

Elżbieta Bezak-Mazur*, Agnieszka Mazur**

WPLÝW CZYNNIKÓW STRĄCAJĄCYCH NA SPECJACJĘ FOSFORU W OSADACH ŚCIEKOWYCH

INFLUENCE OF PRECIPITATION AGENTS ON SPECIATION OF PHOSPHORUS IN SEDIMENTS

Słowa kluczowe: fosfor, specjacja, osady ściekowe.

Key words: phosphorus, speciation, sediments.

Among the numerous contaminants present in wastewater, phosphorus is particularly dangerous. After a treatment process, it is still found in sewage sludge. If the element enters the environment, it may cause eutrophication, which is a serious threat to the water environment. The environmental effects, however, are dependent on the chemical form of phosphorus.

By using a speciation analysis, it is possible to determine a selected chemical form of phosphorus and predict its effects on the environment. The literature mentions several methods of analyzing phosphorus speciation. In this paper, the Golterman method was employed to determine biologically available phosphorus, whose release may cause eutrophication of the water environment. The study deals with the speciation of phosphorus in sewage sludge (surplus sludge). The precipitation agents were the substances present in the coagulants used for the chemical precipitation of phosphorus. It was found that by using iron trichloride and aluminum trichloride it was possible to increase the concentration of precipitated phosphorus. In the presence of iron trichloride, there was an increase in the share of the fraction of phosphorus associated with carbonates. Aluminum chloride, on the other hand, caused an increase in the fraction of phosphorus associated with iron and manganese oxides and hydroxyoxides.

* *Prof. dr hab. Elżbieta Bezak-Mazur – Katedra Inżynierii i Ochrony Środowiska, Politechnika Świętokrzyska, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce; tel.: 41 342 43 72; e-mail: bezak-mazur@go2.pl*

** *Dr inż. Agnieszka Mazur – Wyższa Inżynierska Szkoła Bezpieczeństwa i Organizacji Pracy, ul. Graniczna 24, 26-600 Radom; e-mail: mazurg@op.pl*

1. WPROWADZENIE

Gwałtowny rozwój przemysłu oraz intensywna urbanizacja współczesnego świata to największe zagrożenia dla środowiska naturalnego i człowieka. Wzrost stopnia chemicznego skażenia środowiska jest spowodowany między innymi powstającymi w różnych procesach ściekami, które zawierają szkodliwe substancje, często silnie toksyczne.

Spośród zanieczyszczeń wchodzących w skład ścieków należy wymienić fosfor. Pierwiastek ten jako biogen przedostaje się do środowiska z wielu źródeł. Jego pochodzenie oraz przemiany zachodzące w odbiorniku wpływają na postać chemiczną fosforu, która dalej w przyrodzie uczestniczy w tzw. obiegu geochemicznym. W wyniku antropogenicznej działalności człowieka obieg ten został zaburzony, wskutek czego można zauważyć m.in. zwiększoną eutrofizację wód. Proces ten powoduje ograniczenie zastosowania wód z naturalnych cieków w gospodarce.

W związku z tym ograniczeniem, z jednej strony stawiane są coraz większe wymagania jednostkom administracyjnym oraz indywidualnym, które odprowadzają ścieki do kanalizacji lub bezpośrednio do odbiorników wód powierzchniowych, z drugiej strony wciąż szuka się nowych, tanich i skutecznych technologii uzdatniania wód oraz oczyszczania ścieków bytowych, komunalnych i przemysłowych [Łomotowski 1999, Wójtowicz 2009].

Po oczyszczeniu ścieków komunalnych w powstałych osadach ściekowych znajdują się związki fosforu. Dlatego osady ściekowe można traktować jako wtórne źródło biogenów [Szustakowski 2001]. Rolę osadów ściekowych jako wtórnego źródła fosforu można ocenić, określając ilość zawartego w nich biologicznie dostępnego fosforu, czyli fosforu mobilnego [Kentzer 2001]. Jest on podatny na migrację, zwłaszcza w środowisku grunto-wo-wodnym.

