

Wybrane problemy oczyszczania wód osadowych

Józef Malej, Anna Majewska, Adam Boguski
Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

Do wód osadowych można zaliczyć:

- wody nadosadowe z zagęszczaczy grawitacyjnych,
- odcieki z zagęszczaczy mechanicznych,
- wody nadosadowe z komór fermentacyjnych,
- odcieki z urządzeń do odwadniania osadów

W wysokosparawnych oczyszczalniach ścieków dostosowanych do usuwania związków węgla, azotu i fosforu powstają osady o charakterystyce różniącej się od osadów powstających w tradycyjnych procesach oczyszczania [7,22,23]. Istotne zróżnicowania dotyczą:

- wzrostu ilości osadów spowodowanego dawkowaniem chemikaliów do usuwania fosforu,
- potencjalnego oddziaływania osadów pochodzących zarówno z fizykochemicznych jak i biologicznych procesów usuwania fosforu na systemy wydzielonej przeróbki osadu,
- potencjalnego oddziaływania wód osadowych zawracanych z procesów wydzielonej przeróbki osadów z systemów biologicznego usuwania związków biogennych na procesy oczyszczania ścieków.

Podczas chemicznego strącania fosforu następuje zwiększenie produkcji osadu na oczyszczalni, zależnie od przyjętego sposobu strącania ilości i rodzaju stosowanych reagentów. Wzrost całkowitej produkcji osadu na oczyszczalni ilustruje tabela 1.

Tabela 1. Wzrost całkowitej produkcji osadu na oczyszczalni spowodowany chemicznym usuwaniem fosforu [7]

Table 1. Increase of total sewage sludge production resulting from chemical precipitation of phosphorus [7]

Sposób strącania	Objętościowo		Masowo	
	sole żelaza	sole glinu	sole żelaza	sole glinu
Strącanie wstępne	25 %	58%	59%	17%
Strącanie symultaniczne	niewielki	12%	22%	19%

Przykładowo na miejskiej oczyszczalni ścieków o przepustowości $Q_{\text{srd}} = 36.014 \text{ m}^3/\text{d}$ (stan na I i II kwartał 1999r.), występują cztery miejsca realizacji chemicznego strącania [6]:

- instalacja do dozowania PIX i flokulanta w procesie strącania wstępnego,
- instalacje do dozowania PIX w procesie strącania symultanicznego,
- instalacja do dozowania PIX do reaktora chemicznego – w celu oczyszczania wód osadowych zawracanych do ciągu ściekowego.
- instalacja do dozowania PIX i flokulanta do rurociągu doprowadzającego osad mieszany (wstępny + nadmierny) do zagęszczaczy grawitacyjnych.

W ogólnym bilansie masy osadów powstających w danej oczyszczalni – udział osadów z chemicznej obróbki jest znaczny.

2. Uwalnianie związków biogenych z osadów poddawanych procesowi fermentacji

Badania przeprowadzone na oczyszczalniach stosujących fermentację osadów ściekowych wykazały obecność różnych rodzajów zanieczyszczeń uwalnianych do wód nadosadowych. Zanieczyszczenia te często osiągały wysokie stężenia [3,12,13,14,15].

Spśród ważniejszych zanieczyszczeń można wyróżnić:

- $\text{ChZT} = 500 \div 10.000 \text{ g O}_2/\text{m}^3$,
- $\text{BZT}_5 = 150 \div 1.000 \text{ g O}_2/\text{m}^3$,
- azot amonowy, $\text{N-NH}_4^{1+} = 300 \div 1000 \text{ g N}/\text{m}^3$,
- fosforany, $\text{P-PO}_4^{3-} = 30 \div 100 \text{ g P}/\text{m}^3$,
- zawiesina ogólna $= 400 \div 13.000 \text{ g}/\text{m}^3$,
- gazy rozpuszczone, w tym H_2S ,
- metale ciężkie.

W badaniach własnych stwierdzono znaczny udział związków biogenych w wodach nadosadowych (tabela 2).

Tabela 2. Stężenie azotu i fosforu w wodach nadosadowych z WKFo [12]

Table 2. Nitrogen and phosphorus concentration in supernatants from open digestion chamber [12]

Cykl badań	Stężenie azotu ogólnego (Kjeldahla), mg/dm ³	Stężenie azotu amonowego, mg/dm ³	Stężenie fosforu ogólnego, mg/dm ³
I	2250	1100	1120
II	2400	1136	1160
III	2015	989	1110
IV	2100	1100	1160

Odcieki z wirówki również zawierały znaczne stężenia biogenów z wyrażną dominacją związków azotowych, co ilustruje tabela 3.

Tabela 3. Zanieczyszczenia odcieków z wirówki podczas odwadniania osadów z WKFo – kondycjonowanych reagentem PIX [12]

Table 3. Nitrogen and phosphorus concentration in eluate from dewatering of digested sludge conditioned with reagent PIX (iron sulfate) [12]

Cykl badań	Stężenie azotu ogólnego (Kjeldahla), mg/dm ³	Stężenie azotu amonowego, mg/dm ³	Stężenie fosforu ogólnego, mg/dm ³
I	980	746	240
II	1155	983	210
III	857	705	230
IV	1005	780	250

Na uwagę zasługuje znaczny udział azotu amonowego w azocie ogólnym:

- w wodach nadosadowych z WKFo 47,3÷52,4%
- w odciekach z wirówki 76,1÷85,1%

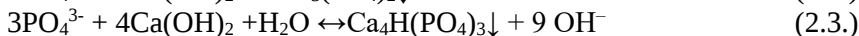
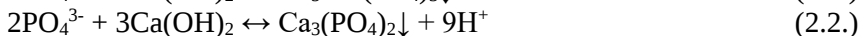
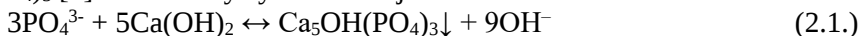
W procesie beztlenowego rozkładu substancji organicznych azot organiczny przechodzi w azot amonowy. Efektywność procesu zależy od obciążenia komory fermentacji oraz temperatury.

Około 60% fosforu usuniętego na drodze biologicznej może zostać uwolnione w czasie fermentacji osadu nadmiernego. Natomiast osady powstałe w wyniku dodawania soli żelaza (III) lub glinu (III) – w celu chemicznego strącania fosforu – w niewielkim stopniu uwalniają fosfor, podczas beztlenowej stabilizacji osadu [7].

Wapno jest tanim reagentem dlatego czasem jest stosowane do strącania fosforu. Przykładowo w procesie Phostrip – biologiczne i chemiczne usuwanie fosforu – powstaje dużo osadu, znacznie więcej aniżeli przy zastosowaniu soli glinu czy żelaza [7,22].

Wadą wapna jest niska rozpuszczalność w wodzie – 1,65 g/dm³ w temperaturze 20°C. Rozpuszczalność Ca(OH)₂ jest 220 razy mniejsza od rozpuszczalności Al₂(SO₄)₃ i 550 razy mniejsza od FeCl₃.

Ortofosforany wskutek reakcji z wapnem wytrącają się w postaci amorficznego fosforanu trójwapniowego Ca₃(PO₄)₂ lub w postaci krystalicznego hydroksyapatytu Ca₅OH(PO₄)₃, rzadziej w postaci fosforanu czterowapniowego Ca₄H(PO₄)₃ [9]. Charakterystyczne reakcje to:



Ponadto przy zastosowaniu wapna następuje usunięcie fosforanów związanych organicznie oraz polifosforanów w wyniku koagulacji oraz adsorpcji na cząstkach wytrąconych fosforanów wapnia [9]. W przeciwieństwie do fosforanów żelaza i glinu fosforany wapnia ulegają rozpuszczaniu w komorze fermentacji, co powoduje przechodzenie fosforanów do cieczy nadosadowej [7].

Spośród soli kwasu ortofosforowego (H₃PO₄) rozpuszczalne w wodzie są fosforany potasowców i fosforan amonowy. Pozostałe sole są trudnorozpuszczalne w wodzie, ale rozpuszczają się w kwasach mineralnych, a wiele z nich również w kwasie octowym. Dotyczy to także środowiska zakwaszonego w pierwszej fazie fermentacji [1].

2.1. Sposoby zmniejszania ładunku azotu i fosforu w wodach osadowych

Jako podstawowe sposoby zmniejszenia dopływu biogenów z zawracanymi wodami osadowymi do głównego dopływu do oczyszczalni wymienia się [7,22]:

- wstępne kondycjonowanie osadów przed ich zmieszaniem mające na celu ograniczenie uwalniania fosforu w wydzielonych procesach przeróbki osadu,

- minimalizacja uwalniania związków biogenych (N i P) w wydzielonych procesach przeróbki osadów,
- usuwanie związków biogenych z zawracanych wód przed ich wprowadzeniem do głównego ciągu oczyszczania,
- zachowanie warunków tlenowych w procesie zagęszczania osadów. Przykładowo osady zagęszcza się w procesie flotacji z rozpuszczonym powietrzem.

2.2. Kondycjonowanie osadów

Kondycjonowanie osadów ściekowych polega na ich wstępnej obróbce, poprzedzającej dalsze operacje np.: zagęszczanie, odwadnianie, sedymentację, stabilizację i inne.

Kondycjonowanie zmienia strukturę i właściwości osadu, zmniejsza opór właściwy filtracji, siłę kapilarnego ssania, ogranicza uwalnianie się niektórych zanieczyszczeń do cieczy nadosadowej.

Można wyróżnić kilka metod kondycjonowania osadów:

- fizyczną – wysokie lub niskie temperatury,
- chemiczne – stosowanie reagentów takich jak koagulanty, polielektrolity, obciążniki mineralne (kaolin, bentonit),
- specyficzne – stosowanie pola ultradźwiękowego lub pola mikrofalowego,
- napowietrzanie – poprzedzające sedymentację lub zagęszczanie (dotyczy to zwłaszcza osadu nadmiernego).

2.3. Usuwanie związków biogenych z wód osadowych przed ich wprowadzeniem do głównego dopływu do oczyszczalni (Q_0)

Usuwanie nadmiernych ilości związków fosforu i azotu z wód osadowych może być realizowane poprzez budowę specjalnego zespołu urządzeń służących do zmniejszania ładunku zanieczyszczenia tych wód.

Usuwanie związków fosforu dokonuje się z reguły za pomocą metody strąceniowej, stosując reagenty: sole żelaza i glinu, rzadziej Ca(OH)_2 [2,9,16].

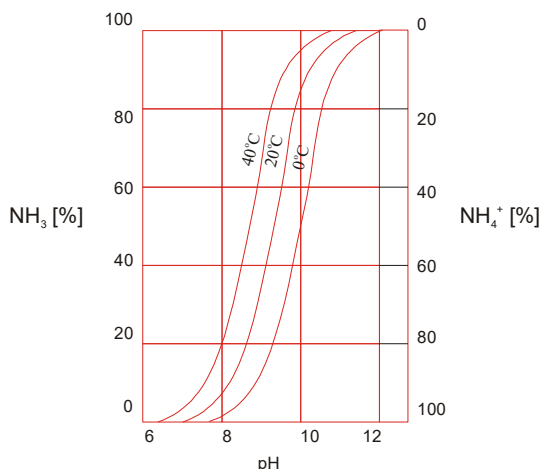
Usuwanie azotu amonowego z wód osadowych odbywa się poprzez zastosowanie procesów fizyko-chemicznych. Uwzględniając fakt występowania w wodach osadowych bardzo wysokich stężeń różnych zanieczyszczeń, a zwłaszcza zawiesiny ogólnej – stężenia osiągają 13.000 mg/dm^3 – wiele procesów fizyko-chemicznych nie nadaje się do zastosowania.

2.4. Usuwanie amoniaku poprzez odpędzanie na wieży strippingowej

Metoda ta polega na przeprowadzaniu kationu amonowego (postać rozтворowa – NH_4^+) w środowisku alkalicznym, do amoniaku gazowego ($\uparrow \text{NH}_3$) i usunięcia go do atmosfery zgodnie z reakcją:



Przesunięcie równowagi reakcji na prawo następuje poprzez alkalizowanie środowiska. Wymagany odczyn, przy którym następuje całkowite przekształcenie (w 100%) się jonu amonowego w postać amoniaku jest również uzależniony od temperatury i zasadowości. Występowanie azotu amonowego i amoniaku w zależności od pH i temperatury roztworu zobrazowano na rysunku 1.



Rys. 1. Wpływ temperatury i pH na hydrolizę amoniaku [9]

Fig 1. Influence of temperature and pH on ammonia hydrolysis [9]

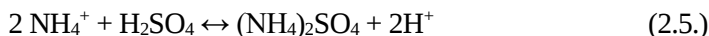
Skuteczność usunięcia amoniaku w wieży strippingowej zależy od wielu parametrów:

- duża powierzchnia kontaktu powietrza ze ściekami,
- znaczna wysokość wieży (np. 10÷15 m),
- wypełnienie wieży o dobrze rozwiniętej powierzchni,
- obciążenie wieży:
 - wagowe powietrzem, $[\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$,
 - molowe powietrzem, $[\text{kmol}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$,
 - molowe ściekami, $[\text{kmol}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$,
 - obciążenie hydrauliczne $[\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$,
- temperatura ścieków i powietrza wprowadzanego do wieży w przeciwnym kierunku.

Kinetyka wymiany masy na granicy faz: roztwór – powietrze, opiera się na prawie Henry’ego, według którego wzrost ładunku zanieczyszczeń w powietrzu równa się spadkowi ładunku zanieczyszczeń w roztworze.

Zastosowanie wieży strippingowej do odpędzania amoniaku związana jest z wieloma problemami eksploatacyjnymi. Ważny jest czynnik temperatury – przy spadku temperatury w okresie zimy – powoduje ona wzrost rozpuszczalności azotu amonowego (rys. 1), wymagane są wówczas większe dawki czynnika alkalizującego (wapna) oraz zwiększone ilości powietrza doprowadzanego do wieży.

