

Marek Romuald RYNKIEWICZ¹

JAKOŚĆ WÓD OSADOWYCH ODPLYWAJĄCYCH PODCZAS MECHANICZNEGO ODWADNIANIA OSADÓW Z GOSPODARSTW RYBACKICH

EFFECTIVENESS OF TREATMENT OF THE WATER SLUDGE IN THE PROCESS OF CONDITIONING AND DEWATERING OF THE SLUDGE FROM A FISH FARM

Abstrakt: Wody osadowe odpływające podczas mechanicznego odwadniania osadów ściekowych charakteryzują się najczęściej wysoką zawartością związków biogenych, dlatego podjęto badania, których celem było określenie jakości wód osadowych uzyskiwanych podczas odwadniania osadów kondycjonowanych siarczanem żelaza(III), siarczanem glinu lub tlenkiem wapnia. Każdy z przebadanych związków miał inny wpływ na jakość odcieków uzależniony głównie od zastosowanej dawki, jak i właściwości osadów. Siarczan żelaza i siarczan glinu zatrzymywał związki fosforu tylko w określonym zakresie pH. Wprowadzenie do osadów siarczanu żelaza w ilości powyżej 15,5% s.m. oraz powyżej 5,0% s.m. w przypadku siarczanu glinu skutkowało znacznym obniżeniem odczynu i wzrostem zawartości ortofosforanów w wodach osadowych. Zastosowany do kondycjonowania osadów tlenek wapnia wykazywał się skutecznością w zatrzymywaniu ortofosforanów w całym przebadanym zakresie dawek. Jednocześnie odcieki odpływające podczas stosowania tego związku charakteryzowały się wzrastającą wartością pH i ChZT.

Słowa kluczowe: kondycjonowanie osadów, odwadnianie osadów, wody osadowe, zanieczyszczenia, związki fosforu, ortofosforany

Podczas prowadzenia towarowego tuczu ryb powstają znaczne ilości wysoko uwodnionych osadów, które są mieszaniną niepobranej przez ryby paszy, ekskrementów i zawiesiny naturalnej zawartej w wodzie pobieranej przez akwakultury. Te zanieczyszczenia stałe charakteryzują się (między innymi) wysoką zawartością materii organicznej (do 75%) oraz związków biogenych - średnio 19,19 mg N/g s.m. azotu i 14,09 mg P/g s.m. fosforu ogólnego [1]. Ich uwodnienie nawet po grawitacyjnym zagęszczaniu nadal jest wysokie i wynosi od 92 do 96% [2]. Stwarza to wiele problemów związanych z dalszą ich przeróbką oraz zagospodarowaniem. Dlatego prowadzone są różne próby nad ich odwadnianiem, głównie z wykorzystaniem metod naturalnych. Jednak wymagany czas oraz bardzo zła jakość odpływających wód osadowych ogranicza możliwości ich stosowania. Uzyskiwane podczas takiego postępowania odcieki wymagają dalszego oczyszczenia głównie z powodu bardzo wysokiej zawartości związków azotu i fosforu. Sposoby usuwania tych pierwiastków ze ścieków zarówno bytowo-gospodarczych, jak i przemysłowych są najczęściej dostosowane do funkcjonowania w dużych obiektach, takich jak oczyszczalnie ścieków, i istnieją ograniczone możliwości wykorzystania ich w skali wymaganej przez akwakultury. Trwają więc poszukiwania innych sprawniejszych i tańszych technologii ich eliminacji, głównie z zastosowaniem nowatorskich rozwiązań [3]. Poszukiwanie właściwych metod

¹ Katedra Inżynierii Środowiska, Centrum Akwakultury i Inżynierii Ekologicznej, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, ul. Warszawska 117, 10-957 Olsztyn, tel. 89 523 45 23, email: marek.rynkiewicz@uwm.edu.pl