W celu określenia zawartości biologicznie dostępnego fosforu wykorzystuje się metody analizy specjacyjnej. W literaturze przedmiotu [Golterman 1996, Williams 1967, Hieltjes 1980] znanych jest kilka metod specjacji, spośród których wybrano metodę Goltermana. Za wykorzystaniem tej metody do specjacji fosforu w osadach ściekowych przemawiały następujące zalety [Bezak-Mazur 2005a, Bezak- Mazur 2009]:

- użyte do ekstrakcji odczynniki chelatujące: Ca-EDTA, Na-EDTA niehydrolizują; unika się w ten sposób zmiany odczynu próby i ewentualnego rozpuszczania związków fosforu przy zmieniającym się odczynie;
- frakcje fosforu otrzymywane w kolejnych ekstrakcjach są nieaktywne względem siebie, nie adsorbują wzajemnie i nie utrudniają dostępu kolejnego ekstrahenta;
- czas ekstrakcji jest stosunkowo krótki,
- I frakcja – otrzymana w wyniku dwukrotnej, dwugodzinnej ekstrakcji Ca-EDTA, zawierająca fosfor zasocjowany z tlenkami i hydrokstylenkami żelaza oraz manganu, jest utożsamiana wprost z frakcją mobilną i biologicznie dostępną [Golterman 1988, Kentzer 2001].

W dotychczasowych badaniach autorek niniejszego opracowania [Bezak-Mazur 2005b, Bezak-Mazur 2006, Bezak-Mazur 2009] zbadano specjację fosforu w osadzie nadmiernym powstającym podczas oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego. Badania miały na celu określenie form fosforu mobilnego i biologicznie dostępnego w osadach ściekowych niepreparowanych, a następnie poddanych działaniu wybranych czynników fizykochemicznych. W efekcie oznaczono frakcję fosforu biologicznie dostępnego (frakcja I), której uwolnienie z osadów ściekowych może powodować eutrofizację środowiska wodnego.

Bezpośrednim symptomem tego procesu jest masowy rozwój fitoplanktonu, zmniejszenie przezroczystości wód i zwiększenie zużycia tlenu w procesach rozkładu i mineralizacji materii organicznej. Procesy te prowadzą do znacznego zmniejszenia zawartości tlenu w wodzie, zwłaszcza w warstwie naddennej. Konsekwencją tych zjawisk jest zmiana funkcjonowania całego ekosystemu wodnego, wyrażająca się uproszczeniem struktury troficznej i zmniejszeniem wartości użytkowej wód [Kentzer 2001, Siwek 1999].

2. METODYKA BADAŃ

Przedmiotem badań był osad nadmierny pochodzący z miejskiej oczyszczalni ścieków, w której oczyszczanie przeprowadza się metodą mechaniczno-biologiczną, z wykorzystaniem osadu czynnego.

Próbki osadu nadmiernego o objętości 30 cm³ zadano 5 centymetrami sześciennymi 0,3 M oraz 0,03 M roztworu czynnika strącającego, tj. FeCl₃ lub Al₂(SO₄)₃. Czas działania czynnika strącającego wynosił: 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 30, 45, 50, 60, 70 i 80 minut.

W tak zmodyfikowanym osadzie wykonano specjację związków fosforu metodą Goltermana [Golterman 1996], która pozwala na wydzielenie czterech następujących frakcji:

- **I frakcja** – otrzymana w wyniku dwukrotnej, dwugodzinnej ekstrakcji 40 cm³ 0,05 M Ca-EDTA, zawierająca fosfor asocjowany z tlenkami i hydroksytlenkami żelaza, manganu;
- **II frakcja** – otrzymana w wyniku 18-godzinnej ekstrakcji 40 cm³ 0,10 M Na-EDTA, zawierająca fosfor zasocjowany z węglanami;
- **III frakcja** – otrzymana w wyniku dwugodzinnej ekstrakcji 20 cm³ 0,50 M H₂SO₄, zawierająca fosfor występujący w rozpuszczalnych połączeniach z materią organiczną;
- **IV frakcja** – otrzymana w wyniku dwugodzinnej ekstrakcji 20 cm³ 2,00 M NaOH pozostałości po roztwarzaniu nadtlenodisiarczaniem w środowisku kwasu siarkowego, zawierająca tzw. fosfor pozostały – związany z glinokrzemianami oraz zawarty w materii organicznej w postaci połączeń nieulegających działaniu kwasu siarkowego we frakcji III.

