

USUWANIE FOSFORU NA FILTRACH Z WYPEŁNIENIEM Z GRANULATU Z POPIOŁÓW ZE SPALANIA OSADÓW ŚCIEKOWYCH

Joanna Rodziewicz¹, Artur Mielcarek¹, Izabella Kłodowska¹,
Wojciech Janczukowicz¹, Ewa Choińska-Żurek¹, Anna Wolter¹

¹ Katedra Inżynierii Środowiska, Uniwersytet Warmińsko Mazurski w Olsztynie, ul. Warszawska 117a, 10-719 Olsztyn, e-mail: joanna.rodziewicz@uwm.edu.pl

STRESZCZENIE

Celem badań było określenie efektywności usuwania fosforu ze ścieków na filtrach pionowych wypełnionych żwirem oraz granulatem przygotowanym z popiołów powstających podczas procesu spalania osadów ściekowych (FASSTT LWA). Syntetyczne ścieki zawierające 7,36 mg/L fosforu wprowadzono do kolumn filtracyjnych wypełnionych żwirem i FASSTT LWA (dolną warstwę wypełnienia stanowił żwir, podczas gdy górna warstwa z FASSTT LWA zajmowała odpowiednio 0, 12, 25, 50, i 100% wypełnienia kolumny). Badania prowadzono dla obciążeń hydraulicznych równych 0,003, 0,005 i 0,007 m/d. Wykazano, że efektywność usuwania fosforu ze ścieków na filtrach z wypełnieniem zawierającym granulację zależała od proporcji między żwirem i granulatem. Usuwaniu fosforu odbywało się głównie wskutek procesu adsorpcji na powierzchni wypełnienia filtru. Najwyższą efektywność usuwania fosforu, niezależnie od zastosowanego obciążenia hydraulicznego, uzyskano dla filtru o 50% zawartości granulatu typu LECA i 50% zawartości żwiru. Potwierdzono możliwość wykorzystania popiołów z procesu spalania osadów ściekowych do produkcji granulatu i zastosowania wypełnienia z granulatu w filtrach do oczyszczania ścieków zanieczyszczonych związkami fosforu.

Słowa kluczowe: wypełnienie typu LECA; filtr pionowy; usuwanie fosforu

PHOSPHORUS REMOVAL IN FILTERS FILLED WITH LWA MADE OF FLY ASHES

ABSTRACT

The effectiveness of phosphorus removal in vertical-flow filters with double-layer filling composed of light weight aggregate made of fly ashes from sewage sludge thermal treatment (FASSTT LWA) and gravel was determined. Synthetic wastewaters containing 7.36 mg/L of phosphorus were fed into filter columns filled with gravel and FASSTT LWA (gravel was the bed's lower layer, whereas the top layer of the FASSTT LWA constituted 0, 12, 25, 50, and 100% of the depth of the column) at hydraulic loads from 0.003, to 0.007 m/d. The study demonstrated that the efficiency of phosphorus removal depends on the ratio between the gravel and FASSTT LWA. Phosphorus removal is mainly due to adsorption on the surface of the filter filling. The highest phosphorus removal rate was achieved in the filter column with 50% FASSTT LWA and 50% gravel content, irrespective of the hydraulic load applied. The study confirmed the possibility of using FASSTT LWA to produce granular filling and application as the filling of filter columns used for the treatment of wastewaters containing significant concentration of phosphorus.

Keywords: LECA, vertical-flow filter, phosphorus removal

WSTĘP

Eutrofizacja jest jednym z największych zagrożeń ekosystemów wodnych. Fosfor odprowadzany z komunalnych oczyszczalni ścieków jest jedną z głównych przyczyn eutrofizacji zbiorników wodnych [Oleszkiewicz i Barnard 2006,

Edwards i Withers 2007]. Pierwiastek ten może być usuwany w procesach biotycznych i abiotycznych takich jak adsorpcja na wypełnieniu. Jako adsorbent stosowany może być piasek [Arias i in. 2001], żużel [Lee i in. 1997], zoolit [Sakadevan i Bavor 1998], popioły lotne [Cheung i Venkitchalam 2000], osad aluminiowy [Yang i in. 2006],

muszle ostryg [Park i Polprasert 2008], wytrącony koagulant z procesu uzdatniania wody [Leader i in. 2005] czy kruszywo popiołoporytowe Pollytag® [Bus i in. 2014].

