

Elżbieta BEZAK-MAZUR¹ i Renata STOŃSKA¹

ANALIZA SPECJACYJNA FOSFORU W RÓŻNYCH TYPACH OSADÓW ŚCIEKOWYCH Z WYBRANYCH OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW

THE SPECIATION ANALYSIS OF PHOSPHORUS IN DIFFERENT TYPES OF WASTEWATER SEDIMENTS FROM CHOSEN WASTEWATER TREATMENT PLANTS

Abstrakt: Celem pracy było scharakteryzowanie osadów ściekowych pod względem występowania form specjacyjnych fosforu. Dzięki takiemu postępowaniu analitycznemu można oznaczyć udział form fosforu mobilnego w osadach ściekowych. W tym celu przeprowadzono analizę specjacyjną z wykorzystaniem ekstrakcji sekwencyjnej, zaproponowanej przez Goltermana. Polega ona na wykorzystaniu odczynników chelatowych (Ca-EDTA i Na-EDTA) oraz roztworów NaOH i H₂SO₄. Według Goltermana, formą specjacyjną o największej biodostępności jest fosfor zaadsorbowany na powierzchni cząstek osadów, czyli fosfor otrzymany w ekstrakcji odczynnikami Ca-EDTA i Na-EDTA. W publikacji porównano wyniki analizy specjacyjnej osadów wstępnych, czynnych i nadmiernych, pochodzących z różnych typów oczyszczalni ścieków (oczyszczalnie mechaniczno-biologiczne oraz oczyszczalnie mechaniczno-biologiczno-chemiczne). Uzyskane wyniki badań wskazują na znaczne różnice pomiędzy udziałami form specjacyjnych fosforu w zależności od rodzaju przebadanego osadu oraz od warunków fizyczno-chemicznych występujących w poszczególnych typach technologii oczyszczania ścieków. W osadach wstępnych dominują formy organiczne fosforu (frakcja H₂SO₄ i NaOH) nad nieorganicznymi, natomiast w osadach nadmiernych dominującą formą fosforu jest fosfor nieorganiczny (frakcja Na-EDTA i Ca-EDTA). Oznaczenie ilościowe form fosforu mobilnego ma duże znaczenie w przypadku odzyskiwania fosforu wprost z osadów ściekowych bądź zastosowania ich do celów przyrodniczych.

Słowa kluczowe: fosfor mobilny, osady ściekowe, specjacja

Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 8 stycznia 2013 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach odpadów [1] wskazuje, iż od 1 stycznia 2016 roku deponowanie osadów ściekowych na składowiskach nie będzie dozwolone, jeżeli osady te będą zawierać więcej niż 5% całkowitego węgla.

Wiąże się to głównie z metodami zagospodarowania osadów określonymi w Krajowym Programie Gospodarki Odpadami [2]. Według tego programu, osady ściekowe powinny być przede wszystkim unieszkodliwiane metodami termicznymi. Termiczne przekształcanie osadów ściekowych jest jednak bardzo kosztownym rozwiązaniem, ponieważ wiąże się z budową drogich instalacji do suszenia i spalania osadów. Dlatego też rozwiązanie to nie jest opłacalne w przypadku osadów z małych oczyszczalni ścieków. Transport osadów z małych oczyszczalni ściekowych do spalarni oraz koszt ich spalania również staje się dość kłopotliwym i kosztownym rozwiązaniem. Dlatego też należy zwrócić uwagę na inne metody zagospodarowania osadów ściekowych, np. wykorzystanie ich na cele przyrodnicze.

Osady ściekowe, jako odpady wytwarzane podczas procesu oczyszczania ścieków, są źródłem wielu biogenów [3]. Osad ściekowy należy zatem spostrzegać jako bogaty

¹ Katedra Inżynierii i Ochrony Środowiska, Wydział Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki, Politechnika Świętokrzyska, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, tel. 41 342 43 72, email: bezak-mazur@go2.pl, r.szustak@poczta.onet.pl

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

w makroelementy surowiec wtórny do produkcji bionawozów. Ze względu na potencjalne zastosowanie osadu ściekowego na cele przyrodnicze należy zwrócić uwagę na formy występowania pierwiastków w osadach ściekowych [4]. Wiedza na temat występowania form biogenów w osadach ściekowych ważna jest dla zrozumienia biodostępności i mobilności ich w glebie [5].

Udział dostępności danego pierwiastka dla roślin można określić za pomocą analizy specjacyjnej, opierającej się na procedurach umożliwiających jakościową i ilościową identyfikację jego form w badanej próbie środowiskowej [6].

Badania przedstawione w niniejszej publikacji dotyczą kluczowego, dla każdej komórki żywej, makroelementu, jakim jest fosfor. Dlatego też w przebiegu badań wykorzystano jedną z metod badań specjacji fosforu - analizę sekwencyjną wg Goltermana. Metoda ta wyróżnia się od innych metod analizy specjacyjnej fosforu wykorzystaniem w procedurze odczynników chelatowych (Na-EDTA i Ca-EDTA), co pozwala skrócić czas analizy, jak również zapobiega zmianom pH, a tym samym zapobiega hydrolizie i rozpuszczeniu fosforanów [7]. Zaproponowane przez Goltermana zestawienie ekstrahentów (tab. 1) pozwoliło wyizolować formy nieorganiczne, biodostępne fosforu (wyodrębnione za pomocą odczynników chelatowych) oraz formy organiczne (wyodrębnione za pomocą roztworów NaOH i H_2SO_4) [8, 9].

