

Wpływ czynników fizyko-chemicznych na specjację fosforu w osadach ściekowych powstających w technologii EvU-Perl

*Elżbieta Bezak-Mazur
Politechnika Świętokrzyska, Kielce*

*Agnieszka Mazur
Wyższa Inżynierska Szkoła Bezpieczeństwa i Organizacji Pracy, Radom*

1. Wstęp

W osadach ściekowych powstających po oczyszczeniu ścieków komunalnych znajdują się związki fosforu i azotu. Tak więc osady ściekowe można traktować jako wtórne źródło biogenów [14]. Jedną z istotnych informacji pozwalających ocenić rolę osadów jako wtórnego źródła biogenów jest ilość zawartego w nich fosforu biologicznie dostępnego, który może być uwalniany z osadów i wykorzystywany w procesie produkcji pierwotnej. Do określenia zawartości fosforu biologicznie dostępnego wykorzystuje się metody analizy specjacyjnej. W naszych wcześniejszych badaniach wybrano metody analizy specjacyjnej fosforu w osadach [2], a następnie zbadanie jego specjacji w osadach powstających przy oczyszczaniu ścieków z wykorzystaniem różnych rozwiązań technologicznych i różnych warunków prowadzenia procesu oczyszczania. Dotychczas zbadano specjację fosforu w osadzie nadmiernym powstającym podczas oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego [3, 4] i poddawanym działaniu różnych warunków fizyko-chemicznych. W niniejszej pracy zaprezentowano wyniki badań specjacji fosforu w osadzie powstającym w technologii EvU-Perl, stanowiącej swoiste połączenie metody osadu czynnego z zawirowalnym złożem biologicznym. Technologia EvU-Perl jest przykładem zastosowania immobilizacji biomasy w oczyszczaniu ścieków. Biomasa jest unieruchamiana na walcowatych kształtkach wykonanych z materiału polimerycznego. Kształtki stanowią wypełnienie komór napowietrzania [17].

2. Część doświadczalna

2.1. Wybór obiektu badań

Badano specjację związków fosforu w osadzie nadmiernym pochodzącym z oczyszczalni wykorzystującej technologię EvU-Perl, będącą swoistym połączeniem metody osadu czynnego z zawirowalnym złożem biologicznym.

2.2. Wpływ natleniania na specjację fosforu

Próbki osadu nadmiernego o objętości 30 cm^3 natleniano prowadząc barbotaż powietrzem o natężeniu przepływu $50\text{ dm}^3/\text{godz.}$ w czasie 5, 10, 20, 30, 40, 50 i 60 minut.

2.3. Badanie wpływu ultradźwięków na specjację fosforu

Próbki osadu nadmiernego o objętości 30 cm^3 poddano działaniu ultradźwięków wykorzystując myjkę ultradźwiękową Merck eurolab, przy zastosowaniu 100% mocy. Nadźwiękowanie prowadzono przez 3, 6, 9, 12 i 15 minut.

2.4. Badanie wpływu obecności czynników strącających

Próbki osadu nadmiernego o objętości 30 cm^3 zadano 5 cm^3 0,3 M roztworu czynnika strącającego, tj. FeCl_3 lub $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Czas działania czynnika strącającego wynosił 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 30, 45, 50, 60, 70 i 80 minut.

2.5. Badanie wpływu temperatury na specjację fosforu

Próbki osadu nadmiernego o objętości 30 cm^3 zadano 5 cm^3 0,3M roztworu czynnika strącającego, tj. FeCl_3 lub $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, a następnie termostatowano przez 1 godzinę w temperaturach: 5, 10, 15, 20, 25, 30°C .

