

Oczyszczalnia ścieków – proces defosfatacji

dr Eugeniusz Klaczyński
Envirotech w Poznaniu

W procesach wysoko efektywnego usuwania ze ścieków komunalnych związków węgla azotu i fosforu wykorzystuje się głównie metody biologiczne.

Efektywność procesu zależy jednak od wskaźników fizyczno-chemicznych ścieków, np. ChZT, BZT₅, LKT, czy temperatury ścieków dopływających do oczyszczalni ścieków oraz od możliwości technologicznych oczyszczalni (kubatury, urządzenia, opomiarowania i sterowania). W celu poprawienia efektywności usuwania fosforu stosuje się jako element wspomagający proces biologiczny i metody fizyczno-chemiczne. Efektywność połączonych procesów biologiczno-chemicznych jest wysoka i wynosi od 85 do 95%^{1,2}.

Technologię chemicznego strącania fosforu koagulantami wykorzystuje się w bardzo wielu oczyszczalniach komunalnych. Została ona szerzej przedstawiona we wcześniej opublikowanym artykule³. Należy pamiętać, że optymalizacja parametrów technologicznych pracy reaktora biologicznego dopiero w połączeniu z właściwą pracą osadnika wtórnego gwarantuje uzyskanie właściwych redukcji fosforu w ściekach odprowadzanych do środowiska. Najbardziej rozpowszechnioną metodą strącania fosforu ze ścieków komunalnych jest strącanie symultaniczne, a czynnik strącający dodaje się za komorą z osadem czynnym, przed dopływem do osadnika wtórnego. Strącony fosfor jest usuwany ze ścieków wraz z biologicznym osadem nadmiernym.

Wpływ koagulantu

Stosując wspomaganie procesów biologicznej defosfatacji chemicznymi koagulantami w niewłaściwych dawkach lub przy odpowiednich dawkach, ale zbyt długim czasie przetrzymania w osadniku wtórnym, możemy nie uzyskać zakładanej efektywności procesu. W celu sprawdzenia tego zjawiska przeprowadzono serię testów z wykorzystaniem ścieków i osadu czynnego z oczyszczalni ścieków w Śremie. Wykonane analizy obejmowały wpływ dawki koagulantu PIX-113 na proces defosfatacji ścieków biologicznie oczyszczonych w testach koagulacyjnych i sedymentacyjnych:

– pomiar stężenia: fosforu ogólnego (Pog), ortofosforanów (P-PO₄), ChZT, BZT₅, temperatury i odczynu pH,

– określenie efektywności usuwania zanieczyszczeń: Pog, P-PO₄, ChZT i BZT₅,

– określenie uwodnienia i suchej masy osadu.

Badanie wpływu koagulantu PIX-113 na proces defosfatacji w testach koagulacyjnych i sedymentacyjnych wykonano na ściekach z osadem czynnym, pobranych z reaktora biologicznego. Stężenie fosforu ogólnego w mieszaninie ścieków i osadu wynosiło 1,83 mg P/L. Do chemicznego strącania fosforu zastosowano wodny roztwór siarczanu żelazowego PIX-113, produkcji firmy KEMPOL, o zawartości żelaza 11,7%⁴.

Testy wykonano w skali laboratoryjnej, stosując następujące dawki koagulantu:

- dawka 0,00 mg PIX/L,
- dawka 60,0 mg PIX/L odpowiadająca 32,79 mg_{PIX}/mg P i 3,84 mg Fe₃⁺/mg P,
- dawka 100,0 mg PIX/L odpowiadająca 54,64 mg_{PIX}/mg P i 6,39 mg Fe₃⁺/mg P.

Proces wspomaganie biologicznej defosfatacji ścieków przez chemiczne strącanie prowadzono w następującej kolejności:

- napełniono trzy standardowe zlewki o pojemności 2,5 l mieszaniną ścieków i osadu czynnego,
- dodano do każdej zlewki inną dawkę koagulantu PIX-113 i prowadzono koagulację obejmującą:
 - szybkie mieszanie z prędkością obrotową mieszadeł 35 obr./s przez 60 sekund,
 - wolne mieszanie z prędkością obrotową mieszadeł 60 obr./min w czasie 20 minut,
 - przelano ścieki do lejów Imhoffa i wykonano testy sedymentacyjne trwające 6 godzin.

