

Prof. nzw. dr hab. inż. Zbigniew Heidrich
Dr inż. Agnieszka Tomaszewska
Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Środowiska
Instytut Zaopatrzenia w Wodę
i Budownictwa Wodnego

**WPLYW RODZAJU KOAGULANTU
NA EFEKTYWNOŚĆ PROCESU WSTĘPNEGO CHEMICZNEGO OCZYSZCZANIA
ŚCIEKÓW MIEJSKICH**

1. Odczynniki strącające

Dla procesu strącania najistotniejszym elementem odczynników strącających są jony metali. Ich masa w różnych produktach handlowych jest parametrem charakterystycznym. Nie należy zapominać również o tym, iż ważnym parametrem przy strącaniu solami metali jest obecność tlenu w oczyszczanych ściekach. Na przykład żelazo dwuwartościowe może być zastosowane z powodzeniem tylko wtedy, jeżeli dzięki tlenowi zawartemu w wodzie może być utlenione do żelaza trójwartościowego. Fe^{2+} w praktyce dozowane jest do napowietrzanego piaskownika lub też podczas strącania symultanicznego do komory z osadem czynnym. W takich przypadkach rezultaty strącania są podobne. Dla wymiarowania systemu napowietrzania konieczna ilość tlenu pozostaje bez znaczenia. Sole metali wywierają również pewien korzystny efekt uboczny tj. poprawienie indeksu osadu i odsiarczanie gazów pofermentacyjnych przy oczyszczaniu ścieków oraz obróbce osadu. Jednak dodanie soli metali, wskutek wymiany anionów, prowadzi do podwyższenia stężenia soli w odpływie. Dotyczy to szczególnie przypadku, kiedy roztwory środków strącających zawierają dodatkowo wolne kwasy (np. metale rozpuszczone w kwasie solnym). Wówczas pojemność kwasowa ścieków zostaje odpowiednio zmniejszona, co w pewnych okolicznościach, prowadzić może do spowolnienia procesu oczyszczania. Przy zastosowaniu siarczanu żelaza dla strącania symultanicznego liczyć się trzeba z inhibicją procesu nityfikacji.

Odczynniki strącające są często także produktami ubocznymi lub odpadowymi, zawierając nieraz takie substancje szkodliwe, jak metale ciężkie i halogeny organiczne. Przy zastosowaniu soli glinu i żelaza pochodzących ze złomu liczyć się trzeba z obecnością dioksyn i furanów. Substancje te, poprzez odczynniki strącające, zanieczyszczają osady. W pewnych okolicznościach nastąpić może zagrożenie przy wykorzystaniu osadów z oczyszczalni ścieków na terenach użytkowanych rolniczo. Z uwagi na to odpowiednie urzędy opublikowały orientacyjne względnie graniczne wartości stężeń substancji szkodliwych w odczynnikach strącających.

Odczynniki strącające stosowane przy strącaniu chemicznym można podzielić następująco:

„reagujące kwaśno”

- dwuwartościowe lub trójwartościowe sole żelaza i glinu (chlorki, siarczany) jako 30-40% roztwory wodne,
- sole metali – granulaty względnie w postaci sproszkowanej,
- polimery np. roztwory polimerowe glinu (4-8%)

„reagujące alkalicznie”

- wapno lub wodorotlenek wapnia – proszek względnie 20-40% mleko wapienne,
- glinian sodu (40% roztwór).

Powszechnie stosowane odczynniki strącające przedstawiono w tabeli 1.

Dostępne na polskim rynku rodzaje koagulantów zestawiono w tabeli 2.

Koagulant PIX występuje w różnych odmianach, jako PIX-113, PIX-123, PIX-110. Różnica między nimi polega na zawartości żelaza i siarczanów. Natomiast różnica między preparatem ALF 21, ALF 41 i FeCl_3 polega na różnym stosunku molowym Al:Fe. W pierwszym przypadku jest to 2:1, a w drugim 4:1. FeCl_3 zawiera wyłącznie jon żelaza.

Oprócz wymienionych w tabeli 2 koagulantów na rynku polskim stosuje się od niedawna również: PAC 10WA – polichlorek glinowy o wysokiej alkaliczności, produkowany przez Zakłady Chemiczne „ZŁOTNIKI” i zawierający Al_2O_3 , w ilości $10 \pm 0,5\%$ (ok. 5,3% glinu) oraz chlorki w ilości $13 \pm 1\%$.

najczęściej stosowane koagulanty przy wstępnym chemicznym oczyszczaniu ścieków, to

- siarczan glinu – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$,
- siarczan żelazowy – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$,
- siarczan żelazawy – $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$,

- chlorek żelazowy – FeCl_3 ,
- glinian sodu – NaAlO_2

oraz niekiedy

- wapno – $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

O wyborze koagulantu decyduje przede wszystkim jego przydatność do koagulowania usuwanych koloidów oraz pewność tworzenia trwałych, trudno rozpuszczalnych i podatnych na usuwanie z wody kłaczków. Ważne są również łatwość przygotowania roztworów i ich dawkowania, trwałość chemiczna roztworów koagulantu, dostępność na rynku oraz ich cena.