2.6. Metodyka specjacji

W zmodyfikowanych wymienionych w punktach 2-5 czynnikami osadzie wykonano specjację związków fosforu metodą Goltermana [6]. Pozwala ona na wydzielenie czterech frakcji. Są to:

- frakcja I – otrzymana w wyniku dwukrotnej, dwugodzinnej ekstrakcji 40 cm^3 0,05M Ca-EDTA, zawierająca fosfor zasocjowany z tlenkami i hydroksytlenkami żelaza, manganu;
- frakcja II – otrzymana w wyniku 18-godzinnej ekstrakcji 40 cm^3 0,10M Na-EDTA, zawierająca fosfor zasocjowany z węglanami;
- frakcja III – otrzymana w wyniku dwugodzinnej ekstrakcji 20 cm^3 0,50M H_2SO_4 , zawierająca fosfor występujący w rozpuszczalnych połączeniach z materią organiczną;

- frakcja IV – otrzymana w wyniku dwugodzinnej ekstrakcji 20 cm³ 2,00M NaOH pozostałości po roztworzeniu nadtlenodisiarczaniem w środowisku kwasu siarkowego, zawierająca tzw. fosfor pozostały, czyli związany z glinokrzemianami oraz zawarty w materii organicznej w postaci połączeń nie ulegających działaniu kwasu siarkowego we frakcji III.

Po każdym etapie ekstrakcji próbkę sączone, przemywano wodą destylowaną, a w ekstraktach oznaczano fosfor.

2.7. Oznaczanie fosforu

W ekstraktach uzyskanych po poszczególnych etapach ekstrakcji oznaczano zawartość fosforu jako fosfor ogólny. Oznaczanie wykonano, zgodnie z PN, metodą spektrofotometryczną, po uprzednim utlenieniu próby nadtlenodisiarczaniem (VI) potasu [13]. W oznaczeniach wykorzystano spektrofotometr Marcel Media.

2.8. Analiza statystyczna wyników

W celu określenia zależności między specjacją fosforu (zmienna zależna) a wpływem wybranych czynników fizyko-chemicznych: obecność tlenu, nadźwźwiękowanie, zmiana temperatury, obecność czynników strącających przy zróżnicowanym czasie działania (zmienna niezależna) zastosowano analizę regresji wielokrotnej [5]. Do obliczeń wykorzystano moduły programu Statistica PL.

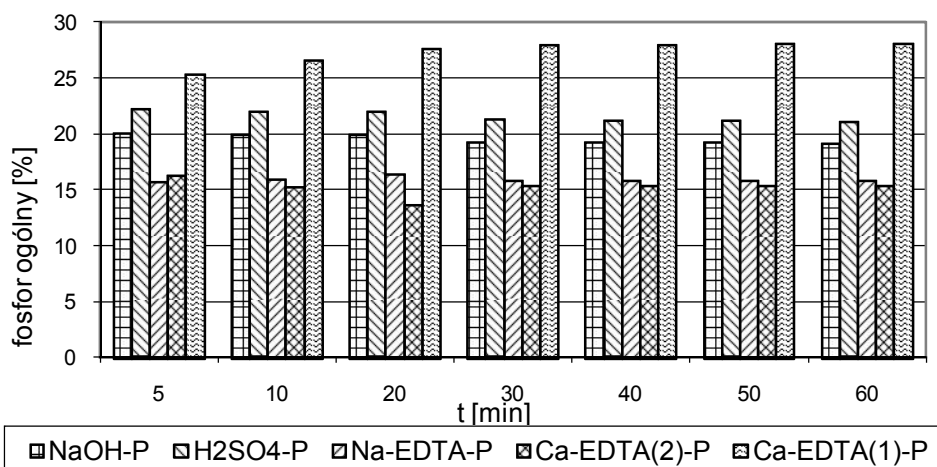
3. Wyniki i ich dyskusja

Uśrednione wyniki (z trzech serii badań) specjacji osadu wyjściowego i osadów modyfikowanych wybranymi czynnikami fizyko-chemicznymi przedstawiono w tabeli 1 i na rys. 1÷6.