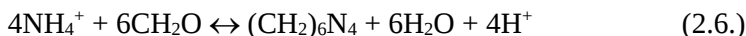
Duża różnica pomiędzy temperaturą powietrza a ściekami powoduje powstawanie mgieł amoniakalnych, które powodują skażenie środowiska. Zazwyczaj w pobliżu wieży obserwuje się zwiększenie stężenia amoniaku w powietrzu i w wodach powierzchniowych. Zgodnie z uregulowaniem przepisów prawnych w Unii Europejskiej odprowadzanie szkodliwych gazów do atmosfery jest zabronione. W nowelizowanych technologiach odpędzany amoniak na wieży strippingowej musi być usunięty z powietrza – przykładowo poprzez dodatkową obróbkę, polegającą na wprowadzeniu skrubców wypełnionych pierścieniami Raschiga, w których w warunkach przeciwproudowych następuje związanie amoniaku w postać soli siarczanowej zgodnie z równaniem:



2.5. Usunięcie azotu amonowego poprzez jego chemiczne strącanie przy użyciu formaldehydu

W wyniku reakcji powstaje związek sześciometylano-czteroamina, nazywana też urotropiną. Związek ten był używany w szpitalnictwie jako skuteczny środek dezynfekcyjny. Podkreślić należy, że otrzymana urotropina może być wykorzystana na oczyszczalni, przykładowo do dezynfekcji skratek, odkażania kontenerów do transportu skratek itp.

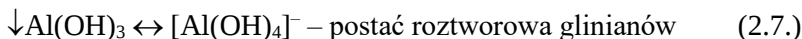
Reakcja strącania azotu amonowego przebiega zgodnie z równaniem:



Reakcja przesuwana jest w prawo jeżeli zostaną związane powstające w wyniku reakcji jony wodorowe. W tym celu dodaje się do roztworu nieco węglanu sodowego (Na_2CO_3), który oprócz zobojętnienia wytrąca w postaci węglanów (wodorotlenków lub innych grup) kationy metali [1]. Podczas neutralizacji ścieków kwaśnych, zawarte w nich metale, strącane są najczęściej w postaci trudno rozpuszczalnych wodorotlenków. Strącanie różnych metali rozpoczyna się w różnych zakresach pH. Istotny wpływ na ilość jonów metali

w roztworze i rozpuszczalność utworzonych wodorotlenków metali, która zależy od pH roztworu [1,2].

Przy dodaniu niewielkiej ilości węglanu sodu (Na_2CO_3) następuje nieznaczne podwyższenie pH do 8,5. Środowisko lekko alkaliczne sprzyja wytrącaniu się metali np.: Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} . Podwyższone pH 9,0÷10,0 powoduje przekształcenie się niektórych wodorotlenków – przykładowo:



Na strącanie metali z roztworów wpływa wiele czynników:

- rodzaj neutralizującego reagenta,
- stężenie jonów metali,
- struktura jonów metali,
- skład i stężenie innych substancji rozpuszczonych w danym roztworze,
- stężenie jonów wodorowych,
- ilość dodanego reagenta do strącenia
- temperatura roztworu

Przykładowo w obecności amoniaku ilościowe strącanie Zn, Cu, Cd nie jest możliwe, ponieważ tworzą się związki kompleksowe – przykładowo amomiedziowy kompleks $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ [1,2].

Recykulowanie wód osadowych powoduje zwiększenie się ładunku zanieczyszczeń w ściekach dopływających do reaktorów biologicznych (komór osadu czynnego). Stwierdzono, że w osadach ściekowych może następować koncentracja metali ciężkich od 4.000 do 10.000 razy więcej aniżeli w ściekach dopływających do oczyszczalni (Q_0) [10].

Stopień przechodzenia metali ciężkich z osadu do cieczy nadosadowej – w komorach fermentacyjnych – zależy między innymi od odczynu, potencjału oksydoredukcyjnego i od rodzaju reagentów stosowanych do strącania fosforu.

Swoisty recykling przyczynia się do znacznej koncentracji metali w osadach ściekowych, co ma decydujące znaczenie przy ustalaniu sposobu zagospodarowania osadów [22].

2.6. Usuwanie azotu amonowego poprzez jego chemiczne strącanie

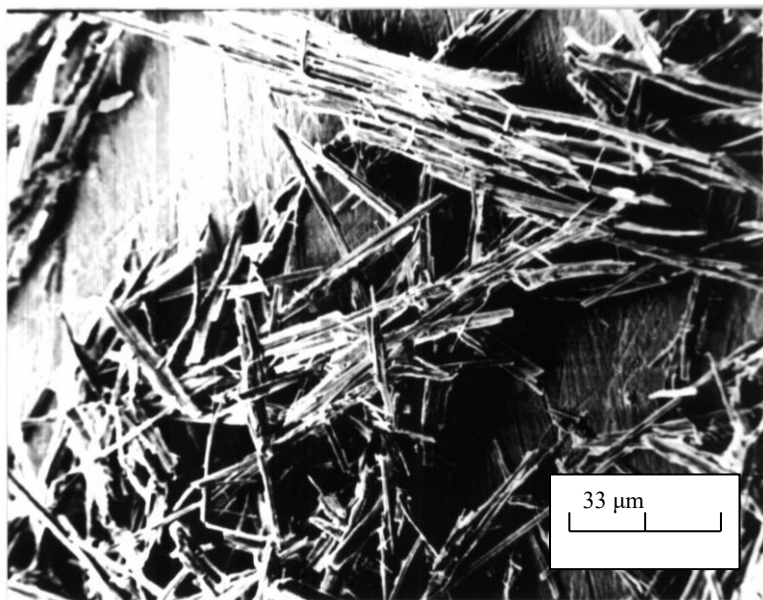
Podczas stabilizacji osadu w komorach fermentacyjnych (WKFz) stwierdzono tworzenie się specyficznych osadów mineralnych w różnych instalacjach np.: w przewodach odprowadzających osad recykulowany do wymienników ciepła w kotłowni. Zjawisko to jako wysoce negatywne stwarza duże problemy eksploatacyjne poprzez:

- powstawanie niedrożności lub zmniejszenie wewnętrznej średnicy przewodów,
- unieruchomienie lub obniżenie sprawności zaworów,
- wzrost strat hydraulicznych w przewodach,
- pogorszenie się przewodności ciepła,
- wzrost kosztów przepompowywania osadów.

Wytrącające się osady stanowi głównie fosforan magnezowo-amonowy (struwit): $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, który tworzy się w specyficznych warunkach, ale głównie przy dostępności jonów: amonowego i magnezowego. Trwałe osady w postaci skalenia powstają wskutek wypełniania się struktury krystalicznej struwitu różnymi składnikami. Na rysunkach 2÷8 przedstawiono budowę kryształów struwitu – uzyskanych w czasie badań własnych [11].

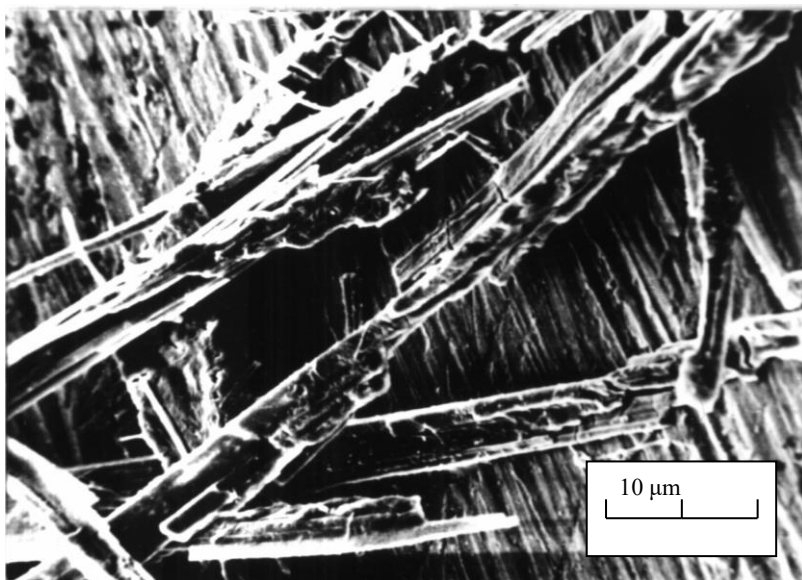
Zdjęcia przedstawiają kryształy struwitu powstałe w wyniku wytrącania ze ścieków modelowych. Ścieki modelowe mają następujący skład: woda destylowana, azot amonowy, siarczan magnezu i dwuwodorofosforan potasu. Stosunki molowe azotu amonowego do magnezu do fosforanów wynoszą odpowiednio 1:1:1,8. Odczyn roztworu korygowano 0,5 molowym NaOH do pH 9,5. Czas sedymentacja struwitu 1,5 godziny w temperaturze 20°C.

Fotografie zostały wykonane na mikroskopie skaningowym JSM - S 1 firmy Jeol.



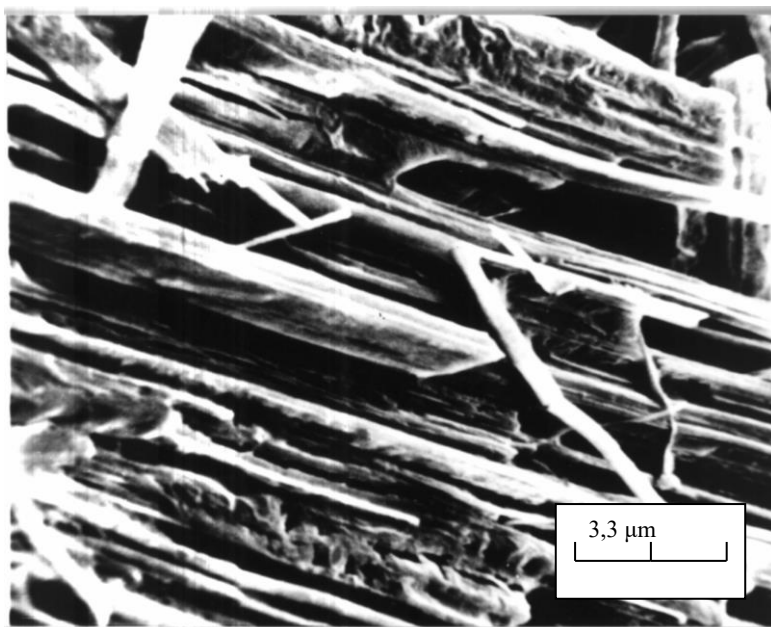
Rys. 2. Kryształy struwitu z materiału wilgotnego. Powiększenie $\times 300$ [11]

Fig 2. Struvite crystals in moist material. Magnification $\times 300$ [11]



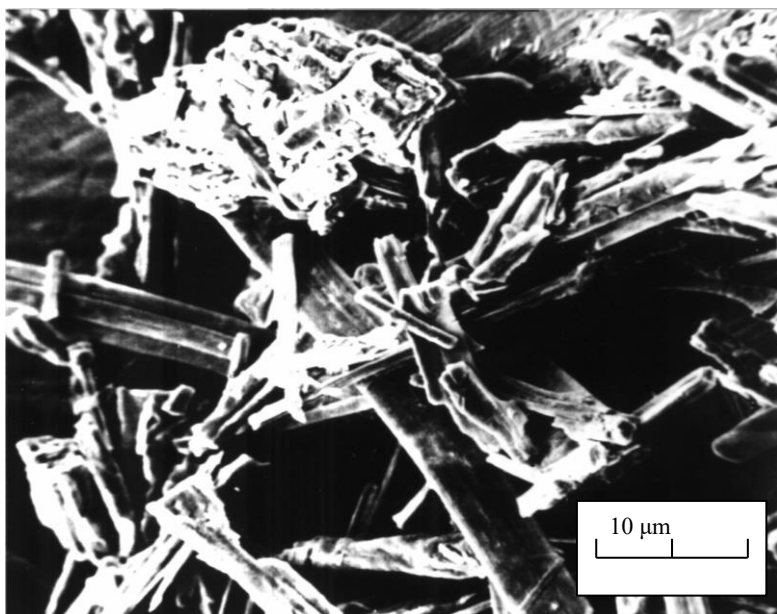
Rys. 3. Kryształy struwitu z materiału wilgotnego. Powiększenie $\times 1000$ [11]

Fig. 3. Struvite crystals in moist material. Magnification $\times 1000$ [11]



Rys. 4. Kryształy struwitu z materiału wilgotnego. Powiększenie $\times 3000$ [11]

Fig. 4. Struvite crystals in moist material. Magnification $\times 3000$ [11]



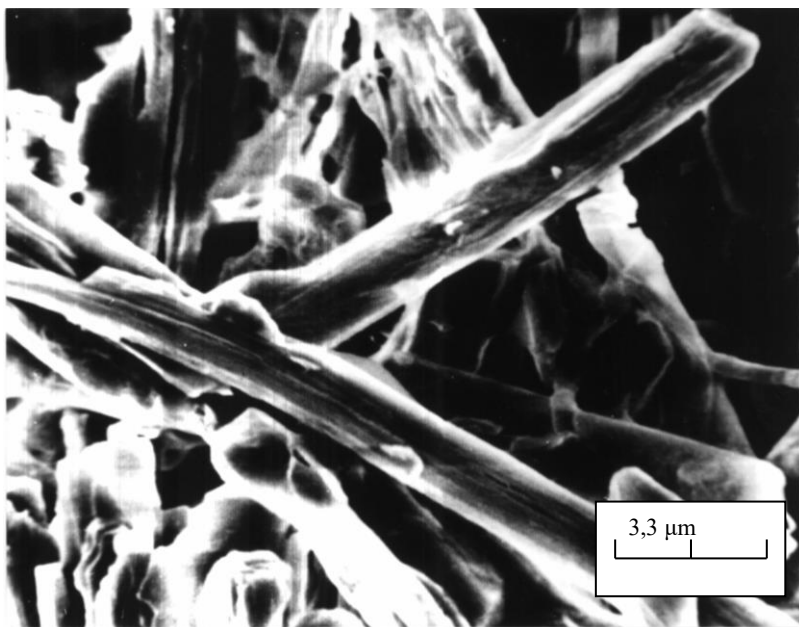
Rys. 5. Kryształy struwitu z materiału wilgotnego. Powiększenie $\times 1000$ [11]