Frakcje fosforu i ich oznaczenie wg metody Goltermana [7, 8, 10]

Tabela 1

Table 1

Phosphorus fractions and their designations, according to Golterman method [7, 8, 10]

Etap	Rodzaj ekstrahenta i warunki ekstrakcji	Frakcja
1	0,05 M Ca-EDTA, 4 h	Ca-EDTA-P Fosfor zasocjowany z tlenkami i hydroksytlenkami żelaza, glinu i manganu
2	0,1 M Na-EDTA, 18 h	Na-EDTA-P Fosfor zasocjowany z węglanami
3	0,5 M H_2SO_4 , 2 h	H_2SO_4 -P Fosfor występujący w rozpuszczalnych połączeniach z materią organiczną
4	2 M NaOH, 2 h	NaOH-P Fosfor pozostały, w tym związany z glinokrzemianami oraz zawarty w materii organicznej w postaci połączeń nieulegających działaniu kwasu siarkowego w etapie 3

Naszym celem jest określenie, jak zmienia się ilościowy profil form specjacyjnych fosforu (w szczególności form biodostępnych) w osadach ściekowych w ciągu technologicznym oczyszczania ścieków.

Materiał i metody badań

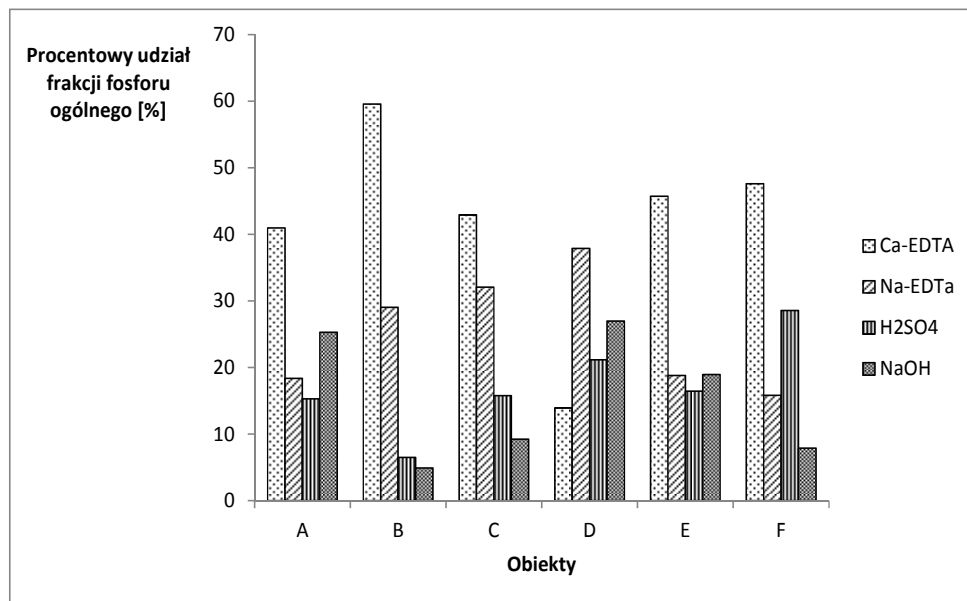
Badania przeprowadzono w 2013 roku w okresie wiosenno-letnim, pobierając próby osadów wstępnych, czynnych i nadmiernych, pochodzących z sześciu oczyszczalni ścieków:

- ❖ Oczyszczalnia *A* i *B* - gdzie stosuje się oczyszczanie mechaniczno-biologiczne; Biologiczne oczyszczanie oparte jest na metodzie trójfazowego osadu czynnego (z wydzielonymi strefami: beztlenową, niedotlenioną i tlenową). W oczyszczalni *A* zastosowano również osadnik wstępny.
- ❖ Oczyszczalnia *C* - gdzie stosuje się oczyszczanie mechaniczno-biologiczne. Biologiczne oczyszczanie oparte jest na metodzie niskoobciążonego osadu czynnego (z cyklicznie działającym reaktorem SBR).
- ❖ Oczyszczalnia *D* - gdzie stosuje się oczyszczanie mechaniczno-biologiczno-chemiczne. Zastosowana została technologia stanowiąca połączenie metody trójfazowego osadu czynnego i metody zawirusowanego złoża biologicznego. Proces biologicznego usuwania fosforu wspomagany jest ewentualnie procesem chemicznego strącania koagulantem PIX.
- ❖ Oczyszczalnia *E* - gdzie stosuje się oczyszczanie mechaniczno-biologiczno-chemiczne. Proces biologicznego oczyszczania ścieków stanowi metoda trójfazowego osadu czynnego, natomiast chemiczne oczyszczanie przeprowadza się za pomocą czynnika strącającego, jakim jest wapno.
- ❖ Oczyszczalnia *F* - gdzie stosuje się oczyszczanie mechaniczno-biologiczno-chemiczne. Proces biologicznego oczyszczania ścieków stanowi metoda trójfazowego osadu czynnego, wspomagania procesem chemicznego strącania koagulantem. W oczyszczalni tej, w odróżnieniu do wyżej przedstawionych obiektów, stosuje się stabilizację beztlenową osadu, w wyniku czego powstaje ustabilizowany osad przefermentowany.

