary w zagrodzie eksponowanej przez rok w jeziorze wykazały, że nawet w warunkach beztlenowych Depox skutecznie blokuje PO_4 w osadach.

W najnowszych przypadkach inaktywacji fosforu podejmowane są próby uzupełniania koagulantów także flokulantami zwiększającymi konsolidację cząstek osadu, lub substancjami uwalniającymi tlen.

Najczęstszą metodą aplikowania koagulantu, ze względu na prostotę i taniść, jest równomierne rozpryskiwanie go na, rzadziej pod, powierzchnię wody [2].

Aplikując koagulant z powierzchni wody zakłada się jego równomierną sedimentację do powierzchni osadów i utworzenie tam zwartej warstwy izolującej, uniemożliwiającej wydzielanie PO_4 z osadów. W praktyce, w niestabilnej toni wodnej, koagulat posiadający duży wymiar fraktalny i niewielką ujemną pływalność sedimentuje nierównomiernie, tworząc wyspowy rozkład na powierzchni osadu, z licznymi, rozległymi pustymi miejscami.

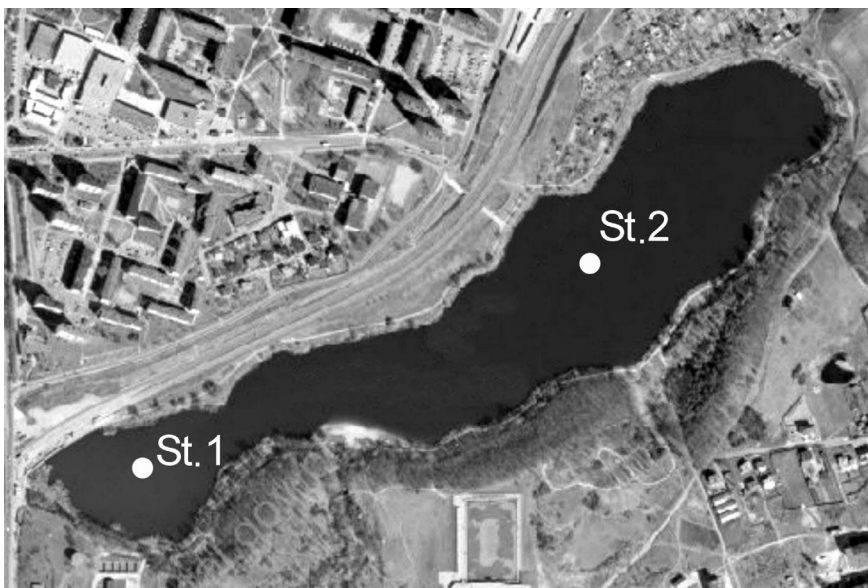
W przypadku jezior płytkich, nawet po utworzeniu równomiernej warstwy koagulantu na powierzchni osadu, nawet niewielka turbulencja, nie powodująca jeszcze resuspensji cząstek osadu, może przemieszczać koagulant [11, [12].

Próby aplikacji koagulantu do naddennej warstwy wody, a zwłaszcza inaktywacji fosforu bezpośrednio w osadach są wciąż nieliczne [9], [8], [7], [14].

Celem badań było porównanie efektywności inaktywacji fosforu za pomocą wybranych koagulantów podawanych do wody lub do osadów poddanych resuspensji. Wyniki miały być pomocne przy opracowaniu programu testów prototypowego urządzenia „Proteus” umożliwiającego podawanie koagulantu bezpośrednio do osadów poddanych kontrolowanej resuspensji [15].

2. Materiał i metody

Wodę i osady do eksperymentów laboratoryjnych pobierano z płytkiego, przymiejskiego jeziora Winiary w Gnieźnie (Rys. 1, Tab. 1). W osadach analizowano zawartość Ca, Mn, Mg, Fe, Al, Si, SO₄, wpływających na dynamikę fosforu w osadach i zmienność potencjału redoks. Badano również udział poszczególnych frakcji fosforu i pojemność sorpcyjną osadów względem fosforanów (EPC₀).