Fig. 5. Struvite crystals in moist material. Magnification $\times 1000$ [11]



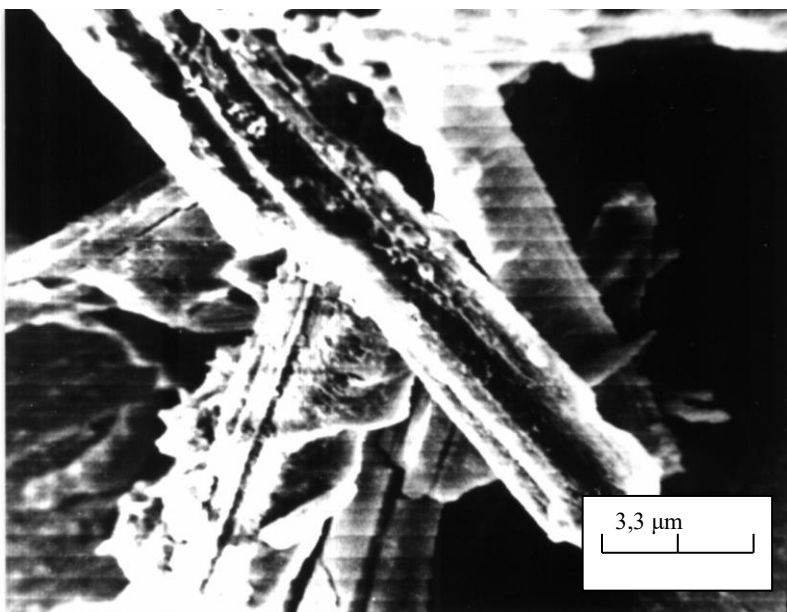
Rys. 6. Kryształy struwitu z materiału suchego. Powiększenie $\times 1000$ [11]

Fig. 6. Struvite crystals in dry material. Magnification $\times 1000$ [11]



Rys. 7. Kryształy struwitu z materiału suchego. Powiększenie $\times 3000$ [11]

Fig. 7. Struvite crystals in dry material. Magnification $\times 3000$ [11]



Rys. 8. Kryształy struwitu z materiału suchego. Powiększenie $\times 3000$ [11]

Fig. 8. Struvite crystals in dry material. Magnification $\times 3000$ [11]

W komorach fermentacyjnych, podczas procesów rozkładu biomasy następuje uwolnienie się jonu fosforanowego. Podczas hydrolizy komórek uwalnia się jon amonowy. Limitującym proces tworzenia się struwitu jest jon magnezowy stanowiący naturalny składnik wody. Na tworzenie się struwitu może też mieć wpływ obniżenie się temperatury medium (osad nieco schłodzony recyrkulowany do wymienników ciepła) lub alkalizacja.

Do przeciwdziałania powstawaniu struwitu mogą być użyte magnetyzery.

Na podstawie licznych badań stwierdzono [24,25,26], że:

- po przejściu wody przez pole magnetyczne sole wapnia i magnezu nie kryształizują jako zbity, twardy, mechanicznie wytrzymały osad, ale jako drobno krystaliczny, łatwy do usunięcia muł,
- woda poddana działaniu pola magnetycznego rozpuszcza odłożoną wcześniej warstwę (kamienia) skalenia,
- wpływ pola magnetycznego na wodę trwa przez kilka do kilkunastu godzin, co jest związane z „pamięcią magnetyczną”,
- działanie pola magnetycznego nie zmienia składu chemicznego wody, nie usuwa twardości, ani nie zmienia jej własności organoleptycznych.

2.6.1. Charakterystyka specyficznego osadu – struwitu

Struwit ma postać krystalicznego białego osadu. Wewnętrzna struktura kryształów tworzą regularne czworościany PO_4^{3-} zniekształcone ośmiościanami $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ i grupami NH_4^+ , które stykają się z wodorem.

Krystaliczna forma kryształków struwitu zmienia się w zależności od warunków: może przyjmować postać podobną do klina, pryzmatyczną albo grubych rur.

Zależy to od stopnia przesylenia roztworu, stężenia zanieczyszczeń, temperatury i pH roztworu, w którym krystalizuje struwit. W przypadku przesylenia roztworu NH_4^+ i Mg^{2+} oraz pH około 7 kryształy mają postać rurową ze spadkiem stężenia NH_4^+ i Mg^{2+} kryształy ulegają wydłużeniu. Kryształy narastające szybciej przyjmują formę krzewiastą, formując się wolniej przyjmują postać pryzmatyczną lub rurową.

W badaniach własnych [11] uzyskano wykryształizowane osady. Budowa kryształów struwitu jest przedstawiona na rysunkach od 2 do 8.

Czystość typowych osadów struwitu zazwyczaj jest wysoka, jednak może być zakłócona przez różne czynniki. Obecność jonów wapnia oraz węglanów (Na_2CO_3) stosowanych do korekty pH może wpływać niekorzystnie na budowę kryształów. W takich warunkach mogą tworzyć się wodorotlenki magnezu, wodorotlenki fosforanowo-magnezowe, lub wodorofosforan magnezu. W badaniach dotyczących składu struwitu przedstawiono różnicę między teoretycznym i praktycznym składem kryształów, dane te zawarte są w tabeli 4.

Tabela 4. Skład krystalizującego osadu [8]

Table 4. Composition of crystallizing sediment [8]

Składniki	Analiza składu %	Skład teoretyczny %
Mg ²⁺	12,3	9,8
NH ₄ ⁺	5,7	7,3
PO ₄ ³⁻	33,5	38,8
H ₂ O i organiczne	42,8	44,1

Powstały w procesie chemicznego strącania struwit jest nierozpuszczalny w wodzie oraz w zasadowych roztworach, natomiast dobrze rozpuszczalny w roztworach kwaśnych. Zmniejszenie warunkowej stałej rozpuszczalności związane jest ze wzrostem pH.

2.6.2. Powstawanie struwitu

Wody osadowe z fermentacji beztlenowej charakteryzują się dużą zawartością substancji biogennych. Zwykle zawraca się je na początek układu oczyszczania ścieków do części biologicznej. Innym sposobem jest dodanie soli magnezu. W wyniku tego procesu tworzą się kryształy struwitu.

Fosforan magnezowo-amonowy ma molekularny stosunek:



i samorzutnie będzie się strącać według reakcji



kiedy składniki są dostarczone do roztworu w przybliżonych stosunkach.

2.6.3. Wpływ pH na wytrącanie się struwitu

Istotny wpływ na wytrącanie się struwitu ma pH roztworu i stosunki molowe pomiędzy jonami amonowymi – magnezowymi i fosforo-magnezowymi.

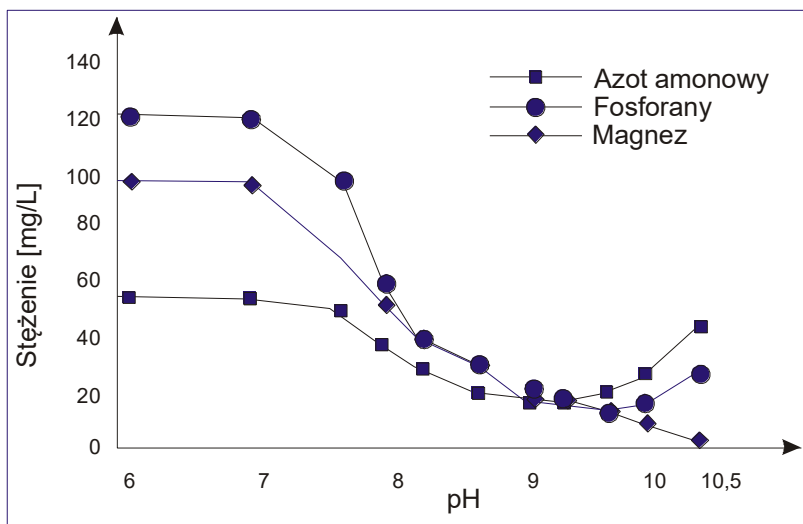
Na podstawie badań eksperymentalnych ustalono optymalny zakres pH roztworu i stosunki molowe przy których następuje skuteczne strącanie się struwitu, co obrazuje tabela 5 i rysunek 9.

Wyniki wskazują że, osad kształtuje się przy pH rzędu 8,0 do 9,4. Około 80% osadu jest w postaci fosforanu magnezowo-amonowego, pozostałe 20% to wodorofosforan magnezu. Przy wartościach pH większych niż 9,8 następuje przechodzenie jonu amonowego w amoniak, zmniejszając tym samym wydajność jak i szybkość kształtowania się struwitu.

Tabela 5. Usunięcie NH_4^+ , Mg^{2+} , PO_4^{3-} z roztworu o początkowym stężeniu równomolowym, przy różnych odczynach [19]

Table 5. Removal of NH_4^+ , Mg^{2+} , PO_4^{3-} from a solution with initial equimolar concentration by precipitation at various pH [19]

pH	Molowe osunięcie			Stosunek molowy		
	N- NH_4	Mg	PO_4			
7,0	0	0	0	-		
7,6	0,029	1,11	0,78	1,0	3,89	2,71
8,4	1,93	-	2,68	1,0	-	1,39
8,8	2,57	2,88	3,07	1,0	1,12	1,19
9,0	2,71	3,05	3,23	1,0	1,12	1,19
9,2	2,93	3,5	3,33	1,0	1,19	1,14
9,4	2,86	3,33	3,45	1,0	1,17	1,21
9,8	2,57	3,5	5,32	1,0	1,36	1,37
10,0	2,21	3,58	3,58	1,0	1,62	1,62
10,5	0,79	3,87	3,07	1,0	4,92	3,90



Rys. 9. Stężenie azotu amonowego, fosforanów i magnezu w funkcji pH w temperaturze 25°C [19]

Fig. 9. Concentration of ammonia nitrogen, phosphates and magnesium versus pH at 25°C [19]

Stwierdzono, że optymalnym odczynem, przy którym najskuteczniej zostaje usunięty azot amonowy, było pH 10,5. Obniżka azotu amonowego wynosiła 82,6%, a fosforanów 97% [20]. W czasie badania optymalnych warunków dla usuwania azotu amonowego ze ścieków na Politechnice Krakowskiej ustalono zakres pH 10,4÷10,8, przy którym azot amonowy usuwano ze ścieku w 78÷93% [17].

2.6.4. Wpływ czasu reakcji na strącanie struwitu

Stwierdzono wyraźny wpływ czasu reakcji na skuteczność strącania struwitu. Podaje się minimalny wymagany czas – 10 min. Po 30 minutach z roztworu usunięte zostało: 67% azotu amonowego i 98% fosforanów. Wydłużony czas reakcji powyżej 60 minut spowodował wzrost fosforanów w wodzie nadosadowej, co tłumaczone jest wzrostem rozpuszczalności fosforanów [20].

W innych badaniach w warunkach laboratoryjnych uzyskano prawie całkowite usunięcie fosforanów w czasie 2÷3 godzin, w temperaturze około 20°C [18]. Natomiast w pilotowej oczyszczalni ścieków skuteczny czas usunięcia fosforanów ze ścieków wynosił około 30 minut [18].

2.6.5. Wpływ stosunków molowych ($\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+}$) na skuteczność strącania struwitu

Wpływ stosunków molowych na skuteczność strącania struwitu był przedmiotem licznych badań. Stwierdzono, że ocena skuteczności strącania struwitu winna uwzględniać łącznie współzależne czynniki: stosunki molowe + pH badanego roztworu [4,5,19,20,21], co dobrze ilustrują wyniki zamieszczone w tabeli 5 i na rys. 9.

3. Cel i zakres badań

Celem badań było rozpoznanie warunków strącania osadu fosforanu magnezowo-amonowego (w dalszym tekście przyjęto nazwę osadu – struwit). Informacje takie mają bardzo duże znaczenie aplikacyjne i poznawcze.

Proces strącania struwitu badano na [18]:

- roztworach modelowych na bazie wody destylowanej,
- roztworach modelowych na bazie wody wodociągowej,
- mieszanie wód nadosadowych z zagęszczacza grawitacyjnego, odcieków z wirówek do odwadniania osadów oraz wód nadosadowych z otwartej komory fermentacyjnej (WKFo).

Proces strącania prowadzono w temperaturze 20°C. Do korekty pH w zakresie 9,0÷11,0 stosowano 0,5 molowy roztwór NaOH.

Rejestrowano czynniki zmienne:

- czas reakcji, 0÷0,33÷1,5÷24 godziny,
- pH roztworu, 9,0÷9,5÷10,0÷11,0,
- udział molowy dodawanych jonów Mg^{2+} , 0,13÷1,0÷1,2÷1,5÷2,0
- nadmiar jonów PO_4^{3-} , 0,14÷1,5÷1,7÷1,8÷1,9÷2,0÷5,0÷6,3÷6,5÷6,8.

Jako źródło magnezu stosowano MgO, $MgCl_2$, $MgSO_4$. Jako źródło fosforanu stosowano KH_2PO_4 .

3.1. Badania na ściekach modelowych przygotowywanych na bazie wody destylowanej

Dozowane reagenty: NH_4^+ , $MgSO_4$, KH_2PO_4 .

Dobierane stosunki molowe – azot amonowy:magnez:fosforany:

1:1:1; 1:1:2; 1:2:1; 1:1:1,5; 1:1:1,8; 1:1,2:1,8; 1:1:1,9.

3.2. Badania na ściekach modelowych przygotowywanych na bazie wody wodociągowej

Zawartość magnezu w wodzie wodociągowej wynosiła 1,0 mg/dm³. Dozowano reagenty i dobierano stosunki molowe jak przy wodzie destylowanej.