Tabela 1. Wyniki analizy specjacyjnej osadu

Table 1. Results of the speciation analysis of the sludge samples

Frakcja	Oznaczenie frakcji	% udział frakcji
I	Ca-EDTA (1)-P	25,35
	Ca-EDTA (2)-P	16,27
II	Na-EDTA-P	20,24
III	H ₂ SO ₄ -P	22,09
IV	NaOH-P	15,86



Rys. 1. Wpływ czasu natleniania na średnią zawartość fosforu [%] wyrażonego jako fosfor ogólny w osadzie nadmiernym pochodzącym ze złoża biologicznego, z podziałem na frakcje uzyskane metodą Goltermanna

Fig. 1. The effect of oxygenation on the average total-P content [%] in biofilter surplus sludge, P-fractionation obtained with the Golterman method

Spośród kilku znanych w literaturze [6, 15, 9] metod specjacji fosforu wybrano metodę Goltermanna. Jak wykazały nasze wcześniejsze badania [2], metoda ta ma kilka istotnych zalet, przemawiających za jej wykorzystaniem do specjacji fosforu w osadach. Należy do nich zaliczyć:

- 1) używanie odczynników chelatujących, takich jak Ca-EDTA, Na-EDTA, niehydrolizujących. W ten sposób unika się zmiany odczynu próby i ewentualnego rozpuszczania związków fosforu przy zmieniającym się odczynie;
- 2) formy fosforu otrzymywane w kolejnych ekstraktach są nieaktywne względem siebie, nie adsorbują wzajemnie i nie utrudniają dostępu kolejnego ekstrahenta;
- 3) czas ekstrakcji jest stosunkowo krótki;
- 4) frakcja I, czyli frakcja uzyskiwana po dwukrotnej ekstrakcji Ca-EDTA, jest utożsamiana wprost z frakcją mobilną i biologicznie dostępną [7,10].

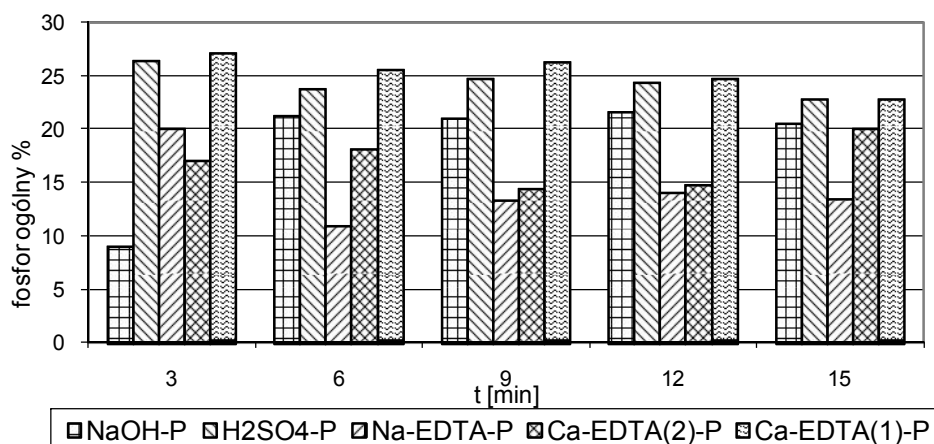
Ilości fosforu uwalnianego z osadów podczas biologicznego oczyszczania ścieków zależą od warunków chemicznych, biologicznych i fizycznych panujących w oczyszczalni. Jednym z podstawowych warunków decydujących o uwalnianiu i gromadzeniu fosforu w osadach jest obecność tlenu. W warunkach anaerobowych (beztlenowych) ma miejsce uwalnianie fosforu przez tzw. zwrotne rozpuszczanie [8], natomiast w warunkach aerobowych (tlenowych)

fosfor jest przyswajany przez bakterie obecne w masie osadu lub w błonie biologicznej.