Zastosowanie nośnika w postaci żwiru często powoduje problemy z kolmatacją złoża, co prowadzi do oporu przepływu, a zatem do zmniejszenia natężenia przepływu ścieków [Albuquerque i in. 2009]. Stopień zatykania zależy zarówno od właściwości nośnika jak i charakterystyki ścieków. W ciągu ostatnich dwóch dekad, wprowadzono alternatywne wypełnienia złożeń (np. w postaci granulatu typu LECA lub termoplastyczne) w celu zminimalizowania problemu zatykania lub zwiększenia wydajności oczyszczania, ponieważ wypełnienia te charakteryzują się wyższą porowatością i większym polem powierzchni właściwej, co umożliwia lepszą adhezję błony biologicznej [Białowiec i in. 2011]. Zastosowanie wypełnienia w postaci granulatu typu LECA zwiększa powierzchnię dostępną dla wzrostu mikroorganizmów biofilmu. Poza tym charakteryzuje się również dobrą przepuszczalnością wody i zdolnością usuwania fosforu [Białowiec i in. 2011]. Popioły lotne z termicznej obróbki osadu ściekowego (FASSTT) mogą być stosowane jako główny składnik lekkich kruszyw (LWA). Właściwości popiołów lotnych, wysoka zawartość Ca^{+2} , Mg^{+2} , P_2O_5 i odczyn alkaliczny [Białowiec i in. 2009a, Werther i Ogada 1999], potwierdziły, że LWA wytworzone z wysoką zawartością FASSTT (FASSTT LWA) charakteryzuje się dobrymi właściwościami sorpcyjnymi metali ciężkich, fosforu i azotu amonowego [Białowiec i in. 2009b].

METODYKA BADAŃ

Badania wykonano na 12 filtrach o przekroju kołowym i objętości jednostkowej 200 L (rys. 1), do których doprowadzano ścieki ze średnią zawartością fosforanów $7,36 \text{ mg P-PO}_4/\text{L}$. Pozostałe wskaźniki fizyko-chemiczne ścieków doprowadzanych do filtrów przedstawiały się następująco:

- Azot amonowy – $46,4 \text{ N-NO}_3/\text{L}$,
- Azot azotanowy (III) – $0 \text{ N-NO}_2/\text{L}$,
- Azot azotanowy (V) – $1,17 \text{ N-NO}_3/\text{L}$,
- Odczyn – $7,71 \text{ pH}$,
- Temperatura – $20,28 \text{ }^\circ\text{C}$.

Do wykonania wypełnienia filtrów posłużył żwir, powszechnie stosowany w systemach



Rys. 1. Stanowisko badawcze
Fig. 1. Experimental set-up

gruntowo-roślinnych oraz granulatu typu LECA, w którego składzie znajdował się popiół powstały podczas procesu spalania osadów ściekowych (rys. 2). Popioły do przygotowania granulatu pochodziły ze spalarni osadów ściekowych znajdującej się na terenie Grupowej Oczyszczalni Ścieków „Dębogórze” w Gdyni. Metoda wytwarzania wypełnienia polegała na mechanicznym uplastycznieniu i rozdrobnieniu surowca, a następnie wypaleniu kuleczek w temperaturze 1200°C w piecu obrotowym [Białowiec i in. 2009b]. Uzyskane wypełnienie charakteryzuje się gęstością właściwą równą $3,00 \text{ g/m}^3$ oraz wytrzymało-



Rys. 2. Granulat powstały ze spalania osadów ściekowych
Fig. 2. Filling composed of fly ashes from sewage sludge thermal treatment

ścią na ściskanie równą $12,6 \text{ N/mm}^2$ [Białowiec i in. 2009], co sprzyja jego wykorzystaniu jako wypełnienia w systemach oczyszczania ścieków [Białowiec i in. 2011; Ostrowska i in. 2013].

