

Monika ŁUKAWSKA*

Politechnika Świętokrzyska, Katedra Inżynierii i Ochrony Środowiska
al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce
e-mail: monikalukawska@interia.pl
* doktorantka

Analiza specjacyjna fosforu w osadach ściekowych po termicznym spalaniu

Fosfor jest pierwiastkiem o dużym znaczeniu biologicznym i przemysłowym. Ponad 90% wytwarzanych związków fosforu wykorzystywanych jest w przemyśle rolniczym i spożywczym. Wzrost zapotrzebowania na związki fosforu przyczynia się do znacznego wykorzystywania naturalnych, nieodnawialnych złóż apatytów i fosforytów, stanowiących główny surowiec do produkcji nawozów, pasz i związków chemicznych. Prognozy dotyczące naturalnych światowych złóż fosforu przewidują, że ponad 50% zasobów fosforowych obecnie wykorzystywanych na świecie zostanie zużyte w ciągu 60-70 lat. Każdy proces oczyszczania ścieków wiąże się z powstawaniem osadów ściekowych, które jako odpady podlegają odpowiednim metodom zagospodarowania lub unieszkodliwiania, wśród których są m.in. metody termiczne. W pracy podjęto badania nad możliwościami wykorzystania popiołu po unieszkodliwieniu termicznym osadów ściekowych jako potencjalnego źródła fosforu. Kierunek wykorzystania popiołu, jak też możliwość odzysku z niego fosforu, jest zależny od postaci chemicznej, w jakiej ten pierwiastek występuje w popiołach. Wykonano badanie specjacji fosforu w popiołach i pyłach pochodzących ze spalania osadów ściekowych. Badania zostały przeprowadzone z wykorzystaniem metody Goltermana, która umożliwia wyselekcjonowanie zarówno frakcji biologicznie dostępnej, jak i frakcji zawierających fosfor w postaci trudno rozpuszczalnej. Uzyskane dotychczas wyniki badań wskazują na znaczną zawartość frakcji biologicznie dostępnej, gdzie fosfor występuje w formie dostępnej dla roślin.

Słowa kluczowe: fosfor, odzysk fosforu, specjacja, popioły z osadów ściekowych

Wprowadzenie

Wzrost liczby ludności na świecie powoduje zapotrzebowanie na żywność, co wiąże się z większą potrzebą uprawiania gruntów, a tym samym zwiększa popyt na nawozy oraz pasze dla zwierząt. Przypuszcza się, iż złoża fosforowe w najbliższych kilkudziesięciu latach mogą zostać wyeksploatowane, stąd też coraz większe zainteresowanie badaczy w kierunku poszukiwania alternatywnych źródeł odzysku fosforu z popiołów [1, 2]. Jednym z nich mogą być osady ściekowe, które zawierają od 0,3÷1,5% fosforu ogólnego. Obowiązujące przepisy prawne nie zezwalają na składowanie osadów ściekowych na składowiskach odpadów z uwagi na dość znaczną zawartość w nich węgla organicznego [3]. Krajowy plan gospodarki odpadami rekomenduje metodę termicznej przeróbki osadów ściekowych. W ostatnich latach w Polsce powstaje coraz więcej instalacji termicznej przeróbki i suszarni osadów. Produktami termicznej utylizacji osadów są popiół i pył, z których można

odzyskać do 90% fosforu. Odzysk związków fosforu z popiołów oraz pyłów pochodzących z termicznego unieszkodliwiania osadów ściekowych jest nadzieją na alternatywne źródło tego pierwiastka [4-6].