Oznaczenia wskaźników fizyczno-chemicznych wykonano w ściekach. Pozostałe wskaźniki obliczono na podstawie zależności:

■ dawka koagulantu:

$$D_{PIX} = \frac{\delta_{PIX} \times c}{P_{og}} \quad [\text{mg Fe}^{3+}/\text{mg P}]$$

$$D_{PIX} = \frac{\delta_{PIX}}{P_{og}} \quad [\text{mg PIX}/\text{mg P}]$$

gdzie: δ_{PIX} – dawka koagulantu PIX [mg PIX/L],

c – zawartość Fe³⁺ w koagulancie, $c = 0,117$,

P_{og} – stężenie fosforu ogólnego w ściekach z osadem czynnym pobranych z reaktora biologicznego (ścieki sączone) [mg P/L].

■ uwodnienie osadu:

$$U_{osadu} = 100 - \left(\frac{X \cdot 100}{\rho} \right) [\%]$$

gdzie: X – stężenie suchej masy osadu [kg/m³],

ρ – gęstość ścieków $\rho = 1000$ [kg/m³].

■ efektywność usuwania zanieczyszczeń podczas testów sedymentacyjnych:

$$E = \frac{c_p - c_k}{c_p} \cdot 100 [\%]$$

gdzie:

c_p – stężenie wskaźnika zanieczyszczenia w ściekach z osadem czynnym pobranych z reaktora biologicznego (ścieki sączone) [mg/L],

c_k – stężenie wskaźnika zanieczyszczenia w ściekach sączonych po sedymentacji [mg/L].

Co wynika z badań?

Charakterystykę ścieków i osadu w trakcie testów sedymentacyjnych podano w tabeli 1. Analiza wyników dowiodła, że temperatura i odczyn pH ścieków nie ulegały większym zmianom. Temperatura ścieków była wysoka, mieściła się w granicach 20-25°C. Odczyn pH ścieków utrzymywał się na poziomie 7,17-7,29. Proces strącania fosforu opisuje równanie: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{PO}_4^{3-} \rightarrow 2\text{FePO}_4 + 3\text{SO}_4^{2-}$

Teoretyczny stosunek wagowy żelaza do fosforu wynosi $\text{Fe:Pa} = 1,8:1,0$. W praktyce dawki żelaza są wyższe, ponieważ efektywność usuwania fosforu zależy od wielu czynników, mogących wpływać hamująco na proces defosfatacji. Jony żelaza niewykorzystane w usuwaniu PO_4^{3-} biorą udział w reakcji hydrolizy: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$

Przedstawiona reakcja zachodzi etapowo z wytworzeniem jonów $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{4+}$ i innych, które mają znaczenie w koagulacji trudno opadających zawiesin pochodzenia biologicznego i koloidów⁵.

Testy wykazały wpływ dawki koagulantu na stężenie fosforu ogólnego i ortofosforanów w ściekach (tab. 1 i rys. 1). Istotnym czynnikiem oddziałującym na usuwanie fosforu był czas sedimentacji. Najniższe stężenie fosforu ogólnego uzyskano po dwóch godzinach sedimentacji. Dalszy wzrost czasu sedimentacji powodował wtórne uwalnianie ortofosforanów z osadu i wzrost stężenia fosforu ogólnego oraz ortofosforanów w ściekach. Efektywność procesu usuwania fosforu ogólnego po dwóch godzinach sedimentacji wynosiła 14,21% bez koagulacji, 62,3% dla dawki 60 mg_{PIX}/L i 66,12% dla dawki 100 mg_{PIX}/L (tab. 2). Wzrost dawki koagulantu o 66,7% spowodował poprawę efektywności tylko o 3,82%. Efektywność usuwania fosforu ogólnego po sześciu godzinach sedimentacji zmalała o 14,21-26,78% w stosunku do tej uzyskanej po dwóch godzinach. Oprócz dawki koagulantu, drugim istotnym czynnikiem wpływającym na jakość ścieków oczyszczonych jest zatem czas sedimentacji.

