

STRUWIT. JAK ZAPOBIEGAĆ JEGO POWSTAWANIU.

Autorzy: Paweł Konieczny

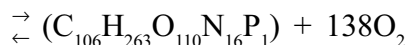
KEMIPOL Sp. z o.o., Police

WSTĘP

Fosfor jest jednym z najważniejszych pierwiastków, nieodzownym do życia wszystkich organizmów, ponieważ jest podstawowym składnikiem białek, szkieletów kręgowców, uczestniczy w przemianach cukrów i tłuszczu.

Analiza cyklu krążenia fosforu w przyrodzie pokazuje, iż do „obiegu życiowego” fosfor dostarczany jest z minerałów (rocznie dziesiątki milionów ton fosforytów i apatytów używane są do produkcji kwasu fosforowego, nawozów itd.), jak również z rozkładu materii organicznej, natomiast równolegle mniejsza ilość fosforu wraca do stanu naturalnego w postaci słabo rozpuszczalnych w wodzie związków chemicznych.

Klasycznym przykładem „siły życiowej” fosforu jest jego udział w produkcji fitoplanktonu. Przy dobrym nasłonecznieniu i korzystnej temperaturze w środowisku wodnym 1 gram P-PO₄ daje 100 g s.m. fitoplanktonu i jest równoważny 140 g BZT₅ według reakcji:



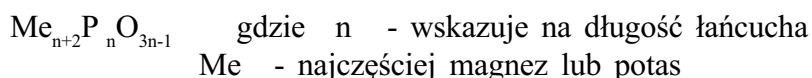
fitoplankton

Niekontrolowane skutki powyższej reakcji w środowisku wodnym powoduje tzw. eutrofizację. Wynika ona z przenawożenia fosforem i skutkuje dużą produkcją biomasy i najczęściej, o ile łańcuch pokarmowy nie powoduje jego usunięcia ze środowiska, wzrasta w wodzie ładunek organiczny łatwo zagniwający. Eutrofizacji towarzyszą takie zjawiska jak: odtlenianie wody, wzrost zawartości siarkowodoru, wypływanie zbiorników wodnych. Usuwanie biogenego fosforu w procesie oczyszczania ścieków odbywa się z zastosowaniem chemicznego lub biologicznego wiązania. Najnowsze technologie wiązania fosforu nawzajem się uzupełniają, przy czym są oczyszczalnie, które wiążą fosfor tylko chemicznie, natomiast każda oczyszczalnia biologiczna część fosforu wiąże również chemicznie.

Wprowadzone w ostatnich latach, zaawansowane biologicznie wiązanie fosforu ze ścieków wykorzystuje pewne grupy bakterii do zamiany jonów ortofosforanowych w postać polifosforanów zmagazynowanych wewnątrz komórek bakteryjnych. Stężenie fosforu w osadzie nadmiernym rośnie do 7%.

Podczas oczyszczania ścieków fosfor może być związany w osadzie czynnym wg trzech mechanizmów:

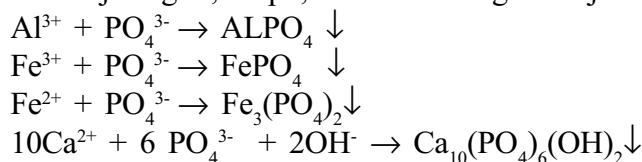
- fizjologicznie, a więc jako fosfor potrzebny do metabolizmów i wzrostu mikroorganizmów w postaci białek, jako kwasy nukleinowe DNA, RNA itd. Ilość tak związanego fosforu wynosi od 1 ÷ 2% s.m.o.,
- poprzez defosfatację biologiczną, kiedy fosfor w postaci ortofosforanów jest pobierany ze ścieków przez bakterie i ulega przemianie w polifosforany (poli-P) o ogólnym wzorze,



Przeciętna ilość związanego w postaci poli-P fosforu wynosi od 1 do 2%, chociaż w specjalnych warunkach rośnie do 5%.

- fizyko-chemicznie, przez wykorzystanie chemicznych reakcji strąceniowych z jonami żelaza, glinu i wapnia lub procesów sorpcji z użyciem m.in. zeolitów (składnik proszków do prania), glinokrzemianów itd. Ilość w ten sposób związanego fosforu w osadzie czynnym waha się w szerokich granicach od 1 do 5%, przy czym uzależniona jest od składników mineralnych w ścieku surowym jak również ilości i rodzaju środków strącających w procesie oczyszczania ścieków.

