

Jadwiga KALETA, Dorota PAPCIAK, Alicja PUSZKAREWICZ

Zakład Oczyszczania i Ochrony Wód
Politechnika Rzeszowska

USUWANIE FOSFORANÓW Z ROZTWORÓW WODNYCH W PROCESIE KOAGULACJI POWIERZCHNIOWEJ

REMOVAL OF PHOSPHATES FROM WATER SOLUTIONS IN THE PROCESS OF SURFACE COAGULATION

The article presents and discusses the results of the technological research concerning the evaluation of effectiveness of surface coagulation with the use of the traditional coagulants i.e. iron III chloride and aluminium sulphate as well as the initially hydrolized coagulants PIX – 111 and PAX – 18. The filtrations were made on the filters consisting of the supporting layer, the appropriate layer made of quartz sand and the surface layer of granulated activated carbon. The speed of filtration was changed within the limit from 6 to 10 m/h. On the basis of the laboratory tests carried out the most effective coagulant was chosen which was PIX – 111 at the dose ensuring the molar ratio of iron to phosphates amounting 0.8 : 1, and the optimal speed of filtration was 6 m/h. This coagulant resulted in the significantly lower consumption of alkalinity and the lower decrease in reaction than the traditional coagulants, and the treated water did not demonstrate aggressive or corrosive properties.

1. Wprowadzenie

Związki fosforu obok związków azotu to nutriety, które są główną przyczyną procesu eutrofizacji. W wodach naturalnych i ściekach fosfor występuje w postaci związków mineralnych i organicznych, które mogą występować zarówno w stanie rozpuszczonym jak i w formie zawiesin i koloidów, a także jako składnik organizmów wodnych. Naturalnym źródłem występowania związków fosforu w wodach są organizmy roślinne i zwierzęce. Antropogenicznym źródłem związków fosforu w wodach powierzchniowych są spływy powierzchniowe z nadmiernie nawożonych pól uprawnych, niedostatecznie oczyszczone ścieki bytowo - gospodarcze i przemysłowe oraz opady atmosferyczne. Szacuje się, że ilość wymywanych związków fosforowych wynosi 0.2 kgP/ha·a [4, 7].

Związki fosforu zawarte w ściekach komunalnych to przede wszystkim fosforany i fosfor organiczny. Ich stężenie wynosi około 10 mg P/dm^3 . Podczas biologicznego oczyszczania ścieków fosfor organiczny ulega utlenieniu do fosforanów. Pewna ilość fosforu zostaje zasymilowana przez przyrastającą biomasę, jednak pozostałe stężenie fosforu w oczyszczonych ściekach jest znaczne. Oczyszczanie biologiczne pozwala na usunięcie co najwyżej 90% fosforu, a w końcowym efekcie stężenie fosforu w ściekach biologicznie oczyszczonych nie jest niższe od 2 mg P/dm^3 [7].

W celu poprawy jakości ścieków odprowadzanych do odbiornika wiele oczyszczalni usprawnia istniejące procesy technologiczne lub modyfikuje całe układy technologiczne.

Zwiększenie skuteczności usuwania fosforanów w ramach drugiego stopnia oczyszczania, uzyskać można dawkując do komory osadu czynnego związki żelaza lub glinu (symultaniczne strącanie) [5].

Zastosowanie po drugim stopniu oczyszczania filtracji pośpiesznej zwiększa skuteczność usuwania fosforu. Głównymi mechanizmami jego zmniejszenia jest proces sorpcji i współstrącania, a efektywność jego usuwania wzrasta wraz z wpracowywaniem się złoża. Jako wypełnienia złożeń stosowano różne materiały naturalne (gliny, piaski gliniaste, margle, wapienie, gipsy) lub sztuczne. Wykazano, że efektywność usuwania fosforanów uzależniona jest głównie od zawartości w złożu związków wapnia, glinu i żelaza [2, 3].