Rys.1. Miejsca poboru wody i osadów

Fig. 1. Lake Winiary sampling stations

Osady pobrano w płytkiej, częściowo odizolowanej zatoce (Stanowisko 1), ponieważ, jak widać w Tab. 2, stężenie fosforu w tym miejscu jest dwukrotnie wyższe niż w osadach pozostałej części jeziora, z najgłębszymi partiami łącznie. Około 75% fosforu nagromadzonego w tym miejscu to frakcje mobilne.

Tab. 1. Parametry morfometryczne jeziora Winiary

Tab. 1. Lake Winiary morphometric features

Powierzchn. Surface ha	Objętość Volume tys./thous. m ³	Głębokość maks. Depth max. m	Głębokość średnia Depth mean m	Długość Length m	Szerokość Breadth max. m	Rozw. linii brzegowej Shore line development
14.4	302.4	4.2	2.1	1050	230	1.90

Tab. 2. Skład chemiczny osadów i pojemność sorpcyjna osadów względem fosforanów (EPC₀). P-M mobilne frakcje PTab. 2. Sediment chemical composition, and phosphate sorption capacity (EPC₀). P-M mobile P fractions

Stanow. Stations	Org. mat.	SiO ₂	Ca	Mg	SO ₄	N _{NH4}	P _{tot}	Fe	Mn	EPC ₀	P-M
	%	%	g kg ⁻¹ d.m.	g kg ⁻¹ d.m.	g kg ⁻¹ d.m.	g kg ⁻¹ d.m.	g kg ⁻¹ d.m.	g kg ⁻¹ d.m.	g kg ⁻¹ d.m.	PO ₄ mg l ⁻¹	%
St. 1 2.0 m	20.0	45.0	100.0	6.5	28.0	0.55	3.268	4.628	1.310	1.646	74.5
St. 2 3.5 m	16.0	50.1	87.5	21.8	29.0	0.41	1.230	4.388	0.743	0.912	55.9

Do eksperymentów użyto 10 akwariów o objętości 2 l. Wszystkie napełniono natlenioną do 100% nasycenia wodą jeziorną zawierającą 0,441 mg P-PO₄/l. Do każdego dodano 350 cm³ osadu, w sposób zapobiegający ich resuspensji.

W jednej serii 5 akwariów koagulanty podawano do wody (seria A), w drugiej serii aplikowano je do osadu poddanego intensywnej resuspensji (seria B).

Pierwsze akwarium w każdej serii (1A i 1B) traktowano jako kontrolę, to znaczy nie wprowadzano do nich ani dodatkowego fosforu, ani koagulantów. Do wody pozostałych 8 akwariów dodano 2,0 mg/l PO₄ (jako KH₂PO₄). Woda każdego z nich zawierała więc 1,095 mg/l P-PO₄.

Zmierzona w osadach zawartość fosforu ogólnego była bardzo wysoka, bo aż 3,268 mg P/g s.m., 74% tej puli stanowiły frakcje mobilne.

Koagulanty aplikowano w następujący sposób: do akwariów 2 A i 2 B dodano 5,0 ml/l Al₂(SO₄)₃ (roztwór roboczy 50 g l⁻¹); do akwariów 3 A i 3 B dodano 5,0 ml/l FeCl₃ (roztwór roboczy 50 g l⁻¹); do akwariów 4 A i 4 B dodano 1.05 g/l Phoslock'u; do akwariów 5 A i 5 B dodano FeCl₃ + Ca(NO₃)₂ w proporcji 3,0 ml/l + 2,0 ml/l (roztwoiry robocze 50 g l⁻¹).

Po upływie 6 godzin od dodania koagulantów z wszystkich akwariów pobierano 70 cm³ próbę wody, lub wody z zawiesiną w serii B, i oznaczano stężenie fosforu i zawiesiny. Po pobraniu prób, w obydwu seriach, we wszystkich akwariach wywoływano resuspensję osadów. Po upływie kolejnych 6 godzin powtarzano pomiar fosforu i zawiesiny.