Po każdym etapie ekstrakcji próbkę sączone, przemywano wodą destylowaną, a w ekstraktach oznaczano fosfor fosforanowy. Stężenie fosforanów oznaczano metodą spektrofotometryczną z wykorzystaniem błękitu fosforanowo-molibdenowego [PN-73/C-04537/02, Bezak-Mazur 1995]. Do oznaczeń stosowano spektrofotometr MARCEL MEDIA.

3. WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

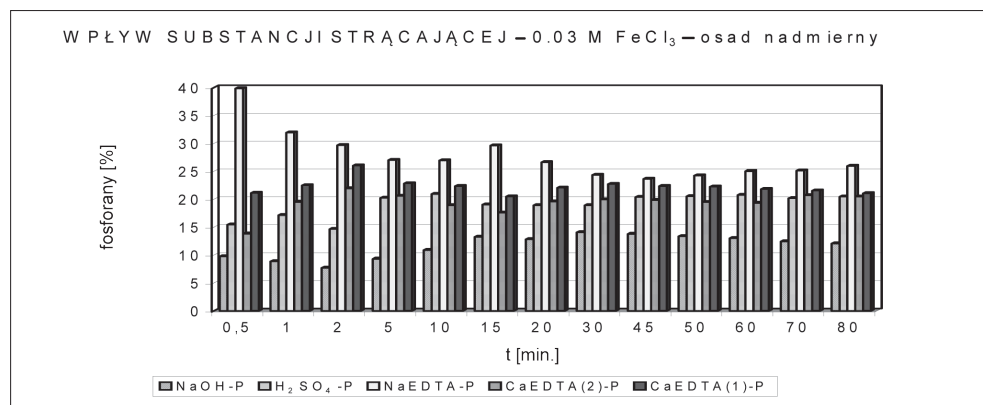
Podczas usuwania fosforu ze ścieków, zwłaszcza w oczyszczalniach, w których oczyszczanie przeprowadza się metodą biologiczno-chemiczną, stosuje się jego strącanie, np. symultaniczne [Łomotowski 1999]. Aby prześledzić wpływ obecności substancji strącających na specjację fosforu, badany osad nadmierny poddano działaniu soli glinu (III) i żelaza (III), czyli czynników strącających występujących w popularnych koagulantach, tzw. PIX-ach. Przy dodawaniu do ścieków koagulantów mineralnych zawierających jony wspomnianych soli, równoległe z procesem koagulacji wytrącają się nierozpuszczalne ortofosforany żelaza i glinu.

Wyniki analizy specjacyjnej osadu wyjściowego i osadów modyfikowanych czynnikami strącającymi przedstawiono w tabeli 1 i na rysunkach 1–4.

Tabela 1. Wyniki analizy specjacyjnej fosforu [%] wyrażonego jako fosforany w osadzie nadmiernym z podziałem na frakcje uzyskane metodą Goltermana

Table 1. Results of the speciation analysis of phosphorus express as $P-PO_4^{3-}$ [%] in excessive sludge; P-fractionation obtained with the Golterman method

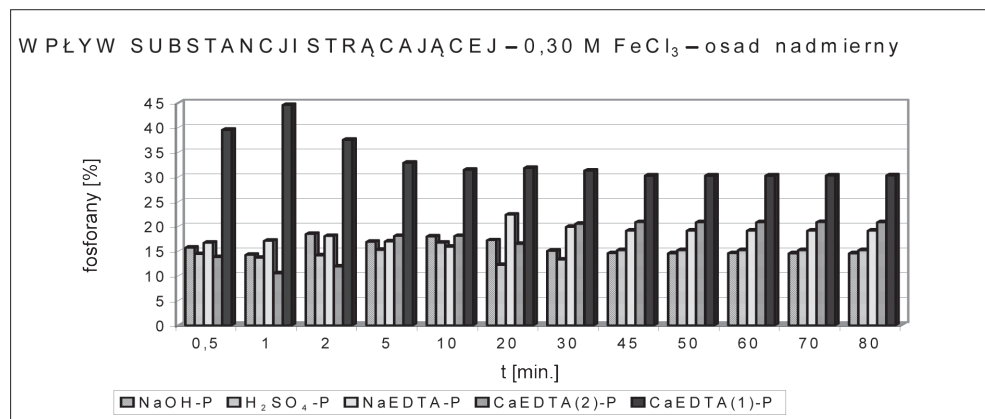
Frakcja	Oznaczenie frakcji	Udział frakcji w %
I	Ca-EDTA (1)-P	7,89
	Ca-EDTA (2)-P	37,47
II	Na-EDTA-P	5,27
III	H ₂ SO ₄ -P	8,47
IV	NaOH-P	25,64