Skuteczną metodą usuwania fosforanów w ramach trzeciego stopnia oczyszczania ścieków jest koagulacja. Jeżeli fosforany występują w układach koloidalnych to ich usuwanie zachodzi w procesie koagulacji klasycznej, jeżeli natomiast występują w postaci rozpuszczonej to zachodzi proces chemicznego strącania. Koagulację prowadzi się najczęściej z zastosowaniem soli żelaza, soli glinu lub wapna. Koagulatory tradycyjne jakimi są sole hydrolizujące można zastąpić koagulantami wstępnie zhydrolizowanymi [1, 2].

Coraz częściej rozpuszczony fosfor usuwa się w procesie koagulacji powierzchniowej realizowanej na złożach wielowarstwowych. Zaletą filtrów wielowarstwowych w stosunku do jednowarstwowych jest większa zdolność zatrzymywania zawiesiny, niższe straty ciśnienia, a tym samym dłuższe cykle filtracyjne. Osiągany stopień zmniejszenia fosforu może przekraczać 95%, zapewniając stężenie na odpływie poniżej 0.2 mg P/dm^3 [5, 6, 8]

Fosforany w ilościach normalnie występujących w wodzie do picia nie są szkodliwe dla zdrowia, natomiast obecność fosforanów w wodzie wodociągowej lub w wodzie przechowywanej przez pewien czas sprzyja rozwojowi mikroorganizmów i z tych względów fosforany nie są pożądane.

2. Materiały i metody

Badania laboratoryjne zostały przeprowadzone na modelowym roztworze sporządzonym na bazie wody wodociągowej, zaprawianej roboczym roztworem fosforanów. Zawartość fosforanów w roztworze modelowym wynosiła $8.00 \text{ mgPO}_4^3/\text{dm}^3$ (2.61 mg P/dm^3) i oznaczana była metodą kolorymetryczną z molibdenianem amonu i chlorkiem cyny II. Dodatkowo określano parametry, które ulegają zmianie podczas procesu koagulacji takie jak: odczyn i zasadowość. Wszystkie pomiary wykonywano zgodnie obowiązującymi w Polsce normami.

Stosowano koagulanty tradycyjne takie jak chlorek żelaza III ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) i siarczan glinu ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) i porównano je z koagulantami wstępnie zhydrolizowanymi PIX – 111 i PAX – 18 produkowanymi przez firmę KEMIPOL.

Proces koagulacji prowadzono na złożu filtracyjnym o średnicy 50 mm składającym się z następujących warstw:

- warstwy podtrzymującej żwirowej o granulacji 5-30 mm i wysokości 0.2 m,
- warstwy właściwej utworzonej z piasku kwarcowego o granulacji 0.6 – 1.0 mm i wysokości 0.7 m,
- warstwy nawierzchniowej z granulowanego węgla aktywnego o granulacji 1.0 – 2.0 mm i wysokości 0.3 m.

Do roztworu modelowego kierowanego na filtr dodawano odpowiedni koagulant w dawkach zapewniających stosunek molowy $\text{Fe}(\text{Al}):\text{PO}_4^{3-}$ wynoszący kolejno: 0.8:1, 1:1, 1.5:1, 2:1, 2.5:1, co odpowiada ilościom dawkowanego żelaza odpowiednio: 3.76, 4.70, 7.06, 9.41, 11.76 mg Fe/dm^3 , i ilościom dawkowanego glinu: 1.81, 2.27, 3.40, 4.54, 5.67 mg Al/dm^3 . Dla każdej dawki stosowano prędkości filtracji 6, 7, 8, 9 i 10 m/h, co odpowiada następującym czasom kontaktu oczyszczanego roztworu ze złożem filtracyjnym: 7.2, 6.0, 5.4, 4.8, 4.3 min. Po odrzuceniu pierwszych ilości przesącza odpowiadających podwójnej objętości złoża pobierano próbki do oznaczeń kontrolnych. Dla każdego z czterech koagulantów wykonano po 25 serii filtracji. Po każdej filtracji złożo płukano wodą wodociągową.