3. Wyniki i dyskusja

Wyniki eksperymentu (Tabela 3) wykazały, że redukcja stężenia fosforu w serii B, czyli w przypadku aplikowania koagulantu do osadu poddanego resuspensji, jest znacznie mniejsza niż w przypadku podawania go do wody.

Jest to zrozumiałe, jako że w serii A koagulant inaktywował tylko fosfor obecny w toni wodnej. W przypadku serii B inaktywowany był także fosfor uwolniony z osadu w czasie resuspensji. Najlepszy wynik uzyskano w przypadku podania mieszaniny FeCl₃ + Ca(NO₃)₂, czyli w przypadku zastosowania uproszczonej procedury Riplox [9].

Jednakże po wywołaniu kolejnej resuspensji, tym razem w obydwu seriach, sytuacja uległa zmianie. W akwariach serii B, gdzie koagulant podawano do osadu w czasie pierwszej resuspensji, ilość fosforu w wodzie nieznacznie wzrosła. Porównując uzyskany w serii B stopień redukcji fosforu do uzyskanego w serii A, dla której była to pierwsza resuspensja osadu, widać wyraźnie iż jest on około dwukrotnie większy w przypadkach podawania koagulantu do osadu. Co interesujące, także ilość zawiesiny utrzymującej się w wodzie jest znacznie mniejsza dla serii B.

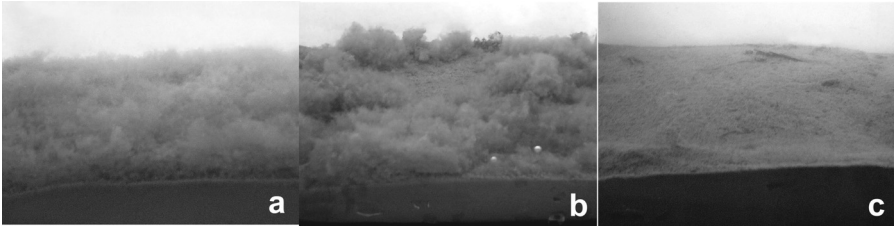
W czasie eksperymentu, w dwu akwariach serii A zaobserwowano zaburzenia struktury warstwy izolującej utworzonej przez koagulant. Wydzielanie pęcherzyków gazu z osadów spowodowało rozerwanie jej ciągłości, odsłaniając nieodizolowaną koagulantem powierzchnię osadu (Rys. 2b). Na możliwość rozerwania i przemieszczania warstwy koagulantu tworzącej się na powierzchni osadu, po jego podaniu to toni wodnej zwracają uwagę m. innymi [11], [12]. Dotyczy to zwłaszcza jezior płytkich.

Tab. 3. *Efektywność inaktywacji fosforu za pomocą wybranych koagulantów aplikowanych do wody (kolumny A) i do osadu poddanego resuspensji (kolumny B). PDK – po dodaniu koagulantów; PRWOS – po resuspensji w obydwu seriach.*

Tab. 3. *The results of phosphorus inactivation applying different coagulants into water (column A), and into resuspended sediment (column B). ACA – after coagulants addition; ARIBS – after resuspension in both series*

	Control		Al ₂ (SO ₄) ₃		FeCl ₃		Phoslock		FeCl ₃ + Ca(NO ₃) ₂	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Początkowe Initial P-PO₄ mg l⁻¹	0,441	0,441	1,095	1,095	1,095	1,095	1,095	1,095	1,095	1,095
6 godz. PDK 6 hours ACA	0,441	0,193	0,016	0,156	0,000	0,082	0,033	0,193	0,016	0,049
Resuspensja osadu w obydwu seriach Sediment resuspension in both series										
6 godz. PRWOS 6 hours ARIBS	0,984	0,441	0,651	0,255	0,539	0,230	0,502	0,218	0,329	0,156
Zawiesina mg l⁻¹ s.m./ Suspension mg l⁻¹ d.m.										
6 godz. PDK 6 hours ACA		38,1		12,0		7,1		60,1		18,0
6 godz. PRWOS 6 hours ARIBS	109,9	60,7	67,6	44,3	82,7	18,1	70,7	57,6	63,4	35,4