Doceniając rolę natleniania w defosfatacji, wybraliśmy jako jeden z czynników natlenianie. Próbkę osadu były napowietrzane w czasie od 5 do 60 minut. Następnie dla każdej z nich, włącznie z próbką zerową (nienatlenianą), wykonano analizę specjacyjną fosforu. Wyniki tej analizy, w wersji procentowych udziałów frakcji specjacyjnych, są przytoczone na rys. 1, a w tabeli 1 podano procentowe udziały frakcji w próbce nienatlenionej. Natlenianie sprzyja wzrostowi udziału frakcji I, czyli frakcji fosforu zasocjowanego z tlenkami i hydroksytlenkami żelaza i manganu. Wzrost udziału procentowego tej frakcji wynosi prawie 2% z 41,80% dla osadu nienatlenianego do 43,53% po 30 minutach natleniania i 43,58% po 60 minutach. Udziały pozostałych frakcji zmieniają się w granicach jednego procenta. Wzrost udziału frakcji I można powiązać z możliwością utleniania żelaza obecnego w osadzie do nierozpuszczalnego wodorotlenku $\text{Fe}(\text{OH})_3$, który ze związkami fosforu tworzy asocjaty podlegające sedymentacji. Zdaniem Kentzera [10], utlenianie żelaza i tworzenie asocjatów oraz redukcja żelaza i rozpuszczanie asocjatów są podstawowym mechanizmem decydującym o przemieszczaniu fosforu z wody do osadu i odwrotnie. Podczas natleniania badanego osadu zastają stworzone warunki do utleniania związków żelaza, a następnie do utworzenia sedymentujących asocjatów z zaadsorbowanymi związkami fosforu, co znalazło odzwierciedlenie we wzroście procentowego udziału frakcji Ca-EDTA-P w osadzie.

Wybór ultradźwięków jako czynnika wpływającego na specjację fosforu był podyktowany coraz liczniejszymi doniesieniami o ich wykorzystywaniu w technologii oczyszczania ścieków i w kondycjonowaniu osadów ściekowych [12]. Wykorzystywanie ultradźwięków jest związane z oddziaływaniem mechanicznym, chemicznym i cieplnym na błony komórek bakteryjnych [16].

Dla badanych próbek osadu pod wpływem ultradźwięków wzrasta udział frakcji I, a zwłaszcza jej części uzyskiwanej po drugiej ekstrakcji, tj. Ca-EDTA(2) (rys. 2). W miarę wzrostu czasu nadźwiękowania, udział tej frakcji wzrósł z wyjściowych 16,27% do 20,09% po 15 minutach działania czynnika. Drugą frakcją, dla której zaobserwowano zmiany procentowych udziałów pod wpływem działania ultradźwięków, była frakcja NaOH-P (rys. 2). Już po 6 minutach działania ultradźwięków udział tej frakcji wzrósł do 21,0%. Wpływ ultradźwięków na tę frakcję, zawierającą fosfor w postaci połączeń organicznych, należy powiązać ze zmianami budowy związków organicznych pod wpływem ultradźwięków [16].



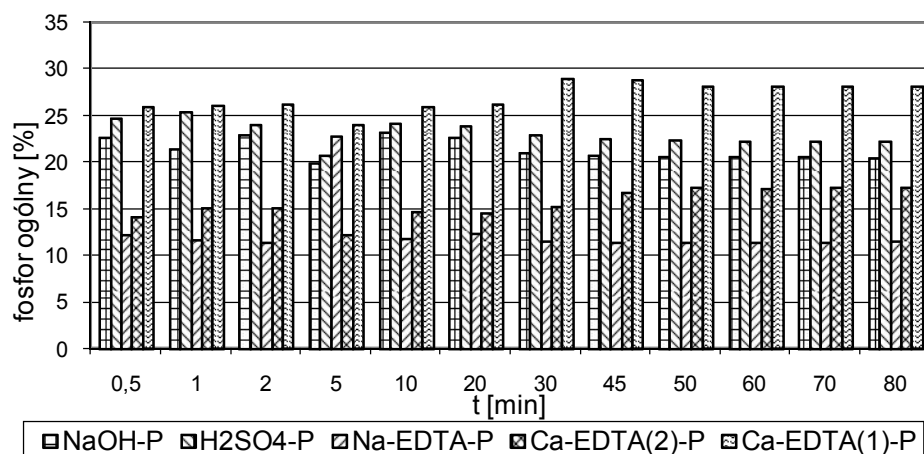
Rys. 2. Wpływ czasu nadzwiewkowania na średnią zawartość fosforu [%] wyrażonego jako fosfor ogólny w osadzie nadmiernym pochodzącym ze złoża biologicznego, z podziałem na frakcje uzyskane metodą Goltermiana