1. Przegląd metod odzysku fosforu z popiołów

Metodami odzysku fosforu z popiołów są procesy termiczne i termochemiczne. Przykładem jest proces Combi/Krepro, który wykorzystuje hydrolizę kwasową w celu usunięcia materii organicznej oraz wylugowania związków fosforu i metali. Osady ściekowe poddawane temu procesowi są wstępnie odwodnione. Produktem końcowym jest odzyskany fosfor w postaci fosforanu żelaza (75%). Kolejną metodą obróbki osadu jest BioCon, w której osady ściekowe są spalane w temperaturze 850°C. Następnie popiół poddany jest działaniu kwasu siarkowego(VI). W ostatnim etapie odzyskuje się w 60% fosfor w postaci kwasu fosforowego(V) [7]. W metodzie SEPHOS osad ściekowy poddawany jest działaniu kwasu siarkowego(VI). Do otrzymanego roztworu wprowadzony zostaje ług sodowy, pod wpływem którego pH mieszaniny zostaje podwyższone. W wyniku tego działania uzyskiwany jest fosforan glinu. Produkt może być wykorzystany w produkcji fosforu metodą elektrochemiczną [8]. W procesie PASH spopielony osad ściekowy zostaje poddany działaniu 8% roztworu kwasu chlorowodorowego. Podczas tej reakcji fosforany i metale ciężkie ulegają rozpuszczeniu, jednakże nierozpuszczalne pozostałości są odseparowane od roztworu. W kolejnym etapie roztwór zostaje poddany ekstrakcji fosforanem tributylu (TBP) oraz roztworem amin C₈-C₁₀ (Alamine 336), podczas której stężenia metali ciężkich zdecydowanie ulegają redukcji. W ostatnim etapie procesu odzyskuje się fosforan magnezowo-wapniowy lub fosforan wapnia [4].

Należy nadmienić, iż zawartość fosforu w osadach ściekowych zależy od rodzaju oczyszczalni ścieków. Znacznie więcej fosforu odzyskuje się z popiołów z osadów pochodzących z oczyszczalni biologicznych [9]. Z uwagi na to, że fosfor występuje w różnych formach chemicznych, interesująca wydała się możliwość takiej jego analizy, która pozwoli na ich rozróżnienie. Zdecydowano się na analizę specjacyjną metodą Goltermana z uwagi na dość krótki czas analizy sekwencyjnej, która umożliwia wyizolowanie formy mobilnej, biologicznie dostępnej.

2. Część eksperymentalna

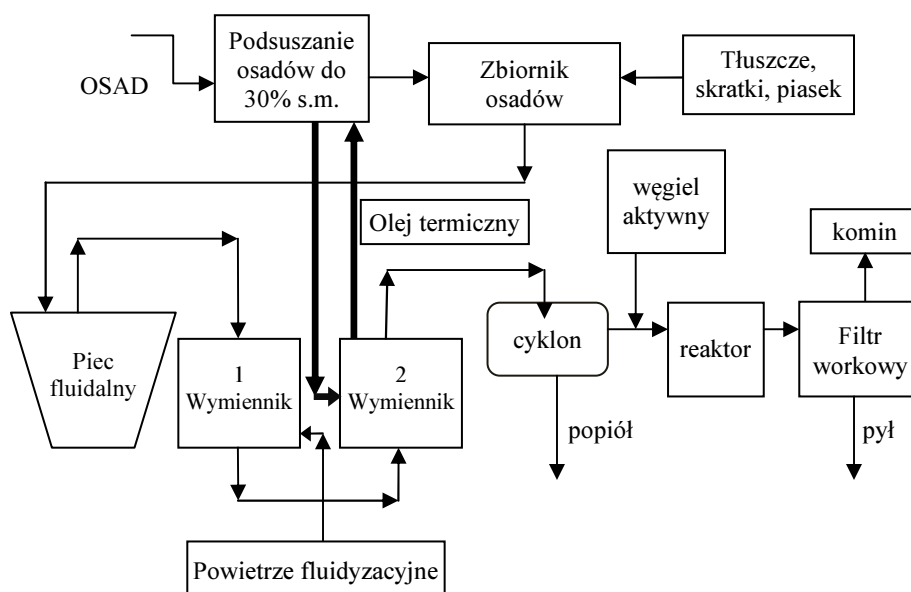
2.1. Charakterystyka obiektu

W pracy przedstawiono wyniki badań nad specjacją związków fosforu w osadach ściekowych po termicznym unieszkodliwieniu z oczyszczalni ścieków powyżej 200 000 RLM. Próbkę do badań zostały pobrane z oczyszczalni ścieków mechaniczno-biologicznej z osadem czynnym oraz podwyższonym usuwaniem związków azotu i fosforu. W wyniku fermentacji mezofilowej osadów powstaje biogaz,

będący źródłem energii elektrycznej zasilającej procesy technologiczne. Przepustowość oczyszczalni to 51 000 m³/d przy RLM 289 000. Ścieki dopływające to głównie komunalne i przemysłowe. Zawartość fosforu ogólnego w ściekach na dopływie to 11 mg/l. Po zastosowanej technologii oczyszczania wartość ta wynosi 1 mg/l i jest zgodna z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r.