Składniki wypełnienia układano warstwowo, w różnych proporcjach. Filtry o wypełnieniu ze żwiru (bez granulatu) oznaczano jako F0, filtry z 12% zawartością granulatu jako F12, z 25% zawartością granulatu jako F25, z 50% zawartością żwiru i granulatu oznaczono jako F50, natomiast filtry w 100% wypełnione granulatem powstałym z popiołów po spalaniu osadów ściekowych oznaczono jako F100.

W badaniach wykorzystano ścieki syntetyczne o zawartości $0,22 \text{ g ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $6,6 \text{ g KH}_2\text{PO}_4$ oraz $38,2 \text{ NH}_4\text{Cl}$, które po rozpuszczeniu w 200 L wody dawały stężenie PO_4 na poziomie około $7,36 \text{ mg PO}_4/\text{L}$. Badania prowadzono przy obciążeniu hydraulicznym równym $0,003 \text{ m/d}$, $0,005 \text{ m/d}$ i $0,007 \text{ m/d}$.

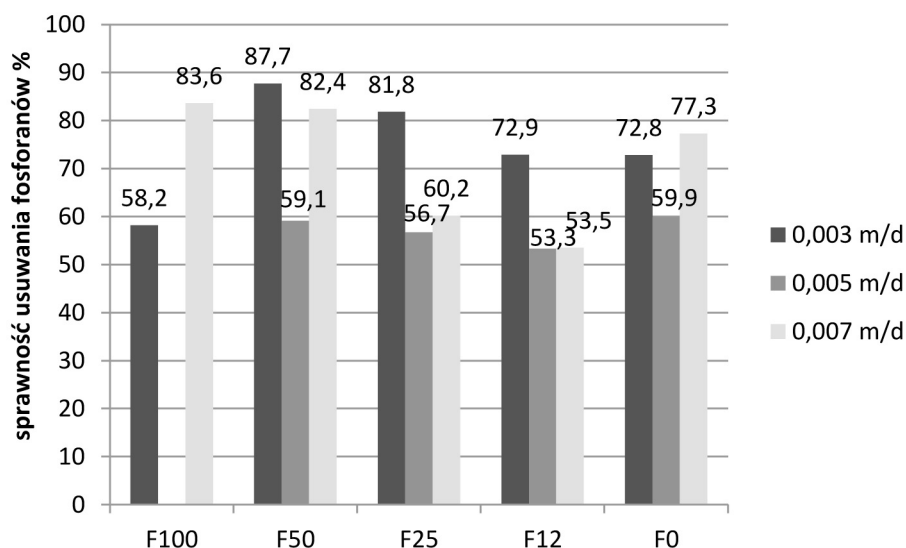
WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

Badania miały na celu określenie możliwości usuwania związków fosforu na filtrach o przepływie pionowym z wypełnieniem składającym się z granulatu, zawierającego popiół ze spalania osadów ściekowych oraz z drobnego żwiru. Fosfor po wprowadzeniu na filtry usuwany jest w wyniku działalności mikroorganizmów oraz w wyniku strącania, sedymentacji, sorpcji na wypełnieniu i procesów wymiany jonów. Granulat składający się z popiołów powstających ze spalania osadów

ściekowych posiada luźno upakowane porowate granule, co zapewnia lepszy kontakt wypełnienia z powietrzem. Żwir ma drobne uziarnienie, jest ściślej upakowany, co ogranicza dostęp powietrza do niższych partii. Przez swoją konstrukcję granulatu umożliwia szybszy przepływ ścieków przez wypełnienie filtru, dlatego kontakt bakterii ze ściekami jest krótszy. Ze względu na ściśle upakowanie żwiru w filtrach, ścieki przez tę warstwę przepływają wolniej, co ułatwia kontakt bakteriom ze ściekami.

Wykazano, że zastosowanie wypełnienia w postaci granulatu typu LECA w odpowiedniej proporcji z wypełnieniem żwirowym prowadzi do zwiększenia efektywności usuwania związków fosforu (rys. 3).

