



Usuwanie fosforanów z wykorzystaniem osadów potechnologicznych pochodzących ze stacji uzdatniania wody

Grażyna Totczyk^{}, Iwona Klugiewicz^{*}, Rafał Pasela^{*},
Łukasz Górska^{**}*

^{*}*Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz*
^{**}*Toruńskie Wodociągi Sp. z o.o., Wyższa Szkoła Zarządzania Środowiskiem, Tuchola*

1. Wstęp

Ujmowane na cele wodociągowe wody zawierają substancje pochodzenia naturalnego i antropogenicznego, które należy usunąć aby woda była zdatna do picia. W tym celu stosowane są procesy technologiczne generujące odpady. Przyjmuje się, że ich objętość wynosi ok. 5% objętości oczyszczanej wody.

Do odpadów potechnologicznych powstających w stacjach uzdatniania wody (SUW) należą:

- uwodnione osady, wśród których dominują osady pokoagulacyjne, wodorotlenku żelaza po procesie napowietrzania i osady powstające w procesie sedymentacji;
- zużyte wody, do których należą głównie popłuczyny z płukania złóż filtracyjnych i adsorpcyjnych, roztwory poregeneracyjne oraz ścieki po płukaniu urządzeń eksploatających w SUW.

Stanowią one poważny problem ekologiczny ze względu na dużą objętość oraz zawartość osadów wodorotlenku żelaza lub glinu, zanieczyszczeń występujących w ujmowanej wodzie (substancje mineralne i organiczne, glony, pierwotniaki i bakterie) oraz dodawanych chemicznych [12, 14].

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów przyporządkowuje je do 19 grupy i nadaje im odpowiednie kody w podgrupie 09 (Odpady z uzdatniania wody pitnej i wody do celów przemysłowych) i podgrupie 13 (Odpady z oczyszczania gleby, ziemi i wód podziemnych) [13].

Zgodnie z Ustawą o odpadach z dnia 14 grudnia 2012 r. [18] odpady, których powstaniu nie udało się zapobiec i których negatywne oddziaływanie na środowisko musi zostać ograniczone, przed unieszkodliwieniem powinny zostać poddane odzyskowi. Jako odzysk rozumie się proces, dzięki któremu odpady będą służyły użytkownemu zastosowaniu przez zastąpienie innych materiałów, które w przeciwnym wypadku zostałyby użyte do spełnienia danej funkcji.

Możliwości wykorzystania odpadów potechnologicznych pochodzących z SUW, głównie osadów pokoagulacyjnych i popłuczyn filtrów, były przedmiotem badań w kraju i za granicą [7, 16]. Na ich podstawie stwierdzono między innymi, że:

- popłuczyny żelaziste, jako źródło dużej ilości żelaza odpadowego [11] mogą być wykorzystywane do wytwarzania koagulantów stosowanych w oczyszczaniu ścieków [4, 5, 7]; do utleniania ftalanów w procesie Fentona [15]; do wiążania siarkowodoru powstającego w sieciach kanalizacyjnych, czy pochodzącego z biogazu powstającego podczas fermentacji beztlenowej osadów ściekowych lub gnojowicy [3, 6];
- możliwy jest odzysk koagulantów z osadów pokoagulacyjnych; osady zawierające żelazo lub glin można stosować w oczyszczaniu ścieków [7], osady pokoagulacyjne można wykorzystywać jako surowiec wtórny do produkcji cementu, cegiel, dachówek, płytek i rur ceramicznych [1, 4, 6, 8].

W świetle obowiązujących przepisów dotyczących zawartości substancji biogennych w ściekach oczyszczonych, interesująca jest możliwość zastosowania osadów potechnologicznych powstających w SUW w celu eliminacji fosforanów. Na podstawie dokonanego przeglądu literatury stwierdzono, że wykorzystanie tym celu osadów zawierających żelazo jest bardziej rozpowszechnione niż wykorzystywania osadów zawierających glin. Badania [7] wykazały, że dozowanie osadów z uzdatniania wody bezpośrednio do komory osadu czynnego oczyszczalni ścieków, zmniejszyło zawartość fosforu poniżej 2 mg/dm³.

Badania skuteczności usuwania fosforu za pomocą osadów zawierających glin przeprowadzono po uprzednim wysuszeniu osadów i wykorzystaniu uzyskanego granulatu. Stwierdzono, że efektywność usuwania fosforanów wynosiła wówczas $4\text{--}15 \text{ mg PO}_4^{3-}/\text{g osadów}$ [19]. Natomiast w badaniach prowadzonych w wodzie z dodatkiem Na_3PO_4 uzyskano efekt $3,8\text{--}4,5 \text{ mg PO}_4^{3-}/\text{g osadu}$ [7].