Na oczyszczalni zlokalizowana jest Stacja Termicznej Utylizacji Osadów Ściekowych, w której osady ściekowe zostają termicznie przekształcone. Obiekt spala 88,8 Mg/d, na godzinę do 740 kg s.m. osadów o uwodnieniu 80%. Osady wprowadzane są do pieca za pomocą pompy wysokociśnieniowej tłokowej, napędzanej hydraulicznie. Piec fluidalny składa się z czterech elementów, od dołu to komora powietrzna, która odbiera powietrze fluidyzacyjne z wymiennika ciepła zainstalowanego na wylocie gazów spalinowych, ruszt fluidyzacyjny, za pomocą którego powietrze fluidyzacyjne jest równomiernie rozprowadzane, kolejne elementy to złożo piaskowe oraz komora ponad złożem, gdzie kończona jest reakcja spalania.

Procesowi oczyszczania poddawane są spaliny opuszczające układ wymienników. Pierwszy etap technologii oczyszczania ma miejsce w cyklonie, gdzie usuwane są większe zanieczyszczenia, po czym zostają magazynowane w kontenerach jako popioły o kodzie odpadu nr 19 01 14. Drugi etap oczyszczania polega na usunięciu HCl, HF, SO_x, dioksyn, furanów oraz metali ciężkich za pomocą dodawanego kwaśnego węglanu sodu oraz węgla aktywnego. W wyniku zastosowanego oczyszczania powstałe sole są wyłapywane na filtrach workowych i gromadzone jako odpad niebezpieczny pod kodem 19 01 07.



Rys. 1. Schemat technologiczny Stacji Termicznej Utylizacji Osadów Ściekowych

Fig. 1. Technological scheme of Thermal Sewage Sludge Disposal Station

Osady ściekowe z poletek transportowane zostają do obiektu STUOŚ, gdzie następuje ich podsuszanie do 30% s.m. Następnie są mieszane ze skratkami, tłuszczami oraz piaskiem i kierowane do spalania w piecu fluidalnym w temperaturze 850°C. Spaliny opuszczające piec trafiają do wymienników. Rolą pierwszego wymiennika jest odzyskanie ciepła potrzebnego do podgrzania powietrza fluidyzacyjnego, natomiast drugi wymiennik wykorzystywany jest do wytworzenia energii cieplnej dla instalacji podsuszania osadu. W cyklonie ma miejsce usuwanie zanieczyszczeń z gazów spalinowych. Kolejno do reaktora dodawane są reagenty, takie jak wodorowęglan sodu oraz węgiel aktywny, w celu usunięcia metali ciężkich, dioksyn i furanów. Następnie na filtrze workowym zachodzi drugi stopień odpylania za pomocą systemu oczyszczania impulsami sprężonego powietrza. Usuwane są sole powstające podczas neutralizacji, węgiel aktywny zanieczyszczony metalami ciężkimi oraz popioły nieusunięte w cyklonie (rys. 1).

3. Metodyka badań

Do badań wykorzystano popiół pochodzący ze Stacji Termicznej Utylizacji Odpadów z I stopnia oczyszczania gazów spalinowych w cyklonie oraz pył pochodzący z II stopnia oczyszczania gazów spalinowych. Do kilku serii analiz wykorzystano zarówno popiół, jak i pył w ilości 1 g. Próby otrzymano od obsługi obiektu. Analizę przeprowadzono metodą Goltermana. Metoda ta pozwala na wydzielenie czterech następujących frakcji:

- I frakcja, w której fosfor jest asocjowany z tlenkami i hydroksytlenkami żelaza, manganu;
- II frakcja, w której fosfor zasocjowany jest z węglanami;
- III frakcja, w której fosfor pojawia się w rozpuszczalnych połączeniach z materią organiczną;
- IV frakcja, gdzie fosfor połączony jest z glinokrzemianami i występuje w materii organicznej [10].

Frakcja pierwsza została uzyskana po dwukrotnej, 2 h ekstrakcji 40 cm³ roztworem 0,05 M Ca-EDTA, frakcja druga w wyniku 18 h ekstrakcji została poddana działaniu mieszaniny 40 cm³ 0,10 M Na-EDTA, frakcja trzecia została otrzymana po dwugodzinnej ekstrakcji 20 cm³ 0,50 M kwasem siarkowym(VI), ostatnią frakcję poddano 2 h ekstrakcji 20 cm³ 2,00 M zasady sodowej. Po każdym etapie ekstrakt sączono przez sączek średni oraz przemywano wodą destylowaną. W każdej z frakcji oznaczono fosfor ogólny. Stężenia związków fosforu zostały oznaczone metodą spektrofotometryczną wg PN-EN ISO 6878:2004.

