

Wojciech GÓRA, Monika MAĆKOWIAK

*Inżynierii Środowiska  
Politechnika Poznańska*

## ZASTOSOWANIE ŻELAZOWEGO KOAGULANTU MINERALNO-ORGANICZNEGO W TECHNOLOGII OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW

### APPLICATION OF FERRIC MINERAL-ORGANIC COAGULANT IN WASTEWATER TREATMENT TECHNOLOGY

*The paper depicts research results of ferric oxalate application possibilities in the biological wastewater treatment plants as a biodegradable mineral-organic coagulant. This chemical enables phosphorus precipitation and domestic and industrial wastewater contaminants coagulation. The research was done using the half-technical scale experimental model of biological wastewater treatment plant with the municipal sewage from Poznan city.*

## 1. Wprowadzenie

Systemy oczyszczania ścieków i uzdatniania wody wykorzystujące procesy koagulacji i chemicznego strącania są znane i powszechnie stosowane od bardzo dawna. Do dzisiaj wdraża się je w wielu nowych układach technologicznych. Zrozumiały jest zatem fakt, iż zagadnienia związane z procesami chemicznymi wykorzystującymi koagulanty były przez wiele lat przedmiotem gruntownych badań naukowych, zarówno w skali laboratoryjnej jak i technicznej. W obliczu zauważalnego obecnie gwałtownego rozwoju technik biologicznego oczyszczania ścieków, które słusznie promowane, zmierzają do osiągnięcia bardzo wysokich efektów ekologicznych i ekonomicznych, dalsze prowadzenie na dużą skalę badań metod chemicznego oczyszczania ścieków wydaje się być pozornie bezzasadne. Jednak powodzenie stosowania procesów biologicznych zależy często od wielu nieprzewidywalnych czynników. Ponadto procesy te umożliwiają skuteczne oczyszczanie ścieków jedynie o ściśle określonym składzie. Prowadzi to do konieczności powstawania biologiczno-chemicznych i chemiczno-biologicznych technologii wielostopniowych i symultanicznych [1, 5, 9]. Ma to miejsce szczególnie w przypadku przeciążenia ładunkami zanieczyszczeń obiektów istniejących przy jednoczesnym obustroniu prawnym parametrów odpływu ścieków oczyszczonych oraz w przypadku stosowania technik oczyszczania biologicznego w przemyśle. Interakcja poszczególnych stopni takich systemów wymaga szczegółowego zbadania wszyst-

kich ich składników w odniesieniu do priorytetowo traktowanych nowoczesnych metod biologicznych, których zadaniem jest zazwyczaj intensyfikacja usuwania związków biogennych. Określenie wpływu chemicznej eliminacji zanieczyszczeń występujących w ściekach na przebieg procesów biologicznych oraz wdrażanie nowych środków strącających pozwala na stworzenie optymalnych technologii oczyszczania ścieków, minimalizujących inhibicyjny wpływ produktów reakcji chemicznych na procesy życiowe aktywnej biomasy oraz zapewniających parametry oczyszczonych ścieków zgodne z wymaganiami lokalnych władz.

Doświadczenie pokazuje, że systemy oparte na wzmożonym usuwaniu związków biogennych, szczególnie zaś fosforu, są czułe na wszelkie zakłócenia wynikające z okresowych zmienności ładunków i składu ścieków dopływających do oczyszczalni, dlatego w celu utrzymania pożądanego stężenia fosforu w ściekach odpływających stosuje się często okresowe lub ciągłe dozowanie środków strącających [8]. Chemiczna eliminacja fosforu ma również zastosowanie w przypadku niekorzystnego stosunku BZT<sub>5</sub> do fosforu w ściekach surowych, co z założenia uniemożliwia całkowite usunięcie fosforu. Zgodnie z danymi literaturowymi, o podatności ścieków na biologiczne usuwanie fosforu decyduje stosunek BZT<sub>5</sub>/P<sub>og</sub>, który powinien wynosić minimum 20:1 [6, 7]. Stosunek ten może być trudno osiągalny szczególnie w przypadku scentralizowanej gospodarki osadowej, z której obok ustabilizowanych osadów powstają znaczne ilości wód nadosadowych bogatych we wtórnie rozpuszczone ortofosforany, które są zawracane do głównej linii technologicznej oczyszczalni. Oceniając zakres stosowalności chemicznych metod oczyszczania ścieków należy uwzględnić przypadki, w których zasadniczym celem jest nie tylko obniżenie ładunku fosforu, lecz również zawiesiny oraz związków węgla organicznego. Sytuacja taka ma miejsce głównie w przypadku oczyszczalni permanentnie przeciążanych, w których celowe jest stosowanie strącania wstępnego oraz podczyszczalni przemysłowych, gdzie kładzie się nacisk na obniżenie ChZT, które nierzadko przekracza dziesięciokrotnie wartości charakterystyczne dla ścieków bytowo-gospodarczych.