Należy nadmienić, że klasyczna chemiczna defosfatacja ścieków polega na usuwaniu fosforanów podczas procesu strącania. Przy usuwaniu fosforanów za pomocą osadów zawierających żelazo czy glin wykorzystujemy wyłącznie proces sorpcji [17].

Celem badań, których wyniki przedstawiono w artykule, było określenie skuteczności usuwania fosforanów z roztworów modelowych przy zastosowaniu osadów zawierających glin, powstających w SUW w Lubiczu.

2. Charakterystyka technologiczna stacji uzdatniania wody w Lubiczu

Uzdatniana w Lubiczu woda pochodzi z ujęcia wody powierzchniowej rzeki Drwęca i z ujęcia wody infiltracyjnej w Jedwabnie.

Technologia uzdatniania wody polega na realizacji procesów: wstępного ozonowania, koagulacji za pomocą koagulantu PAX-18, filtracji przez złożę antracytowo-piaskowe, wtórnego ozonowania, filtracji przez złożę węgla aktywnego i dezynfekcji za pomocą chloru i ditlenku chloru. Woda uzdatniona gromadzona jest w zbiornikach wyrównawczych, a następnie wtłaczana do miejskiej sieci wodociągowej.

Powstające osady pokoagulacyjne transportowane są do zbiornika retencyjnego, w którym mieszają się z popłuczynami z filtrów antracytowo-piaskowych i węglowych. Następnie mieszanina kierowana jest na osadniki pionowe, w których następuje oddzielenie osadów i wód nadośadowych. Wody nadośadowe recyrykulowane są na początek ciągu technologicznego uzdatniania wody, do komór wstępnego ozonowania. Osady poddaje się zagęszczaniu mechanicznemu na prasie filtracyjnej. Następnie są okresowo składowane na terenie zakładu, po czym zostają przewiezione na składowisko odpadów komunalnych. Powstający odciek z prasy filtracyjnej zwracany jest do zbiornika retencyjnego popłuczyn i dalej do osadników pionowych.

3. Metodyka badań

Badania możliwości wykorzystania osadów potechnologicznych zawierających glin do usuwania fosforanów przeprowadzono przy użyciu zagęszczonych osadów z osadników pionowych układu technologicznego SUW w Lubiczu. Wartości wybranych wskaźników składu fizyczno-chemicznego osadów przedstawiono w tabeli 1.

Badania efektywności usuwania fosforanów przeprowadzono metodą testu naczyniowego w próbkach o objętości 1 dm³, stosując czas szybkiego mieszania – 30 s, czas wolnego mieszania – 20 min i czas sedimentacji – 60 min.

Badania realizowano w dwóch etapach. Pierwszy miał na celu zbadanie czy nastąpi usuwanie fosforanów osadami potechnologicznymi. W tym celu użyto wody modelowej, aby w jak największym stopniu wykluczyć wpływ czynników ubocznych na efektywność procesu. Następnie, po uzyskaniu pozytywnych wyników, badania kontynuowano w etapie drugim, używając ścieków preparowanych.

Tabela 1. Skład fizyczno-chemiczny osadów [10]

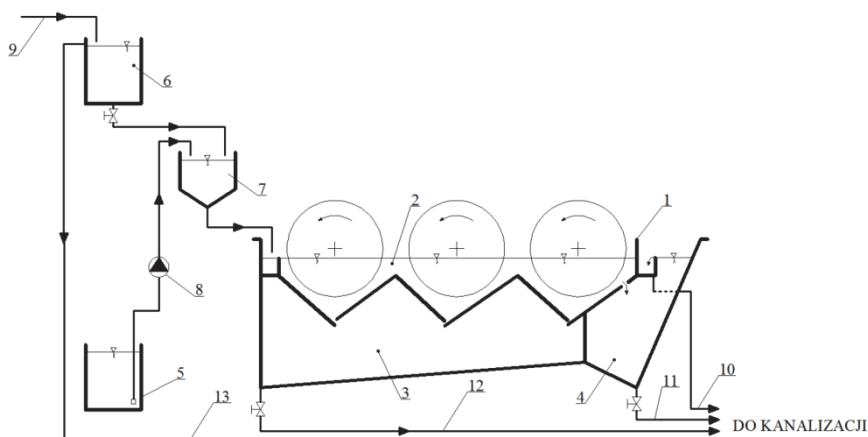
Table 1. Physicochemical sludge composition [10]