Dostępne wyniki badań z dawkowaniem związków żelaza w oczyszczalniach z osadem czynnym pokazują, że sole żelazawe są nie tylko tańsze niż żelazowe, ale także, że są one mniej wrażliwe na miejsce dawkowania i sposób sterowania dawkowaniem. Norma jakości odpływu dla fosforu ogólnego 1,0 mg/l może zostać spełniona przy dawce Fe:P równej 2:1 (wagowo). Można przy tym oczekiwać zwiększenia przyrostu osadu o około 10-15%. W przypadku oczyszczalni ze złożami biologicznymi stężenie fosforu ogólnego w odpływie na poziomie 2 mg/l można osiągnąć poprzez dawkowanie siarczanu żelazawego do osadników wstępnych.

2. Metodyka prowadzenia badań

Badania dotyczące przebiegu wstępnego chemicznego oczyszczania ścieków oraz uzyskiwanych efektów usuwania zanieczyszczeń przeprowadzono przy wykorzystaniu ścieków z oczyszczalni ścieków w Otwocku.

Oczyszczalnia ścieków w Otwocku składa się z oczyszczalni „starej” bazującej na złożach biologicznych oraz oczyszczalni „nowej” w której zastosowano metodę osadu czynnego do biologicznego oczyszczania ścieków. Oczyszczaniu poddawane są ścieki dowożone taborem asenizacyjnym oraz dopływające siecią kanalizacyjną. Proporcje między tymi ściekami kształtują się ilościowo jak 1:8. Te proporcje ilościowe a jednocześnie bardzo wysokie stężenia zanieczyszczeń w ściekach dowożonych powodują, że ścieki mieszane poddawane właściwemu oczyszczaniu charakteryzują się względnie wysokimi stężeniami zanieczyszczeń przy wysokiej zmienności tych stężeń w ciągu dnia. Ilustrują to tabele i analizy przedstawione w dalszej części niniejszego referatu.

Ścieki do badań pobierano u wylotu z piaskownika tzn. po częściowym uśrednieniu składu oraz po oczyszczeniu mieszaniny ścieków na kracie i w piaskowniku.

Podstawowe badania prowadzono przy wykorzystaniu flokulatora firmy KEMIRA-KEMWATER dostarczonego przez KEMIPOL – Police. Urządzenie to pozwala na przyjęcie określonych czasów szybkiego mieszania i flokulacji przy zmiennej prędkości obrotowej mieszadeł. Po wyłączeniu mieszadeł realizowany jest proces sedymentacji o dowolnie ustalonym czasie jego trwania.

Jako założenia podstawowe charakteryzujące przebieg procesu koagulacji objętościowej przyjęto czasy poszczególnych operacji jednostkowych, i tak:

- czas szybkiego mieszania – 1 minuta,
- czas powolnego mieszania (flokulacji) - 10 ÷ 20 minut,
- czas sedymentacji - 1 ÷ 2 godzin.

Do ścieków dodawano koagulant PIX – siarczan żelaza (tabela 2) oferowany przez KEMIPOL – Police, koagulanty ALF 21 – koagulant glinowo-żelazowy, PAC – polichlorek glinowy, PAC 10WA – polichlorek glinowy o wysokiej alkaliczności oraz $Al_2(SO_4)_3$ – siarczan glinu 8,5% Al_2O_3 (tabela 2) oferowane przez Zakłady Chemiczne „Złotniki”. Przyjęto przy tym założenie stosowania zmiennych dawek tych koagulantów, tak aby była możliwość określenia wpływu dawki na efekt oczyszczania ścieków.

Dla każdej z badanych prób ścieków surowych i ścieków po oczyszczeniu chemicznym wykonano oznaczenia analityczne obejmujące: pH, zawiesiny ogólne, BZT₅, ChZT, fosfor ogólny, azot ogólny oraz zasadowość, których zmienność omówiono w dalszej części referatu. Wszystkie oznaczenia i badania wykonano zgodnie z obowiązującymi normami.

3. Wyniki badań i ich interpretacja

Badania dotyczące efektywności procesu wstępnego chemicznego strącania przeprowadzono dla: „rywalizujących” ze sobą dwóch rodzajów koagulantów. W każdym przypadku bazą odniesienia był koagulant PIX, natomiast koagulantami „rywalizującymi” – PAC, Alf i $Al_2(SO_4)_3$.

W tabeli 3 przedstawiono efekty usuwania zanieczyszczeń odniesione do ChZT. Analizując te dane można zauważyć, że:

- Koagulant PAC daje wyższe efekty obniżenia ChZT ale dopiero po przekroczeniu dawki rzędu 80 g/m³. Różnica ta jednak nie jest tak bardzo istotna bowiem przy dawce 100 g/m³ uzyskano efekt obniżenia ChZT ok. 72,5% w przypadku zastosowania PIX-u oraz ok. 75% w przypadku koagulantu PAC.