## 2. Mineralne sole metali trójwartościowych, a szczawian żelaza

Obecnie w technikach oczyszczania ścieków najczęściej wykorzystuje się koagulanty mineralne będące solami trójwartościowych metali, szczególnie żelaza i glinu. Należą do nich przede wszystkim: siarczan glinu, polichlorek glinu, siarczan żelaza i chlorek żelaza. Koagulanty te, choć w zależności od technologii produkcji często różnią się stężeniami roztworów soli, zawartością niepożądanych domieszek (np.: metali ciężkich, żelaza(II)) i nazwami handlowymi, to zasadniczo stanowią wąską grupę produktów dominującą wśród najczęściej wykorzystywanych środków do prowadzenia procesów koagulacji i chemicznego strącania.

Przy wielu korzyściach płynących ze stosowania koagulantów mineralnych w procesach koagulacji i chemicznego strącania, do których niewątpliwie należą łatwość eksploatacyjna, niskie koszty inwestycyjne oraz ścisła zależność ilości substancji strąconych od zastosowanej dawki soli, należy wymienić również ich wady, do których należą:

- stosunkowo wysokie koszty eksploatacyjne,
- zwiększenie zasolenia oczyszczanych ścieków,
- zmniejszenie pojemności kwasowej ścieków,

- powodowanie korozji, szczególnie przez powstawanie kwasu chlorowodorowego z koagulantów chlorkowych,
- zwiększenie ilości osadu powstającego wskutek wytrącania się wodorotlenków i soli jonów strąconych,
- toksyczność w przypadku stosowania soli glinu,
- inhibicyjny wpływ na procesy biologiczne w przypadku symultanicznego stosowania środków strącających [2, 3, 4].

Solą metalu trójwartościowego, której stosowanie w technikach sanitarnych nie niosłoby za sobą opisanych powyżej negatywnych skutków jest szczawian żelaza będący solą żelaza trójwartościowego i najprostszego dikarboksyłowego kwasu organicznego – kwasu szczawowego. Środek ten poprzez szczególne właściwości chemiczne i mineralno-organiczną budowę posiada następujące zalety:

- do jego produkcji można wykorzystać ogólnie dostępne zasoby żelaza trójwartościowego będącego często odpadem w innych technologiach produkcyjnych (np. osadów z wód popłucznych z lokalnych stacji uzdatniania wód podziemnych),
- jest łatwy w syntezie, co umożliwia lokalną produkcję tego środka w ściśle określonej ilości i o zoptymalizowanych parametrach dostosowanych do potrzeb zakładu,
- posiada biodegradowalną resztę kwasową – fakt ten gwarantuje całkowite zatrzymanie środka strącającego w układzie technologicznym i nie powoduje zanieczyszczenia ścieków oczyszczonych produktami reakcji strącania, czy też reakcji towarzyszącym procesom koagulacji (nie powoduje zasolenia),
- ma nieznaczny wpływ na właściwości buforowe ścieków wynikające z niewielkiej siły chemicznej kwasu szczawowego oraz z jego biodegradowalności,
- stanowi zewnętrzne źródło łatwoprzyswajalnego węgla organicznego, który może intensyfikować procesy biologicznego usuwania substancji biogenych,