Najwyższe sprawności uzyskano dla wypełnienia składającego się w 50% ze żwiru i w 50% z granulatu typu LECA, niezależnie od zastosowanego obciążenia hydraulicznego. Porównując efektywność działania filtru F50 z filtrem z klasycznym, czyli żwirowym wypełnieniem (F0), można zauważyć, że dla najniższego i najwyższego obciążenia hydraulicznego sprawność była większa dla F50. Dla obciążenia $0,005 \text{ m/d}$ uzyskano porównywalne wartości równe $59,1\%$ i $59,9\%$, odpowiednio dla filtru F50 i F0, co oznacza, że w warunkach zmiennego obciążenia korzystniejsze jest zastosowanie filtru w połowie wypełnionym granulatem. Porównując efektywność usuwania fosforu w filtrze z wypełnieniem żwirowym z filtrem całkowicie wypełnionym granulatem można stwierdzić, że dla obciążenia hydraulicznego $0,003 \text{ m/d}$ sprawność F0 wynosi-



Rys. 3. Efektywność usuwania fosforu w badanych filtrach pionowych
Fig. 3. The efficiency of phosphorus removal in the tested vertical filters

ła 72,8% i była blisko 15% wyższa od sprawności obserwowanej dla F100. Zwiększenie obciążenia hydraulicznego do 0,007 m/d prowadziło do uzyskania niższej efektywności działania F0 (77,3%) niż dla F100 (83,6%).

W filtrach z wypełnieniem z piasku lub żwiru fosfor jest wiązany głównie w wyniku reakcji adsorpcji i strącania wapniem (Ca), glinem (Al) i żelazem (Fe). Dla pH powyżej 6, usuwanie fosforu jest połączeniem fizycznej adsorpcji na tlenkach żelaza i glinu oraz strącania w postaci trudno rozpuszczalnych fosforanów wapnia. Efektywność usuwania fosforu może zatem zależeć od zawartości tych minerałów w materiale filtracyjnym. Jednak wydajność usuwania fosforu jest często początkowo wysoka, a następnie, po jakimś czasie, zmniejsza się, wraz ze zmniejszeniem zdolności sorpcyjnej wypełnienia. He i in. [2007] uzyskali podczas 14-tygodniowego eksperymentu na wypełnieniu żwirowym sprawność usuwania fosforu od 6,8% do 54%, średnio 22,44%. Akrotos i Tsihrintzis [2007], prowadząc badania w skali pilotowej, zanotowali skuteczność usuwania fosforu dla wypełnienia z drobnego żwiru równą 89%. Podobne wyniki otrzymali Mant i in. [2003] usuwając na filtrach żwirowych fosfor ze sprawnością 85,8%. El-Hoz i [1996] badali efektywność usuwania związków fosforu ze ścieków na filtrach składających się z dwóch 10 cm warstw żwiru oddzielonych od siebie 5 cm warstwami piasku, natomiast podstawową warstwę filtru stanowiło 35 cm wymieszanego piasku i żwiru. Ścieki surowe kierowane na tak zaprojektowany filtr zawierały średnio od 2 do 2,5 mg P/L. Skuteczność usuwania fosforu była równa 94%. Shilton i in. [2006] prowadzili badania na filtrach wypełnionych żuzłem. Stężenie fosforu w ściekach surowych było równe 8,2 mg P/L, natomiast na odpływie uzyskali 1,9 mg P/L. Zatem skuteczność usuwania fosforu wynosiła 77%.

Wypełnienia typu LECA są dostępne na rynku w dużych ilościach przy niskich kosztach i jednocześnie charakteryzują się długotrwałą zdolnością sorpcji fosforu [Johansson 1997]. Kvarnström i in. [2004] wykazali, że fosfor nieorganiczny, który gromadził się w wypełnieniu z lekkiego kruszywa był łatwo rozpuszczalny, mobilny i dostępny dla roślin. Öövel i in. [2007] oczyszczali ścieki w systemie hydrofitowym z podpowierzchniowym przepływem, z wypełnieniem typu LWA przez około 2 lata. Uzyskali oni średnią efektywność usuwania fosforu całkowitego równą 89%.