3.3. Badania na wodach osadowych

Wody osadowe pobrane z zagęszczacza, wirówek imWKFo, mieszało w stosunku 2:2:1 i oznaczano w nich zawartość: NH_4^+ , PO_4^{3-} , Mg^{2+} .

Kolejno dodawano do mieszaniny odpowiednie ilości reagentów ($MgSO_4$, KH_2PO_4), aby uzyskać stosunki molowe: 1:0,13:0,14; 1:1:1; 1:1:1,5; 1:1:1,8; 1:1:5; 1:1:5,3; 1:1:5,5; 1:1:5,8.

3.4. Badania na ściekach modelowych przygotowanych na bazie wody wodociągowej, przy strącaniu etapowym

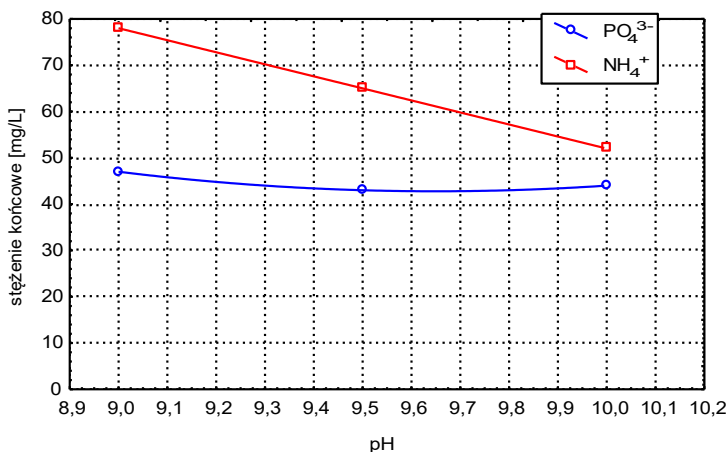
Do wody wodociągowej dozowano reagenty: NH_4^+ , $MgSO_4$, KH_2PO_4 w stosunku molowym: 1:1:1,8. W pierwszym etapie utrzymywano pH 7,0. W drugiej fazie (po 5 minutach) skorygowano odczyn do pH 9,5, poczym roztwór poddano sedymentacji w ciągu 1,5 godziny.

4. Omówienie wyników badań

4.1. Wpływ źródeł magnezu na skuteczność strącania azotu amonowego i fosforanów w postaci osadowej (struwitu)

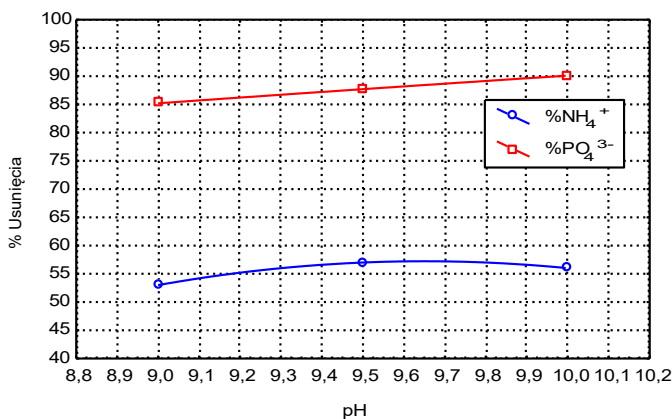
4.1.1. Tlenek magnezu – MgO

Skuteczność strącania struwitu przy użyciu MgO ilustrują rysunki (wykresy) nr 10 i 11. Przyjęty stosunek molowy $\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+}$ wynosił 1:1:1, pH 9,0÷10,0. Wzrost odczynu środowiska wpływał na wysoką skuteczność usunięcia fosforanów w granicach 85÷90%. Natomiast zmiana pH w przyjętym zakresie nie miała wpływu (lub miała niewielki wpływ) na strącanie amoniaku. Skuteczność usunięcia azotu amonowego wynosiła około 55%.



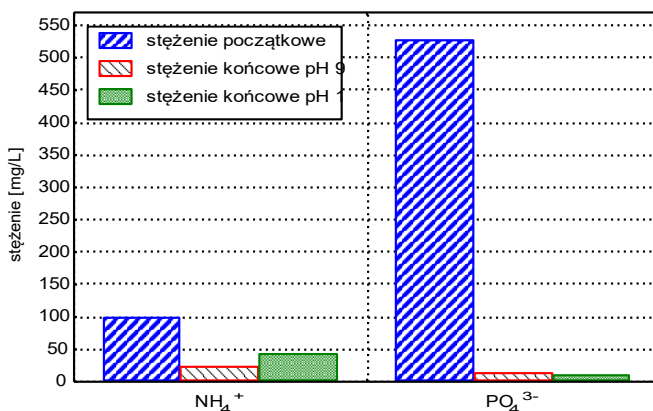
Rys. 10. Wpływ odczynu na stężenie końcowe azotu amonowego i fosforanów. Stężenie początkowe $\text{NH}_4^+ = 100 \text{ mg/dm}^3$, $\text{PO}_4^{3-} = 527,6 \text{ mg/dm}^3$, $\text{Mg}^{2+} = 134,9 \text{ mg/dm}^3$ (stosunek molowy 1:1:1), czas reakcji 1,5 godziny. Roztwór modelowy na bazie wody destylowanej, MgO jako źródło magnezu [11]

Fig. 10. Influence of pH on the final concentration of ammonia nitrogen and phosphates. Initial concentration $\text{NH}_4^+ = 100 \text{ mg/L}$, $\text{PO}_4^{3-} = 527.6 \text{ mg/L}$, $\text{Mg}^{2+} = 134.9 \text{ mg/L}$ (molar ratio 1:1:1), reaction time 1.5 hours. Model solution prepared on distilled water, MgO as a magnesium source [11]



Rys. 11. Wpływ odczynu na procent usunięcia azotu amonowego i fosforanów. Stężenie początkowe $\text{NH}_4^+ = 100 \text{ mg/dm}^3$, $\text{PO}_4^{3-} = 527,6 \text{ mg/dm}^3$, $\text{Mg}^{2+} = 134,9 \text{ mg/dm}^3$ (stosunek molowy 1:1:1), czas reakcji 1,5 godziny. Roztwór modelowy na bazie wody destylowanej, MgO jako źródło magnezu [11]

Fig. 11. Influence of pH on the degree of ammonia nitrogen and phosphates removal. Initial concentration $\text{NH}_4^+ = 100 \text{ mg/L}$, $\text{PO}_4^{3-} = 527.6 \text{ mg/L}$, $\text{Mg}^{2+} = 134.9 \text{ mg/L}$ (molar ratio 1:1:1), reaction time 1.5 hours. Model solution prepared on distilled water, MgO as a magnesium source [11]



Rys. 12. Wpływ odczynu na stężenie końcowe azotu amonowego i fosforanów. Stężenie początkowe $\text{NH}_4^+ = 100 \text{ mg/dm}^3$, $\text{PO}_4^{3-} = 527,6 \text{ mg/dm}^3$, $\text{MgSO}_4 = 134,9 \text{ mg/dm}^3$ (stosunek molowy 1:1:1), czas reakcji 1,5 godziny. Roztwór modelowy na bazie wody destylowanej, MgCl_2 jako źródło magnezu [11]

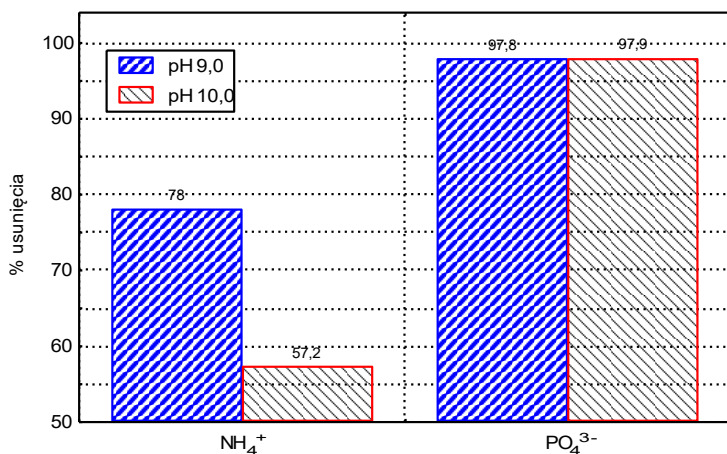
Fig. 12. Influence of pH on the final concentration of ammonia nitrogen and phosphates. Initial concentration $\text{NH}_4^+ = 100 \text{ mg/L}$, $\text{PO}_4^{3-} = 527.6 \text{ mg/L}$, $\text{Mg}^{2+} = 134.9 \text{ mg/L}$ (molar ratio 1:1:1), reaction time 1.5 hours. Model solution prepared on distilled water, MgCl_2 as a magnesium source [11]

4.1.2. Chlorek magnezu – $MgCl_2$

Skuteczność strącania struwitu przy użyciu tej soli ilustrują rysunki (wykresy) od 12 do 15, zachowując stosunki molowe jak przy użyciu MgO . Stwierdzono wpływ pH na strącanie struwitu. Ze wzrostem pH maleje efektywność usunięcia NH_4^+ , przykładowo wzrost pH z 9 na 10 spowodował zmniejszenie się procentu usunięcia z 78 do 57%. W przypadku fosforanów stwierdzono wysoki procent usunięcia w zakresie pH 9÷10 – osiągnący 98%.

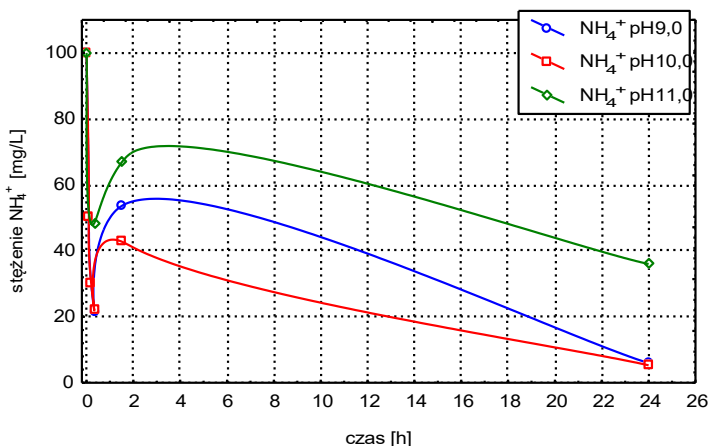
Wpływ czasu reakcji na skuteczność strącania struwitu przy różnym pH przedstawia rysunek 14 i 15.

W ciągu 30 minut następował gwałtowny spadek zawartości NH_4^+ w wodach nadosadowych, poczym, po 1,5 godzinnej reakcji – następował ponowny wzrost stężenia azotu amonowego (rysunek 14). Po 24 godzinach stężenie NH_4^+ ponownie maleje. Stężenie PO_4^{3-} w krótkim czasie (30 minut) zmniejsza się od 527,6 do 10 mg P/dm³ (98,1% us). Wydłużany czas reakcji do 24 godzin nie wpływa na efekt strącania fosforanów (rys. 15).



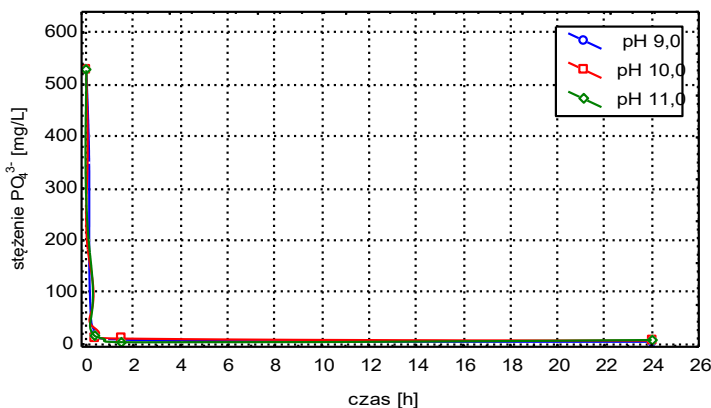
Rys. 13. Wpływ odczynu na stężenie końcowe azotu amonowego i fosforanów. Stężenie początkowe $NH_4^+ = 100$ mg/dm³, $PO_4^{3-} = 527,6$ mg/dm³, $MgSO_4 = 134,9$ mg/dm³ (stosunek molowy 1:1:1), czas reakcji 1,5 godziny. Roztwór modelowy na bazie wody destylowanej, $MgCl_2$ [11]

Fig. 13. Influence of pH on the degree of ammonia nitrogen and phosphates removal. Initial concentration $NH_4^+ = 100$ mg/L, $PO_4^{3-} = 527.6$ mg/L, $Mg^{2+} = 134.9$ mg/L (molar ratio 1:1:1), reaction time 1.5 hours. Model solution prepared on distilled water, $MgCl_2$ as a magnesium source [11]



Rys. 14. Wpływ czasu reakcji na stężenie końcowe azotu amonowego. Stężenie początkowe $\text{NH}_4^+ = 100 \text{ mg/dm}^3$, (stosunek molowy 1:1:1). Roztwór modelowy na bazie wody destylowanej, MgCl_2 jako źródło magnezu [11]

Fig. 14. Influence of reaction time on the final concentration of ammonia nitrogen. Initial concentration $\text{NH}_4^+ = 100 \text{ mg/L}$ (molar ratio 1:1:1). Model solution prepared on distilled water, MgCl_2 as a magnesium source [11]



Rys. 15. Wpływ czasu reakcji na stężenie końcowe fosforanów. Stężenie początkowe, $\text{PO}_4^{3-} = 527,6 \text{ mg/dm}^3$, (stosunek molowy 1:1:1). Roztwór modelowy na bazie wody destylowanej, MgCl_2 jako źródło magnezu [11]

Fig. 15. Influence of reaction time on the final concentration of phosphates. Initial concentration $\text{PO}_4^{3-} = 527.6 \text{ mg/L}$ (molar ratio 1:1:1). Model solution prepared on distilled water, MgCl_2 as a magnesium source [11]

4.1.3. Siarczan magnezu – $MgSO_4$

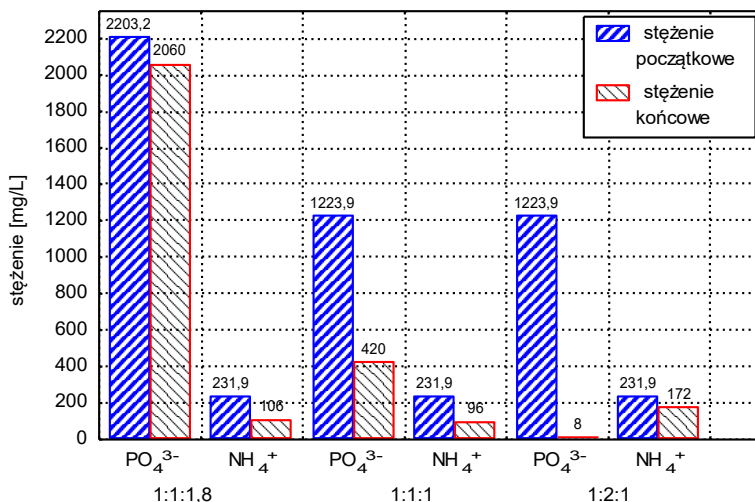
Skuteczność strącania struwitu przy użyciu tej soli przedstawiono na rysunkach (wykresach) 18,22 i 29.