Wskaźnik	Jednostka	Wartość
Barwa	mg Pt/dm ³	> 80 (ciemnoszara)
Odczyn	pH	7,4
BZT ₅	mg O ₂ /dm ³	170,0
ChZT	mg O ₂ /dm ³	3990,0
Fosforany	mg PO ₄ ⁻³ /dm ³	0,59
Fosfor ogólny	mg P _{og} /dm ³	111,0
Azot ogólny	mg N _{og} /dm ³	71,7
Chlorki	mg Cl ⁻ /dm ³	35,6
Glin	% s.m. g/dm ³	20,0 2,6
Uwodnienie	%	98,7
Sucha pozostałość	%	1,3
Substancja organiczna	% s.m.	31,6

Osady dawkowano w objętości zmieniającej się od 0,5 do 100 cm³ na 1 dm³:

- wody preparowanej, sporzązonej z roztworu K_2HPO_4 w wodzie destylowanej, o pH 6,77, mętności 0,05 NTU, zasadowości 0,8 mval/dm³, zawierającej 15,4 mg PO₄⁻³/dm³;
- ścieków preparowanych, sporządzonych na bazie wzbogaconego bulionu mięsnego, w skład którego wchodzi wyciąg mięsny, enzymatyczny hydrolizat kozeiny, hydrolizat drożdży, pepton, chlorek sodu, z dodatkiem MgSO₄, (NH₄)H₂PO₄ i K₂HPO₄. Tak spreparowane ścieki posiadały pH 6,69, ChZT 480 mg O₂/dm³, BZT₅ 315 mg O₂/dm³, zawartość fosforanów 11,0 mg PO₄⁻³/dm³ i azotu ogólnego 18,9 mg N_{og}/dm³.

Następnie, w celu określenia wpływu dawkowanych osadów na efektywność oczyszczania ścieków, przeprowadzono badania usuwania zanieczyszczeń na modelu oczyszczalni ścieków z tarczowymi złożami biologicznymi (rys. 1) z dawką osadu 40 cm³ na 1 dm³ ścieków.



1 – model oczyszczalni z tarczowymi złożami biologicznymi, 2 – komora przepływową, 3 – komora fermentacyjna, 4 – komora osadnika wtórnego, 5 – zbiornik koncentratu ścieków preparowanych, 6 – zbiornik wody, 7 – komora mieszania, 8 – pompa perystatyczna, 9 – dopływ wody wodociągowej, 10 – przewód odprowadzający ścieki oczyszczone, 11 – przewód odprowadzający osad wtórny, 12 – przewód odprowadzający osad z komory fermentacyjnej, 13 – przewód przelewowy.

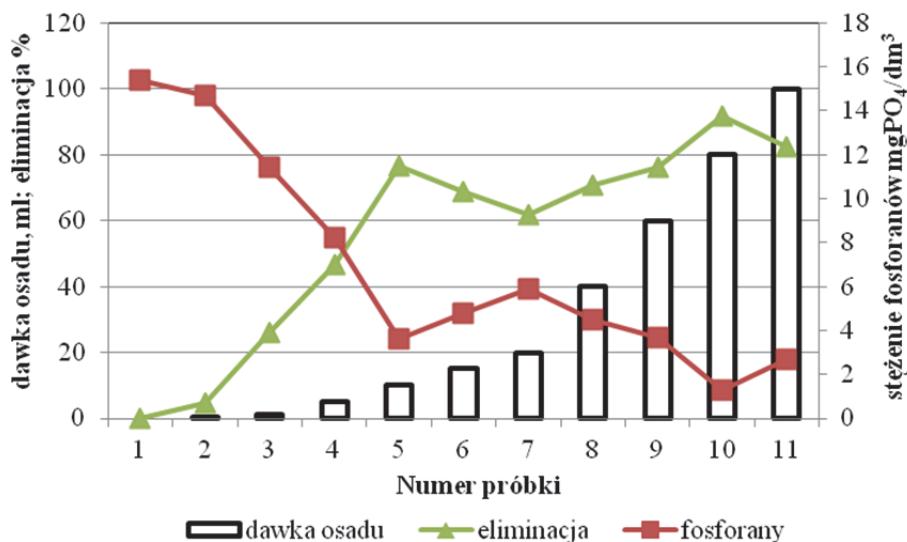
Rys. 1. Schemat modelu oczyszczalni ścieków z tarczowymi złożami biologicznymi