Rys. 1. Wpływ substancji strącającej FeCl₃ o stężeniu 0,03 M, przy różnym czasie działania, na średnią zawartość fosforu [g/kg s.m.] wyrażonego jako fosforany, w osadzie nadmiernym z podziałem na frakcje uzyskane metodą Goltermana

Fig. 1. The effect of the agent precipitation of FeCl₃ (0,03 M concentration) on the average as $P-PO_4^{3-}$ [%] in excessive sludge; P-fractionation obtained with the Golterman method

Zaobserwowano, że przy użyciu chlorku żelaza (III) o małym stężeniu 0,03 M (rys. 1) ilość strąconego fosforu zwiększa się w porównaniu do ilości w osadzie niepreparowanym (tab. 1), przy czym największy wzrost udziału (z 5,27% do 39,33%) przypadł na frakcję II – Na-EDTA-P (fosfor zasocjowany z węglanami). Stabilizacja procesu następuje po ok. 30 minutach kontaktu.



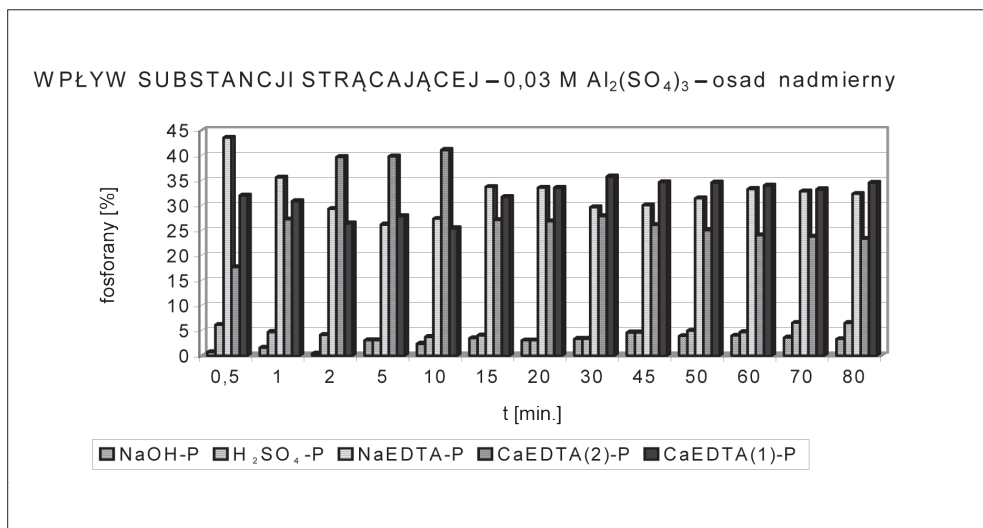
Rys. 2. Wpływ substancji strącającej FeCl₃ o stężeniu 0,30 M, przy różnym czasie działania, na średnią zawartość fosforu [%] wyrażonego jako fosforany w osadzie nadmiernym, z podziałem na frakcje uzyskane metodą Goltermana

Fig. 2. The effect of the agent precipitation of FeCl₃ (0,30 M concentration) on the average as P-PO₄³⁻ [%] in excessive sludge; P-fractionation obtained with the Golterman method

W osadzie poddanym działaniu 0,30 M FeCl₃ (rys. 2) zaobserwowano największy udział frakcji I – Ca-EDTA (fosforu zasocjowanego z tlenkami i hydrokstylenkami żelaza oraz manganu) – 44,86%. Stabilizacja następuje w krótszym czasie, po ok. 25 minutach kontaktu. Jest to niewątpliwie związane ze stężeniem czynnika strącającego. Wyższe stężenie FeCl₃ skróciło czas potrzebny na przebieg reakcji hydrolizy i utworzenie form strącających w jej wyniku.