Zmiany ChZT i BZT₅ w zależności od dawki koagulantu i czasu sedimentacji przedstawiono na rysunku 2. Dodanie koagulantu spowodowało wyraźne obniżenie zawartości ChZT w ściekach po dwóch godzinach sedimentacji przy dawce koagulantu na poziomie 60 mg_{PIX}/L. Natomiast przy dawce 100 mg_{PIX}/L uzyskano podobne wyniki jak w teście bez koagulantu. Zastosowanie koagulantu tylko nieznacznie obniżało BZT₅ w ściekach. Efektywność usuwania związków organicznych w trakcie sedimentacji pokazano w tabeli 2. Największą efektywność usuwania ChZT równą 33,33% i BZT₅ równą 15,38% uzyskano po dwóch godzinach sedimentacji dla dawki koagulantu 60 mg_{PIX}/L i nie zmieniła się ona po sześciu godzinach.

W czasie sedimentacji obserwowano wpływ koagulantu na własności sedimentacyjne zawiesin (tab. 3). Na podstawie pomiarów objętości i uwodnienia osadów w ciągu sześciu godzin sporządzono charakterystyki sedimentacyjne (tab. 3 i rys. 3). Opadanie osadu miało charakter sedimentacji strefowej. Dodanie koagulantu do ścieków spowodowało wzrost objętości osadu i zmniejszenie jego uwodnienia. Najlepsze własności sedimentacyjne odnotowano przy dawce koagulantu 60 mg_{PIX}/L, o czym świadczy najszybszy przyrost objętości osadu w czasie początkowych dwóch godzin sedimentacji i najmniejsze jego uwodnienie, wynoszące 99,01%. Wydłużenie czasu

Tab. 1. Charakterystyka ścieków i osadów podczas testów sedimentacyjnych

Parametr	Jednostka	Dawka PIX-113	Czas sedimentacji [h]				
		mg _{PIX} /L	0	0,5	1	2	6
Ścieki							
Pog	Mg P/L	0	1,83	1,70	1,76	1,57	1,83
		60	1,83	0,92	0,72	0,69	0,98
		100	1,83	0,68	0,65	0,62	1,11
P-PO ₄	Mg P-PO ₄ /L	0	1,24	1,44	1,24	1,24	1,70
		60	1,24	0,65	0,50	0,65	0,72
		100	1,24	0,56	0,56	0,46	0,85
ChZT	Mg O ₂ /L	0	54,24	63,28	58,76	54,24	49,72
		60	54,24	63,28	49,72	36,16	36,16
		100	54,24	58,76	58,76	51,98	45,20
BZT ₅	mgO ₂ /L	0	15,60	17,60	17,33	16,74	16,00
		60	15,60	17,22	16,31	13,20	13,20
		100	15,60	15,73	18,78	14,55	13,37
Temperatura	°C	0	20	20	21	23	24
		60	20	21	22	22	24
		100	20	22	22	23	25
Odczyn pH	-	0	7,24	7,27	7,28	7,23	7,29
		60	7,24	7,27	7,25	7,25	7,25
		100	7,24	7,22	7,17	7,18	7,24
Osady							
Uwodnienie	%	0	-	-	99,33	99,18	99,16
		60	-	-	99,30	99,01	98,72
		100	-	-	99,30	99,05	98,86
Sucha masa	kg/m ³	0	-	-	6,75	8,18	8,45
		60	-	-	7,03	9,94	12,77
		100	-	-	6,97	9,51	11,38