Potwierdza się z wcześniejszych obserwacji, że optymalne pH 10,0 zapewnia usunięcie fosforanów w 99% (rysunek 29). Efektywność usunięcia azotu amonowego – przy niższym pH 9,0 – osiągała 70%.

Wpływ czasu trwania reakcji na stężenie końcowe NH_4^+ i PO_4^{3-} w cieczy nadosadowej ilustrują rysunki (wykresy) 20 i 21.

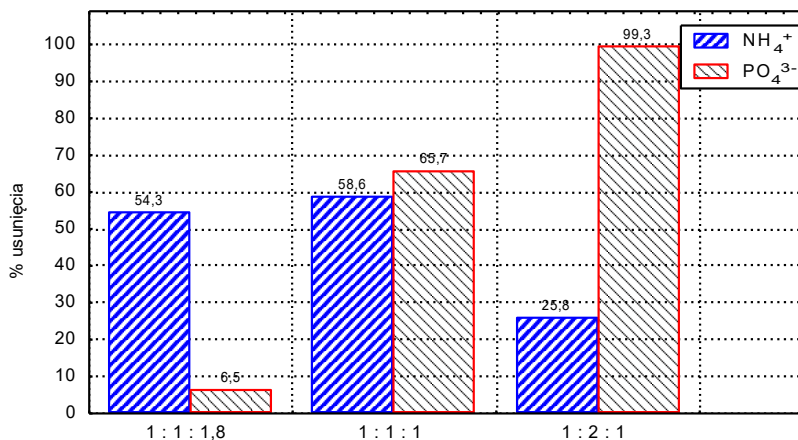
Skuteczność strącania struwitu następuje w krótkim czasie do 1 godziny. Po dłuższym czasie następuje uwalnianie się wytrąconego azotu amonowego do cieczy nadosadowej (rysunek 20).

Porównując stosunki molowe, uzyskano najlepsze efekty usunięcia (strącenia struwitu) w odniesieniu do NH_4^+ dla stosunku 1:1:1,8 ($NH_4^+ : Mg^{2+} : PO_4^{3-}$), kiedy to w cieczy nadosadowej stwierdzono zaledwie 5 mg N/dm³ (95% us). Najmniej korzystnym stosunkiem molowym dla strącania azotu amonowego okazał się 1:1:2 przy pH 9,6. W odniesieniu do fosforanów – dla wszystkich analizowanych stosunków molowych – uzyskiwano bardzo wysoki procent usunięcia, powyżej 95%.



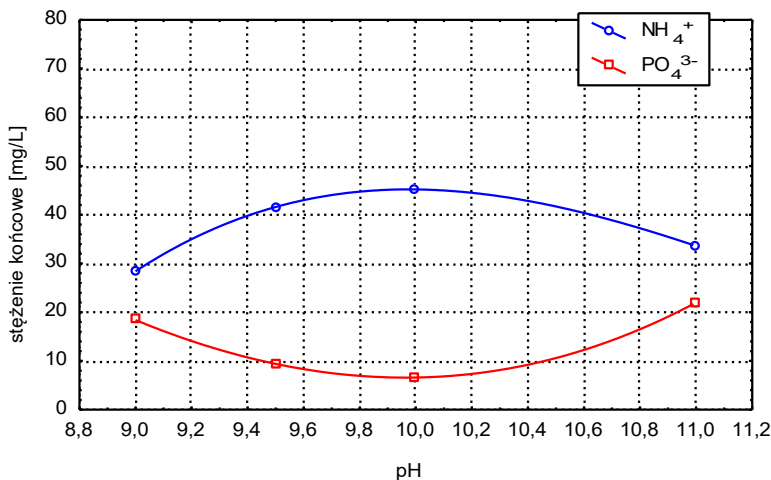
Rys. 16. Wpływ stosunku molowego na stężenie końcowe azotu amonowego i fosforanów, jako źródło magnezu woda morska. Czas reakcji 1,5 godziny [11]

Fig. 16. Influence of molar ratio on the final concentration of ammonia nitrogen and phosphates. Sea water as a magnesium source. Reaction time 1.5 hours [11]



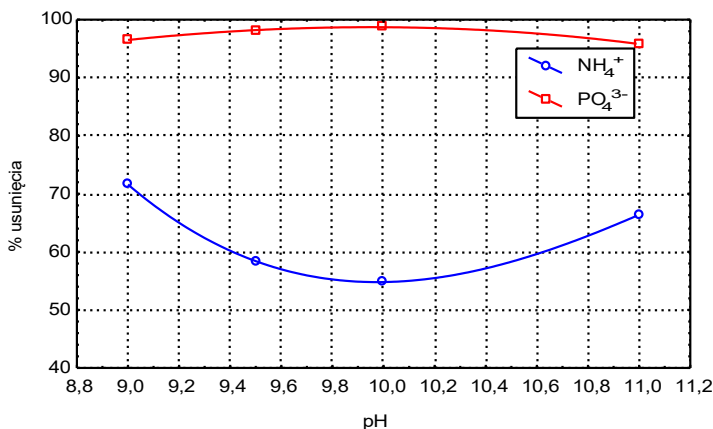
Rys. 17. Wpływ stosunku molowego na procent usunięcia azotu amonowego i fosforanów, jako źródło magnezu woda morska. Czas reakcji 1,5 godziny [11]

Fig. 17. Influence of molar ratio on the degree of ammonia nitrogen and phosphates removal. Sea water as a magnesium source. Reaction time 1.5 hours [11]



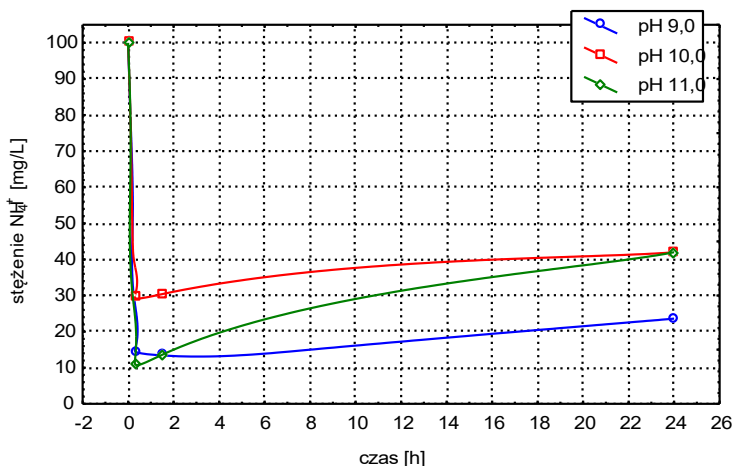
Rys. 18. Wpływ odczynu na stężenie końcowe azotu amonowego i fosforanów. Stężenie początkowe $\text{NH}_4^+ = 100 \text{ mg/dm}^3$, $\text{PO}_4^{3-} = 527,6 \text{ mg/dm}^3$, $\text{Mg}^{2+} = 134,9 \text{ mg/dm}^3$ (stosunek molowy 1:1:1), czas reakcji 1,5 godziny. Roztwór modelowy na bazie wody destylowanej, MgSO_4 jako źródło magnezu [11]

Fig. 18. Influence of pH on the final concentration of ammonia nitrogen and phosphates. Initial concentration $\text{NH}_4^+ = 100 \text{ mg/L}$, $\text{PO}_4^{3-} = 527.6 \text{ mg/L}$, $\text{Mg}^{2+} = 134.9 \text{ mg/L}$ (molar ratio 1:1:1), reaction time 1.5 hours. Model solution prepared on distilled water, MgSO_4 as a magnesium source [11]



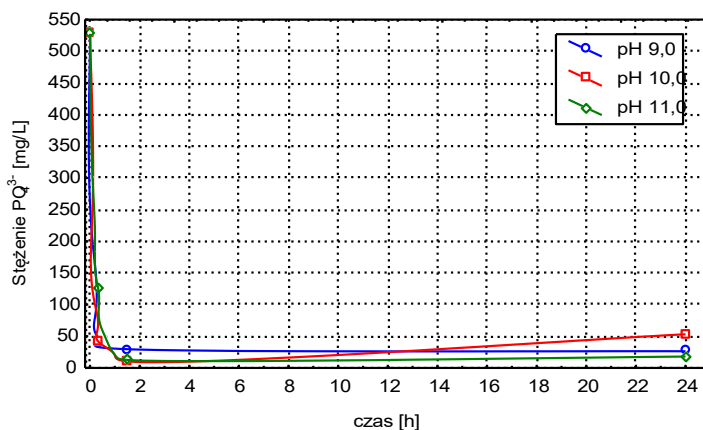
Rys. 19. Wpływ odczynu na procent usunięcia azotu amonowego i fosforanów. Stężenie początkowe $\text{NH}_4^+ = 100 \text{ mg/dm}^3$, $\text{PO}_4^{3-} = 527,6 \text{ mg/dm}^3$, $\text{Mg}^{2+} = 134,9 \text{ mg/dm}^3$ (stosunek molowy 1:1:1), czas reakcji 1,5 godziny. Roztwór modelowy na bazie wody destylowanej, MgSO_4 jako źródło magnezu [11]

Fig. 19. Influence of pH on the degree of ammonia nitrogen and phosphates removal. Initial concentration $\text{NH}_4^+ = 100 \text{ mg/L}$, $\text{PO}_4^{3-} = 527.6 \text{ mg/L}$, $\text{Mg}^{2+} = 134.9 \text{ mg/L}$ (molar ratio 1:1:1), reaction time 1.5 hours. Model solution prepared on distilled water, MgSO_4 as a magnesium source [11]



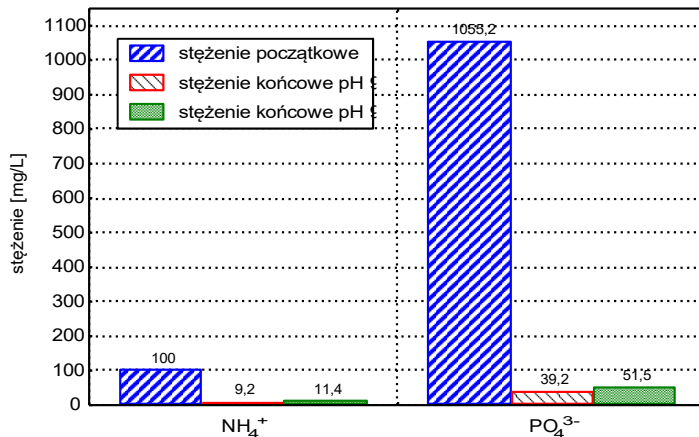
Rys. 20. Wpływ czasu reakcji na stężenie końcowe azotu amonowego. Stężenie początkowe $\text{NH}_4^+ = 100 \text{ mg/dm}^3$. Roztwór modelowy na bazie wody destylowanej, MgSO_4 jako źródło magnezu [11]

Fig. 20. Influence of reaction time on the final concentration of ammonia nitrogen. Initial concentration $\text{NH}_4^+ = 100 \text{ mg/L}$. Model solution prepared on distilled water, MgSO_4 as a magnesium source [11]



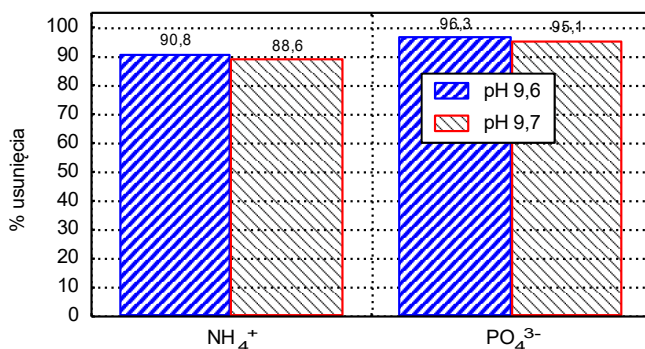
Rys. 21. Wpływ czasu reakcji na stężenie końcowe fosforanów. Stężenie początkowe, $\text{PO}_4 = 527,6 \text{ mg/dm}^3$. Roztwór modelowy na bazie wody destylowanej, MgSO_4 jako źródło magnezu [11]

Fig. 21. Influence of reaction time on the final concentration of phosphates. Initial concentration $\text{PO}_4^{3-} = 527.6 \text{ mg/L}$. Model solution prepared on distilled water, MgSO_4 as a magnesium source [11]