Fig. 2. The effect of ultrasonication on the average total-P content [%] in biofilter surplus sludge; P-fractionation obtained with the Golterman method

Kolejnym analizowanym czynnikiem była obecność substancji strącających. Są one stosowane przy usuwaniu fosforu metodami chemicznymi, np. w wersji strącania symultanicznego, gdy odczynniki strącające są dawkowane do komory osadu czynnego [10]. Wpływ substancji strącających na specjację fosforu zbadano poddając osady działaniu 0,3M roztworów chlorku żelaza (III) oraz siarczanu glinu, w czasie od 0,5 minuty do 80 minut.

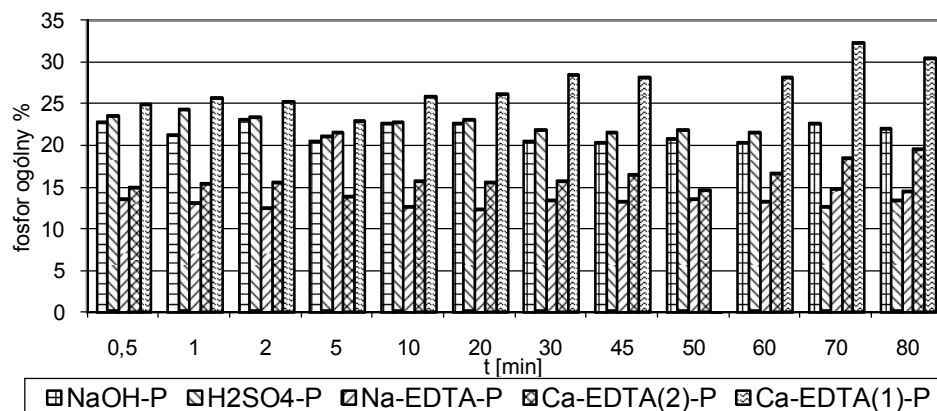
Wyniki analizy specjacyjnej, zaprezentowane na rys. 3 i 4, wskazują na dominację frakcji I, czyli Ca-EDTA(1)-P i Ca-EDTA(2)-P. Udziały omawianej frakcji wzrastają w miarę wydłużania czasu kontaktu z czynnikiem strącającym. W przypadku zastosowania jako czynnika strącającego FeCl_3 udział frakcji I wzrasta z wyjściowych 41,80% do 46,62% po 60 minutach kontaktu, zaś w przypadku zastosowania czynnika strącającego, jakim jest $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, wzrost udziału frakcji I wynosi prawie 2%.

Znając wpływ temperatury na szybkość reakcji chemicznych, w tym szybkość reakcji hydrolizy zachodzących po dodaniu czynników strącających [11], przeanalizowano wpływ temperatury na specjację fosforu. W tym celu termostatowano w temp. od 0 do 30°C próbki osadów poddane działaniu czynnika strącającego. Wyniki specjacji uzyskane dla próbek termostatowanych w obecności chlorku żelaza (III) wskazują tylko na około 2% wzrost udziału frakcji Ca-EDTA(1)-P i Na-EDTA-P (rys. 5). Wpływ temperatury w obecności drugiego czynnika strącającego, tj. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, jest analogiczny (rys. 6).