Chemiczne wiązania P-PO₄ polega na tworzeniu trudno rozpuszczalnych soli takich kationów jak: glin, wapń, żelazo według reakcji



Dla oceny podatności Fe(III) do wiązania ortofosforanów, dla koagulantów rodziny PIX jak: Fe₂(SO₄)₃, FeClSO₄ FeCl₃, Fe₅(SO₄)₇(OH), wprowadzono współczynnik β, którego przeciętna wartość wynosi:

$$\beta = 1,5 \frac{\text{molFe(III)}}{\text{molP} - \text{PO}_4}$$

co praktycznie znaczy, że 100 g PIX-113 o zawartości żelaza trójwartościowego $\text{Fe(III)} = 12\%$ wag. wiąże 4,34 g P-PO_4

Najważniejsze technologie strącania P-PO_4 z użyciem PIX-u:

- strącanie bezpośrednie - przy oczyszczaniu mechanicznym dozowanie PIX przed osadnikiem lub flotatorem
- strącanie wstępne - przy oczyszczaniu biologicznym dozowanie PIX przed osadnikiem wstępnym
- strącanie symultaniczne - dozowanie PIX do osadu czynnego
- strącanie końcowe - dozowanie PIX po osadniku wtórnym i doczyszczeniu ścieku w osadniku końcowym lub przed filtracją.

Wymienione metody strącania ortofosforanów z użyciem Fe(III) mogą występować osobno lub w kombinacji np.

1. symultanicznie 60 g PIX/m^3 ścieku + końcowo 45 g PIX/m^3 ścieku
2. wstępnie 80 g PIX/m^3 ścieku + symultanicznie 40 g PIX/m^3 ścieku.

W tym przykładzie PIX-113 używany jest także do kondycjonowania osadu przefermentowanego w dawce 4,5 kg/m^3 osadu.

Dawki PIX ulegają zsumowaniu i wyznaczają zgodnie z przeciętnym $\beta = 1,5$ poziom P-PO_4 wiązanego do formy mineralnego fosforanu żelazowego.

FERMENTACJA BEZTLENOWA

Osad nadmierny z oczyszczalni ścieków, stosującej zaawansowane biologiczne wiązanie fosforu, w warunkach fermentacji beztlenowej (czas, temperatura) ulega szeregowi przemian interesujących w aspekcie powstawania i zapobiegania krystalizacji minerału $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - struwit:

- polifosforany $\text{Me}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n-1}$ dostarczane do fermentacji beztlenowej w bakteriach defosfatacyjnych praktycznie w 100% ulegają hydrolizie do rozpuszczalnych ortofosforanów PO_4^{3-} .

Wg badań, 90% poli-P hydrolizuje do ortofosforanów podczas fermentacji mezofilowej (w czasie 1,5 doby i $t = 35^\circ\text{C}$), a w fermentacji termofilowej (w czasie 7 godzin i $t = 60^\circ\text{C}$).

- w czasie fermentacji wzrasta w zawiesinie stężenie jonu amonowego NH_4^+ , i wodorowęglanowego HCO_3^-
- podczas fermentacji ulega uwolnieniu do roztworu jon magnezu Mg^{2+} , który pochodzi częściowo z hydrolizy poli-P jak również z rozkładu materii organicznej
- w fermentacji związki żelaza ulegają różnym reakcjom:

Fe(III) w silnych warunkach redukcyjnych, redukuje się do Fe(II), tworząc fosforan żelazawy $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$ - wiwianit.

Przemiana ta przebiega wolno i łagodnie, gdyż wymaga rozpuszczania FePO_4 (stały), redukcji Fe(III) \rightarrow Fe(II) i krystalizacji wiwianitu przebiegającej praktycznie w warunkach równowagi.

Reakcją hamującą powstawanie $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$ i obniżającą efekt defosfatacji chemicznej jest reakcja z siarkowodorem H_2S . Obie formy jonowe Fe(III) i Fe(II) reagują szybko z siarkowodorem dając czarny koloidalny osad nietoksycznego siarczku żelazawego FeS.