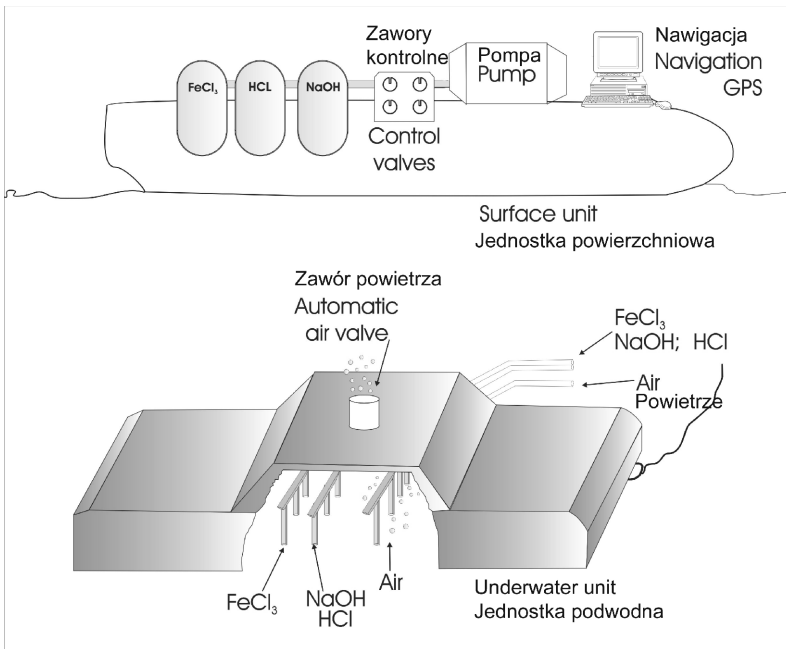
Prowadzone aktualnie próby z prototypowym urządzeniem wykonanym w firmie Prote do aplikacji koagulantu bezpośrednio do osadów potwierdzają możliwość kontrolowania czynników warunkujących dynamikę fosforu w osadach z dokładnością niemal laboratoryjną w czasie inaktywacji prowadzonej w jeziorze w skali hektarów.



Rys. 2. a) powierzchnia osadu po podaniu koagulantu ($FeCl_3$) do wody; b) powtórnie utworzona warstwa koagulantu po uwolnieniu z osadów pęcherzyków gazu; c) powierzchnia osadu po podaniu koagulantu do osadu w czasie resuspensji.

Fig. 2. a) sediment surface after applying coagulant ($FeCl_3$) into water; b) resettled coagulant layer after gas bubbles release; c) sediment surface after applying coagulant into resuspended sediment.

Urządzenie składa się z modułu powierzchniowego zawierającego systemy nawigacji, kontroli stężenia aplikowanych substancji oraz modułu podwodnego z komorą i dyszami do aplikowania koagulantu w czasie wymuszonej resuspensji (Rys. 3).



Rys. 3. Schemat urządzenia "Proteus".

Fig. 3. The "Proteus" scheme.

Generalnie zasada działania przypomina znacznie wcześniejsze rozwiązanie zaproponowane przez [9] oraz w pewnym stopniu pokrywa się z techniką przyjętą przez [8] i [7].

Zasadnicza różnica polega na wcześniejszym wywołaniu intensywnej resuspensji powierzchniowej warstwy osadów oraz na aplikowaniu koagulantu do dokładnie określonej ich warstwy. Zarówno resuspensja jak i proces koagulacji przebiega wewnątrz modułu podwodnego, co eliminuje możliwość wydostawania się cząstek osadu do toni wodnej.

Urządzenie umożliwia kontrolowanie parametrów (np. O₂, pH, Eh) optymalizujących proces koagulacji [5].