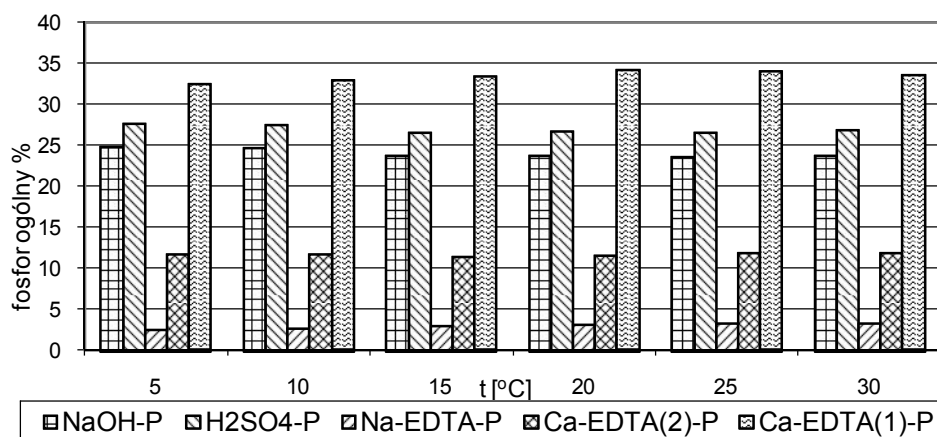
Rys. 3. Wpływ substancji strącającej FeCl_3 o stężeniu 0,30 M przy różnym czasie działania, na średnią zawartość fosforu [%] wyrażonego jako fosfor ogólny, w osadzie nadmiernym pochodzącym ze złoża biologicznego z podziałem na frakcje uzyskane metodą Goltermana

Fig. 3. The effect of the time-dependent precipitation of FeCl_3 (0.30 M concentration) on the average total-P content [%] in biofilter surplus sludge; P-fractionation obtained with the Goltzman method



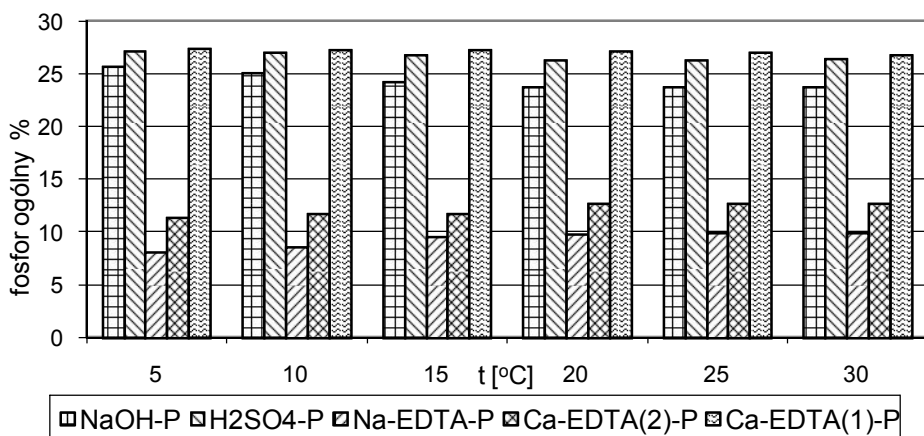
Rys. 4. Wpływ substancji strącającej $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ o stężeniu 0,30 M przy różnym czasie działania, na średnią zawartość fosforu [%] wyrażonego jako fosfor ogólny, w osadzie nadmiernym pochodzącym ze złoża biologicznego, z podziałem na frakcje uzyskane metodą Goltermana

Fig. 4. The effect of the time-dependent precipitation of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (0.30 M concentration) on the average total-P content [%] in biofilter surplus sludge; P-fractionation obtained with the Goltzman method



Rys. 5. Wpływ temperatury na średnią zawartość fosforu [%] wyrażonego jako fosfor ogólny, w osadzie nadmiernym z podziałem na frakcje uzyskane metodą Goltermana, w obecności czynnika strącającego FeCl₃ o stężeniu 0,30 M

Fig. 5. The effect of temperature changes on the average total-P content [%] in biofilter surplus sludge in the presence of a precipitating medium (FeCl₃ with a concentration of 0.30 M); P-fractionation obtained with the Golterman method



Rys. 6. Wpływ temperatury na średnią zawartość fosforu [%] wyrażonego jako fosfor ogólny w osadzie nadmiernym pochodzącym ze złoża biologicznego z podziałem na frakcje uzyskane metodą Goltermana, w obecności czynnika strącającego Al₂(SO₄)₃ o stężeniu 0,30 M