3. Wyniki badań i ich omówienie

Roztwór modelowy charakteryzował się następującym składem:

- odczyn – 7.55,
- zasadowość – 4.0 mval/ dm^3 ,
- zawartość fosforanów – 8.00 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{dm}^3$ (2.61 mg P/ dm^3)

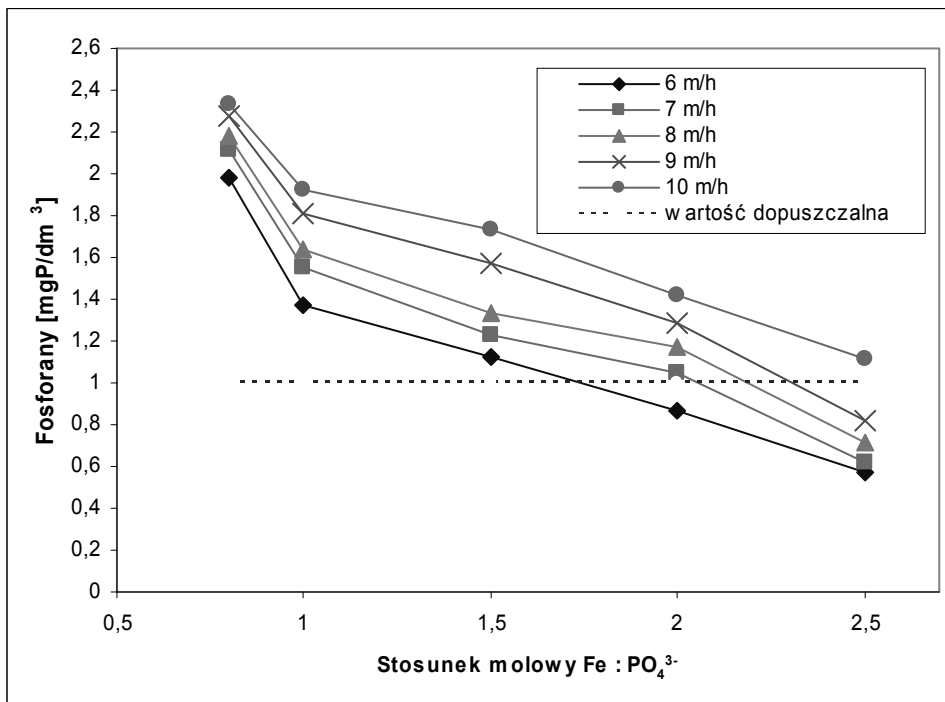
Uzyskane w trakcie badań technologicznych wyniki odniesiono do Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 26 lipca 2006 r. w sprawie warunków jakie należy spełniać przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz. U. Nr 137, poz. 987 ze zmianą w 2009 r). Według tego rozporządzenia, dla największych oczyszczalni o RLM wynoszącej 100 000 i powyżej największa dopuszczalna wartość dla fosforu na odpływie wynosi 1.0 mg P/ dm^3 lub podczas oczyszczania osiąga się minimalny procent redukcji wynoszący 90 %.

W przypadku mniejszych oczyszczalni dawki koagulantów będą mniejsze, a zastosowane prędkości filtracji mogą być większe.

Wyniki uzyskane podczas koagulacji za pomocą chlorku żelaza III ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) przedstawia rys. 1.

Wartość dopuszczalną (poniżej 1,0 mg P/ dm^3) osiągnięto przy stosunku molowym $\text{Fe}:\text{PO}_4^{3-}$ wynoszącym 2 : 1 i prędkości filtracji 6 m/h. Redukcja fosforanów w tym przypadku wyniosła 66.67 %. Przy prędkościach filtracji 7,8 i 9 m/h stężenie fosforanów poniżej 1.0 mg P/ dm^3 uzyskano przy stosunku molowym $\text{Fe}:\text{PO}_4^{3-}$ wynoszącym 2.5 : 1, a redukcja fosforanów wynosiła odpowiednio: 76.24%, 72.80% i 68.58%. Przy prędkości 10 m/h nie udało się uzyskać w odpływie z filtru wartości dopuszczalnej, a największa redukcja fosforanów wyniosła 54.47% (tab. 1). Z uwagi na koszty zakupu reagentów

oraz ilości powstających osadów w przypadku zastosowania chlorku żelaza III optymalna dawka to stosunek molowy $\text{Fe}:\text{PO}_4^{3-}$ wynoszący 2 : 1, a zadawalająca prędkość filtracji wyniosła 6 m/h.