Fe(II) w obecności węglanów tworzy również węglan żelazawy FeCO_3 . Przyjmowany w defosfatacji chemicznej z użyciem PIX współczynnik

$$\beta = 1,5 \frac{\text{molFe(III)}}{\text{molP} - \text{PO}_4}$$

uwzględnia 50% nadmiar Fe(III) w stosunku do zapotrzebowania stechiometrycznego reakcji strącania PO_4^{3-} . Nadmiar żelaza Fe(III) zużywany jest m.in. w korzystnej reakcji wiązania toksycznego siarkowodoru.

- w obecności jonów glinu Al^{3+} wytrąca się AlPO_4
- w obecności jonów wapnia Ca^{2+} wytrąca się fosforan trójwapniowy $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
- w obecności jonów magnezu Mg^{2+} amonowego NH_4^+ ortofosforanowego PO_4^{3-}

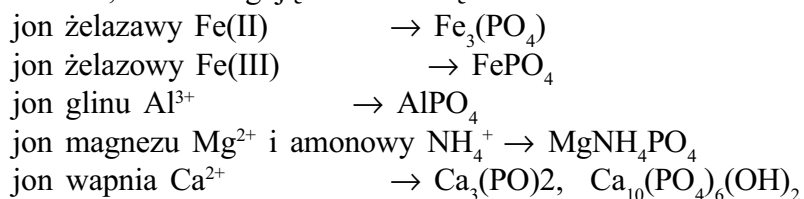
i odczynu zawiesiny lub odcieku $\text{pH} \gg 7,2$ tworzy się krystaliczny fosforan amonowo-magnezowy $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ - struwit.

Przyjmuje się, że po defosfatacji biologicznej fosfor ogólny w osadzie nadmiernym poddany fermentacji beztlenowej wiązany jest w 20 - 30% do fosforanu amonowo magnezowego.

WNIOSEK:

W obrębie fermentacji beztlenowej i odwadniania osadu głównym sposobem wiązania fosforu są reakcje chemicznego strącania nie rozpuszczalnych związków nieorganicznych.

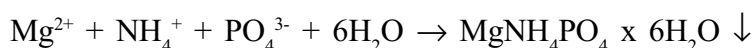
Kationami, które reagują z P-PO4 są:



Z powyższych reakcji strącania dających słabo rozpuszczalne osady mineralne najwięcej obaw i kłopotów eksploatacyjnych sprawia szczególna podatność struwitu $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ do tworzenia twardego i uciążliwego do usunięcia kamienia.

Beztlenowa fermentacja osadów biologicznych szczególnie po biologicznym usuwaniu biogenów, azotu i fosforu sprzyja tworzeniu się struwitu, gdyż faza wodna fermentującego osadu ulega wzbogaceniu w jony ortofosforowe PO_4^{3-} (w wyniku hydrolizy poli-P), jony amonowe NH_4^+ i magnezu Mg^{2+} , który również uwalniany jest w hydrolizie poli-P.

Przy wysokim stężeniu tych jonów przekraczającym równowagę nasycenia (równowaga między krystalizacją a rozpuszczaniem) następuje wytrącanie i krystalizacja minerału struwit $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$



Stosunek molowy jonów jest $Mg : NH_4^+ : PO_4^{3-} = 1 : 1 : 1$

Stosunek wagowy jonów jest $Mg^{2+} : NH_4^+ : PO_4^{3-} = 23,4 : 18 : 95$

Ilość wytrącanego w obrębie fermentacji struwitu jest limitowana przez stężenie jonu magnezu, zmiennego w różnych regionach kraju.