Fig. 6. The effect of temperature changes on the average total-P content [%] in biofilter surplus sludge in the presence of precipitating medium (Al₂(SO₄)₃ with a concentration of 0.30 M); P-fractionation obtained with the Golterman method

Dla osadu ze złoża biologicznego EvU-Perl uzyskano znacznie mniejsze różnice udziałów frakcji specjacyjnych fosforu w porównaniu z badanym wcześniej [3, 4] osadem pochodzącym z oczyszczalni wykorzystującej metodę osadu czynnego. Przyczyn mniejszego wpływu czynników fizyko-chemicznych na specjację należy upatrywać w ruchu kształtek złoża, które osłabiają działanie czynników. Tym niemniej, w celu określenia zależności pomiędzy udziałem form specjacyjnych fosforu w osadach a wpływem czynników fizyko-chemicznych, przeprowadzono analizę regresji wielokrotnej. Uzyskane w jej wyniku wartości współczynników zebrano w tabeli 2.

Tabela 2. Wartości współczynników czynnikowych określających wpływ parametrów fizyko-chemicznych na specjację fosforu w osadzie

Table 2. Values of the factor coefficients determining the effect of the physical and chemical parameters on the P speciation in sewage sludge

Frakcja	natlenianie	nadźwiewkowanie	FeCl ₃	temperatura	czas
	A	B	C	D	E
Ca-EDTA(1+2)-P	6,329	0,665	1,291	0,321	0,823
Na-EDTA-P	6,389	0,642	1,313	0,353	0,885
H ₂ SO ₄ -P	6,372	0,568	1,305	0,404	0,812
NaOH-P	6,345	0,526	1,274	0,411	0,805

Dane zebrane w tabeli pozwalają na zapisanie równań dla poszczególnych frakcji fosforu w postaci:

$$[\text{Ca-EDTA(1+2)-P}] = 6,329A + 0,065B + 1,291C + 0,321D + 0,823E$$

$$[\text{Na-EDTA-P}] = 6,389A + 0,642B + 1,313C + 0,353D + 0,885E$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_4\text{-P}] = 6,372A + 0,568B + 1,305C + 0,404D + 0,812E$$

$$[\text{NaOH-P}] = 6,345A + 0,526B + 1,274C + 0,411D + 0,805E$$

gdzie:

[...] – stężenie fosforu w danej frakcji

A – natlenianie

B – nadźwiewkowanie

C – stężenie substancji strącającej

D – temperatura

E – czas

Reasumując powyższe dane należy stwierdzić, że na specjację fosforu w osadzie pochodzącym ze złoża biologicznego EvU-Perl największy wpływ ma natlenianie. Wpływ pozostałych badanych parametrów jest mniejszy. Pod wpływem natleniania wzrasta udział frakcji mobilnej i biologicznie dostępnej, co stwarza korzystniejsze warunki dostępności fosforu przy rolniczym wykorzystywaniu osadów ściekowych.