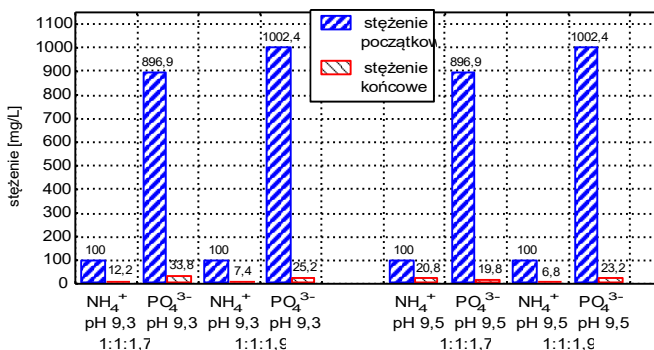
Rys. 22. Wpływ odczynu na stężenie końcowe azotu amonowego i fosforanów. Stężenie początkowe $\text{NH}_4^+ = 100 \text{ mg/dm}^3$, $\text{PO}_4^{3-} = 1055,2 \text{ mg/dm}^3$, $\text{Mg}^{2+} = 134,9 \text{ mg/dm}^3$ (stosunek molowy 1:2:1), czas reakcji 1,5 godziny. Roztwór modelowy na bazie wody destylowanej, MgSO_4 jako źródło magnezu [11]

Fig. 22. Influence of pH on the final concentration of ammonia nitrogen and phosphates. Initial concentration $\text{NH}_4^+ = 100 \text{ mg/L}$, $\text{PO}_4^{3-} = 1055.2 \text{ mg/L}$, $\text{Mg}^{2+} = 134.9 \text{ mg/L}$ (molar ratio 1:2:1), reaction time 1.5 hours. Model solution prepared on distilled water, MgSO_4 as a magnesium source [11]



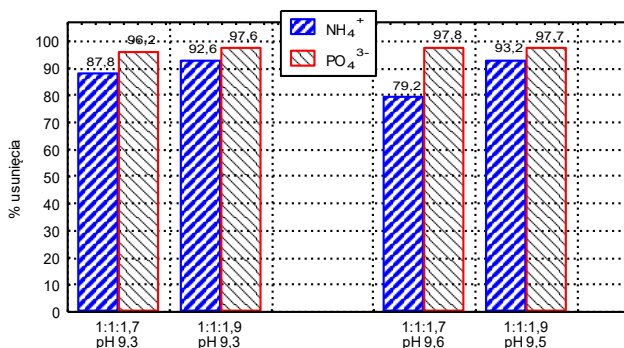
Rys. 23. Wpływ odczynu na procent usunięcia azotu amonowego i fosforanów. Stężenie początkowe NH₄⁺ = 100 mg/dm³, PO₄³⁻ = 1055,2 mg/dm³, Mg²⁺ = 134,9 mg/dm³ (stosunek molowy 1:2:1), czas reakcji 1,5 godziny. Roztwór modelowy na bazie wody destylowanej, MgSO₄ jako źródło magnezu [11]

Fig. 23. Influence of pH on the degree of ammonia nitrogen and phosphates removal. Initial concentration NH₄⁺ = 100 mg/L, PO₄³⁻ = 1055.2 mg/L, Mg²⁺ = 134.9 mg/L (molar ratio 1:2:1), reaction time 1.5 hours. Model solution prepared on distilled water, MgSO₄ as a magnesium source [11]



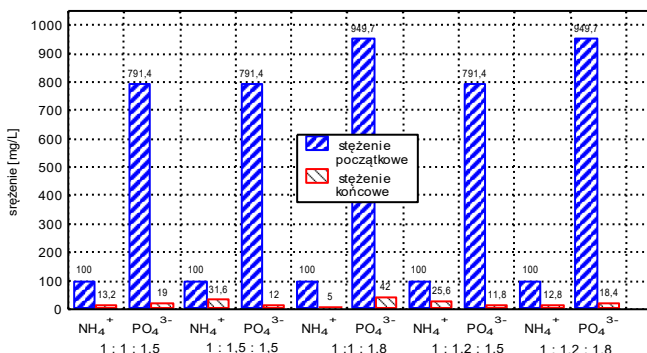
Rys. 24. Wpływ stosunku molowego oraz odczynu na stężenie końcowe azotu amonowego i fosforanów. Stężenie początkowe NH₄⁺ = 100 mg/dm³, PO₄³⁻ = 896,9 mg/dm³, Mg²⁺ = 134,9 mg/dm³ (stosunek molowy 1:1,7:1) oraz NH₄⁺ = 100 mg/dm³, PO₄³⁻ = 1002,4 mg/dm³, Mg²⁺ = 134,9 mg/dm³ (stosunek molowy 1:1,9:1), pH roztworu 9,3 oraz 9,5, czas reakcji 1,5 godziny. Roztwór modelowy na bazie wody destylowanej, MgSO₄ jako źródło magnezu [11]

Fig. 24. Influence of molar ratio and pH on the final concentration of ammonia nitrogen and phosphates. Initial concentration NH₄⁺ = 100 mg/L, PO₄³⁻ = 896.9 mg/L, Mg²⁺ = 134.9 mg/L (molar ratio 1:1.7:1) and NH₄⁺ = 100 mg/L, PO₄³⁻ = 1002.4 mg/L, Mg²⁺ = 134.9 mg/L (molar ratio 1:1.9:1), initial pH = 9.3 and 9.5, reaction time 1.5 hours. Model solution prepared on distilled water, MgSO₄ as a magnesium source [11]



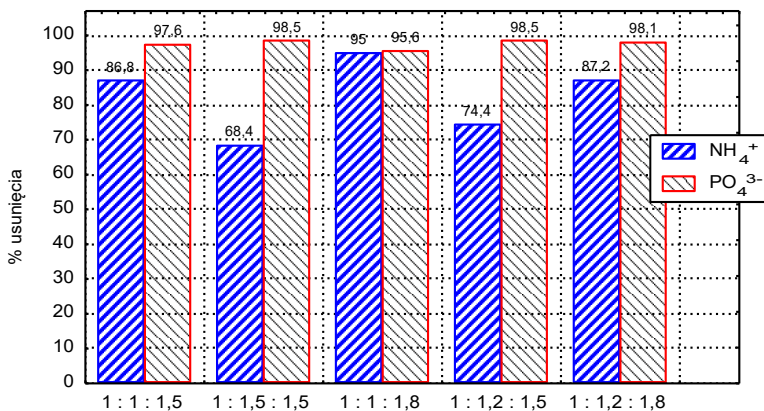
Rys. 25. Wpływ stosunku molowego oraz odczynu na procent usunięcia azotu amonowego i fosforanów. Stężenie początkowe $\text{NH}_4^{2+} = 100 \text{ mg/dm}^3$, $\text{Mg}^{2+} = 134,9 \text{ mg/dm}^3$, $\text{PO}_4^{3-} = 896,9 \text{ mg/dm}^3$, (stosunek molowy 1:1:1,7) oraz $\text{NH}_4^{+} = 100 \text{ mg/dm}^3$, $\text{Mg}^{2+} = 134,9 \text{ mg/dm}^3$, $\text{PO}_4^{3-} = 1002,4 \text{ mg/dm}^3$, (stosunek molowy 1:1:1,9), pH roztworu 9,3 oraz 9,5, czas reakcji 1,5 godziny. Roztwór modelowy na bazie wody destylowanej, MgSO_4 jako źródło magnezu [11]

Fig. 25. Influence of molar ratio and pH on the degree of ammonia nitrogen and phosphates removal. Initial concentration $\text{NH}_4^{+} = 100 \text{ mg/L}$, $\text{PO}_4^{3-} = 896.9 \text{ mg/L}$, $\text{Mg}^{2+} = 134.9 \text{ mg/L}$ (molar ratio 1:1.7:1) and $\text{NH}_4^{+} = 100 \text{ mg/L}$, $\text{PO}_4^{3-} = 1002.4 \text{ mg/L}$, $\text{Mg}^{2+} = 134.9 \text{ mg/L}$ (molar ratio 1:1.9:1), initial pH = 9.3 and 9.5, reaction time 1.5 hours. Model solution prepared on distilled water, MgSO_4 as a magnesium source [11]



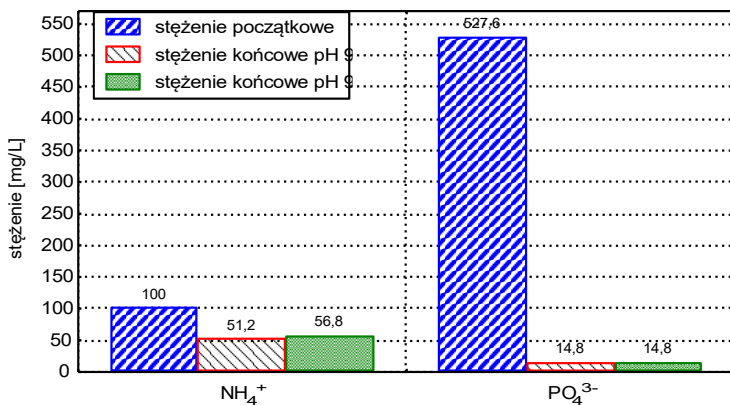
Rys. 26. Wpływ stosunku molowego na stężenie końcowe azotu amonowego i fosforanów. Czas reakcji 1,5 godziny, pH roztworu 9,5. Roztwór modelowy na bazie wody destylowanej, MgSO_4 jako źródło magnezu [11]

Fig. 26. Influence of molar ratio on final concentration of ammonia nitrogen and phosphates. Reaction time 1.5 hours, pH of solution 9.5. Model solution prepared on distilled water, MgSO_4 as a magnesium source [11]



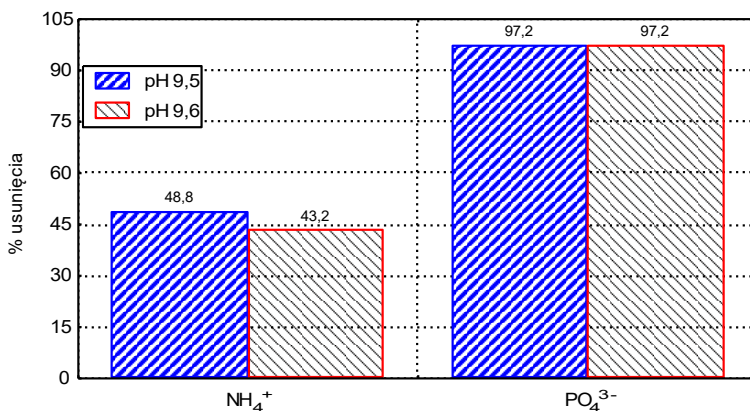
Rys. 27. Wpływ stosunku molowego na procent usunięcia azotu amonowego i fosforanów. Czas reakcji 1,5 godziny, pH roztworu 9,5. Roztwór modelowy na bazie wody destylowanej, MgSO₄ jako źródło magnezu [11]

Fig. 27. Influence of molar ratio on the degree of ammonia nitrogen and phosphates removal. Reaction time 1.5 hours, initial solution pH = 9.5. Model solution prepared on distilled water, MgSO₄ as a magnesium source [11]



Rys. 28. Wpływ odczynu na stężenie końcowe azotu amonowego i fosforanów. Stężenie początkowe NH₄⁺ = 100 mg/dm³, PO₄³⁻ = 527,6 mg/dm³, Mg²⁺ = 269,9 mg/dm³ (stosunek molowy 1:1:2), czas reakcji 1,5 godziny. Roztwór modelowy na bazie wody destylowanej, MgSO₄ jako źródło magnezu [11]

Fig. 28. Influence of pH on the final concentration of ammonia nitrogen and phosphates. Initial concentration NH₄⁺ = 100 mg/L, PO₄³⁻ = 527.6 mg/L, Mg²⁺ = 269.9 mg/L (molar ratio 1:1:2), reaction time 1.5 hours. Model solution prepared on distilled water, MgSO₄ as a magnesium source [11]



Rys. 29. Wpływ odczynu na procent usunięcia azotu amonowego i fosforanów. Stężenie początkowe $\text{NH}_4^+ = 100 \text{ mg/dm}^3$, $\text{PO}_4^{3-} = 527,6 \text{ mg/dm}^3$, $\text{Mg}^{2+} = 269,9 \text{ mg/dm}^3$ (stosunek molowy 1:1:2), czas reakcji 1,5 godziny. Roztwór modelowy na bazie wody destylowanej, MgSO_4 jako źródło magnezu [11]

Fig. 29. Influence of pH on the degree of ammonia nitrogen and phosphates removal. Initial concentration $\text{NH}_4^+ = 100 \text{ mg/L}$, $\text{PO}_4^{3-} = 527.6 \text{ mg/L}$, $\text{Mg}^{2+} = 269.9 \text{ mg/L}$ (molar ratio 1:1:2), reaction time 1.5 hours. Model solution prepared on distilled water, MgSO_4 as a magnesium source [11]

4.2. Badania na ściekach modelowych przygotowanych na bazie wody wodociągowej

Najkorzystniejszymi warunkami dla usuwania azotu amonowego były:

- pH 9,6, przy stosunku molowym 1:2:1,
- pH 9,5, przy stosunku molowym 1:1:1,8.

Najniższą efektywność usuwania azotu amonowego odnotowano dla warunków:

- pH 9,7 przy stosunku molowym 1:1:2.

Uzyskiwano bardzo wysoki procent strącania fosforanów w granicach od 97÷99%, niezależnie od stosowanych stosunków molowych. Ilustrują to rysunki (wykresy) 30,31,32,33.