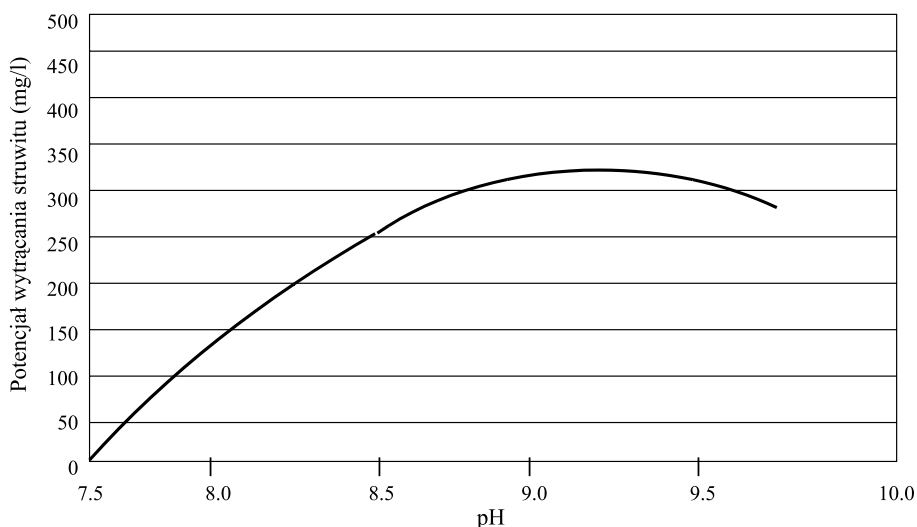
		Osad czynny z usuwania biogenów	Osad czynny konwencjonalny
ChZT	mg/dm ³	15320	13640
Zaw. og.	mg/dm ³	12620	11080
Nog.	mg/dm ³	486	399
Pog.	mg/dm ³	335	143
Ca	mg/dm ³	686	247
Mg	mg/dm ³	108	39
pH	mg/dm ³	7,2	7,4

Kryształki struwitu tworzą się i wzrastają do momentu równowagi w wyniku usuwania z fazy wodnej osadu lub odcieku składników jonowych: Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} . W warunkach fermentacji beztlenowej przy zasilaniu ciągłym osadem biologicznym lub ewentualnie wstępnym mamy przesycenia fazy wodnej jonami tworzącymi struwit, stąd jego tworzenie w postaci piasku lub kryształów zachodzi ciągle. Akumulacja struwitu następuje w komorze fermentacyjnej jak również na powierzchniach wewnętrznych rurociągów, pomp i mieszadeł itp.

Strącanie i krystalizacja struwitu najwydajniej przebiega w:

- miejscach o dużej energii, charakteryzującej przepływ burzliwy (kolanka, zasuwy, wirniki pomp, mieszadła itd.),
 - miejscach o lokalnie niższym ciśnieniu np. ssanie pompy, zwężka Venturiego,
 - miejscach o chropowatych powierzchniach np. najmniej krystalizuje się struwitu w rurociągach z tworzywa akrylowego, PCV, a najwięcej na powierzchniach stalowych,
 - na powierzchniach chłodzonych
- np. w ciągu 1 miesiąca średnica rury odpływowej z odpieniacza uległa zmniejszeniu z 20,3 do 3,8 cm przez złoże struwitu.

Potencjał tworzenia struwitu jest bardzo silnie związany z pH osadu lub odcieku (rys. 1).



Rys.1. Krzywa przewidywanego potencjału wytrącania struwitu

Przy miejscowym obniżeniu ciśnienia, np. ssanie pompy, odgazowaniu osadu lub odcieku następuje uwolnienie dwutlenku CO_2 . Dwutlenek węgla jest bezwodnikiem kwasu węglowego H_2CO_3 , a więc odgazowanie powoduje wzrost pH miejscowo lub w całej objętości np. rejestrowany jest wzrost pH odcieku z 7,5 do 8,5 i gwałtowne strącanie $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ jak również CaCO_3 - kalcyt.

Proponowana przez KEMIPOL chemiczna kontrola wytrącania struwitu sprowadza się do wykorzystania dwóch własności PIX-113:

- obniżenia stężenia ortofosforanu przez wytrącania go w postaci $\text{FePO}_{4(s)}$ lub $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_{2(s)}$
- obniżenia odczynu osadu lub odcieku do poziomu np. pH 7,2 + 7,4