Badania prowadzone od 2005 roku w jeziorach Jelonek i Winiary w Gnieźnie wykazały, że podawanie koagulantu do toni wodnej nie gwarantuje uzyskania litej i trwałej warstwy koagulatu zapobiegającej skutecznie wydzielaniu PO₄ z osadów.

Dodatkowo, jak wykazano w czasie eksperymentów prowadzonych w roku 2006 na jeziorze Winiary, nawet niewielkie turbulencje w naddennej warstwie wody mogą przemieszczać fragmenty osiadłej warstwy koagulantu, burząc jej ciągłość i odsłaniając dużą powierzchnię osadu (Rys. 2).

W przypadku wystąpienia resuspensji osadów po przeprowadzeniu zabiegu inaktywacji, ilość fosforu wydzielonego z osadów dennych zależy od miejsca podania koagulantu. Jest ponad dwukrotnie mniejsza w przypadku aplikowania koagulantu do osadów.

Bibliografia

- [1] Burley, K.L. The effects of REDOX sensitive and insensitive chemical treatments on phosphorus release in sediments collected from hardwater eutrophic lakes. Ph.D. dissertation, 1998, Univ. of Alberta.
- [2] Cooke, G.D., Welch, E.B., Martin, A.B., Fulmer, D.G., Hyde, J.B. and Schriever, G.D. Effectiveness of Al, Ca, and Fe salts for control of internal phosphorus loading in shallow and deep lakes. *Hydrobiologia*, 1993, 253: 323-335.
- [3] Eiseltova, M. (ed.). Restoration of lake ecosystems – a holistic approach. IWRB 32, 1994.
- [4] Hansen, J., Reitzel, K., Jensen, H.S. and Andersen, F.Ø. Effects of aluminum, iron, oxygen and nitrate additions on phosphorus release from the sediment of a Danish softwater lake. *Hydrobiologia*, 2003, 492: 139-149.
- [5] Jensen, H.S. and Andersen, A.O. Importance of temperature, nitrate and pH for phosphate release from aerobic sediments of four shallow, eutrophic lakes. *Limnol. Oceanogr.*, 1992, 37: 577-589.
- [6] Klapper, H. Technologies for lake restoration. *J. Limnol.*, 2003, 62 (suppl 1): 73-90.
- [7] [OCETA]. Environmental Technology Profiles.. Limnofix in-situ sediment treatment. 1995, <http://www.oceta.on.ca/profiles/limnofix/list.html>. Accessed 1 Aug 2007.

- [8] Quaaak, M., Van Der Does, J., Boers, P. and Van Der Vlugt, J. A new technique to reduce internal phosphorus loading by in-lake phosphate fixation in shallow lakes. *Hydrobiologia*, 1993, 253: 337-344.
- [9] Ripl, W. Biochemical oxidation of polluted lake sediment with nitrate - a new restoration method. *Ambio*, 1976, 5:132.
- [10] Robb, M., Greenop, B., Goss, Z., Douglas, G. and Adeney, J. Application of Phoslock™, an innovative phosphorus binding clay, to two Western Australian waterways: preliminary findings. *Hydrobiologia*, 2003, 494: 237-243.
- [11] Ryding, S.O. and Rast.,W. The control of eutrophication of lakes and reservoirs. Unesco, Paris, 1992.
- [12] Van Hullenbusch, E., Deluchat, V. Chazal, P. M. and Badu, M. Environmental impact of two successive chemical treatments in a small shallow eutrophied lake: Part I. Case of aluminium sulphate. *Environ. Pollut.*, 2002,120: 617–626.
- [13] Wauer, G., Gonsiorczyk, T., Kretschmer, K., Casper, P. and Koschel, R. Sediment treatment with a nitrate-storing compound to reduce phosphorus release. *Water Research*, 2005, 39: 494–500.
- [14] Wiśniewski, R. Role of sediment resuspension in aquatic ecosystems functioning . UMK, Toruń, 1995, (in Polish).
- [15] Wiśniewski, R. Phosphate inactivation with iron chloride during sediment resuspension. *Lakes Reserv. Res. Manag.*, 1999, 4: 65–73.