- Porównanie efektywności działania koagulantów PIX i Alf wykazuje porównywalne efekty obniżenia ChZT bowiem różnice nie przekraczają zasadniczo 1%.
- Zastosowanie siarczanu glinu daje nieco niższe efekty oczyszczania aniżeli koagulantu PIX ale różnice te można uznać, że są w granicach błędu pomiarowego.

Generalnie można stwierdzić, że zwiększenie dawki koagulantu powoduje wzrost efektu obniżenia ChZT z tym, że wzrost tych efektów jest zasadniczo niewspółmierny do wzrostu dawki koagulantu. Na podstawie tych wstępnych badań trudno jednoznacznie wskazać, który koagulant jest najwłaściwszy ze względu na efekty obniżenia ChZT. Wybór rodzaju koagulantu był przedmiotem dalszych badań opisanych w kolejnych rozdziałach pracy.

W tabeli 4 przedstawiono wpływ rodzaju i dawki koagulantu na efekt usuwania fosforu ogólnego. Można tu jednoznacznie stwierdzić w miarę szybki wzrost efektu oczyszczania wraz ze wzrostem dawki koagulantu niezależnie od jego rodzaju. Z przedstawionych zależności wynika, że wzrost dawki z 50 g/m^3 do 100 g/m^3 powoduje wzrost efektów usuwania fosforu ogólnego o ok. 10%, z tym, że efekty te można uznać za względnie niskie. Tylko w przypadku koagulantu PAC osiągnano efekty powyżej 50%. W odniesieniu do pozostałych koagulantów efekty zawierały się w przedziale od 23% do 47% i najwyższe były w przypadku zastosowania siarczanu glinowego. Trendy zmian efektu usuwania fosforu ogólnego wskazują, że dla osiągnięcia wysokoefektywnego usuwania związków fosforu konieczne byłoby zwiększenie dawki koagulantu.

Efektywność procesu wstępnego chemicznego oczyszczania odniesiona do zawiesin ogólnych jest pokazana w tabeli 5. W tym przypadku jedynie PAC daje porównywalne efekty oczyszczania z koagulantem PIX. W przypadku koagulantów Alf i siarczanu glinowego, PIX zdecydowanie daje wyższe efekty oczyszczania. Generalnie rzecz biorąc stosując względnie niską dawkę koagulantu, tj. 50 g/m^3 możliwe jest osiągnięcie efektów nawet powyżej 80%. Zwiększając dawkę do 100 g/m^3 efekty te wzrastają nawet powyżej 90%. Efektywność usuwania zawiesin jest zatem bardzo wysoka, co świadczy o tym, że stosując badany proces uzyska się wzrost ilości osadu wstępnego w stosunku do osadu po biologicznym oczyszczaniu, co jest bardzo istotne ze względu na realizację procesu stabilizacji beztlenowej osadu.

Wyniki badań dotyczących efektywności usuwania azotu ogólnego zestawiono w tabeli 6. W tym przypadku ocena skuteczności badanego procesu jest bardzo trudna, gdyż powszechnie wiadomo, że w procesie wstępnego chemicznego oczyszczania możliwe jest tylko obniżenie stężenia azotu organicznego, którego udział w azocie ogólnym Kjeldahla jest bardzo zmienny i

nie był przedmiotem badań. Można jednakże zauważyć, że wraz ze wzrostem dawki koagulantu wzrasta efekt usuwania azotu ogólnego. Porównując działanie poszczególnych koagulantów daje się zauważyć, że najwyższą efektywność uzyskuje się przy stosowaniu koagulantu Alf i wówczas to efekt ten zawiera się w przedziale $25 \div 28\%$, co jest wielkością powszechnie uzyskiwaną w oczyszczalniach ścieków, w których wprowadzono proces wstępnego chemicznego oczyszczania. Porównując skuteczność działania koagulantu PIX z koagulantami PAC i siarczan glinu łatwo zauważyć, że wyższą efektywność usuwania azotu ogólnego uzyskuje się przy zastosowaniu koagulantu PIX. Wydaje się, że nie byłoby błędem przyjęcie założenia, że przy dawce koagulantu 100 g/m^3 efekt usuwania azotu ogólnego wynosi ok. 20%.

Przeprowadzone badania wstępne nie dały jednoznacznej odpowiedzi na pytanie, który koagulant zapewnia najwyższą efektywność oczyszczania. Zasadniczo konkurencyjne są koagulanty PIX i PAC, natomiast najgorsze efekty uzyskuje się przy zastosowaniu siarczanu glinu. To ostatnie stwierdzenie potwierdza to, że siarczan glinu nadaje się do stosowania przy uzdatnianiu wody natomiast w znacznie mniejszym stopniu do wstępnego chemicznego oczyszczania ścieków.

Podsumowując ten etap badań można przyjąć, że przy dawce koagulantu rzędu 100 g/m^3 w pełni realne jest obniżenie ChZT o ok. 70%, zawiesin ogólnych o ok. 80%, fosforu ogólnego o ok. 50% i azotu ogólnego ok. 20%.