Rys. 1. Zmiany stężenia fosforanów podczas koagulacji powierzchniowej przy użyciu FeCl_3

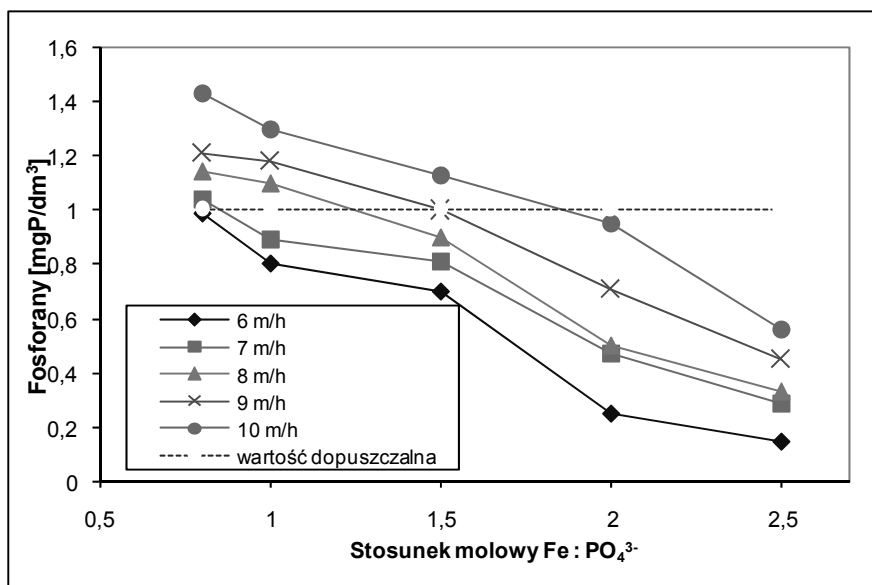
Fig. 1. Changes of phosphates in the surface coagulation with use the FeCl_3

Tab. 1. Zmniejszenie fosforanów podczas koagulacji powierzchniowej przy użyciu FeCl_3

Tab. 1. The decrease of phosphates in the surface coagulation with use the FeCl_3

Stosunek molowy $\text{Fe}:\text{PO}_4^{3-}$	Redukcja fosforanów [%] przy prędkościach filtracji				
	6 m/h	7 m/h	8 m/h	9 m/h	10 m/h
0.8 : 1	24.14	19.16	16.48	12.64	10.73
1:1	47.51	40.61	37.16	30.65	26.44
1.5:1	57.09	52.87	49.09	39.85	33.72
2:1	66.67	59.77	55.17	50.57	45.59
2.5:1	78.16	76.24	72.80	68.58	57.47

Wyniki uzyskane podczas koagulacji za pomocą PIX - 111 przedstawia rys. 2. Zastosowanie koagulantu wstępnie zhydrolizowanego PIX - 111 skutkowało zastosowaniem znacznie niższych dawek niż w przypadku chlorku żelaza III. Przy stosunku molowym Fe : PO₄³⁻ wynoszącym 0.8 : 1 i prędkości filtracji 6 m/h stężenie fosforanów w odpływie wyniosło 0.99 mg P/dm³, a procent redukcji fosforanów wyniósł 62.07 %. Przy prędkościach filtracji 7, 8 i 9 m/h aby uzyskać wartość dopuszczalną trzeba była zastosować dawkę żelaza większą, odpowiadającą stosunkowi molowemu Fe:PO₄³⁻ wynoszącemu 1.5 : 1, a redukcja fosforanów wynosiła odpowiednio: 68.96%, 65.52% i 61.69%. Prędkość 10 m/h wymagała większej dawki, dla której stosunek molowy Fe:PO₄³⁻ wyniósł 2 : 1, a redukcja fosforanów wyniosła 63.60% (tab. 2).