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'12, Zakopane, 10-13.10.2012

postępowania z osadami z gospodarstw rybackich jest jednak znacznie utrudnione ze względu na konieczność całkowitej weryfikacji dotychczas wykorzystywanych technologii opartych głównie o metody naturalne i o niskiej wydajności. Jednocześnie znaczny i intensywny rozwój tej dziedziny gospodarki rolnej (wynoszący nawet 10% w skali globalnej) wskazuje, że ich oddziaływanie na stan wód powierzchniowych będzie wzrastać, co może wpłynąć na znaczną akumulację w tym środowisku wprowadzanych zanieczyszczeń [4]. Dlatego tak istotne jest poszukiwanie nowych, skutecznych i tanich technologii oczyszczania tego rodzaju wód poprodukcyjnych. Oddzielnym zagadnieniem jest również dalsza utylizacja osadów. Osady powstające w gospodarstwach rybackich ze względu na swój organiczny charakter powinny znaleźć zastosowanie w produkcji rolnej jako nawóz [5]. Z powyższych względów zawartość pierwiastków biogenych w tego typu odpadach ma duże znaczenie.

Dlatego w niniejszej pracy określono wpływ środków chemicznych na jakość odpływających wód osadowych powstających podczas mechanicznego odwadniania osadów.

Metodyka badań

Zastosowane w badaniach osady pochodziły z procesu oczyszczania wód poprodukcyjnych w gospodarstwie rybackim, zajmującym się przemysłowym tuczem pstrąga tęczowego. Były one mieszaniną ekskrementów, paszy oraz zawiesiny naturalnej zawartej w wodzie z rzeki Łyna, wykorzystywanej w toku produkcji.

Badania prowadzono w laboratorium, gdzie w pierwszym etapie osady poddawano zagęszczaniu, następnie kondycjonowaniu związkami chemicznymi, a w dalszej kolejności odwadnianiu. Proces odwadniania kontrolowano, używając aparatu konstrukcji Coackleya, służącego do wyznaczania oporu właściwego filtracji zgodnie z metodyką podaną przez Hermanowicza i in. [6]. W wodach odpływających podczas odwadniania oznaczano pH, ChZT, ortofosforany i fosfor ogólny.

Do kondycjonowania osadów zastosowano siarczan glinu, siarczan żelaza(III), dostępny pod nazwą handlową PIX 113, oraz tlenek wapnia. Zastosowane dawki powyższych środków kondycjonujących zestawiono w tabeli 1.

Badania analityczne służące scharakteryzowaniu osadów obejmowały oznaczenia: zawartość suchej masy (s.m.) i pozostałość po prażeniu, które wykonano zgodnie z metodyką opisaną w Standard Methods [7].

Zakresy zastosowanych dawek substancji kondycjonujących

Tabela 1

The ranges applied doses of the substance conditioning

Table 1

	Jednostka	Siarczan żelaza	Siarczan glinu	Tlenek wapnia
1	2	3	4	5
Dawki substancji kondycjonujących	[% s.m.]	0,19-29,66	0,27-12,66	0,81-33,94

Wyniki badań i dyskusja

Wykorzystane w badaniach osady pochodzące z gospodarstwa pstrągowego charakteryzowały się wysokim uwodnieniem, utrudniającym ich dalsze zagospodarowanie.

Jednocześnie ze względu na konsystencję odwodnienie ich bez zastosowania procesu kondycjonowania było bardzo powolne lub wręcz niemożliwe. Dlatego przed odwadnianiem zastosowano środki kondycjonujące przyspieszające ten proces. Jednak usuwanie wody z osadów powoduje powstanie skoncentrowanej materii stałej oraz znacznej ilości wód osadowych o bardzo wysokiej zawartości zanieczyszczeń. Takim zanieczyszczeniem są m.in. związki fosforu, których ilość w tych wodach dochodziła do 331,7 mg P/dm³ (tab. 2).

Właściwości osadów oraz zawartość w nich substancji organicznych wywierały istotny wpływ na charakterystykę uzyskiwanych wód osadowych. Stwierdzono wysokie wartości współczynników korelacji pomiędzy ilością substancji organicznej w osadzie a zawartością ortofosforanów ($r = 0,795$) i fosforu ogólnego ($r = 0,762$) w wodach osadowych. Tak wysokie stężenia związków fosforu oraz innych zanieczyszczeń wyrażonych wskaźnikiem ChZT uniemożliwiają nawet ich dalsze oczyszczanie, ponieważ powszechnie stosowane proste metody oczyszczania nie są dostosowane do tak skoncentrowanych zanieczyszczeń.

