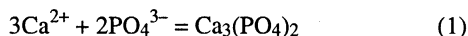


Sabina Kolska, Tadeusz Butrymowicz, Mieczysław Szustakowski

## Badania skuteczności usuwania związków fosforu ze ścieków z ubojni drobiu

Fosfor – jeden z pierwiastków biogennych, istotnych dla życia i wzrostu organizmów żywych – znajduje się w stałym obiegu, zarówno w skali lokalnej jak i globalnej. Dodatkowy strumień związków fosforu, głównie w postaci nawozów sztucznych i ścieków, jest stale rozpraszany w środowisku na skutek działalności człowieka, co w konsekwencji prowadzi do intensyfikacji procesów eutrofizacji wód powierzchniowych. Problem ten wydaje się uzasadniać celowość opracowania metody odzysku fosforu ze źródeł punktowych oraz ograniczenia strat fosforu w postaci rozproszonej [1].

Chemiczne usuwanie związków fosforu z roztworów polega na strącaniu jego trudno rozpuszczalnych związków, do których należą fosforany glinu, żelaza, magnezu i amonu oraz wapnia. Dwa pierwsze związki nie mają dostatecznych właściwości przydatnych do ich dalszego wykorzystania, natomiast dwa następne mają dobre właściwości nawozowe. Fosforan wapnia może być ponadto wykorzystany jako surowiec z recyklingu w wysokotemperaturowej technologii otrzymywania fosforu elementarnego [2]. Fosforan wapnia jest substancją trudno rozpuszczalną, która wytrąca się w środowisku zasadowym wg reakcji:



Fosforan wapnia występuje w wielu postaciach, które mogą ulegać przemianom do hydroksyapatytu – postaci o małej rozpuszczalności i trwałej termodynamicznie. Proces strącania fosforanu wapnia z roztworu przebiega w dwóch etapach, tj. tworzenia zarodków i wzrostu kryształów. Powstawanie zarodków może przebiegać w fazie homo- lub heterogenicznej, natomiast wzrost kryształów przebiega w wielu stadiach. Istotnym elementem jest transport jonów z roztworu do powierzchni zarodka i ich adsorpcja na jego powierzchni. W tym stadium mogą powstawać formy mniej stabilne termodynamicznie, które w dłuższym czasie mogą rekrytalizować do trwałej postaci, tj. hydroksyapatytu. Wiele jonów działa inhibując na proces strącania fosforanu wapnia w wyniku powstawania kompleksów fazowych, które blokują wytrącanie osadów. Obecność dwutlenku węgla może prowadzić do blokowania powstawania zarodków fosforanu wapnia lub też strącania węglanu wapnia [3,4]. Obecność naturalnych aminokwasów w ściekach również znacznie zmienia warunki strącania fosforanu wapnia [4]. Na skuteczność tego procesu bardzo istotny wpływ mają pH roztworu i stosunek molowy Ca/P [5].

Ponieważ bogatym źródłem fosforu są odpady zwierzęce, dlatego wiele uwagi poświęca się ściekom z hodowli trzody chlewnej oraz odpadom z ferm drobiu i zakładów przetwórstwa mięsnego. Ścieki z przemysłu przetwórstwa drobiu zawierają znaczne ilości pierwiastków biogennych w formie związków organicznych i mineralnych. Stężenie fosforu ogólnego w tych ściekach zależy od stosowanej technologii przetwórstwa i waha się od kilku do kilkudziesięciu gP/m<sup>3</sup>.

Celem badań omówionych w niniejszej pracy było określenie skuteczności usuwania związków fosforu (w postaci fosforanu wapnia) ze ścieków z ubojni drobiu.

### Przedmiot badań

Przedmiotem badań były ścieki z Lubuskich Zakładów Drobiarskich ELDRÓB SA w Świebodzinie, zawierające duży ładunek zanieczyszczeń organicznych, głównie białek i tłuszczów oraz substancji biogennych i chlorków. Ścieki z wydziałów produkcyjnych są wstępnie oczyszczane w procesie flotacji ciśnieniowej, głównie w celu usunięcia tłuszczów i białek oraz zawiesin. Tak oczyszczone ścieki kierowane są następnie do miejskiej oczyszczalni ścieków w Świebodzinie.