Fig. 1. Diagram of the model of the sewage treatment plant with rotating biological contactors

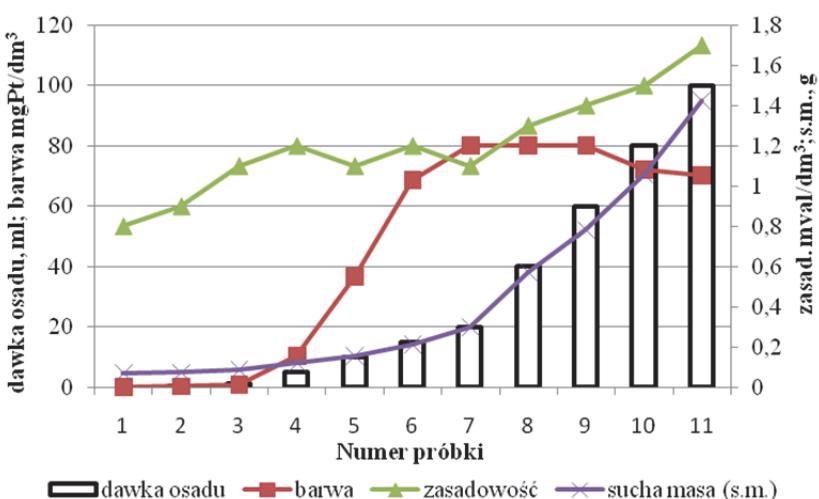
4. Wyniki i dyskusja

Wyniki przeprowadzonych badań laboratoryjnych w środowisku wodnym przedstawiono na wykresach (rys. 2 i 3).

Woda preparowana wykorzystana w badaniach posiadała pH równe 6,77. Zastosowanie rosnących dawek osadu w granicach 0,5–100 cm³ spowodowało obniżenie wyjściowej wartości stężenia fosforanów do 1,3 mg PO₄⁻³/dm³ przy dawce 80 cm³. Uzyskano tym samym 91,56% jego eliminację. Wraz ze wzrostem dawki osadu stwierdzono wzrost pH badanych próbek w granicach 6,89–7,47. Zastosowane dawki osadu nie spowodowały przekroczenia optymalnego pH dla procesu koagulacji siarczanem glinu, który powinien mieścić się w przedziale 5,5–7,5. Istotne jest również, że jednocześnie uzyskano wartości pH z zakresu charakterystycznego dla najmniejszej rozpuszczalności Al(OH)₃ tj. 6,5–7,5 pH [5]. Zjawiskami towarzyszącymi dawkowaniu osadu do wody był wzrost barwy w granicach 0,2–80 mg Pt/dm³, mętności 0,1–5,6 NTU, zasadowości 0,9–17 mval/dm³ i suchej masy osadu 0,050–1,324 g/dm³ (rys. 3).



Rys. 2. Efektywność usuwania fosforanów z preparowanej wody
Fig. 2. Efficiency of phosphates removal from artificially prepared water



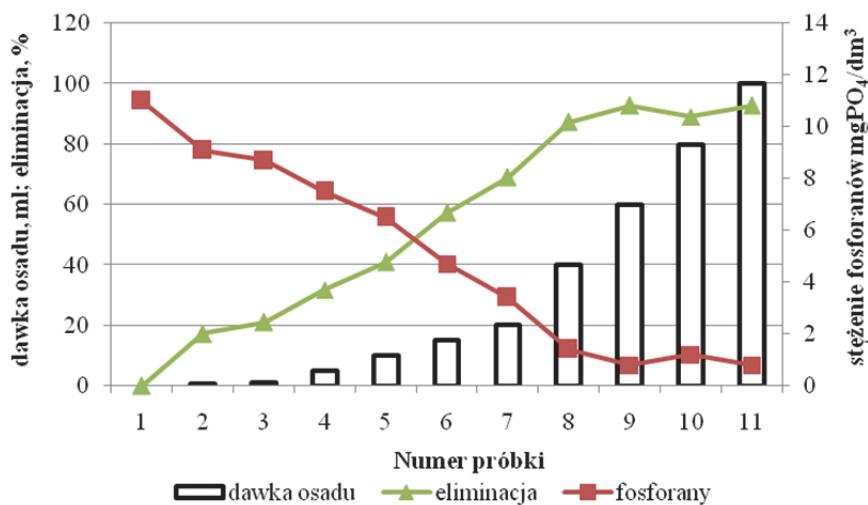
Rys. 3. Zmiany wybranych parametrów preparowanej wody w zależności od dawki osadu