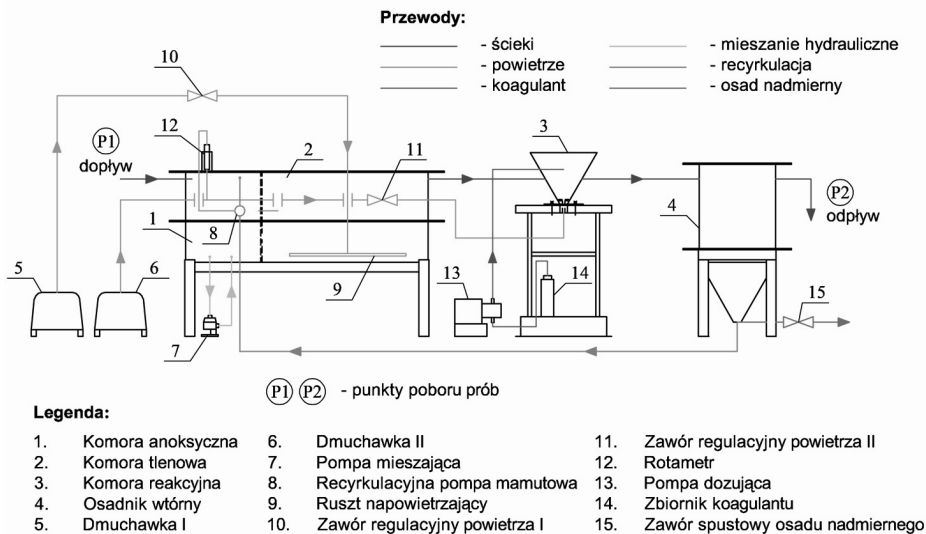
Istotną wadą szczawianu żelaza jest jego redukcyjny charakter oraz potencjalnie niekorzystny wpływ na organizmy wyższe w przypadku przedostania się do odbiornika. Jednak cechy te nie wykluczają jego zastosowania w przypadku prawidłowo eksploatowanego biologicznego stopnia oczyszczania ścieków.

### **3. Badania działania szczawianu żelaza na modelu doświadczalnym biologicznej oczyszczalni ścieków**

Możliwości zastosowania i działanie szczawianu żelaza w technologii oczyszczania ścieków przebadano na fizycznym modelu biologicznej dwustrefowej oczyszczalni ścieków współpracującej z pionowym osadnikiem wtórnym w skali ułamkowo-technicznej na rzeczywistych ściekach miejskich miasta Poznania (RLM ~800 000). Badania przeprowadzono w układzie symultanicznego strącania w czterech cyklach, każdy dla okresu wynoszącego dwa wieki osadu, dla trzech koagulantów żelazowych: siarczanu żelaza, chlorku żelaza oraz szczawianu żelaza.

### 3.1. Opis stanowiska doświadczalnego

Układ badawczy (rys. 1, fig. 1) składał się z reaktora biologicznego o objętości czynnej 100 dm<sup>3</sup> podzielonego na dwie strefy: anoksydacyjną i tlenową (w stosunku objętości 1:3), komory mieszania pneumatycznego o czasie przetrzymania ścieków wynoszącym 2,5 min. oraz pionowego osadnika wtórnego o wysokości 0,7 m i powierzchni czynnej 900 cm<sup>2</sup>. Ścieki surowe dopływające do części anoksydacyjnej reaktora pobierane były za osadnikiem wstępnym głównej linii technologicznej miejskiej oczyszczalni ścieków. W celu utrzymania osadu czynnego w zawieszeniu oraz zapewnienia jednolitych warunków w całej komorze anoksydacyjnej zastosowano mieszanie hydrauliczne pompką odśrodkową, pracującą w sposób ciągły. Dopływ powietrza do komory tlenowej realizowany był za pomocą rusztu napowietrzającego drobnopęcherzykowego. Komora mieszania znajdująca się pomiędzy bioreaktorem a osadnikiem wtórnym, stanowiła punkt dozowania środka strącającego. Mieszanie ścieków z koagulantem odbywało się w sposób pneumatyczny poprzez dyszę grubopęcherzykową. Z komory mieszania ścieki przepływały poprzez kolumnę odgazowania do osadnika wtórnego o przepływie pionowym, dalej zaś poprzez przelewy do rury odpływowej. Układ wyposażono w recykulację zewnętrzną osadu czynnego pomiędzy osadnikiem, a komorą anoksydacyjną bioreaktora. Rezygnacja z cyrkulacji osadu pomiędzy komorą tlenową, a anoksydacyjną na rzecz powiększonej recykulacji zewnętrznej miała na celu utrzymanie stałego – stabilnego stężenia tlenu w komorze denitryfikacji na poziomie <0,5 mgO<sub>2</sub>/l, umożliwienie zbadania biodegradowalności reszty kwasowej koagulantu mineralno-organicznego oraz zapewnienie prawidłowej pracy układu pod względem hydraulicznym.