Rys. 2. Zmiany stężenia fosforanów podczas koagulacji powierzchniowej przy użyciu PIX - 111

Fig. 2. Changes of phosphates in the surface coagulation with use the PIX - 111

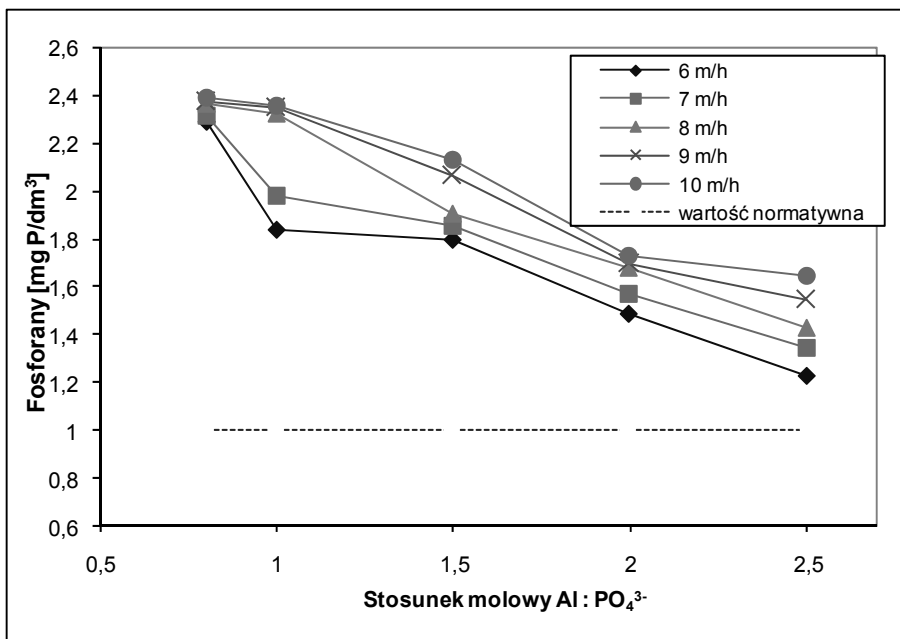
Tab. 2. Zmniejszenie fosforanów podczas koagulacji powierzchniowej przy użyciu PIX - 111

Tab. 2. The decrease of phosphates in the surface coagulation with use the PIX - 111

Stosunek molowy Fe:PO ₄ ³⁻	Redukcja fosforanów [%] przy prędkościach filtracji				
	6 m/h	7 m/h	8 m/h	9 m/h	10 m/h
0.8 : 1	62.07	60.15	56.32	53.64	45.21
1 : 1	69.35	65.90	57.85	54.79	50.19
1.5 : 1	73.18	68.96	65.52	61.69	56.70
2 : 1	90.42	81.99	80.84	72.80	63.60
2.5 : 1	94.25	88.90	87.36	82.76	78.54

Wyniki uzyskane podczas koagulacji za pomocą siarczanu glinu ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) przedstawia rys. 3.

Siarczan glinu okazał się mało skutecznym koagulantem. Dla wszystkich dawek oraz przy wszystkich prędkościach filtracji, nie udało się uzyskać stężenia fosforanów poniżej 1.0 mgP/dm^3 , a najwyższy stopień redukcji fosforanów wyniósł tylko 52.87% (tab. 3).



Rys. 3. Zmiany stężenia fosforanów podczas koagulacji powierzchniowej przy użyciu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Fig. 3. Changes of phosphates in the surface coagulation with use the $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