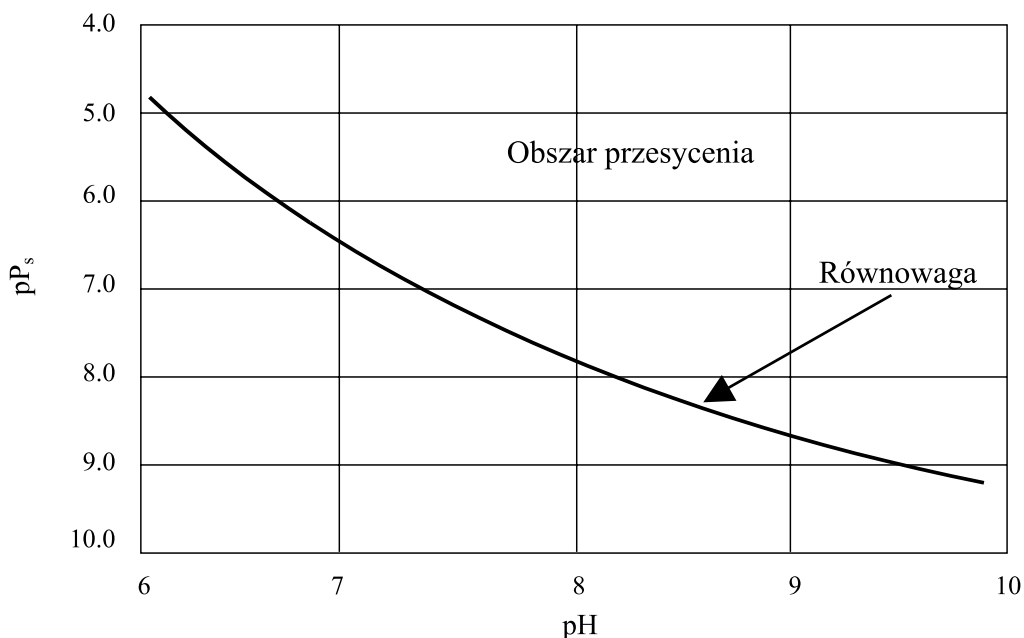
Trzeba jednoznacznie podkreślić, iż oczyszczalnie ścieków, które używają Fe(III) zawartego w PIX-113 do różnych celów, strąceniowych lub/i koagulacyjnych nie mają kłopotów ze struwitem lub ilość strącanego struwitu jest ograniczona.

OBLICZENIE POTENCJAŁU TWORZENIA STRUWITU I WPŁYW PIX NA JEGO OBNIŻENIE

Do oszacowania potencjału tworzenia struwitu został opracowany program komputerowy (będzie w posiadaniu KEMIPOL Sp. z o.o.), który wymaga następujących danych analitycznych z badanego osadu lub odcieku:

- stężenie jonu amonowego
- stężenie całkowite magnezu
- stężenie nieorganicznego fosforu
- pH i zasadowość
- ciśnienie cząstkowe CO_2

Do oszacowania zagrożenia krystalizacją struwitu, jak również wpływu dawki PIX-113 na zapobieganie krystalizacji struwitu przydatne jest korzystanie z wykresu zależności równowagi między fazą stałą a jonami Mg^{+2} , NH_4^{+1} , PO_4^{3-} w środowisku wodnym.



Rys.2. Krzywa rozpuszczalności przedstawiająca równowagę pomiędzy fazą stałą i składnikami jonowymi struwitu rozpuszczonymi w środowisku wodnym

Przykład:

Oczyszczalnia ścieków z defosfatacją biologiczną.

$$Q = 20000 \text{ m}^3/\text{d}$$

$$\text{Pog.} \approx 12 \text{ g/m}^3 \text{ (w ścieku surowym)}$$

$$\text{Pog.} \approx 0,5 \text{ g/m}^3 \text{ (w ścieku oczyszczonym)}$$

$$\text{Dawka PIX-113} = 45 \text{ g/m}^3$$

PIX do wiązania chemicznego fosforanów dozowany jest wstępnie, również po to, aby zmniejszyć przez koagulację zawiesin, ładunek BZT₅ do oczyszczania biologicznego.

Zmiany pH osadu:

- przed fermentacją pH = 7,1

- przed odwadnianiem pH = 7,8

- po odwodnieniu pH = 7,9 (odciek)

Ilość osadu przefermentowanego do odwodnienia $V = 400 \text{ m}^3/\text{d}$.

Problem do rozwiązania: zapobieganie krystalizacji struwitu w kilkusetmetrowym rurociągu odpływowym odcieku z wirówek.