Literatura

1. **Bever J., Stein A., Teichman H.:** *Zaawansowane metody oczyszczania ścieków*. Oficyna Wydawnicza Projprem-Eko, Bydgoszcz 1997.
2. **Bezak-Mazur E., Mazur A.:** *Specjacja fosforu w osadach ściekowych*. II Kongres Inżynierii Środowiska, Monografia Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Materiały Konferencyjne, 33, 281-289, 2005.
3. **Bezak-Mazur E., Mazur A.:** *Wpływ wybranych czynników fizyko-chemicznych na specjację fosforu w osadzie nadmiernym*. Ekol. Techn. Suplement. XIV, 5-7, 2006.
4. **Bezak-Mazur E., Mazur A.:** *Wpływ warunków prowadzenia defosfatacji na specjację fosforu w osadach ściekowych*. Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej, 22, 133-142, 2005.
5. **Brandt S.:** *Analiza danych. Metody statystyczne i obliczeniowe*. Tłum. L. Szymański, PWN, Warszawa, 2002.
6. **Golterman H.L.:** *Fractionation of sediment phosphate with chelating compounds: a simplification, and comparison with other methods*. Hydrobiologia, 335, 87-95, 1996.
7. **Golterman A.:** *Reflections on fractionation and bioavailability of sediment bound phosphate*. Arch. Hydrobiol., 30, 1-4, 1998.
8. **Hartmann L.:** *Biologiczne oczyszczanie ścieków*. Wyd. Instalator Polski, Warszawa, 1999.
9. **Hieltjes A., Lijklema L.:** *Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediment*. J. Environ. Qual., 9, 405-407, 1980.
10. **Kentzer A.:** *Fosfor i jego biologicznie dostępne frakcje w osadach jezior o różnej trofii*. Rozprawa habilitacyjna, UMK, Toruń, 2001.
11. **Kowal A., Świdarska-Bróż M.:** *Oczyszczanie wody*. PWN, Warszawa – Wrocław, 1996.
12. **Nowak D., Wójcik-Szczedzińska M., Bień J.:** *Charakterystyka osadów ściekowych w aspekcie mikrobiologicznym*. Mat. Konf. Osady ściekowe w praktyce, Częstochowa – Ustroń, 21-26, 1998.
13. Polska Norma – PN-EN 1189-2000: *Woda i ścieki. Oznaczanie fosforu. Oznaczanie fosforu ogólnego po utlenieniu nadtlenodisirczanem (VI) potasu*.
14. **Szustakowski M.:** *Usuwanie i odzyskiwanie fosforu ze ścieków*. Chem. Inż. Ekol., t.8, nr 12, 1249-1255, 2001.
15. **Williams J.D., Syers J.K., Walker T.W.:** *Fractionation of soil inorganic phosphate by a modification of Chang and Jackson's procedure*. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 31-45, 1967.

16. **Zieleniewicz-Madej E., Samp P.:** *Ultradźwiękowa dezintegracja osadu nadmiernego przed stabilizacją tlenową*. II Kongres Inżynierii Środowiska PAN, Mat. Konf. tom I, Lublin, 32, 981-989, 2005.
17. **Żubrowska-Sudul M.:** *Przegląd badań nad oczyszczaniem ścieków z zastosowaniem technologii złoża ruchomego*. Rozprawa doktorska, Politechnika Warszawska, Warszawa, 2002.

The Effect of Selected Physical and Chemical Factors on Speciation of Phosphorus in Sewage Sludge Produced with Application of the Evu-Perl Technology

Abstract

Amounts of phosphorus liberated from sewage sludge during biological wastewater treatment depend on chemical, biological and physical conditions which are found in a treatment plant. Presence of oxygen is one of the basic conditions which decides of phosphorus liberation and accumulation. Under anaerobic conditions liberation of phosphorus through so-called return dissolving takes place [8], while under aerobic conditions phosphorus is assimilated by bacteria present in the sludge mass or in the biological film.

Phosphorus speciation in sewage sludge obtained with the EvU-Perl technology was analyzed using the Golterman method. The investigation was conducted for sludge samples subjected to the action of such factors as oxygenation, ultrasonification, precipitation and temperature changes in reference to unprepared sludge. The results show that the predominant fraction of phosphorus, with the content being more than 40%, is Ca-EDTA-P with phosphorus in the biologically available form. Oxygenation is reported to have the greatest influence on P speciation.

For a sludge from biological deposit EvU-Perl substantially lower differences of part of phosphorus speciation fractions in comparison to examined earlier [3, 4] sewage sludge coming from wastewater treatment plant using activated sludge method. Lower influence of physico-chemical factors on speciation is caused by movement of shapes used in the deposit, which weaken impact of factors. Even so, in order to determine dependence between part of phosphorus speciation forms in sewage sludge and impact of physico-chemical factors, analysis of multiple regression was conducted. Values of coefficients achieved after analysis are given in table 2.

To sum up data in table 2 following conclusions may be formulated:

- oxygenation has the biggest impact on speciation of phosphorus in sewage sludge coming from biological deposit EvU-Perl,
- influence of other examined parameters is lower,
- part of mobile and biologically available fractions is increasing during oxygenation; this creates favourable conditions of phosphorus availability when sewage sludge is used in agriculture.