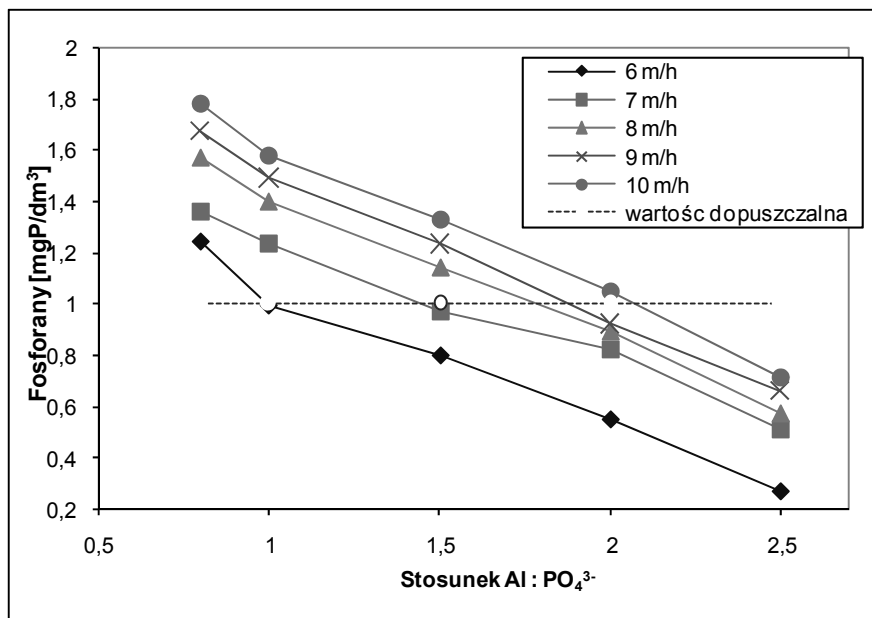
Tab. 3. Zmniejszenie fosforanów podczas koagulacji powierzchniowej przy użyciu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Tab. 3. The decrease of phosphates in the surface coagulation with use the $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Stosunek molowy Al:PO ₄ ³⁻	Redukcja fosforanów [%] przy prędkościach filtracji				
	6 m/h	7 m/h	8 m/h	9 m/h	10 m/h
0.8 : 1	12.26	11.11	9.20	8.81	8.43
1 : 1	29.50	24.14	10.73	9.96	9.58
1.5 : 1	31.03	28.74	26.82	20.69	18.39
2 : 1	42.91	39.85	35.63	34.86	33.72
2.5 : 1	52.87	48.28	45.21	40.61	36.78

Wyniki uzyskane podczas koagulacji za pomocą PAX -18 przedstawia rys. 4.

Dla koagulantu PAX – 18 stężenie fosforanów poniżej wartości dopuszczalnej uzyskano dla prędkości 6 i 7 m/h przy zastosowaniu stosunku molowego $\text{Al}:\text{PO}_4^{3-}$ wynoszącego 1,5 : 1. Procentowe wartości redukcji fosforanów wynosiły odpowiednio 69.35% i 62.84% (tabeli 4).



Rys. 4. Zmiany stężenia fosforanów podczas koagulacji powierzchniowej przy użyciu PAX - 18

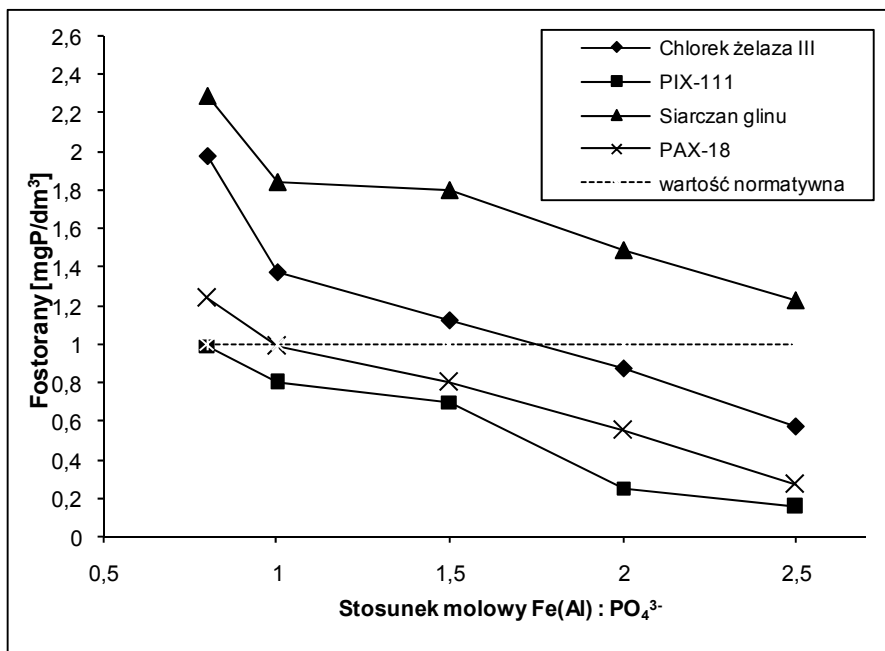
Fig. 4. Changes of phosphates in the surface coagulation with use the PAX - 18