Fig. 3. Changes in the value of selected parameters of artificially prepared water depending on the sludge dose

W kolejnym etapie prowadzonych badań, których wyniki przedstawiono na rysunku 4, osady dawkowano do ścieków preparowanych o pH wynoszącym 6,69. Wprowadzenie do ścieków rosnących dawek osadu powodowało zmianę pH w granicach 6,5–7,39. Są to wartości wyższe od przyjmowanych za optymalne (5,5–6,5 pH) dla defosfatacji ścieków siarczanem glinu [2]. Pomimo tego otrzymano wysokie efekty usuwania fosforanów – 87,27%, już przy dawce 40 cm³ osadu.

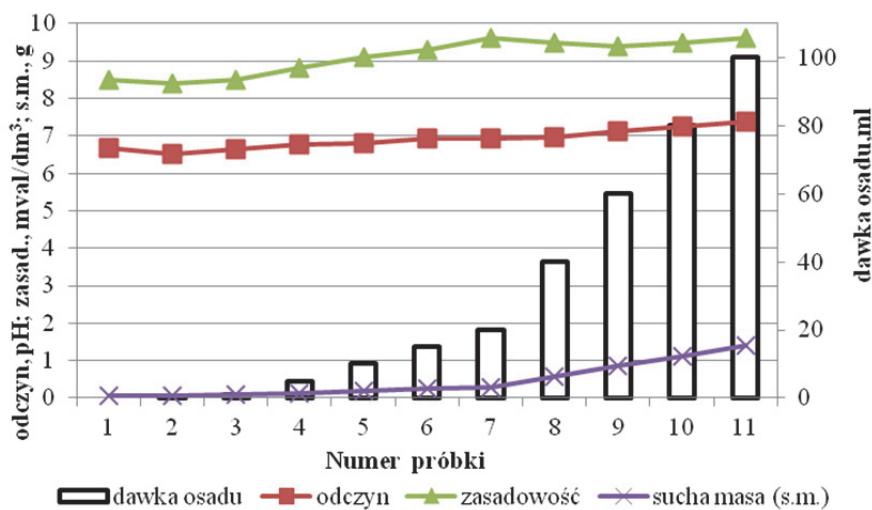
Obniżenie zawartości fosforanów z początkowej wartości 11 mg PO₄⁻³/dm³ do stężenia 0,8 mg PO₄⁻³/dm³ nastąpiło natomiast przy dawce 60 cm³ osadu. Uzyskana efektywność usuwania wyniosła wówczas 92,73% i była wartością maksymalną w tym etapie badań, co ilustruje rysunek 4.

Dodawanie wzrastających dawek osadu powodowało, podobnie jak w badaniach na wodzie preparowanej, niewielki wzrost zasadowość ścieków w granicach 8,4–9,6 mval/dm³ (rys. 5). Może to mieć istotne znaczenie przy oczyszczaniu ścieków o małej zasadowości, gdy osad wprowadzany był do ścieków przed nitryfikacją, w trakcie której następuje obniżenie stężenia jonów HCO₃⁻ [9].



Rys. 4. Efektywność usuwania fosforanów z preparowanych ścieków

Fig. 4. Efficiency of phosphates removal from artificially prepared sewage

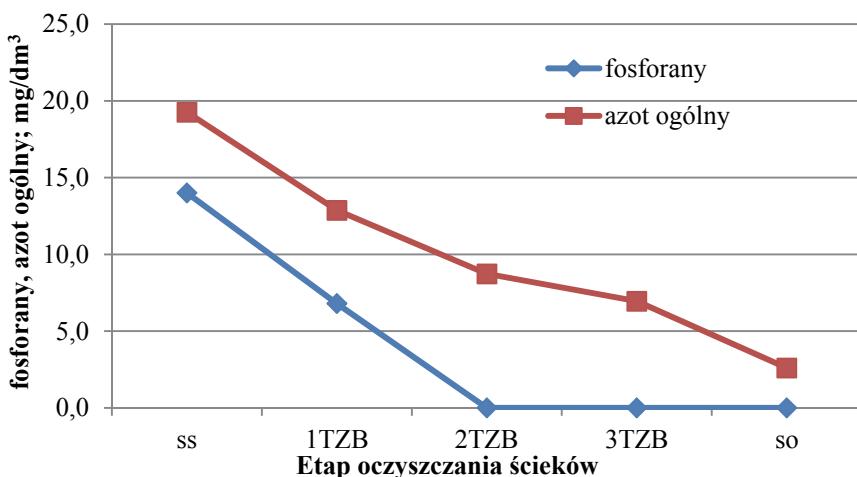


Rys. 5. Zmiany wartości wybranych parametrów preparowanych ścieków w zależności od dawki osadu