Rys. 1. Schemat stanowiska doświadczalnego

Fig. 1. Scheme of the experimental position

### 3.2. Zakres badań

Badania przeprowadzono dla wieku osadu wynoszącego 10,5 doby. Założono stopień recyrkulacji osadu czynnego zgodnie z metodyką arkusza roboczego ATV A131 [7] na poziomie 5,0, co teoretycznie pozwala na obniżenie stężenia azotu w ściekach oczyszczonych do poziomu 10 mgN/l. Układ pracował jako niskoobciążony (obciążenie osadu czynnego ładunkiem BZT<sub>5</sub> wynosiło średnio 0,14 kgBZT<sub>5</sub>/kgsm). Badania przeprowadzono w czterech cyklach, przy czym pierwszy cykl – bez dozowania koagulantów, stanowił odniesienie do cykli pozostałych, w których założono dawkowanie żelaza w ilości 25,0 mgFe/l w postaci kolejno: chlorku żelaza, siarczanu żelaza oraz szczawianu żelaza. Podczas pracy badawczej prowadzono analizy następujących wskaźników fizycznych i chemicznych zanieczyszczenia ścieków: barwa, mętność, pH, temperatura, biochemiczne zapotrzebowanie tlenu – ChZT, stężenie azotu ogólnego, stężenie azotu azotanowego, stężenie azotu azotanowego, stężenie fosforu ogólnego, stężenie ortofosforanów, zasadowość, stężenie chlorków, stężenie siarczanów, stężenie substancji o charakterze redukcyjnym (w tym (COOH)<sub>2</sub>). Analizie fizyczno–chemicznej poddawano próby ścieków pobierane z dwóch miejsc układu: z wężyka dostarczającego ścieki surowe z komory przelewowej do bioreaktora (P1) oraz z odpływu ścieków oczyszczonych z osadnika wtórnego (P2). Pobór prób realizowany był dla przepływów chwilowych – nieuśrednionych o stałych godzinach.