4. Dyskusja i interpretacja wyników badań

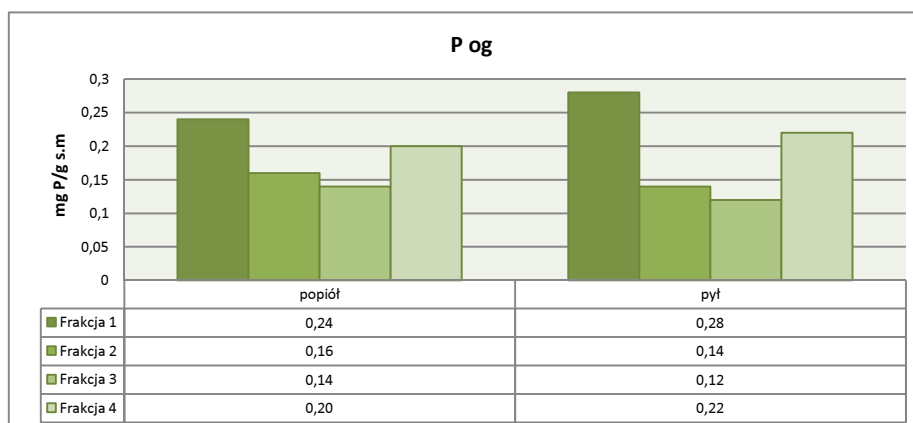
Otrzymane wyniki badań zostały uśrednione z serii analiz z półrocznego okresu. W badaniach zastosowano metodę specyjną Goltermana. Korzystną stroną wy-

branej metody specjacyjnej jest dość krótki czas reakcji, odczynniki wykorzystane do ekstrakcji nie powodują hydrolizy form fosforu, otrzymywane stopniowo formy fosforu nie adsorbują wzajemnie, a otrzymane frakcje I i II są utożsamiane z frakcją biologicznie dostępną [11, 12]. Wyniki analiz zaprezentowano w tabeli 1 i na rysunku 2.

Tabela 1. Wyniki analizy dla fosforu ogólnego

Table 1. The results of the analysis for total phosphorus

	Frakcja I	Frakcja II	Frakcja III	Frakcja IV
popiół	0,24 mg P/g s.m.	0,16 mg P/g s.m.	0,14 mg P/g s.m.	0,20 mg P/g s.m.
pył	0,28 mg P/g s.m.	0,14 mg P/g s.m.	0,12 mg P/g s.m.	0,22 mg P/g s.m.



Rys. 2. Zawartość fosforu ogólnego w popiele i pyłe w poszczególnych frakcjach

Fig. 2. The content of total phosphorus in ash and dust in each fraction

Na podstawie wykonanych analiz popiołu i pyłu zaobserwowano największe stężenie fosforu we frakcjach I i II, otrzymane poprzez dwukrotną ekstrakcję przy użyciu odczynnika chelatowego Ca-EDTA. W popiele w I frakcji ilość fosforu wynosiła 0,24 mg P/g s.m., natomiast w II frakcji 0,16 mg P/g s.m. W badanym pyłe stężenie fosforu w I frakcji wynosi 0,28 mg P/g s.m., natomiast we frakcji II to 0,14 mg P/g s.m. Zawartość fosforu ogólnego w I i II frakcji określa jego ilość postaci biologicznie dostępnej. Dostępność biologiczna fosforu w pozostałych frakcjach III i IV jest zdecydowanie ograniczona z uwagi na wiązanie fosforu z glinem i materią organiczną. Zawartość III frakcji w popiele wynosi 0,14 mg P/g s.m., tymczasem we frakcji IV to 0,20 mg P/g s.m. Analiza pyłu wykazała, że we frakcji III stężenie fosforu wynosi 0,12 P/g s.m., natomiast we frakcji IV to 0,22 P/g s.m.

Z powyższej analizy wynika, że dzięki wykorzystaniu łagodnych odczynników chelatowych Ca-EDTA oraz Na-EDTA możliwe jest wyizolowanie fosforu ogólnego w popiele w I i II frakcji w 52%, natomiast w pyle w I i II frakcji w 55%. W porównaniu z frakcją III i IV zarówno w popiele, jak i pyle stężenie fosforu jest znacznie mniejsze.