Próbki do badań pobrano z kanału odprowadzającego ścieki do oczyszczalni w Świebodzinie, po czym poddano je dwumiesięcznej fermentacji. Skład ścieków surowych i przefermentowanych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Skład ścieków surowych i po fermentacji

Wskaźnik, jednostka	Ścieki surowe	Ścieki po fermentacji
BZT <sub>5</sub> , gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	700	70
Zawiesiny ogólne, g/m <sup>3</sup>	202	–
pH, –	6,9	8,0
Azot ogólny, gN/m <sup>3</sup>	49,00	21,18
Azot amonowy, gN/m <sup>3</sup>	9,56	4,21
Azot organiczny, gN/m <sup>3</sup>	39,09	16,79
Fosfor ogólny, gP/m <sup>3</sup>	5,31	3,23
Fosfor nieorganiczny, gP/m <sup>3</sup>	3,08	–
Fosfor organiczny, gP/m <sup>3</sup>	2,23	–

Ścieki po fermentacji były mętne i charakteryzowały się zielono-brunatnym zabarwieniem oraz zapachem gnilnym. W wyniku fermentacji zawartość substancji organicznych uległa dziesięciokrotnemu zmniejszeniu, o połowę zmalała zawartość azotu amonowego i organicznego oraz w nieznacznym stopniu obniżyło się stężenie fosforu ogólnego, co mogło być związane z adsorpcją części fosforu na powierzchni zawiesin.

## Wyniki badań

Próbki ścieków po fermentacji uzupełniono fosforem amonu ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) tak, aby uzyskać stężenia fosforu  $10,0 \text{ gP/m}^3$ ,  $20,0 \text{ gP/m}^3$  i  $30,0 \text{ gP/m}^3$ . Następnie do poszczególnych próbek ścieków o objętości  $0,1 \text{ dm}^3$  dodano  $1 \text{ cm}^3$  roztworu chlorku wapnia o stężeniu  $1 \text{ mol/dm}^3$ , a następnie roztworem wodorotlenku sodu ustalono pH na poziomie 8,0. W ten sposób w próbkach ścieków zmieniano zawartość fosforu i stosunek molowy Ca/P w zakresie 10÷1 przy stałej zawartości wapnia. Wytrącony osad fosforanu wapnia odsączono, a w przesączu określono zawartość pozostałego fosforu metodą spektrofotometryczną. Otrzymane wyniki potwierdziły zależność, że im wyższa była zawartość fosforu w ściekach tym większa była skuteczność strącania fosforanu wapnia. Maksymalną skuteczność procesu (76%) uzyskano przy zawartości fosforu w ściekach  $30 \text{ gP/m}^3$ .

W kolejnej fazie badań zastosowano ścieki o zawartości fosforu  $10 \text{ gP/dm}^3$  (w typowych ściekach bytowo-gospodarczych zawartość fosforu ogólnego wynosi około  $10\pm 12 \text{ gP/m}^3$ ), przy czym pH ścieków ustalono na 7,0, 8,0, 8,5 i 9,0 przy użyciu roztworu wodorotlenku sodu. Uzyskane wyniki potwierdziły zależność, że efektywność procesu strącania fosforanu wapnia rośnie wraz ze wzrostem pH roztworu. Maksymalną skuteczność procesu (ok. 74%) uzyskano przy pH=9,0, przy czym istnieje możliwość uzyskania wyższej wydajności procesu strącania fosforu przy wyższym pH roztworu.

W celu określenia wpływu stosunku molowego Ca/P na skuteczność strącania fosforanu wapnia, do próbek ścieków o stałej zawartości fosforu ( $10 \text{ gP/m}^3$ ) dodano roztwór chlorku wapnia o stężeniu  $1,0 \text{ mol/dm}^3$  do uzyskania stosunku molowego Ca/P równego 3,1, 6,2, 9,3 i 12,4 przy pH=8,0. Maksymalną skuteczność procesu (ok. 68%) uzyskano przy stosunku molowym Ca/P=9,3. Badania wpływu zawartości związków organicznych (wyrażonych jako BZT<sub>5</sub>) na skuteczność strącania fosforanu wapnia ze ścieków przeprowadzono przy stosunku molowym Ca/P=6,2 i pH=8,0 w obecności cukru trzcinowego w ilościach  $260 \text{ g/m}^3$ ,  $520 \text{ g/m}^3$ ,  $780 \text{ g/m}^3$  i  $1040 \text{ g/m}^3$ , co odpowiadało w przybliżeniu wartościom BZT<sub>5</sub> odpowiednio  $200 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ ,  $400 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ ,  $600 \text{ gO}_2/\text{m}^3$  i  $800 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ . Uzyskane wyniki wykazały nieznaczny wpływ substancji organicznych na skuteczność procesu strącania fosforanu wapnia.