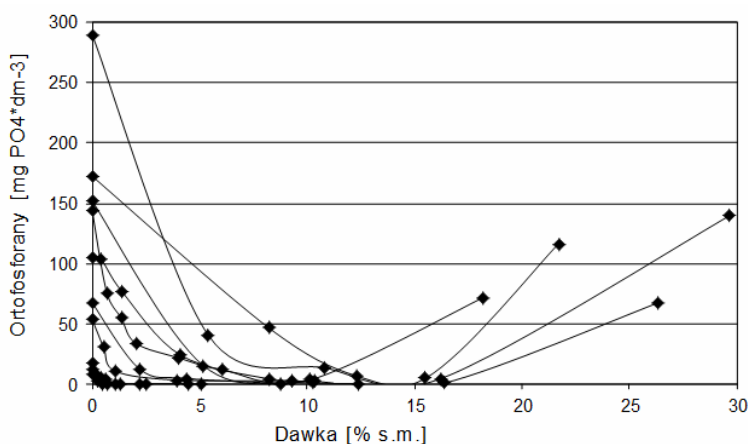
Tabela 2

Charakterystyka wód osadowych

Table 2

Characteristics of the filtrate

Oznaczenie	Jednostka	Wartość minimalna	Wartość maksymalna	Wartość średnia
1	2	3	4	5
pH	-	5,07	6,97	5,78
Sucha masa	[g · dm ⁻³]	46,9	191,0	108,40
Substancje organiczne	[% s.m.]	19,7	74,7	50,71
Ortofosforany	[mg P-PO ₄ · dm ⁻³]	1,96	289,8	81,56
Fosfor ogólny	[mg P · dm ⁻³]	4,65	331,7	104,18
Fosfor organiczny	[mg P · dm ⁻³]	2,69	41,9	22,62
ChZT	[mg O ₂ · dm ⁻³]	267,0	5510,0	2681,7



Rys. 1. Wpływ zastosowanej dawki koagulantu PIX 113 na zawartości ortofosforanów w wodach osadowych

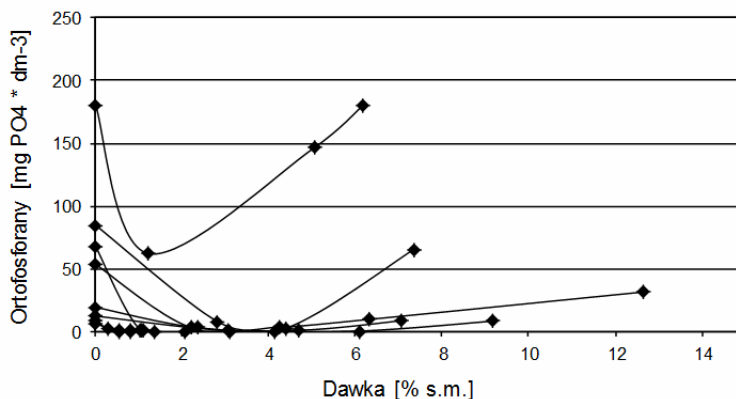
Fig. 1. Effect of the coagulant PIX 113 dose on the content of orthophosphate in the filtrate

Osady te poddawane kondycjonowaniu środkami chemicznymi zmieniały swoje właściwości podobnie jak odpływające z nich wody osadowe. Podczas zastosowania koagulantu PIX 113 (siarczan żelaza) w odpływających odciekach znacznie zmniejszyła się zawartość ortofosforanów. Koagulant ten wiązał i zatrzymywał te związki w osadach proporcjonalnie do zastosowanej dawki, co zaprezentowano na rysunku 1.

Uzyskanie w odciekach poniżej $5,0 \text{ mg P} \cdot \text{dm}^{-3}$ było możliwe dopiero przy dawkach, kiedy stosunek Fe/P zawierał się w granicach od 9,2 do 17,5. Jednocześnie w osadach z wysoką zawartością materii organicznej zastosowane dawki tego koagulantu powodowały znaczne obniżenie pH osadów (do wartości pH poniżej 3,0), przy którym następowało ponowne uwalnianie ortofosforanów i przechodzenie ich do odcieku. Natomiast w odniesieniu do zawartości fosforu organicznego to koagulant ten miał niewielki wpływ na jego zatrzymywanie, co związane było prawdopodobnie z koagulacją koloidów o charakterze organicznym.