Wnioski

1. Analiza specjacyjna metodą Goltermana umożliwiła odseparowanie frakcji mobilnej fosforu od niemobilnej.
2. Stwierdzono znaczną zawartość frakcji dostępnej biologicznie, co wiąże się z możliwością rolniczego wykorzystania popiołu pod warunkiem spełnienia warunków, jakie określa minister środowiska w związku z zawartością metali ciężkich.

Literatura

- [1] Wzorek Z., Badania nad odzyskiem fosforu z osadów z oczyszczania ścieków, *Przemysł Chemiczny* 2003, 82, 8-9.
- [2] Komunikat komisji do parlamentu europejskiego, rady, europejskiego komitetu ekonomiczno-społecznego i komitetu regionów, Bruksela 2013.
- [3] Bień J., Neczaj E., Worwąg M., Grosser A., Nowak D., Milczarek M., Janik M., Kierunki zagospodarowania osadów po roku 2013, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2011, 14, 4, 375-384.
- [4] Wzorek Z., Odzysk związków fosforu z termicznie przetworzonych odpadów i ich zastosowanie jako substytutu naturalnych surowców fosforowych, *Monografia 356*, Kraków 2008.
- [5] Gorazda K., Badania nad odzyskiem fosforu z osadów powstałych z symultanicznego oczyszczania ścieków komunalnych z użyciem siarczanu(VI) żelaza(III), jako czynnika strącającego związki fosforu, praca doktorska, 2004.
- [6] Rosik-Dulewska C., Karwaczyńska U., Ciesielczuk T., Głowala K., Możliwości nieprzemysłowego wykorzystania odpadów z uwzględnieniem zasad obowiązujących w ochronie środowiska, *Rocznik Ochrona Środowiska* 2009, 11, 863-874.
- [7] Wzorek Z., Alternatywne surowce fosforowe, *Przemysł Chemiczny* 2006, 85, 8-9.
- [8] Hudziak G., Gorazda K., Wzorek Z., Główne kierunki w zastosowaniu popiołów po termicznej obróbce osadów ściekowych, *Wyd. Politechniki Krakowskiej*, Kraków 2012, 16, 41-50.
- [9] Saeid A., Labuda M., Chojnacka K., Górecki H., Procesy biotechnologiczne w wytwarzaniu nawozów fosforowych, *Przemysł Chemiczny* 2012, 91, 5, 952-955.
- [10] Bezak-Mazur E., Mazur A., Specjacja fosforu w osadach ściekowych powstających w technologii EvU-PERL, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 2011, 49, 382-388.
- [11] Bezak-Mazur E., Mazur A., Wpływ czynników strącających na specjację fosforu w osadach ściekowych, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 2009, 40, 561-568.
- [12] Bartoszek L., Wydzielanie fosforu z osadów dennych, *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej* 2007, *Budownictwo i Inżynieria Środowiska* z. 42, 240, 5-19.

Speciation Analysis of Phosphorus in Sewage Sludge after Thermal Utilization of Sludge

Phosphorus is a chemical element of great biological and industrial importance. More than 90% of the phosphorus compounds produced are used in agricultural and food industries. Growth in demand for phosphorus compounds contributes to a significant use of natural, non-renewable deposits of apatite and phosphorite, which are the main raw material for the production of fertilizers, feed stuffs and chemicals. The prognosis for the world's reserves of natural phosphorus predict that more than 50% of the phosphorus is currently used in the world and will be consumed within a time of 60-70 years. Each wastewater treatment process is associated with the formation of sludge, which as a waste is subjected to the appropriate planning methods or disposal, which include thermal methods. The work undertakes research on the possibilities of using fly ash after disposal of thermal sludge as a potential source of phosphorus. The direction of use of fly ash as well as a potential for the recovery of the phosphorus is dependent on the chemical form in which the element is present in the fly ash. A study of phosphorus speciation was investigated. The investigation was performed with using the Golterman methodology that allows selection of both a bio-available fraction and fractions containing phosphorus in the form of a sparingly soluble. The results obtained so far show a significant content of biologically available fraction, where phosphorus is present in a form accessible to plants.

Keywords: phosphorus, phosphorus recovery, speciation, sewage sludge ash