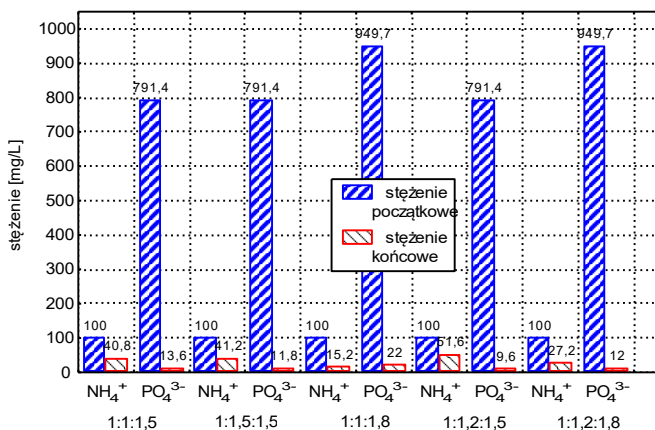
4.3. Badania na mieszaninie wód osadowych pobranych z zagęszczacza, wirówki i WKFo

Najkorzystniejszymi warunkami dla usuwania azotu amonowego były:

- pH 9,5, przy stosunku molowym 1:1:1,5,
- pH 9,5, przy stosunku molowym 1:1:1,8.

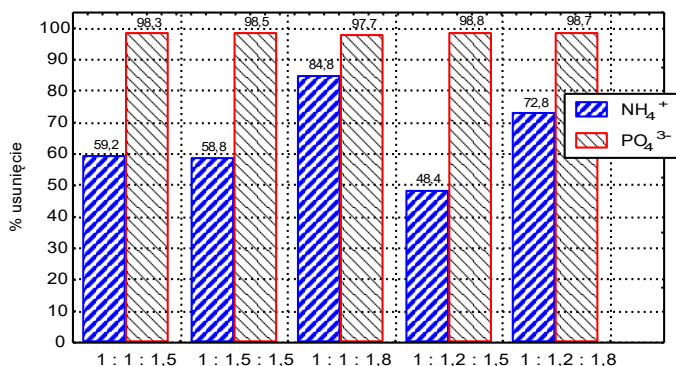
W oby przypadkach azot amonowy i fosforany usuwane (strącane) były w bardzo wysokim stopniu, do 99%. W innych warunkach uzyskiwano mniejszy stopień strącenia azotu amonowego w granicach od 63 do 78%, zaś strącanie fosforanów było wysokie, w granicach od 98,4 do 99,4%.

Wpływ czasu na skuteczność strącania NH_4^+ i PO_4^{3-} ilustrują rysunki (wykresy) 38 i 39. Stwierdzono, że po godzinie następuje znaczna obniżka obu związków (jonów). W miarę wydłużania się czasu reakcji – do 20 godzin – następuje uwalnianie się jonów fosforanowych, zależnie od przyjętych stosunków molowych.



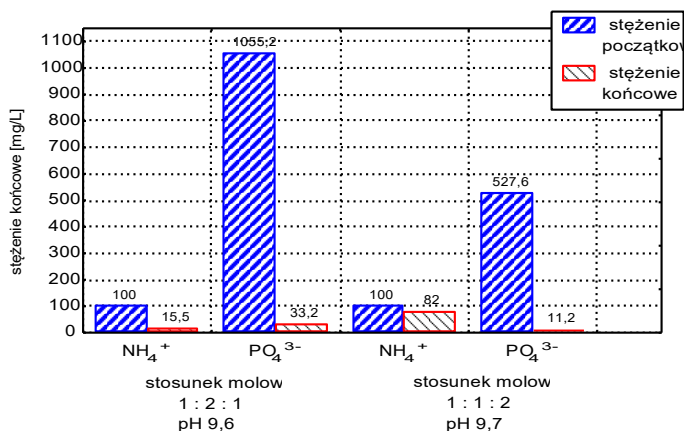
Rys. 30. Wpływ stosunku molowego na stężenie końcowe azotu amonowego i fosforanów. Czas reakcji 1,5 godziny, pH roztworu 9,5. Roztwór modelowy na bazie wody wodociągowej, MgSO_4 jako źródło magnezu [11]

Fig. 30. Influence of molar ratio on the final concentration of ammonia nitrogen and phosphates. Reaction time 1.5 hours, initial solution pH = 9.5. Model solution prepared on tap water, MgSO_4 as a magnesium source [11]



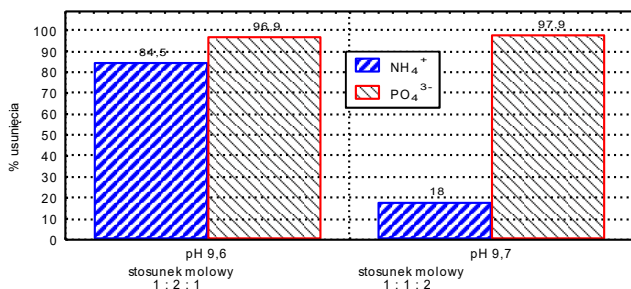
Rys. 31. Wpływ stosunku molowego na procent usunięcia azotu amonowego i fosforanów. Czas reakcji 1,5 godziny, pH roztworu 9,5. Roztwór modelowy na bazie wody wodociągowej, MgSO_4 jako źródło magnezu [11]

Fig. 31. Influence of molar ratio on the degree of ammonia nitrogen and phosphates removal. Reaction time 1.5 hours, initial solution pH = 9.5. Model solution prepared on tap water, MgSO_4 as a magnesium source [11]



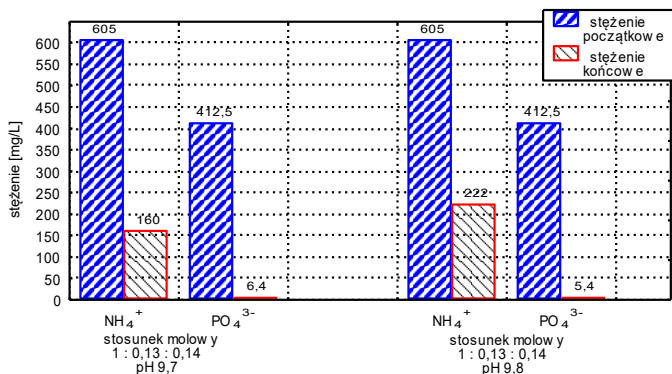
Rys. 32. Wpływ odczynu na stężenie końcowe azotu amonowego i fosforanów. Stężenie początkowe NH_4^+ = 100 mg/dm^3 , PO_4^{3-} = 1055,2 mg/dm^3 , Mg^{2+} = 134,9 mg/dm^3 (stosunek molowy 1:2:1) oraz NH_4^+ = 100 mg/dm^3 , PO_4^{3-} = 527,6 mg/dm^3 , Mg^{2+} = 269,9 mg/dm^3 (stosunek molowy 1:1:2), czas reakcji 1,5 godziny. Roztwór modelowy na bazie wody wodociągowej, MgSO_4 jako źródło magnezu [11]

Fig. 32. Influence of pH on the final concentration of ammonia nitrogen and phosphates. Initial concentration NH_4^+ = 100 mg/L , PO_4^{3-} = 1055.2 mg/L , Mg^{2+} = 134.9 mg/L (molar ratio 1:2:1) and NH_4^+ = 100 mg/L , PO_4^{3-} = 527.6 mg/L , Mg^{2+} = 269.9 mg/L (molar ratio 1:1:2), reaction time 1.5 hours. Model solution prepared on tap water, MgSO_4 as a magnesium source [11]



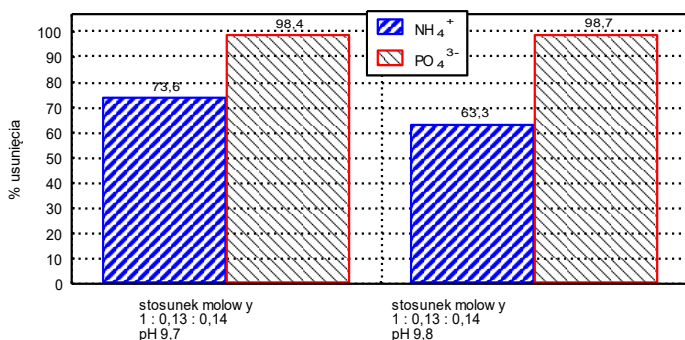
Rys. 33. Wpływ odczynu na procent usunięcia azotu amonowego i fosforanów. Stężenie początkowe $\text{NH}_4^+ = 100 \text{ mg/dm}^3$, $\text{PO}_4^{3-} = 1055,2 \text{ mg/dm}^3$, $\text{Mg}^{2+} = 134,9 \text{ mg/dm}^3$ (stosunek molowy 1:2:1) oraz $\text{NH}_4^+ = 100 \text{ mg/dm}^3$, $\text{PO}_4^{3-} = 527,6 \text{ mg/dm}^3$, $\text{Mg}^{2+} = 134,9 \text{ mg/dm}^3$ (stosunek molowy 1:1:2), czas reakcji 1,5 godziny. Roztwór modelowy na bazie wody wodociągowej, MgSO_4 jako źródło magnezu [11]

Fig. 33. Influence of pH on the degree of ammonia nitrogen and phosphates removal. Initial concentration $\text{NH}_4^+ = 100 \text{ mg/L}$, $\text{PO}_4^{3-} = 1055.2 \text{ mg/L}$, $\text{Mg}^{2+} = 134.9 \text{ mg/L}$ (molar ratio 1:2:1) and $\text{NH}_4^+ = 100 \text{ mg/L}$, $\text{PO}_4^{3-} = 527.6 \text{ mg/L}$, $\text{Mg}^{2+} = 269.9 \text{ mg/L}$ (molar ratio 1:1:2), reaction time 1.5 hours. Model solution prepared on tap water, MgSO_4 as a magnesium source [11]



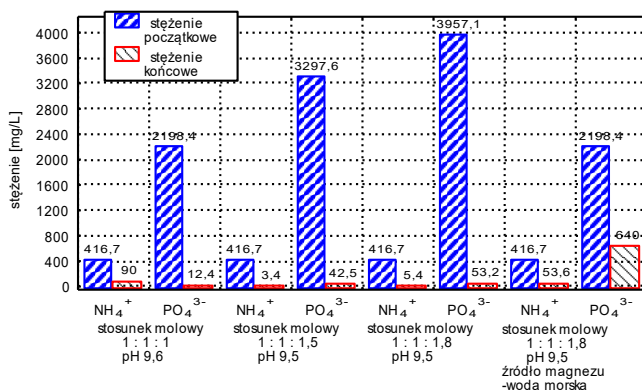
Rys. 34. Wpływ stosunku molowego na stężenie końcowe azotu amonowego i fosforanów. Czas reakcji 1,5 godziny, wody nadosadowe z zagęszczacza i WKFo oraz odcieki z wirówki w ilości 4:2:4; jako dodatkowe źródło magnezu – MgSO_4 , fosforanów KH_2PO_4 . Stężenie początkowe $\text{NH}_4^+ = 605 \text{ mg/dm}^3$, $\text{PO}_4^{3-} = 412,5 \text{ mg/dm}^3$, $\text{Mg}^{2+} = 117,2 \text{ mg/dm}^3$ (stosunek molowy 1:0,13:0,14) [11]

Fig. 34. Influence of molar ratio on the final concentration of ammonia nitrogen and phosphates. Reaction time 1.5 hours, supernatants from gravity thickener and open digestion chamber and centrifuge concentrates in proportion 4:2:4; additional source of magnesium MgSO_4 and phosphates KH_2PO_4 . Initial concentration $\text{NH}_4^+ = 605 \text{ mg/L}$, $\text{PO}_4^{3-} = 412.5 \text{ mg/L}$, $\text{Mg}^{2+} = 117.2 \text{ mg/L}$ (molar ratio 1:0.13:0.14) [11]



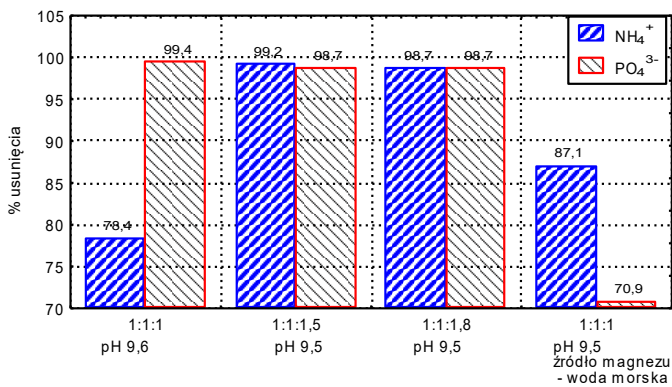
Rys. 35. Wpływ stosunku molowego na procent usunięcia azotu amonowego i fosforanów. Czas reakcji 1,5 godziny, wody nadosadowe z zagęszczacza i WKFo oraz odcieki z wirówki w ilości 4:2:4; jako dodatkowe źródło magnezu - MgSO₄, fosforanów KH₂PO₄. Stężenie początkowe NH₄⁺ = 605 mg/dm³, PO₄³⁻ = 412,5 mg/dm³, Mg²⁺ = 117,2 mg/dm³ (stosunek molowy 1:0,13:0,14) [11]

Fig. 35. Influence of molar ratio on the degree of ammonia nitrogen and phosphates removal. Reaction time 1.5 hours, supernatants from gravity thickener and open digestion chamber and centrifuge concentrates in proportion 4:2:4; additional source of magnesium MgSO₄ and phosphates KH₂PO₄. Initial concentration NH₄⁺ = 605 mg/L, PO₄³⁻ = 412.5 mg/L, Mg²⁺ = 117.2 mg/L (molar ratio 1:0.13:0.14) [11]