Tab. 4. Zmniejszenie fosforanów podczas koagulacji powierzchniowej przy użyciu PAX - 18

Tab. 4. The decrease of phosphates in the surface coagulation with use the PAX – 18

Stosunek molowy $\text{Al}:\text{PO}_4^{3-}$	Redukcja fosforanów [%] przy prędkościach filtracji				
	6 m/h	7 m/h	8 m/h	9 m/h	10 m/h
0.8 : 1	52.49	47.89	39.85	36.02	31.80
1:1	62.07	52.87	46.36	42.91	39.46
1.5:1	69.35	62.84	56.32	52.87	49.04
2:1	78.93	68.58	65.90	64.75	59.77
2.5:1	89.65	80.46	78.16	74.71	72.80

Na rysunku 5 porównano skuteczność testowanych koagulantów przy zastosowaniu prędkości filtracji, przy której uzyskiwane dla każdego koagulantu najlepsze rezultaty, wynoszącej 6 m/h.



Rys. 5. Porównanie skuteczności zastosowanych koagulantów – prędkość filtracji 6 m/h

Fig. 5. Comparison of the effectiveness of the applied coagulant – the filtration speed of 6 m/h

Koagulanty wstępnie zhydrolizowane pozwalały na uzyskanie zakładanych efektów przy znacznie niższych dawkach. Lepszym w tym zakresie okazał się PIX -111. Optymalna dawka to stosunek molowy Fe : PO₄³⁻ wynoszący 0.8 : 1, a prędkość filtracji 6 m/h.

Procesie koagulacji następuje hydroliza koagulantów. Powstający w jej wyniku kwas jest neutralizowany przez zasadowość wody, a produktem tej reakcji jest dwutlenek węgla. W przypadku dużych dawek koagulantów może pojawić się dwutlenek węgla agresywny, który powodować będzie korozyjność i agresywność wody. Z powyższego powodu wykonywano dodatkowe oznaczenia jakimi były zasadowość wody i jej odczyn (tab. 5 i tab. 6)

Tab. 5. Zmiany zasadowości [mval/dm³]Tab. 5. Changes of alkality [mval/dm³]

Rodzaj koagulanta	Roztwór modelowy	Dawka koagulanta, stosunek molowy Fe(Al) : PO ₄ ³⁻				
		0.8 : 1	1 : 1	1.5 : 1	2 : 1	2.5 : 1
Chlorek żelaza III	4.0	3.8	3.7	3.6	3.4	3.0
PIX – 111	4.0	4.0	4.0	3.9	3.9	3.8
Siarczan glinu	4.0	3.9	3.8	3.8	3.6	3.2
PAX -18	4.0	4.0	3.9	3.9	3.9	3.8

Tab. 6. Zmiany odczynu

Tab. 6. Changes of pH

Rodzaj koagulanta	Roztwór modelowy	Dawka koagulanta, stosunek molowy Fe(Al) : PO ₄ ³⁻				
		0.8 : 1	1 : 1	1.5 : 1	2 : 1	2.5 : 1
Chlorek żelaza III	7.55	7.33	7.21	7.01	6.82	6.38
PIX - 111	7.55	7.53	7.46	7.43	7.41	7.39
Siarczan glinu	7.55	7.42	7.33	7.11	6.76	6.41
PAX -18	7.55	7.50	7.48	7.34	7.29	7.26

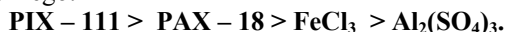
W przypadku koagulantów tradycyjnych (soli hydrolizujących) wraz ze wzrostem dawki zmniejszała się zasadowość i obniżał się odczyn. Przy dawce odpowiadającej stosunkowi molowemu 2.5 ; 1 woda z uwagi na odczyn (poniżej 6.50) nie spełniała wymogów stawianej wodzie przeznaczonej do picia.