Obliczenia:

Stężenie jonów tworzących struwit MgNH_4PO_4 w odcieku z wirówek:

- jon ortofosforanowy: $890,3 \text{ mg PO}_4^{-3}/\text{dm}^3$

stężenie molowe $[\text{CPO}_4] = 0,938 \times 10^{-2} \text{ mol}/\text{dm}^3$

- jon amonowy: $476,5 \text{ mg NH}_4^{+}/\text{dm}^3$

stężenie molowe $[\text{CNH}_4] = 2,640 \times 10^{-2} \text{ mol}/\text{dm}^3$

- jon magnezowy

stężenie molowe $[\text{CMg}] = 0,082 \times 10^{-2} \text{ mol}/\text{dm}^3$

Dla powyższych stężeń molowych iloczyn rozpuszczalności struwitu wynosi:

$$P_s = [\text{CPO}_4] \times [\text{CNH}_4] \times [\text{CMg}] = 0,938 \times 10^{-2} \times 2,640 \times 10^{-2} \times 0,082 \times 10^{-2}$$

$$P_s = 0,203 \times 10^{-6}$$

Obliczamy wartość $\text{pP}_s = -\log P_s$

$$\text{pP}_s = -\log 0,203 \times 10^{-6} = -(-6,69) = 6,69$$

Rozpuszczalność struwitu mocno zależy od pH środowiska, które dla badanego odcieku z wirówek wynosi pH = 7,9.

Wyznaczony przez $pP_s = 6,69$ i $pH = 7,79$ punkt na wykresie (rys. 2) znajduje się w obszarze przesylenia i struwit będzie się wytrącał.

Dla $pH = 7,9$ można obliczyć iloczyn rozpuszczalności struwitu w warunkach równowagi P_s^r

Dla punktu znajdującego się na krzywej równowagi i $pH = 7,9$ odczytujemy wartości $pP_s^r \approx 7,8$ stąd obliczamy $P_s^r = 0,158 \times 10^{-7}$

W celu określenia możliwości wytrącania się struwitu korzystamy ze wzoru określającego „współczynnik nasycenia” Sc

$$Sc = (P_s)^{\frac{1}{3}} / (P_s^r)^{\frac{1}{3}}$$

Wartość $Sc > 1$ wskazuje na warunki nasycenia, w których struwit będzie się wytrącał.

Wytrącanie struwitu następuje gwałtowniej im Sc jest większe od 1,0.

$$Sc = (0,203 \times 10^{-6})^{\frac{1}{3}} / (0,0158 \times 10^{-6})^{\frac{1}{3}} \approx 2,34$$

$Sc = 2,34 \gg 1$ więc struwit będzie się wytrącał intensywnie.

Wg badań laboratoryjnych osad przefermentowany i odciek charakteryzują się dużą buforowością i wpływ dawek PIX-113 w rozpatrywanej oczyszczalni jest następujący:

600 g PIX/m³ obniżył odczyn o $\Delta pH \approx 0,3$

900 g PIX/m³ obniżył odczyn o $\Delta pH \approx 0,5$

1200 g PIX/m³ obniżył odczyn o $\Delta pH \approx 0,8$

Aby ograniczyć ilość lub zapobiec powstawaniu struwitu należy dozować 1000 g PIX/m³ do osadu przed wirówkami:

Oczekiwany odczyn odcieku: $pH \approx 7,2$

$$1000 \text{ g PIX-113 dla } \beta = 1,5 \frac{\text{molFe(III)}}{\text{molP} - \text{PO}_4} \text{ zwiąże do FePO}_4:$$

$$[\text{P-PO}_4] = 10 \times 4,34 = 43,4 \text{ g P-PO}_4/\text{m}^3$$

$$43,4 \text{ g P-PO}_4/\text{m}^3 = 43,4 \times 3,06 = 132,8 \text{ g PO}_4^{3-}/\text{m}^3$$

pozostały rozpuszczony ortofosforan w odcieku będzie

$$890,3 \text{ mg PO}_4^{3-}/\text{dm}^3 - 132,8 \text{ mg PO}_4^{3-}/\text{m}^3 = 757,5 \text{ mg PO}_4^{3-}/\text{dm}^3$$

stąd stężenie molowe $[CPO_4] = 0,798 \times 10^{-2}$

Nowy iloczyn rozpuszczalności struwitu po dodaniu 1000 g PIX-113/m³ jest równy

$$P_s = 0,798 \times 10^{-2} \times 2,640 \times 10^{-2} \times 0,082 \times 10^{-2} = 0,173 \times 10^{-6}$$

$$\text{stąd: } pP_s = -\log P_s = -\log 0,173 \times 10^{-6} = -(-6,76) = 6,76$$

Z wykresu równowagi (rys. 2) dla pH = 7,2 i $pP_s = 6,76$ punkt przecięcia się tych rzędnych jest blisko krzywej równowagi. Znaczy to, że struwit po dodaniu ok. 1000 g PIX-113/m³ odcieku nie będzie się wytrącał i krystalizował.