W kolejnej serii do kondycjonowania osadów wykorzystano siarczan glinu, którego dawki wynosiły od 0,27 do 12,66% s.m. Podczas stosowania tego związku stosunek glinu do zawartości ortofosforanów w wodach osadowych kształtował się w granicach od 0,7 do 97,3. Ilość usuwanych ortofosforanów podobnie jak w przypadku koagulantu PIX 113 uzależniona była od początkowej zawartości ich w odciekach oraz od wysokości zastosowanej dawki. Im wyższa była początkowa zawartość ortofosforanów w odcieku, tym większą ilość siarczanu glinu trzeba było zastosować, aby zatrzymać je w osadach. Koagulant ten zatrzymywał w osadach głównie ortofosforany, natomiast spadek zawartości fosforu organicznego był nieznaczny z tych samych przyczyn jak w przypadku koagulacji siarczanem żelaza.

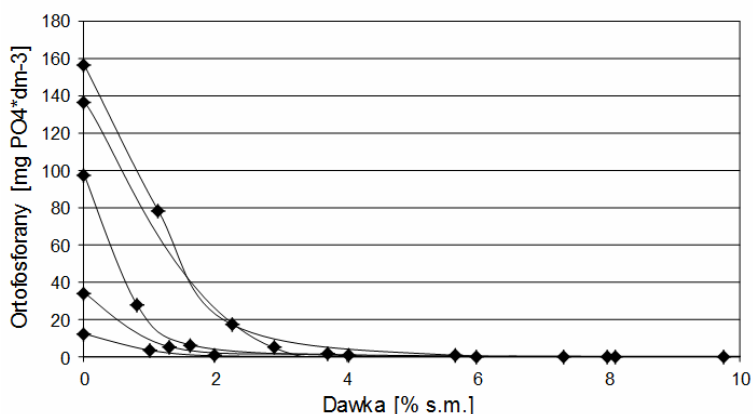
Obniżenie zawartości ortofosforanów poniżej $5 \text{ mg P} \cdot \text{dm}^{-3}$ w tym przypadku było możliwe tylko w odniesieniu do wód osadowych, w których zawartość tego pierwiastka była poniżej $100 \text{ mg P} \cdot \text{dm}^{-3}$. Podczas kondycjonowania osadów o wysokiej zawartości materii organicznej oraz związków fosforu w wodach osadowych zastosowanie już niewysokich dawek tego koagulantu powodowało spadek pH poniżej 4,5, przy którym następowało ponowne uwalnianie ortofosforanów i przechodzenie ich do odcieków (rys. 2).



Rys. 2. Wpływ siarczanu glinu na zawartości ortofosforanów w wodach osadowych w zależności od pH

Fig. 2. Effect of the aluminium sulphate on the content of orthophosphate in the filtrate in function of pH

Kolejnym przebadanym związkiem chemicznym był tlenek wapnia, którego wprowadzane ilości mieściły się w zakresie od 0,81 do 33,94% s.m. osadu. Stosunek wapnia do ortofosforanów kształtował się od 4,56 do 1157,0. Odcieki odpływające z osadów kondycjonowanych tym związkiem zawierały natomiast wzrastające ilości zanieczyszczeń wyrażonych wskaźnikiem ChZT nawet do $4212,6 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$. Jednak w odróżnieniu od wcześniej badanych koagulantów ten umożliwiał związanie i zatrzymywanie w osadach ortofosforanów w całym zakresie zastosowanych dawek (rys. 3). Nie obserwowano, jak w przypadkach poprzednich, ponownego uwalniania ortofosforanów i przechodzenia ich do wód osadowych. Powodował on natomiast znaczny wzrost pH osadów do wartości 13,1 (przy maksymalnych dawkach tego związku), co jednocześnie sprzyjało ich higienizacji.