Zjawiska takiego nie zaobserwowano przy zastosowaniu koagulantów wstępnie zhydrolizowanych PIX – 111 i PAX -18. Obniżka zasadowości i pH była minimalna.

Koagulacja powierzchniowa, zwłaszcza z zastosowaniem koagulantów wstępnie zhydrolizowanych jest korzystna z uwagi na stosowanie mniejszych dawek, co się przekłada na mniejszą ilość powstających zawiesin i tym samym dłuższy cykl filtracyjny.

4. Wnioski

- Zastosowane koagulanty można uszeregować następująco od najlepszego do najmniej skutecznego:



- Najskuteczniejszym koagulantem, okazał się PIX – 111 w dawce zapewniającej stosunek molowy żelaza do fosforanów wynoszący 0.8 : 1, a optymalna prędkość filtracji wyniosła 6 m/h.

- Zastosowanie koagulantów wstępnie zhydrolizowanych powodowało znacznie mniejsze zużycie zasadowości oraz mniejszą obniżkę odczynu niż w przypadku koagulanty tradycyjnych, a uzdatniona woda nie wykazywała właściwości agresywnych i korozyjnych.
- Koagulację powierzchniową można stosować do doczyszczania ścieków po stopniu biologicznym albo jako drugi stopień w dwustopniowej metodzie chemicznego strącania. Metoda ta pozwala uzyskać bardzo niskie stężenia fosforanów na odpływie, dawki koagulantów są mniejsze niż w koagulacji klasycznej a sam proces przebiega szybciej.

Bibliografia

- [1] Amuda, O.Z., Amoo, I., A. Coagulation/flocculation process and sludge conditioning in beverage industrial wastewater treatment. *Journal oh Hauzarus Materiale*, vol. 141 (30), pp. 778 – 783, 2007.
- [2] Aulenbach D.B., Meisheng A. Studies on the mechanism of phosphorus removal from treated wastewater by sand. *Water Pollution Control Federation*, 6(12), pp. 2089-2094, 1988.
- [3] Czerwonka, K. Zastosowanie filtrów aktywnych do usuwania zanieczyszczeń z biologicznie oczyszczonych ścieków. V Międzynarodowa Konferencja Naukowo - Techniczna „Zaopatrzenie w wodę i jakość wód”, Gdańsk – Poznań, s. 387 – 398, 2002.
- [4] Ho, G.E., Mathew, K. and Gibbs, R.A. Nitrogen and phosphorus removal from sewage effluent in amended sand columns. *Water Research*, 26 (3), pp. 295 – 300, 1992.
- [5] Komorowska – Kauffman, M. Usuwanie związków biogenych ze ścieków w złożu kwarcowym filtrów pośpiesznych., VIII Międzynarodowa Konferencja Naukowo - Techniczna „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód”, Poznań – Gniezno, t.II, s. 313 – 325, 2008.
- [6] Komorowska – Kauffman, M., Kurkiewicz K., Moroskowiak, A. Wpływ prędkości i czasu filtracji na efekty doczyszczania ścieków na filtrach kwarcowych. VII Międzynarodowa Konferencja Naukowo - Techniczna „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód”, Poznań – Zakopane, t.II, s. 226 – 242, 2006.
- [7] Kował, A. L. *Odnowa wody*. Wrocław 1999.
- [8] Krzemieniewski, M., Strączyńska – Knysak, M. Proces usuwania związków fosforu na filtrze aktywnym. IV Międzynarodowa Konferencja Naukowo- Techniczna „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód”, Kraków, s. 445 – 456, 2000.