Fig. 5. Changes in the value of selected parameters of artificially prepared sewage depending on the sludge dose

W badanych próbkach ścieków zwiększała się stopniowo zawartość suchej masy od $0,072 \text{ g/dm}^3$ do $1,388 \text{ g/dm}^3$, proporcjonalnie do zwiększonej objętości dawkowanego osadu, co przedstawiono na rysunku 5.

Wyniki badań uzyskane w skali półtechnicznej na modelu oczyszczalni z 3 stopniami tarczowych złóż biologicznych przedstawiono na rysunkach 6–8. Podczas badań zastosowano dawkowanie osadu do komory przepływowej w proporcji objętościowej 40 cm^3 osadu na 1 dm^3 przepływających ścieków. Z przebiegu krzywych przedstawionych na rysunkach 6 i 7 widać pozytywne oddziaływanie zastosowanych osadów na proces defosfatacji zachodzący w trakcie przepływu ścieków przez kolejne stopnie TZB. W efekcie uzyskano całkowite usunięcie fosforanów ze ścieków już po drugim stopniu TZB. W przypadku związków organicznych charakteryzowanych wartościami ChZT i BZT₅ stwierdzono 96,0% i 97,7% ich eliminację (rys. 8). Podczas oczyszczania nastąpiło podwyższenie pH ścieków z wartości 6,71 do 8,77.

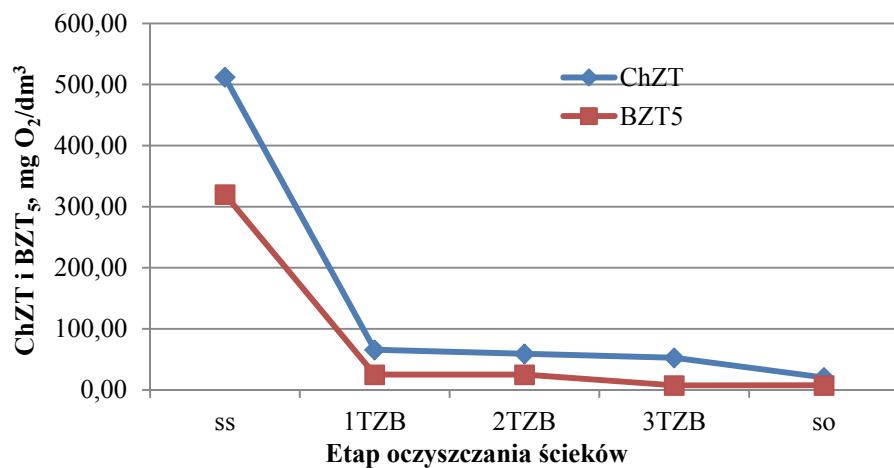


Rys.6. Zmiana stężenia fosforanów i azotu ogólnego podczas oczyszczania ścieków

Fig. 6. Change in the concentration of phosphates and total nitrogen by sewage treatment

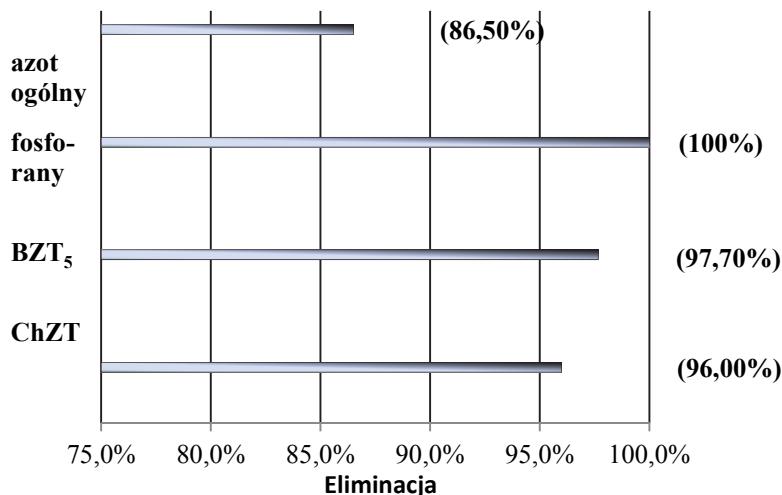
Proces oczyszczania zachodził przy niskim stężeniu tlenu rozpuszczonego, którego najwięcej było w ściekach po drugim stopniu TZB – $0,9 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. Jednak w warunkach braku tlenu w ściekach, podczas