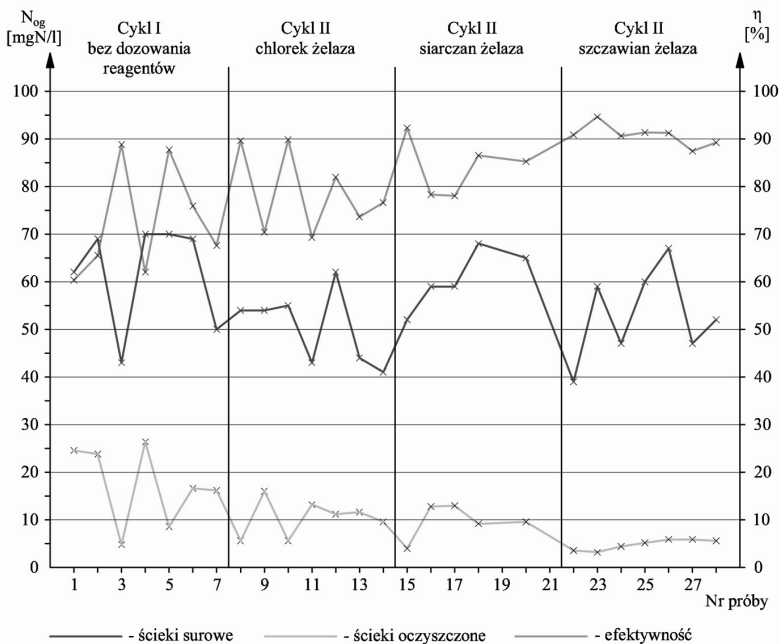
### 3.3. Wyniki badań

W pierwszym cyklu badawczym – bez dozowania środków chemicznych, stwierdzono wysoką efektywności usuwania fosforu na drodze biologicznej, co stanowi pewną nietypowość dla zastosowanego układu technologicznego. Fakt ten można tłumaczyć znaczną ilością łatwo przyswajalnych związków węgla w ściekach surowych, prawie zerowym stężeniem tlenu w komorze anoksydacyjnej oraz dużą recyrkulacją zewnętrzną dającą niskie stężenia azotu azotanowego dopływającego do części anoksydacyjnej bioreaktora. W celu umożliwienia dokonania oceny obserwowanych wskaźników w cyklach kolejnych, utrzymano w nich dawkę żelaza wysokości 25,0 mgFe/l. Przy formułowaniu wniosków dotyczących wpływu zastosowanych koagulantów na przebieg procesów i jakość oczyszczonych ścieków należy pamiętać, że żelazo pozostawało w układzie w przeważającej formie wodorotlenków, a nie jak to bywa w praktyce – w formie fosforanów.

Poniżej przedstawiono wyniki badań dotyczące efektywności obniżania i usuwania poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń w ściekach w poszczególnych cyklach badań:

- Średnia efektywność obniżenia barwy w cyklu bez stosowania koagulantów wyniosła 80,6%. W przypadku stosowania środków strącających w ilościach 25 mgFe/l, skuteczność oczyszczania ścieków w odniesieniu do barwy wzrosła o około 5% i wyniosła 85,6% w cyklu z dozowanym chlorkiem żelaza, 83,5% w cyklu z dodawanym siarczanem żelaza i 84,7% w okresie stosowania szczawianu żelaza.
- W wyniku przeprowadzonych badań nie stwierdzono zauważalnego wpływu stosowania koagulantów na poprawę obniżenia ChZT. Efektywność oczyszczania ścieków w odniesieniu do tego wskaźnika była porównywalna we wszystkich cyklach badawczych i wyniosła średnio ok. 95%. Najlepsze efekty obniżenia wartości ChZT w ściekach oczyszczonych odnotowano w cyklu pierwszym tj. w cyklu bez dozowania reagentów oraz w cyklu z dozowaniem chlorku żelaza.