Rys. 3. Wpływ tlenku wapnia na zawartości ortofosforanów w wodach osadowych w zależności od dawki

Fig. 3. Effect of the calcium oxide on the content of orthophosphate in the filtrate in function of doses

Podsumowanie

Opisany w pracy sposób postępowania podyktowany był chęcią uzyskania w procesie odwadniania jednocześnie osadów o wysokiej zawartości substancji stałych i składników odżywczych dla roślin, jak również odcieków o niskiej zawartości fosforu, co sprzyjałoby dalszemu ich zagospodarowaniu. Wszystkie przebadane związki stosowane do kondycjonowania osadów pomimo wielu wad pozwalają na zatrzymywanie ortofosforanów w osadach, a w przypadku tlenku wapnia nawet do 100% jego zawartości. Siarczan żelaza oraz glinu, ze względu na swoje właściwości, powinien być natomiast stosowany pod ścisłą kontrolą zarówno charakterystyki osadów, jak i dawki środka kondycjonującego. Porównując oba związki, należy stwierdzić, że różniły się one między sobą wielkością wymaganej dawki oraz zakresem pH, w jakim wpływały na zawartość związków fosforu. W znacznie szerszym przedziale pH oddziaływał na zawartość ortofosforanów siarczan żelaza(III). A więc poprawa jakości wód osadowych przy zastosowaniu tych środków kondycjonujących wymaga dostosowania dawki do indywidualnych cech i właściwości

osadów w konkretnym przypadku, uwzględniającym również przewidziany w gospodarstwie sposób dalszego zagospodarowania osadów.

Literatura

- [1] Rynkiewicz MR. Efektywność stosowanej w gospodarstwach rybackich technologii oczyszczania wód odprowadzanych do środowiska. Zesz Probl Post Nauk Roln. 2005;506:355-361.
- [2] Rynkiewicz MR. Możliwości wykorzystania technologii przeróbki i unieszkodliwiania komunalnych osadów ściekowych do zagospodarowania zanieczyszczeń stałych powstających w toku produkcji ryb łososiowatych. W: Goryczko K, redaktor. Problemy pstrągarstwa polskiego w 2001 roku. Olsztyn: Wyd IRS; 2002; 112-121.
- [3] Wysocka I, Giza MN. Comparison of the results of removing orthophosphates from sewage using the electrocoagulation method and the metal digestion method. Roczni Ochr Środow. 2011;13:1915-1925.
- [4] Rajfur M, Klos A, Waclawek M. Bioaccumulation of heavy metals in aquatic plants the example of elodea canadensis Michx. Proc ECOpole. 2010;4(1):193-198.
- [5] Kalisz B, Lachacz A, Glazewski R, Klasa A. Effect of municipal sewage sludge under *Salix* plantations on dissolved soil organic carbon pools. Archives Environ Protect. 2012;38(4):87-97. DOI: 10.2478/v10265-012-0030-8.
- [6] Hermanowicz W, Dojlido J, Dożańska W, Koziorowski B, Zerze J. Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Warszawa: Arkady; 1999.
- [7] American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th ed. Washington DC: American Water Works Association; 1998.

EFFECTIVENESS OF TREATMENT OF THE WATER SLUDGE IN THE PROCESS OF CONDITIONING AND DEWATERING OF THE SLUDGE FROM A FISH FARM

University of Warmia and Mazury in Olsztyn

Abstract: During mechanical sludge dewatering the filtrate is produced. Filtrate is usually characterized by a high content of nutrients. In order to determine the possibility of simultaneous process of dewatering and retention of phosphorus compounds in the sludge, the studies have been carried out using organic and inorganic coagulant in the process of conditioning. These treatments have an impact both on the efficiency of the dewatering process and the characteristics of water flowing from the sludge. The studies was conducted in the laboratory using the sludge from a fish farm applying an industrial the fattening of the rainbow trout. For the conditioning of the sludge inorganic metal salts were used: iron sulfate, aluminum sulfate and calcium oxide. The sludge used in the studies characterized a high content of phosphorus, which had an impact on the concentration of these components in the water from the sludge. The use of coagulants in the process of conditioning influenced both positively and negatively on the quality of the effluent leachate. It was dependent on the type of conditioning agent, the size of the dose and the sludge characteristics. High doses of ferrous sulfate and aluminum sulfate resulted in a reduction to a value of pH of the sludge at which phosphorus compounds did not precipitated. In these conditions an increase of the contents of these compounds in the sludge water was observed. With the increase of the dose of the calcium oxide used for the conditioning of the sludge the efficiency of the phosphorus compounds removal was increased. This water from the sludge also characterized by a high pH value, which contributed to their hygienization.

Keywords: conditioning of sludge, dewatering of sludge, water from sludge, leachate, pollution, phosphorus compounds, orthophosphate