stosowania do defosfatacji osadów zawierających glin, nie następuje wtórne uwalnianie strąconych fosforanów, co niestety może mieć miejsce w przypadku strącania fosforanów związkami żelaza [2].



Rys. 7. Zmiana wartości ChZT i BZT₅ podczas oczyszczania ścieków

Fig. 7. Change in the concentration of COD and BOD₅ by sewage treatment



Rys. 8. Usuwanie zanieczyszczeń na modelu oczyszczalni ścieków z TZB

Fig. 8. Pollutants removal in model of the sewage treatment plant with RBC

5. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono:

1. Możliwe jest usuwanie fosforanów osadami powstającymi w SUW w Lubiczu.
2. Podczas badań prowadzonych metodą testu naczyniowego uzyskano obniżenie stężenia fosforanów wynoszące maksymalnie w wodzie 91,56%, a w ściekach 92,73%, co spowodowało, że stężenie końcowe było równe odpowiednio 1,3 i $0,8 \text{ mg PO}_4^{3-}/\text{dm}^3$.
3. Defosfatacja osadami potechnologicznymi nie powodowała zużywania zasadowości.
4. W poddanych badaniom próbkach następował przyrost suchej masy proporcjonalnie do zwiększonej objętości dawkowanego osadu.
5. Dozowanie osadów do ścieków oczyszczanych na modelu oczyszczalni z TZB nie zakłócało przebiegu procesu usuwania zanieczyszczeń. Eliminacja ChZT wynosiła 96,0%, a BZT₅ 97,7%. Efektywność usuwania fosforanów była najwyższa, gdyż w ściekach oczyszczonych nie stwierdzono ich obecności.

Należy nadmienić, że przeprowadzone badania mają charakter badań wstępnych i nie wyczerpują wszystkich aspektów wymagających poznania. Z tego względu przewiduje się ich kontynuację.

Literatura

1. Dunster A., Petavratzi E., Wilson S.: *Water treatment residues as a clay replacement and colorant in facing bricks*. Case study: WRT 177/WR0115, Mirobre 2007.
2. Dymaczewski Z.: *Poradnik eksploratora oczyszczalni ścieków*. Wydawnictwo PZITS o/Wielkopolski, Poznań 2011.
3. Jaroszyński T., Krajewski P., Grześkowiak K.: *Praktyczne wykorzystanie osadów żelazowych z procesów uzdarniania wody*. Technologia wody. 2, 26–33 (2011).
4. Korczak T., Krupa A.: *Porównanie skuteczności koagulantów PIX-113 i ROFLOK SC10 oraz wytworzonych z popłuczyń żelazistych w usuwaniu zanieczyszczeń ze ścieków miejskich*. Prace Naukowe Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej. 82, 161–168 (2006).
5. Kowal A.L., Świderska-Bróż M.: *Oczyszczanie wody*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2009.