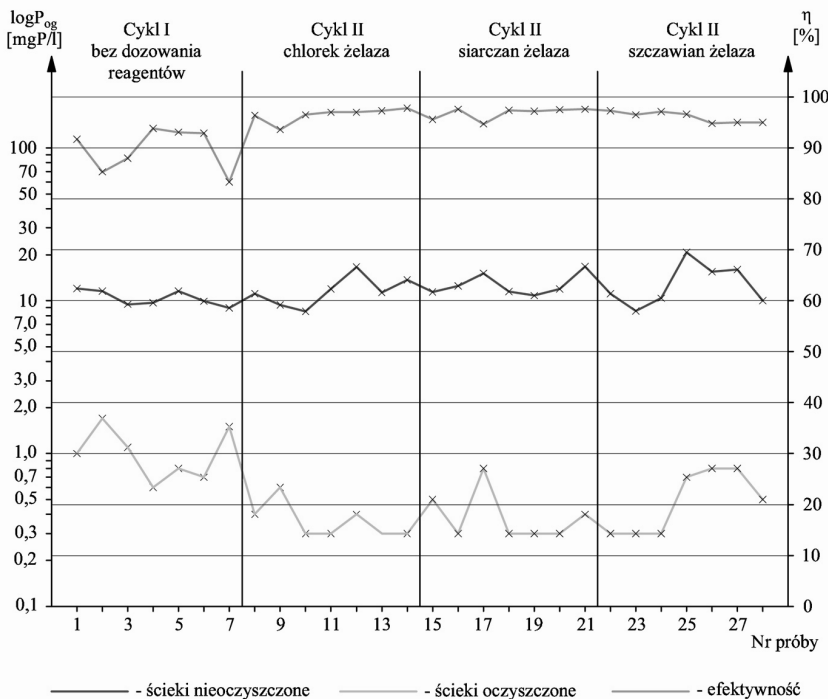
- Usuwanie azotu ogólnego w cyklu odniesienia (bez stosowania środków chemicznych) przebiegało mniej stabilnie i z mniejszą efektywnością niż w cyklach z dozowaniem koagulantów (rys. 2, fig. 2). Średnia efektywność procesu w tym cyklu wyniosła 73%, co odpowiada stężeniu azotu ogólnego w odpływie na poziomie 17,3 mgN/l. W cyklu drugim i trzecim to jest z zastosowaniem chlorku żelaza i siarczanu żelaza efektywność usuwania azotu ogólnego była porównywalna, i w stosunku do cyklu pierwszego wzrosła odpowiednio do 79% i 84%. Odpowiada to stężeniu azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych kolejno 10,4 i 9,7 mgN/l. Najwyższą skuteczność usuwania azotu ogólnego, na poziomie 91%, osiągnięto w cyklu czwartym to jest z zastosowaniem szczawianu żelaza, efektywność ta odpowiada średniej wartości stężenia azotu ogólnego w odpływie na poziomie 4,8 mgN/l. Nie stwierdzono różnic w efektywności przebiegu nityfikacji w obrębie cykli z zastosowaniem strącania chemicznego. Proces denitryfikacji przebiegał z efektywnościami korelującymi w przybliżeniu ze stopniami usuwania azotu ogólnego w poszczególnych cyklach badawczych tzn.: najlepiej w cyklu z dozowanym szczawianem żelaza, a w cyklach: z dodawanymi koagulantami mineralnymi – lepiej niż w cyklu bez stosowania środków chemicznych. Stosowanie koagulantów w sposób zdecydowany zmniejszyło stężenie azotu azotynowego w ściekach oczyszczonych ze średniej wartości 0,29 mgN/l do 0,04 mgN/l. Najniższe stężenia azotu azotynowego wysokości 0,01 i 0,02 mgN/l uzyskano w cyklu trzecim i czwartym.



Rys. 2. Usuwanie azotu ogólnego ze ścieków w poszczególnych cyklach badań

Fig. 2. Disposal of nitrogen in particular cycles

- Stopień obniżenia stężenia fosforu ogólnego ze ścieków w cyklu bez stosowania koagulantów świadczy o przebiegu procesów wzmożonego biologicznego jego usuwania, co zwykle w układach technologicznych bez stosowania osobnych komór defosfatacji nie ma miejsca (rys. 3, fig. 3). Wysoka efektywność usuwania fosforu ogólnego w cyklu odniesienia (rzędu 90%) skutkująca uzyskaniem średniej wartości stężenia fosforu w ściekach oczyszczonych na poziomie 1,1 mgP/l spowodowana była prawdopodobnie specyficznymi uwarunkowaniami charakterystycznymi dla zastosowanego układu modelowego i składu ścieków nieoczyszczonych. W wyniku dozowania do ścieków koagulantów uzyskano zauważalną poprawę usuwania fosforu ogólnego ze ścieków. Skuteczność usuwania tego biogenu wzrosła w odniesieniu do cyklu pierwszego – bez dozowania środków strącających średnio o 7%, co odpowiada stężeniu fosforu w ściekach oczyszczonych rzędu 0,4 mgP/l. Poprawa efektywności usuwania fosforu ogólnego ze ścieków w cyklach II–IV jest porównywalna.