W prowadzonych badaniach dla filtru z wypełnieniem składającym się w 50% ze żwiru i w 50% z granulatu typu LECA możliwe jest uzyskanie wysokich sprawności usuwania fosforu – 87,7% dla obciążenia hydraulicznego 0,003 m/d i 82,2% dla obciążenia 0,007 m/d. Uzyskane wartości efektywności są porównywalne z wynikami uzyskanymi przez innych badaczy [Öövel i in. 2007, Akrotos i Tsihrintzis 2007, Mant i in. 2003].

Możliwe jest zwiększenie efektywności usuwania związków fosforu poprzez zastosowanie systemów hybrydowych, składających się z różnego rodzaju filtrów hydrofitowych połączonych szeregowo. Seo i in. [2008] prowadzili badania z wykorzystaniem trzystopniowego zintegrowanego układu oczyszczalni hydrofitowej składającej się ze złoża z poziomym przepływem (HF), pionowym przepływem (VF) i poziomym przepływem (HF). W czasie badań zanotowano efektywność usuwania ChZT, TN i TP równą odpowiednio 95,1%, 68,4%, 94,3%. Park [2009] wykazał, że zastosowanie filtru z wypełnieniem w postaci osadu glinowego, o wysokim stężeniu glinu, będącego produktem ubocznym procesu koagulacji wody pitnej z siarczanem glinu jako koagulantem, zwiększa efektywność usuwania fosforu. Dlatego też uważa się, że zastosowanie filtrów z wypełnieniem składającym się z granulatu typu LECA i żwiru w układach hybrydowych umożliwi uzyskanie wyższych wartości usuwania związków fosforu.

WNIOSKI

1. Jednym z możliwych zastosowań granulatu wykonanego z popiołów ze spalania osadów ściekowych jest wykorzystanie go jako wypełnienia filtrów do oczyszczania ścieków zawierających fosfor.
2. Efektywność usuwania fosforu ze ścieków na filtrach z wypełnieniem zawierającym granulát uzależniona jest od proporcji między żwirem i granulatem.
3. Najwyższą efektywność usuwania fosforu, niezależnie od zastosowanego obciążenia hydraulicznego, uzyskano dla filtru o 50% zawartości granulatu typu LECA i 50% zawartości żwiru.
4. Usuwanie fosforu odbywało się głównie wskutek adsorpcji na powierzchni wypełnienia filtru.