Zalecenia technologiczne

1. Punkt dozowania PIX-113 - wlot do zbiornika uśredniającego osad prefermentowany przez zainstalowaną na rurociągu tłocznym głowicą mieszającą.
2. Dawka PIX-113 zwiąże przed odwodnieniem ok. 130 g PO₄³⁻/m³ oraz obniży odczyn pH z 7,9 do 7,2.
3. Dawka PIX-113 ok. 1000 g/m³ odcieku dodawana do osadu przed odwodnieniem spowoduje pewne jego kondycjonowanie, które:
 - zmniejszy zużycie polimeru kationowego
 - zwiększy suchą masę osadu odwodnionego

Bilans PIX-113

Ilość osadu do odwodnienia $V = 400 \text{ m}^3/\text{d}$

Zużycie PIX-113 dozowanego do odcieku M_{PIX}

$$M_{PIX} = D \text{ g/m}^3 \times V \text{ m}^3/\text{d} = 400 \text{ kg PIX/d}$$

Dawka PIX przeliczona na dopływ ścieku $Q = 20000 \text{ m}^3/\text{d}$

$$d_{PIX} = \frac{M_{PIX}}{Q} = \frac{400}{20000} = 0,02 \text{ kg/m}^3 = 20 \text{ g/m}^3$$

Oczyszczalnia zużywa, dozując przed osadnikami wstępnymi ok. 45 g/m³. Stąd całkowita dawka PIX dla oczyszczalni:

$$D_{PIX} = 45 + 20 = 65 \text{ g/m}^3 \text{ ścieków}$$

WNIOSKI

1. Przy zaawansowanym biologicznie usuwaniu fosforu dawka PIX-113 wspomagająca biologiczne wiązanie fosforu, przez chemiczne strącanie FePO_4 lub $\text{Fe}^2(\text{PO}_4)_3$ w ilości 25 - 40 g/m^3 zazwyczaj jest za mała do zapobiegania powstawania struwitu.
2. Oczyszczalnie ścieków, które nie stosują kontrolowanego chemicznego wiązania P- PO_4 prawdopodobnie mają wytrącanie i krystalizację struwitu w obrębie fermentacji beztlenowej i odwadniania osadu.

Wykorzystałem źródła:

1. Doświadczeń technologicznych KEMIPOL Sp. z o.o. przy stosowaniu koagulacji i strącania chemicznego produktami PIX i PAX oraz polimerami organicznymi.
2. Doświadczeń w ograniczeniu ilości krystalizującego struwitu w oczyszczalni ścieków. Ewa Dobiegała, PEWIK Gdynia, Wydział Oczyszczalni Ścieków „DĘBOGÓRZE”
3. Parsons S.A., Wall F., J. Doyle, Oldring K., Churchley J. „Assesing the potential for struvite fouling and recovery at sewage tratment works” 2nd International Conference in Holland, 12-14th March 2001
4. Kurt N. Ohlinger, Thomas M. Young, Edward D. Schroeder „Postdigestion struvite precipitation using a fluidized bed reactor” Journal of Environmental Engineerig - April 2000.
5. Jardin N.,Pöpel M.J. „Physico - chemical fixation of phosphate in sludges from enhauced biological phosphorus removal during stabilization” 6th International Gothenberg Symposium on chemical Tratment III.
6. Kurt N. Ohlinger, Thomas M. Young, Edward D. Schroeder „Kinetics effects on preferential struvile accumulation in wastewater” „Journal of Environmental Engineerig” August 1999.
7. C. M. Carliell-Marguet, A.D.Wheatley and J. Churchley „Anaerobic digestion of phosphorus rich sludges” 2nd International Conference in Holland 12-14th March 2001.