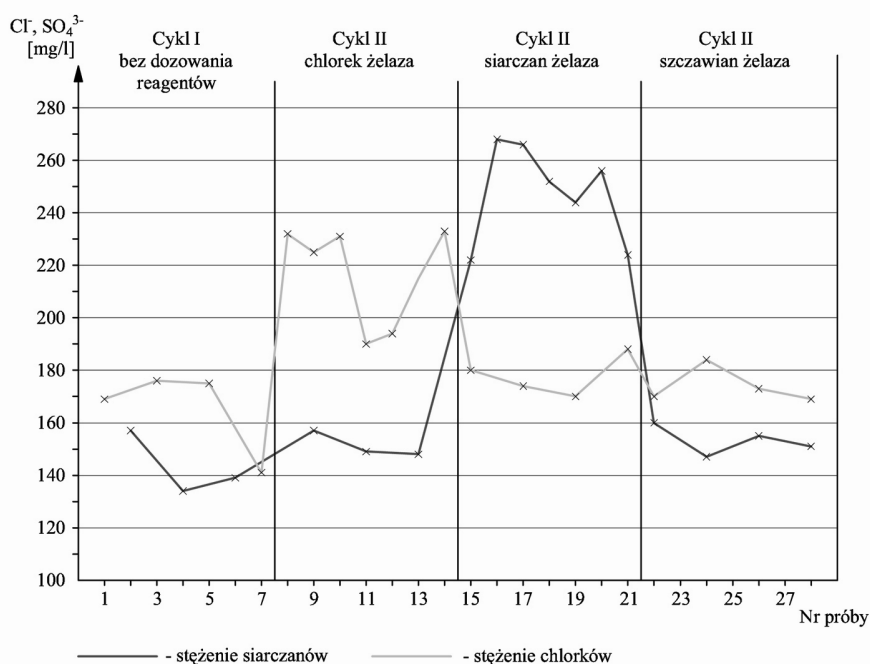
Rys. 3. Usuwanie fosforu ogólnego ze ścieków w poszczególnych cyklach badań

Fig. 3. Disposal of phosphorus in particular cycles

- Średnia wartość zasadowości ścieków surowych w ciągu trwania badań wyniosła 7,8 mval/l. W wyniku przemian związków azotu w pierwszym cyklu badawczym wartość zasadowości malała średnio o 3,5 mval/l. Największy średni

ubytek pojemności kwasowej miał miejsce podczas dozowania chlorku żelaza i siarczanu żelaza. Wyniósł on odpowiednio 4,8 i 4,1 mval/l. Najmniejszy spadek zasadowości miał miejsce w cyklu czwartym (średnio 3,1 mval/l). Fakt ten spowodowany był po pierwsze niższym zużyciem pojemności kwasowej wynikającym z przemian związków azotu (mniejsze stężenie azotu ogólnego w ściekach surowych i pełniejsza denitryfikacja), a po drugie właściwościami kwasu szczawiowego.

- Stężenie jonów chlorkowych w ściekach oczyszczonych utrzymywało się na stałym poziomie w cyklach bez zewnętrznego źródła ich dozowania (średnio 172 mgCl<sup>-</sup>/l). Podczas dozowania chlorku żelaza w cyklu drugim, stężenie chlorków w ściekach oczyszczonych wzrosło średnio do wartości 217 mgCl<sup>-</sup>/l. Zaobserwowany wzrost stężenia jonów chlorkowych jest porównywalny z wartościami teoretycznymi dla przyjętych parametrów pracy układu. Stężenie siarczanów w ściekach oczyszczonych utrzymywało się na stałym poziomie w cyklu bez stosowania koagulantów oraz w cyklach, w których dodawano chlorek żelaza i szczawian żelaza. W wyniku dozowania do układu doświadczalnego siarczanu żelaza, stężenie siarczanów wzrosło średnio ze 150 mgSO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/l do 247 mg SO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/l.