## Podsumowanie

Ścieki z zakładów przetwórstwa drobiu zawierają duży ładunek zanieczyszczeń organicznych, głównie białek i tłuszczów. Charakteryzuje je także duża zmienność składu substancji

organicznych w formie rozpuszczonej i zawieszanej oraz obecność substancji biogenych i chlorków. Proces technologiczny przetwórstwa drobiu wymaga użycia dużych ilości wody, co powoduje, że ścieki te są znacznie rozcieńczone i charakteryzują się niską zawartością fosforu ogólnego. Stwierdzono, że skuteczność strącania fosforu rośnie wraz ze wzrostem jego zawartości w ściekach. Do uzyskania wystarczającej skuteczności usuwania ze ścieków związków fosforu w postaci fosforanu wapnia, minimalna zawartość fosforu ogólnego w ściekach surowych powinna wynosić  $10 \text{ gP/m}^3$ . Uzyskane wyniki badań potwierdziły wpływ pH na skuteczność strącania fosforanu wapnia. Nadmiar jonów wapnia w stosunku do fosforu wpływał na wzrost tej skuteczności, której maksimum (ok. 68%) wystąpiło przy stosunku molowym Ca/P=9,3. Obecność związków organicznych w ściekach w postaci cukru trzcinowego wykazała niewielki wpływ na skuteczność strącania fosforanu wapnia. Z uwagi na obecność w ściekach dużej ilości zawieszin konieczne jest poprzedzenie procesu odzysku fosforu fermentacją ścieków, w której ma miejsce znaczne obniżenie zawartości zanieczyszczeń (BZT<sub>5</sub>). W badaniach [6] przeprowadzonych dla tych samych ścieków uzyskano skuteczność strącania fosforanu magnezowo-amonowego około 75% przy pH=8,0 i dużym nadmiarze molowym magnezu do fosforu.

## LITERATURA

1. J. DRIVER, D. LIJMBACH, I. STEEN: Why recover phosphorus for recycling and how? *Environ. Technol.*, 1999, Vol. 20, No. 7, pp. 651–662.
2. W. SCHIPPER: Phosphate recycling in the phosphorus industry. Conf. proc. "Recovery of phosphates from sewage and animal wastes", Noordwijkerhout 2001, Holland.
3. E. VALSAMI-JONES: Calcium phosphates precipitation. Scientific Committee on Phosphorus, Scope Newsletter, 2002, No. 41, pp. 8–15.
4. P. G. KOUTSOUKOS: Current knowledge of calcium phosphates chemistry and in particular solid surface water interface interaction. Conf. proc. "Recovery of phosphates from sewage and animal wastes", Noordwijkerhout 2001, Holland.
5. Y. SONG, H. H. HAHN, E. HOFMANN: The effect of pH and Ca/P ratio on the precipitation of calcium phosphates. Conf. proc. "Recovery of phosphates from sewage and animal wastes", Noordwijkerhout 2001, Holland.
6. S. CHOIŃSKI, T. BUTRYMOWICZ, M. SZUSTAKOWSKI: Wpływ warunków procesu na wydajność odzysku fosforanu magnezowo-amonowego ze ścieków z uboju drobiu. *Ekotechnika*, 2003, nr 4, ss. 20–22.

Kolska, S., Butrymowicz, T., Szustakowski, M. Removal of Phosphorus Compounds from Poultry Slaughter Effluents. *Ochrona Środowiska* 2004, Vol. 26, No. 2, pp. 35–36.

**Abstract:** The effluents from poultry processing plants carry large amounts of organic pollutants, predominantly proteins and fats. The poultry processing technology needs large amounts of water, so the effluent is notably diluted and displays a low total phosphorus content. Laboratory tests were carried out to determine the influence of pH, phosphorus content and Ca/P ratio on the efficiency of calcium phosphate precipitation. It was found that as the phosphorus content in the slaughterhouse effluent increased so did the precipitation efficiency. In order to attain a sufficient removal of phosphorus in the form of calcium phosphate, the concentration

of total phosphorus in raw wastewater must at least amount to  $10 \text{ gP/m}^3$ . The pH level was found to influence the extent of calcium phosphate precipitation. The excess of calcium ions in proportion to phosphorus accounted for a rise in removal efficiency, which reached a maximum value (about 70%) with a Ca/P of 9.3. The presence of organic compounds in the effluent in the form of saccharose exerted a slight effect on the extent of calcium phosphate precipitation. Considering the large amounts of organic suspended solids that are present in the effluent, the process of phosphorus recovery should be preceded by the digestion of the wastewater, as this brings a considerable reduction in BOD<sub>5</sub>.

**Keywords:** Poultry slaughter effluent, precipitation, calcium phosphate.