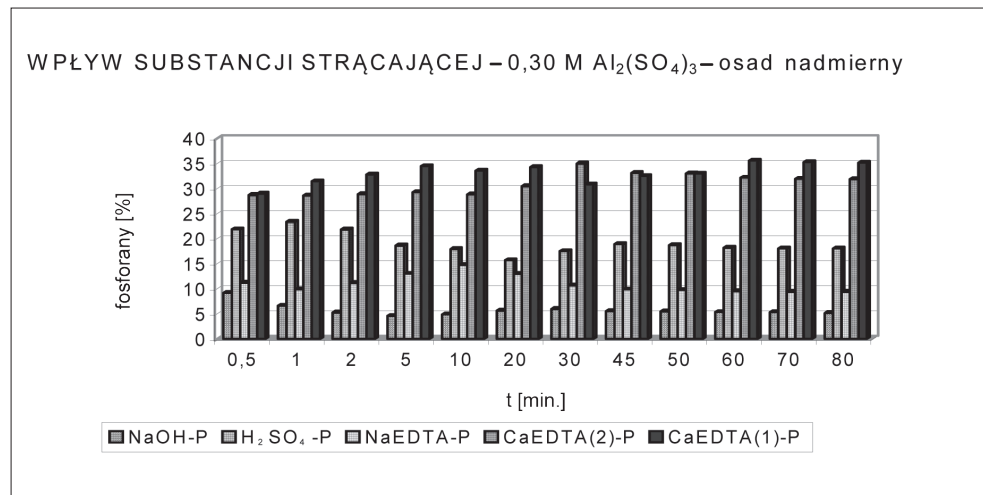
Zastosowanie koagulantu w wyższym stężeniu spowodowało zwiększenie udziału frakcji mobilnej. Strącanie związków fosforu z użyciem soli żelaza powoduje wytrącanie nierozpuszczalnych ortofosforanów żelaza [Łomotowski 1999]. Powstały w reakcji Fe(OH)₃, szczególnie w technologii strącania symultanicznego, bierze udział w dalszej reakcji wiązania rozpuszczalnych ortofosforanów [Konieczny 2009].

Przy strącaniu fosforu roztworami soli glinu o stężeniu 0,03 M proces strącania przebiega wolniej (rys. 3). Przy zastosowaniu soli glinu (III) bowiem czas potrzebny na hydrolizę jest dłuższy [Łomotowski 1999]. Wzrost stężeń fosforu dla poszczególnych frakcji, a zwłaszcza CaEDTA-P (frakcja I) i NaEDTA-P (frakcja II) obserwuje się po upływie ok. 40 minut. Przy zastosowaniu wyższych stężeń soli glinu stabilizacja procesu jest osiągnięta w krótszym czasie (rys. 4) – ok. 30 minut.



Rys. 3. Wpływ substancji strącającej $Al_2(SO_4)_3$ o stężeniu 0,03 M, przy różnym czasie działania, na średnią zawartość fosforu [%] wyrażonego jako fosforany w osadzie nadmiernym z podziałem na frakcje uzyskane metodą Goltermana

Fig. 3. The effect of the agent precipitation of $Al_2(SO_4)_3$ (0,03 M concentration) on the average as $P-PO_4^{3-}$ [%] in excessive sludge; P-fractionation obtained with the Golterman method



Rys. 4. Wpływ substancji strącającej $Al_2(SO_4)_3$ o stężeniu 0,30 M, przy różnym czasie działania, na średnią zawartość fosforu [%] wyrażonego jako fosforany, w osadzie nadmiernym z podziałem na frakcje uzyskane metodą Goltermana

Fig. 4. The effect of the agent precipitation of $Al_2(SO_4)_3$ (0,30 M concentration) on the average as $P-PO_4^{3-}$ [%] in excessive sludge; P-fractionation obtained with the Golterman method