Rys. 4. Stężenie siarczanów i chlorków w odpływie w poszczególnych cyklach badań

Fig. 4. Outflow concentration of sulphates and chlorides in particular cycles



- Badania zawartości związków o charakterze redukcyjnym w ściekach oczyszczonych wykazały nieobecność w nich reszty kwasowej kwasu szczawiowego w cyklu czwartym. Fakt ten świadczy o tym, że cały koagulant mineralno-organiczny pozostawał w układzie badawczym i nie przedostawał się do ścieków oczyszczonych. Żelazo zostało wbudowane w strukturę kłaczkową osadu natomiast reszta kwasu szczawiowego ulegała biodegradacji. Brak przedostawania się szczawianów do strumienia ścieków oczyszczonych potwierdzają również wartości wskaźnika ChZT w odpływie dla poszczególnych cykli.

#### 4. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że szczawian żelaza, przy zachowaniu porównywalnych efektywności strącania fosforu w odniesieniu do pozostałych przebadanych koagulantów, nie tylko charakteryzuje się brakiem negatywnego wpływu na parametry odpływu ścieków oczyszczonych, wyrażających się wzrostem zasolenia i spadkiem pojemności kwasowej, ale również przyczynia się do poprawy przebiegu procesów biologicznego usuwania azotu i fosforu poprzez dostarczenie dodatkowego ładunku łatwoprzyswajalnego węgla organicznego do strumienia oczyszczanych ścieków w postaci kwasu szczawiowego. Rozkład kwasu szczawiowego w biologicznym stopniu oczyszczalni ścieków gwarantuje ograniczenie wpływu oddziaływania szczawianów do samego systemu oczyszczania i zapewnia minimalizację negatywnych oddziaływań reagenta na jakość wody w odbiorniku ścieków. Mając dodatkowo na uwadze fakt, iż szczawian żelaza jest łatwo syntetyzowalny z ogólnodostępnej formy odpadowej żelaza trójwartościowego oraz możliwość kontroli stosunku mocy strąceniowej do ilości dawkowanego węgla organicznego w formie kwasu szczawiowego, środek ten może znaleźć zastosowanie w wielu technologiach oczyszczania ścieków zarówno komunalnych jak i przemysłowych.

#### Bibliografia

- [1] Balamane-Zizi, O., Ait-Amar, H. Combined processes for phosphorus removal from a dairy-plant wastewater: Conditions influencing the chemical process. *Journal of Environmental Science and Technology*, 2009 2 (2) 112-119,
- [2] De Haas D.W., Wentzel W.C., Ekama G.A. The use of simultaneous chemical precipitation in modified activated sludge systems exhibiting biological excess phosphate removal. Part 1: Literature review. *Water*, 2000, 24(4) 439-452,
- [3] De Haas D.W., Wentzel W.C., Ekama G.A. The use of simultaneous chemical precipitation in modified activated sludge systems exhibiting biological excess phosphate removal. Part 4: Experimental periods using ferric chloride, *Water*, 2000, 26(4) 485-504,

- [4] De Haas D.W., Wentzel W.C., Ekama G.A. The use of simultaneous chemical precipitation in modified activated sludge systems exhibiting biological excess phosphate removal. Part 5: Experimental periods using a ferrous-ferric chloride blend, *Water*, 2001, 27(2) 117-134,
- [5] Diamadopoulos, E.a , Megalou, K.b , Georgiou, M.b , Gizgis, N.b. Coagulation and precipitation as post-treatment of anaerobically treated primary municipal wastewater. *Water Environment Research*, 2007, 79 (2) 131-139,
- [6] Dymaczewski Z., Oleszkiewicz J.A., Sozański M.M. *Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków*, 2nd ed., Poznań: PZITS, 1997,
- [7] Kayser R., Braunschweig. *Niemiecki zbiór reguł ATV-DVWK*, Warszawa: Wydawnictwo „Seidel-Przywecki” Sp. zo.o, 2002.
- [8] Nutt S.G. The technical and economic feasibility of retrofitting existing municipal treatment plants in Canada for biological phosphorus removal. Part two. *Water Quality Research*, 1985, 6 257-284.
- [9] Valve, M., Rantanen, P., Kallio, J. Enhancing biological phosphorus removal from municipal wastewater with partial simultaneous precipitation. *Water Science and Technology*, 2002, 46 (4-5) 249-255. z z jej opisem.