LITERATURA

1. Akrotos C.S., Tsihrintzis V.A., 2007. Effect of temperature, HRT, vegetation and porous media on removal efficiency of pilot-scale horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Ecol. Eng.* 29, 173–191.
2. Albuquerque A., Oliveira J., Semitel S., Amaral L., 2009. Influence of bed media characteristics on ammonia and nitrate removal in shallow horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Bioresour. Technol.* 100 (24), 6269–6277.
3. Arias C.A., Bubba M.D., Brix H., 2001. Phosphorus removal by sands for use as media in surface flow constructed reed beds. *Water Res.* 35 (5), 1159–1168.
4. Białowiec A., Janczukowicz W., Krzemieniewski M., 2009a. Possibilities of management of waste fly ashes from sewage sludge thermal treatment in the aspect of legal regulations. *Annu. Set Environ. Protect.* 11 (2), 959–971.
5. Białowiec A., Janczukowicz W., Krzemieniewski M., 2009b. The fly ash from sewage sludge thermal treatment recovery as LWA for constructed wetlands. *J. Solid Waste Technol. Manage.*, 771–779 (The Proceedings of The 24th International Conference on Solid Waste Technology and Management, March 15–18, 2009 Philadelphia, PA, USA).
6. Białowiec A., Janczukowicz W., Randerson P.F., 2011. Nitrogen removal from wastewater in vertical flow constructed wetlands containing LWA/gravel layers and reed vegetation. *Ecol. Eng.* 37 (6), 897–902.
7. Bus A., Karczmarczyk A., Baryła A., 2014. Wybór materiału reaktywnego do usuwania fosforu z wód i ścieków na przykładzie kruszywa popiołoporytowego Pollytag®. *Inż. Ekolog.* 39, 33–41.
8. Cheung K.C., Venkitachalam T.H., 2000. Improving phosphate removal of sand infiltration system using alkaline fly ash. *Chemosphere* 41, 243–249.
9. Edwards A.C., Withers P.J.A., 2007. Linking phosphorus sources to impacts in different types of water body. *Soil Use Manage.* 23, 133–143.
10. M., Apperley L. W. 1996. Removal of phosphorus from secondary effluent by a matrix filter. *Desalination.* 106, 247–253.
11. He S.-B., Yan L., Kong H.-N., Liu Z.-M., Wu D.-Y., Hu Z.-B., 2007. Treatment efficiencies of constructed wetlands for eutrophic landscape river water. *Pedosphere* 17, 522–528.
12. Johansson L., 1997. The use of LECA (Light Expanded Clay Aggregates) for the removal of phosphorus from wastewater. *Water Sci. Technol.* 35, 87–93.
13. Kvarnstrom M.E., Morel C.A.L., Krogstad T., 2004. Plant-availability of phosphorus in filter substrates derived from small-scale wastewater treatment systems. *Ecol. Eng.* 22, 1–15.
14. Leader J.W., Reddy K.R., Wilkie A.C., 2005. Dewatered alum sludge: a potential adsorbent for phosphorus removal. *Water Sci. Technol.* 54 (5), 207–213.
15. Lee S.H., Vigneswaran S., Moon H., 1997. Adsorption of phosphorus in saturated media columns. *Sep. Purif. Technol.* 12 (2), 109–118.
16. Mant C., Peterkin J., May E., Butler J., 2003. A feasibility study of a *Salix viminalis* gravel hydroponic system to renovate primary settled wastewater. *Bioresour. Technol.* 90, 19–25.
17. Oleszkiewicz J.A., Barnard J.L., 2006. Nutrient removal technology in North America and European Union: a review. *Water Qual. Res. J. Can.* 41, 449–462.
18. Ostrowska K., Janczukowicz W., Białowiec A., Rodziewicz J., 2013. Nitrogen removal in vertical-flow filters filled with LWA made of fly ashes and gravel. *J. Environ. Eng.* 139 (10), 1266–1272.
19. Öövel M., Tooming A., Muring T., Mander U., 2007. Schoolhouse wastewater purification in a LWA-filled hybrid constructed wetland in Estonia. *Ecol. Eng.* 29, 17–26.
20. Park W.H. 2009. Integrated constructed wetland systems employing alum sludge and oyster shells as filter media for P removal. *Ecol. Eng.* 35, 1275–1282.
21. Park W.H., Polprasert C., 2008. Roles of oyster shells in an integrated constructed wetland system designed for P removal. *Ecol. Eng.* 34 (1.), 50–56.
22. Sakadevan K., Bavor H.J., 1998. Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems. *Water Res.* 32, 393–399.
23. Seo D.C., Hwang S.H., Kim H.J., Cho J.S., Lee H.J., Ronald D.D., Aroon J., Lee S.T., Seo J.Y., Heo J.S., 2008. Evaluation of 2- and 3-stage combinations of vertical and horizontal flow constructed wetlands for treating greenhouse wastewater. *Ecol. Eng.* 32, 121–132.
24. Shilton A. N., Elmetri I., Drizo A., Pratt S., Haverkamp R.G., Bilby S.C. 2006. Phosphorus removal by an ‘active’ slag filter – a decade of full scale experience. *Water Res.* 40, 113–118.
25. Werther, J., Ogada, T., 1999. Sewage sludge combustion. *Prog. Energy Combust. Sci.* 25, 55–116.
26. Yang Y., Zhao Y.Q., Babatunde A.O., Wang L., Ren Y.X., Han Y., 2006. Characteristics and mechanisms of phosphate adsorption on dewatered alum sludge. *Sep. Purif. Technol.* 51, 193–200.