4. WNIOSKI

1. Metoda Goltermana umożliwia wyizolowanie z puli fosforu obecnego w osadach frakcji fosforu mobilnego i biologicznie dostępnego, którego uwolnienie z osadów ściekowych może powodować eutrofizację środowiska wodnego.
2. W obecności FeCl_3 zaobserwowano wzrost udziału frakcji fosforu zasocjowanego z węglanami.
3. W obecności $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ zaobserwowano wzrost udziału frakcji fosforu zasocjowanego z tlenkami i hydroksytlenkami żelaza i manganu.
4. W osadach ściekowych fosfor występuje w postaci różnych form specjacyjnych. Zmiana warunków fizykochemicznych na oczyszczalni ścieków wpływa na udziały procentowe poszczególnych form fosforu w zależności od rodzaju osadu i odczynnika wykorzystanego do preparowania osadu.

PIŚMIENNICTWO

- BEZAK-MAZUR E. 1995. Metody analizy fizyczno-chemicznych zanieczyszczeń wód (ćwiczenia laboratoryjne). Skrypt Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Kielcach.
- BEZAK-MAZUR E., MAZUR A. 2005a. Specjacja fosforu w osadach ściekowych. II Kongres Inżynierii Środowiska. Monografia Komitetu Inżynierii Środowiska PAN. Materiały Konferencyjne 33: 281–289.
- BEZAK-MAZUR E., MAZUR A. 2005b. Wpływ warunków prowadzenia defosfatacji na specjację fosforu w osadach ściekowych. Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej 22: 133–142.
- BEZAK- MAZUR E., MAZUR A. 2006. Wpływ wybranych czynników fizyko-chemicznych na specjację fosforu w osadzie nadmiernym. Ekol. Techn. Supplement XIV: 5–7.
- BEZAK-MAZUR E. 2009. Specjacja fosforu w osadach ściekowych. Gdańska Fundacja Wody. W: Materiały Konferencyjne: Usuwanie fosforu w procesach oczyszczania ścieków – możliwości i uwarunkowania techniczne. Gdańsk.
- GOLTERMAN H. L. 1988. Reflections on fractionation and bioavailability of sediment bound phosphate. Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol. 30: 1–4.
- GOLTERMAN H. L. 1996. Fractionation of sediment phosphate with chelating compounds: a simplification, and comparison ther methods. Hydrobiologia 335: 87–95.
- HIELTJES A., LIJKLEMA L. 1980. Fractionation of inorganic phosphats in calcareous sediment. J. Environ. Qual. 9: 405–407.
- KENTZER A. 2001. Fosfor i jego biologicznie dostępne frakcje w osadach jezior różnej trofii. Rozprawa habilitacyjna. UMK, Toruń.
- KONIECZNY P. 2009. Wpływ miejsca dozowania koagulantów żelazowych (Fe^{3+}) na wielkość redukcji fosforu i innych parametrów technologicznych w procesie oczyszczania

- nia ścieków. Gdańska Fundacja Wody. W: Materiały Konferencyjne: Usuwanie fosforu w procesach oczyszczania ścieków – możliwości i uwarunkowania techniczne. Gdańsk.
- ŁOMOTOWSKI J., SZPINDOR A. 1999. Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków. Arkady, Warszawa.
- Oznaczenie fosforanów metodą spektrofotometryczną z wykorzystaniem błękitu fosforanowo-molibdenowego. PN-73/C-04537/02.
- SIWEK H., WYBIERALSKI J., GAŁCZYŃSKA M. 1999. Porównanie stanu troficznego rzek przymorza z ilościowym opisem eutrofizacji jezior. Chem. Inż. Ekol. 6: 2–3: 181–187.
- SZUSTAKOWSKI M. 2001. Usuwanie i odzyskiwanie fosforu ze ścieków. Chem. Inż. Ekol. t. 8, nr 12: 1249–1255.
- WILLIAMS J.D., SYERS J.K., WALKER T.W. 1967. Fractionation of soil inorganic phosphate by a modification of Chang and Jackson's procedure. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 31–45.
- WÓJTOWICZ A. 2009. Wpływ nowoczesnej gospodarki osadowej na proces usuwania fosforu ze ścieków. Gdańska Fundacja Wody. W: Materiały Konferencyjne: Usuwanie fosforu w procesach oczyszczania ścieków – możliwości i uwarunkowania techniczne. Gdańsk.