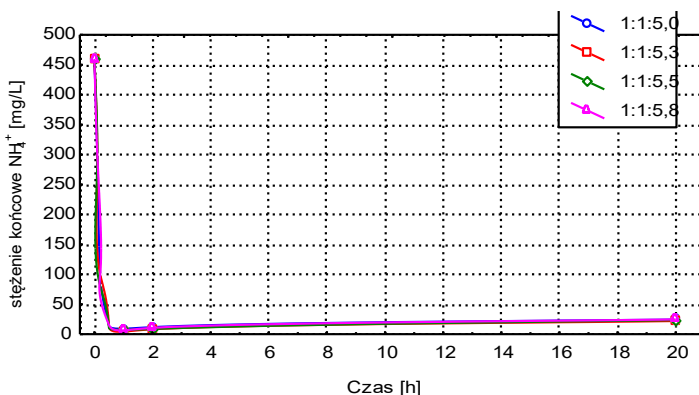
Rys. 36. Wpływ stosunku molowego na stężenie końcowe azotu amonowego i fosforanów. Czas reakcji 1,5 godziny, pH roztworu 9,5, wody nadosadowe z zagęszczacza i WKFo oraz odcieki z wirówki w ilości 4:2:4; jako dodatkowe źródło magnezu - MgSO₄, fosforanów KH₂PO₄ [11]

Fig. 36. Influence of molar ratio on the final concentration of ammonia nitrogen and phosphates. Reaction time 1.5 hours, initial solution pH = 9.5, supernatants from gravity thickener and open digestion chamber and centrifuge concentrates in proportion 4:2:4; additional source of magnesium MgSO₄ and phosphates KH₂PO₄ [11]



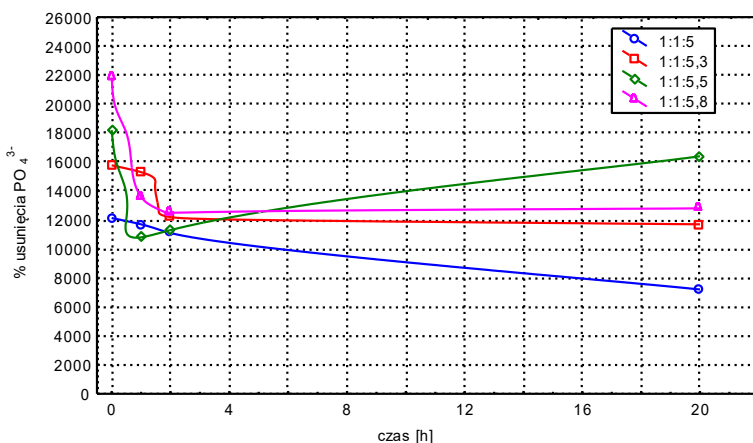
Rys. 37. Wpływ stosunku molowego na procent usunięcia azotu amonowego i fosforanów. Czas reakcji 1,5 godziny, pH roztworu 9,5, wody nadosadowe z zagęszczacza i WKFo oraz odcieki z wirówki w ilości 4:2:4; jako dodatkowe źródło magnezu - MgSO_4 , fosforanów KH_2PO_4 [11]

Fig. 37. Influence of molar ratio on the degree of ammonia nitrogen and phosphates removal. Reaction time 1.5 hours, initial solution pH = 9.5, supernatants from gravity thickener and open digestion chamber and centrifuge concentrates in proportion 4:2:4; additional source of magnesium MgSO_4 and phosphates KH_2PO_4 [11]



Rys. 38. Wpływ stosunku molowego oraz czasu reakcji na stężenie końcowe azotu amonowego. Czas reakcji 1, 2, 20 godziny, pH roztworu 9,5, wody nadosadowe z zagęszczacza i WKFo oraz odcieki z wirówki w ilości 4:2:4; jako dodatkowe źródło magnezu - MgSO_4 , fosforanów KH_2PO_4 [11]

Fig. 38. Influence of molar ratio on the degree of ammonia nitrogen and phosphates removal. Reaction time 1.5 hours, initial solution pH = 9.5, supernatants from gravity thickener and open digestion chamber and centrifuge concentrates in proportion 4:2:4; additional source of magnesium MgSO_4 and phosphates KH_2PO_4 [11]



Rys. 39. Wpływ stosunku molowego oraz czasu reakcji na końcowe stężenie fosforanów. Czas reakcji 1, 2, 20 godziny, pH roztworu 9,5, wody nadosadowe z zagęszczacza i WKFo oraz odcieki z wirówki w ilości 4:2:4; jako dodatkowe źródło magnezu - MgSO_4 , fosforanów KH_2PO_4 [11]

Fig. 39. Influence of molar ratio and reaction time on the final concentration of phosphates. Reaction time 1, 2, 20 hours, initial solution pH = 9.5, supernatants from gravity thickener and open digestion chamber and centrifuge concentrates in proportion 4:2:4; additional source of magnesium MgSO_4 and phosphates KH_2PO_4 [11]

5. Wnioski

1. Przeprowadzone analizy wykazały, że możliwe jest usunięcie azotu amonowego z wód osadowych, poprzez jego strącanie w postaci osadu fosforanu magnezowo-amonowego określanego w literaturze jako struwit.
2. Skuteczność procesu strącania struwitu zależy od odczynu środowiska, uzyskanego stosunku molowego pomiędzy trzema składnikami osadu $\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+}$.
3. Na skuteczność strącania azotu amonowego i fosforanów miał wpływ czas reakcji. Skuteczność wytrącania się osadu następowało w krótkim czasie od 1 do 2 godzin. Wydłużony czas reakcji od 2 do 20 godzin spowodował bądź uwalnianie się fosforanów i azotu amonowego, bądź nie uzyskiwano zwiększonego efektu strącania fosforu.
4. Najskuteczniejsze usunięcie (strącenie) azotu amonowego z wód osadowych uzyskano przy pH = 9,5 oraz dla stosunku molowego 1:1:1,5 i 1:1:1,8.
5. Podczas strącania fosforanów z wód osadowych ważniejszą rolę odgrywał odczyn, aniżeli stosunki molowe. W zakresie pH 9,0÷9,5 uzyskiwano bardzo skuteczne strącanie fosforanów w granicach od 99,0 do 99,4%.
6. Stwierdzono, że limitującym składnikiem warunkującym tworzenie się osadu fosforanu magnezowo-amonowego był jon magnezowy.

Literatura

1. **Aleksiejew W. N.:** Analiza jakościowa. PWN, Warszawa, 1968.
2. **Anielak A. M.:** Chemiczne i fizyko-chemiczne oczyszczanie ścieków. PWN, Warszawa, 2000.
3. **Bień I.B., Wolny L., Wolski P.:** Wpływ ultradźwięków na strukturę osadów ściekowych w procesie ich kondycjonowania. XII Konferencja Naukowo-Techniczna pt. „Osady ściekowe – problem aktualny. Częstochowa – Ustroń, 2001.
4. **Biskupski A., Borowik M., Górecki H., Przepierka S.:** Koncepcja technologiczna procesu usuwania jonów fosforanowych i amonowych z roztworów odpadowych z jednoczesnym wytwarzaniem jednowodnego fosforanu magnezowo–amonowego. Prace Naukowe ITNiNM Politechniki Wrocławskiej, nr 37, 1990.
5. **Borowik M., Biskupski A.:** Badanie procesu dehydratacji sześciowodnego fosforanu magnezowo–amonowego metodą rekrytalizacji z udziałem roztworów wodnych. Prace Naukowe ITNiNM Politechniki Wrocławskiej, nr 37, 1990.
6. **Broda R.:** Usuwanie biogenów na oczyszczalni ścieków „Jamno” w Koszalinie. Konferencja Naukowo-Techniczna: Rok 2000 na oczyszczalniach ścieków, Mieleno – Szczecin. Org. Miejskie Przedsiębiorstwo Wod. Kan. w Koszalinie, KEMiPOL Police. Szczecin, 1999.
7. **Coleman O.:** Przeróbka i gospodarka osadami w oczyszczalniach usuwających związki biogenne. Materiały Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej pt.: „Usuwanie związków biogennych ze ścieków. LEM PROJEKT s.c. Kraków, 1997.
8. **Durrant A.E., Scrimshaw M. D., Stratful I., Lester J. N.:** Review of the feasibility of recovering phosphate from wastewater for use as a raw material by the phosphate industry. Environmental Technology, 20, 1999.
9. **Kowal A.L.:** Odnowa wody. Podstawy teoretyczne procesów. WPWr, Wrocław 1997.
10. **Liberti L., Boari G., Petruzzelli D., Passino R.:** Nutrient removal and recovery from wastewater by ion exchange. Water Research, 15, 1981.
11. **Majewska A.:** Stacja oczyszczania odcieków z gospodarki osadowej. Politechnika Koszalińska. Praca magisterska. Koszalin, 2000.
12. **Malej J., Boguski A.:** Zanieczyszczanie wód osadowych z beztlenowej przeróbki osadów. Sprawozdanie z tematu badawczego. 2000.
13. **Malej J., Boguski A.:** Zmniejszenie ładunku zanieczyszczeń w cieczy nadosadowej w procesie zagęszczania osadu. Rocznik Ochrony Środowiska Tom 2, Rok 2000.
14. **Malej J., Sikora K.:** Wybrane problemy oczyszczania wód osadowych. XII Konferencja Naukowo-Techniczna pt. „Osady ściekowe – problem aktualny. Częstochowa – Ustronie. 2001.
15. **Malej J.:** Oczyszczanie ścieków z zastosowaniem cyrkulacyjnych komór osadu czynnego wybrane zagadnienia technologiczne i zasady wymiarowania. Wydawnictwo: Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Oddział Wielkopolski, Poznań 1999.

16. **Malej J.:** Wybrane problemy przeróbki osadów ściekowych Rocznik Ochrony Środowiska Tom 2, Rok 2000.
17. **Petlicka-Raj E.:** Usuwanie azotu amonowego ze ścieków metodą wytrącania osadu fosforanu magnezowo-amonowego. Praca doktorska . Politechnika Krakowska 1986.
18. **Schuilng R.D., Andrade A.:** Recovery of struvite from calf manure. Environmental Technology, 20, 1999.
19. **Booker N. A., Priestley A. J., Fraser I. H.:** Struvite formation in wastewater treatment plants: opportunities for nutrient recovery. Environmental Technology, vol. 20, p. 777, 1999.
20. **Shin H. S., Lee S. M.:** Removal of nutrients in wastewater by using magnesium salts. Environmental Technology, vol. 19, 1997.
21. **Stratful I., Brett S., Scrimshaw M. B., Lester J. N.:** Biological phosphorus removal, its role in phosphorus recycling. Environmental Technology, 20, 1999.
22. **Urbaniak M.:** Przerób i wykorzystanie osadów ze ścieków komunalnych. Ekoinżynieria. Lublin – Łódź, 1997.
23. **Zielewicz-Madej E., Fukas-Płonka Ł.:** Kryterium wyboru sposobu przeróbki osadów ściekowych. Konferencja Szkoleniowa pt.: „Przeróbka i zagospodarowanie osadów dla małych i średnich oczyszczalni ścieków. Gdańska Fundacja Wody. Gdańsk, 1998.
24. **Cholewa L.:** Fizyczno-mechaniczne metody uzdatniania wody zasilającej urządzenie grzewcze. II Ogólnopolska Konferencja pt.: „Chemia w ochronie środowiska” Politechnika Lubelska. Lublin. 18÷20 X 1993.

Selected Problems Of Sludge Waters Treatment

Abstract

Sludge waters:

- gravity thickeners supernatants,
- mechanical thickeners centrates and filtrates,
- sludge dewatering centrates and filtrates,
- digesters supernatants,

often contain high concentration of pollutants. Exemplary values of sludge waters contaminants concentration:

- COD – $500 \div 10000$ mg O₂/L,
- BOD₅ – $150 \div 1000$ mg O₂/L,
- Suspended solids – $400 \div 13000$ mg/L,
- Ammonia nitrogen – $300 \div 1000$ mg N-NH₄⁺/L,
- Phosphates – $30 \div 100$ mg P/L.

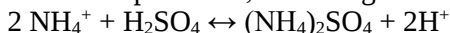
During organic matter anaerobic decomposition organic nitrogen is converted to ammonia nitrogen, which is released to supernatants in digestion chambers. The results of authors' research showed high nutrients concentration: $3125 \div 3560 \text{ mg (N+P)/L}$.

Introducing high loads of contaminants, particularly nutrients, with sludge waters to biological reactor inflow can result in diminution of wastewater treatment efficiency.

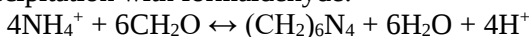
Phosphor compounds are usually removed from sludge waters through precipitation. Ammonia nitrogen is removed through physico-chemical methods. But regarding high concentration of suspended solids in sludge waters (up to 13000 mg/L) many physico-chemical processes can not be applied.

Ammonia stripping must be supplemented with additional processes e.g. ammonia precipitation, because direct introducing gas ammonia to the atmosphere is not allowed. Among known methods there are:

✓ binding ammonia in the sulphate salt, according to the reaction:



✓ chemical precipitation with formaldehyde:



Originating compound hexatetramethyleno-tetraamine is an efficient disinfectant and can be applied to disinfection of screenings and containers for solid wastes from wastewater treatment plants.

✓ magnesium-ammonia phosphate ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) precipitation.

The objective of the research was to describe the conditions of magnesium-ammonia phosphate precipitation in relation to gravity thickeners and digesters supernatants and centrifuge centrates.

The results showed:

1. Possibility of ammonia nitrogen removing from sludge waters through magnesium-ammonia phosphate (struvite) precipitation.
2. Efficiency of struvite precipitation depends on pH and molar ratio of NH_4^+ : PO_4^{3-} : Mg^{2+} . The most advantageous conditions were pH $9.0 \div 9.5$ and molar ratio $1:1:1.5 \div 1.8$.
3. More important factor than NH_4^+ : PO_4^{3-} : Mg^{2+} molar ratio was solution pH. In the range of pH $9.0 \div 9.5$ efficiency of phosphates removal reached 99.0 to 99.4% .
4. Struvite precipitation is also related to reaction time. Effective ammonia nitrogen and phosphates precipitation occurred in 1 to 2 hours time. Longer time 2 to 20 hours gave no improvement of nutrients removing and in some series resulted in slight releasing of previously precipitated phosphates and ammonia nitrogen.
5. The factor limiting magnesium-ammonia phosphate forming was magnesium ion.