6. Krajewski P., Sozański M. M.: *Możliwości i metody wykorzystania osadów z uzdatniania wody*. Technologia wody. 5, 30–36 (2010).
7. Kyncyl M., Čihalov'a Š, Jurokov'a M., Langarov'a S.: *Unieszkodliwianie i zagospodarowanie osadów z uzdatniania wody*. Mineral Engineering Society, 11–20 (2012).
8. Luo H.L., Kuo W.T., Lin D.F.: *The Application of Waterworks Sludge Ash to Stabilization the Volume of Cement Paste*. Water Sci. Technol. 57(2), 243–250 (2008).
9. Łomotowski J., Szpindor A.: *Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków*. Arkady, Warszawa 1999.
10. Materiały źródłowe. Toruńskie Wodociągi.
11. Piaskowski K.: *Popłuczyny z uzdatniania wody podziemnej – źródło żelaza odpadowego*. Technologia Wody. 3, 26–38 (2010).
12. Piaskowski K., Sikora A.: *Charakterystyka ilościowo-jakościowa popłuczyn i osadów z uzdatniania wody podziemnej*. Monografia PAN nr 99, tom 1, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska, IV Kongres Inżynierii środowiska, Lublin 2012.
13. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów Dz.U. nr 112 poz. 1206.
14. Świderska R., Anielak A. M.: *Koagulacja wód powierzchniowych z udziałem substancji wspomagających*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 6, 139–158 (2004).
15. Świderska-Dąbrowska R., Piaskowski K., Schmidt R.: *Zastosowanie osadów żelazowych do utleniania ftalanów w procesie Fentona*. Przem. Chem. 87(5), 587–589 (2008).
16. Szerzyna S.: *Możliwości wykorzystania osadów powstających podczas oczyszczania wody*. www.eko-dok.pl/2013/71.pdf
17. Thole S., Jekel M.: *Charakterisierung Eisenhaltiger Wasserwerkschlammme Hinsichtlich ihres Phosphatbindevermögens*. GWF-Wass. Abwass. 134(6), 319–324 (1994).
18. Ustawa o odpadach z dnia 14 grudnia 2012 r. Dz.U. 2013 poz.21.
19. Zhao Y., Razali M., Babatunde A., Yang Y.: *A multi-pronged approach to using dewatered alum sludge to immobilize a wide range of phosphorus contamination*. IWA Beijing. Paper 594 698, 4, 2000.

Removal of Phosphates with Post-technological Sludge from Water Treatment Plant

Abstract

With the treatment of water, especially surface waters, there is produced a high amount of sewage and sludge. They make up a serious ecology problem that due to a high volume and the content of sludge of iron or aluminium oxide-hydroxide or, pollution which occur in the intaken water (mineral and organic substances, algae, protozoa and bacteria) as well as the chemicals added.

The environmental protection requires limiting materials as well as it makes you search for effective waste management problem-solving methods. The waste generated at present during water treatment most often undergo dehydration and drying and then they are deposited at the landfill site. The currently binding environmental protection law makes you look for the possibilities of the use of sludge as recycled materials, e.g. in brick factories, cement factories or with sewage treatment. Sludge containing aluminium or iron can be used e.g. in the process of municipal sewage treatment. The application of sludge containing aluminium for dephosphatation has the advantage of protecting the system from secondary release of precipitated phosphates in the environment deprived of dissolved oxygen. The possibilities of sludge application to remove phosphates differ, depend not only on the sludge characteristics but also on the sewage treatment process.

The article demonstrates the results of research into using sludge derived from water treatment station in Lubicz to remove phosphates from sewage. At present the sludge after sedimentation and mechanical dehydration with the filtration press finally reaches the municipal landfill site.

The sludge, applied for research, concentrated in settling vessels, is a mixture of post-coagulation sludge and washings from anthracite-sand and carbon filters. Its hydration accounting for 98,7% shows a high colour, above 80 mg Pt/dm³, it contains about 2,6 g/dm³ of aluminium as well as organic compounds expressed with BOD₅ value equal 170 mg O₂/dm³. The sludge shows a high COD of 3990 mg O₂/dm³, and organic substance – for 31,6% of dry weight.

The study of effectiveness of the removal of phosphates was made with the vessel test method. The sludge was dispensed at a changing volume from 0,5 to 100 cm³ per 1 dm³ of prepared water and then sewage. Both in water and in sewage there was recorded a 90% removal of phosphates by applying 80 cm³ of sludge per 1 dm³ of the sample. Additionally there was investigated the effect of dispensed sludge on the effectiveness of sewage treatment with the model of the treatment plant with rotating biological contactors. Applying the rate of 40

cm³ of sludge per 1 dm³ produced 96,0% elimination of COD, 97,7% removal of organic compounds characterised with the values of COD and BOD₅ as well as 100% removal of phosphates.

Finally it was found that it is possible to use the sludge to remove phosphates from sludge. During dephosphatation there was reported no use-up of the natural alkalinity of sewage. Sludge dispensing did not result in a decrease in the effectiveness of sewage treatment with the method of rotating biological contactors.

The research is preliminary in nature and it needs to be continued.

Słowa kluczowe:

osady z uzdatniania wody, osady pokoagulacyjne zawierające glin, defosfatacja, TZB, oczyszczalnia ścieków

Keywords:

water processing sludge, alumina water processing sludge, dephosphatation, RBC, sewage treatment plant