Tab. 2. Efektywność procesu oczyszczania ścieków dla różnych dawek PIX-u

Parametr	Dawka PIX-113	Efektywność [%]				
		mg _{PIX} /L	Czas sedimentacji [h]			
			0,5	1,0	2,0	6,0
Pog	0	7,10	3,83	14,21	0,00	
	60	49,73	60,66	62,30	46,45	
	100	62,84	64,48	66,12	39,34	
P-PO ₄	0	-16,13	0,00	0,00	-37,10	
	60	47,58	59,68	47,58	41,94	
	100	54,84	54,84	62,90	31,45	
ChZT	0	-16,67	-8,33	0,00	8,33	
	60	-16,67	8,33	33,33	33,33	
	100	-8,33	-8,33	4,17	16,67	
BZT ₅	0	-12,82	-11,09	-7,31	-2,56	
	60	-10,38	-4,55	15,38	15,38	
	100	-0,83	-20,38	6,73	14,29	

Tab. 3. Własności sedimentacyjne zawiesin – testy laboratoryjne

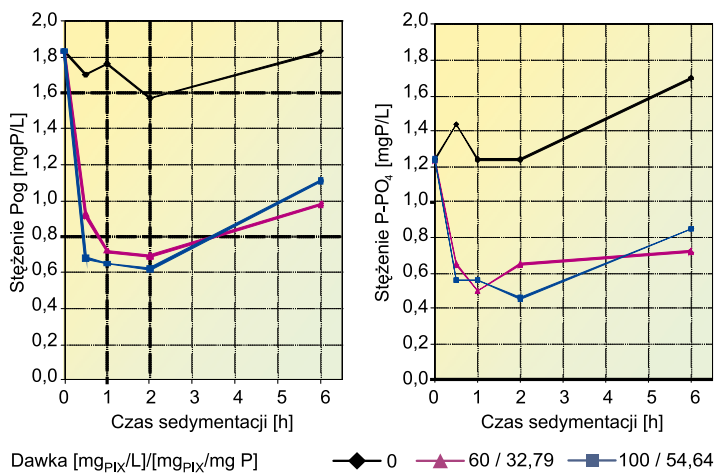
Dawka PIX-u	Objętość osadu w leju Imhoffa [ml]											
	[mg _{PIX} /L]	Czas sedimentacji [min]										
		5	10	15	20	30	45	60	120	180	240	300
0	830	710	600	550	470	400	350	340	325	270	250	240
60	860	750	650	600	530	450	400	380	350	310	240	220
100	730	650	560	530	480	425	390	370	-	325	230	220

sedimentacji do sześciu godzin spowodowało zmniejszenie uwodnienia osadu w próbach z koagulantem, jednak wielkość dawki koagulantu nie miała większego wpływu na uwodnienie osadu.

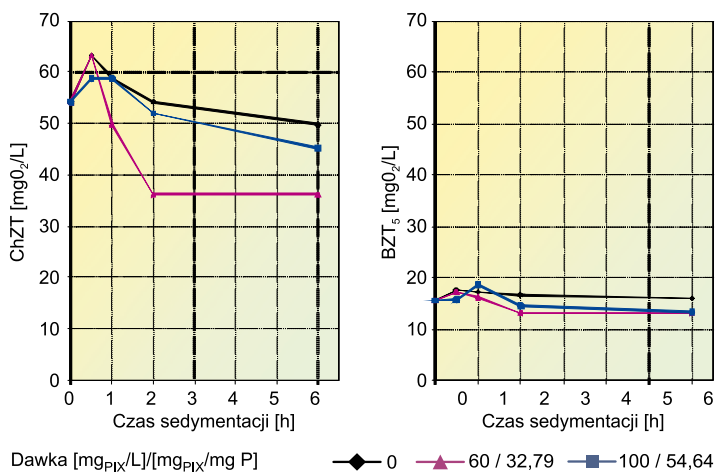
Wpływ koagulantu na defosfatację

Badania wpływu koagulantu PIX-113 na proces defosfatacji ścieków biologicznie oczyszczonych wykazały, że:

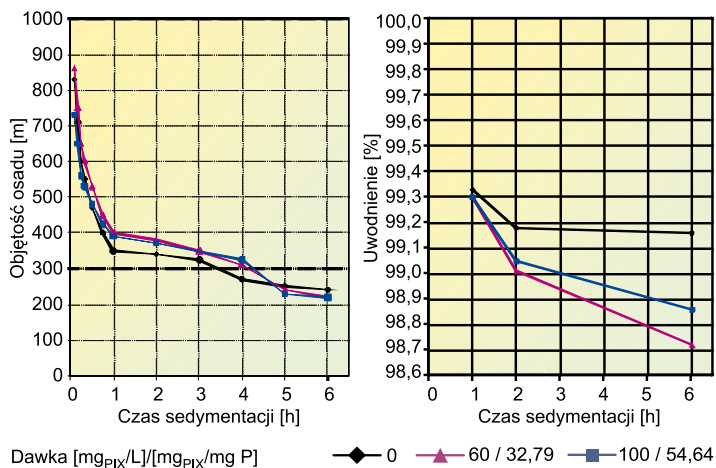




Rys. 1. Stężenie fosforu ogólnego i ortofosforanów w ściekach w zależności od czasu sedimentacji i dawki PIX



Rys. 2. Stężenie związków organicznych w ściekach w zależności od czasu sedimentacji i dawki PIX



Rys. 3. Objętość i uwodnienie osadu w ściekach w zależności od czasu sedimentacji i dawki PIX

■ koagulant jest czynnikiem intensyfikującym proces defosfatacji, obniżającym zawartość związków organicznych oraz poprawiającym własności sedimentacyjne osadu,

■ badania wykonane na ściekach bez koagulantu oraz z zastosowaniem dawek 60 i 100 mg P_{PIX} /L wykazały, że najbardziej efektywna była dawka koagulantu 60 mg P_{PIX} /L, odpowiadająca stosunkowi $Fe/P = 3,84 \text{ mgFe}^{3+}/\text{mg P}$, przy której po dwóch godzinach sedimentacji uzyskano stężenie fosforu ogólnego w ściekach wynoszące 0,69 mgP/L oraz najniższe wartości ChZT i BZT₅. Efektywność usunięcia fosforu ogólnego wynosiła 62,3% przy dawce 60 mg P_{PIX} /L, podczas gdy w ściekach bez koagulantu tylko 14,21%. Wzrost dawki koagulantu do 100 mg P_{PIX} /L, czyli o 66,7%, zwiększył efektywność usuwania fosforu ogólnego tylko o 3,82%,

■ koagulant nie zapobiegał wtórnemu uwalnianiu ortofosforanów z osadu. Przy zwiększeniu czasu sedimentacji z dwóch do sześciu godzin stwierdzono wzrost stężenia ortofosforanów w ściekach o 10,8% dla niższej dawki koagulantu i o 84,8% dla wyższej dawki,

■ dodanie koagulantu spowodowało zmniejszenie uwodnienia osadu i wzrost jego objętości.

Symultaniczne stosowanie koagulantu do wspomagania procesów biologicznego usuwania fosforu wpływa na stabilności uzyskiwanych efektów usuwania fosforu. Ilość używanego koagulantu powinna zostać określona na podstawie badań w skali laboratoryjnej i technicznej. Należy umożliwić operatorowi oczyszczalni przeprowadzenie właściwej optymalizacji istniejącego układu technologicznego oczyszczalni, metodą dostosowaną do charakterystyki jakościowej i ilościowej ścieków dopływających.

Źródła

1. Stendhal K.: *Handbook Water Treatment*. Helisngborg 1984.
2. Hansen B.: *Chemiczne oczyszczanie ścieków - stare i nowe zastosowania. Nowe rozwiązania problemów technicznych w oczyszczalniach ścieków*. Materiały z seminarium naukowo-technicznego w Świnoujściu i Kopenhadze. Szczecin 2002.
3. Klaczyński E.: *Oczyszczalnia ścieków - chemiczne usuwanie fosforu*. „Wodociągi-Kanalizacja” 2/2013.
4. Karta katalogowa firmy Kemipol: PIX. Koagulanty do oczyszczania wody i ścieków. 1995.
5. Konieczny P.: *Koagulant żelazowy PIX w technologii symultanicznego usuwania fosforu. Możliwości spełnienia standardów Unii Europejskiej w polskich oczyszczalniach ścieków*. Materiały z seminarium naukowo-technicznego w Arłamowie. Szczecin 2000.