W pobranych próbach osadów ściekowych oznaczano zawartość poszczególnych frakcji fosforu, wykorzystując schemat frakcjonowania zaproponowany przez Goltermana [10, 11]. Pierwszym etapem była ekstrakcja roztworem Ca-EDTA przez okres 4 godzin. Następnie (etap 2) próbki ekstrahowano 18 godzin roztworem Na-EDTA. Kolejnym krokiem była ekstrakcja próbki w czasie 2 godzin roztworem H_2SO_4 . Ostatni etap trwał także 2 godziny, a do ekstrakcji użyto roztworu NaOH. Po każdym etapie ekstrakcji próby sączone, a pozostałość po przesączeniu traktowano następnym w kolejności ekstrahentem. W uzyskanym przesączu oznaczano stężenie ortofosforanów oraz fosforu ogólnego. Oznaczenie w otrzymanych ekstraktach z osadów ściekowych wykonywano metodą spektrofotometryczną, wykorzystując spektrofotometr UV-VIS PERKIN ELMER. Pomiary te odbyły się zgodnie z procedurą oznaczania ortofosforanów z wykorzystaniem błękitu fosforanowo-molibdenowego oraz oznaczania fosforu ogólnego po uprzednim utlenianiu próbki nadtlenodisiaczanem(VI) potasu [12].

Wyniki i ich omówienie

Uzyskane wyniki analizy specyjacyjnej przeprowadzonej na próbkach stabilizowanych (tlenowo lub beztlenowo) osadów nadmiernych, pochodzących z sześciu oczyszczalni ścieków, wskazują na dominację frakcji zawierającej fosfor mobilny i biologicznie dostępny, czyli frakcji uzyskanej po ekstrakcji odczynnikami chelatowymi w stosunku do frakcji zawierających fosfor organiczny (rys. 1). Łączny udział tych frakcji fosforu (Ca-EDTA i Na-EDTA) w osadach stabilizowanych wynosił średnio dla oczyszczalni ścieków *A* - 59%, *B* - 88%, *C* - 75%, *D* - 51%, *E* - 64%, *F* - 63%.



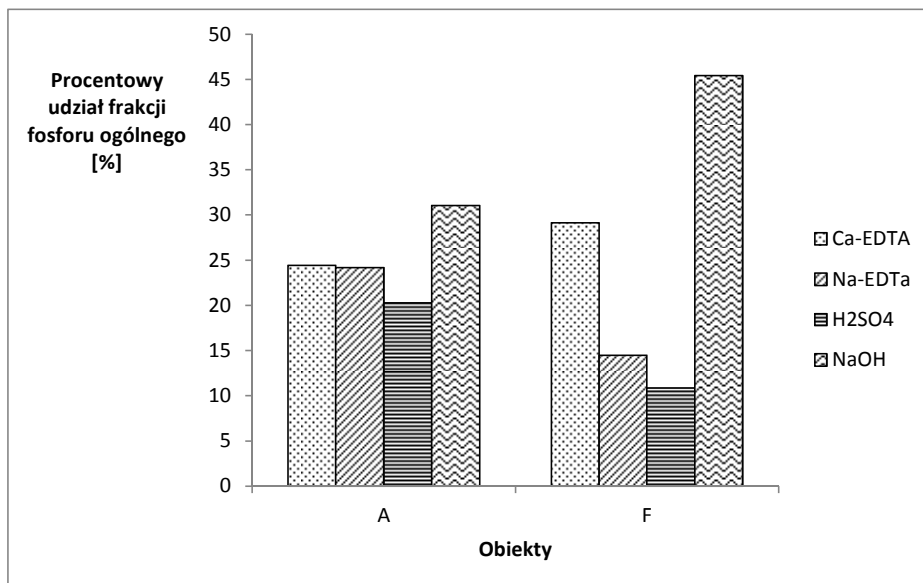
Rys. 1. Procentowy udział frakcji fosforu ogólnego w osadach stabilizowanych pochodzących z wybranych oczyszczalni ścieków

Fig. 1. The percentage share of the total phosphorus fraction in stabilized sludge from chosen the wastewater treatment plant

Analiza sekwencyjna osadów ściekowych powstających w osadnikach wstępnych z dwóch oczyszczalni ścieków - A i F - wykazała również dominację form organicznych fosforu (frakcja H₂SO₄ i NaOH) nad formami biodostępnymi (Ca-EDTA i Na-EDTA) (rys. 2).

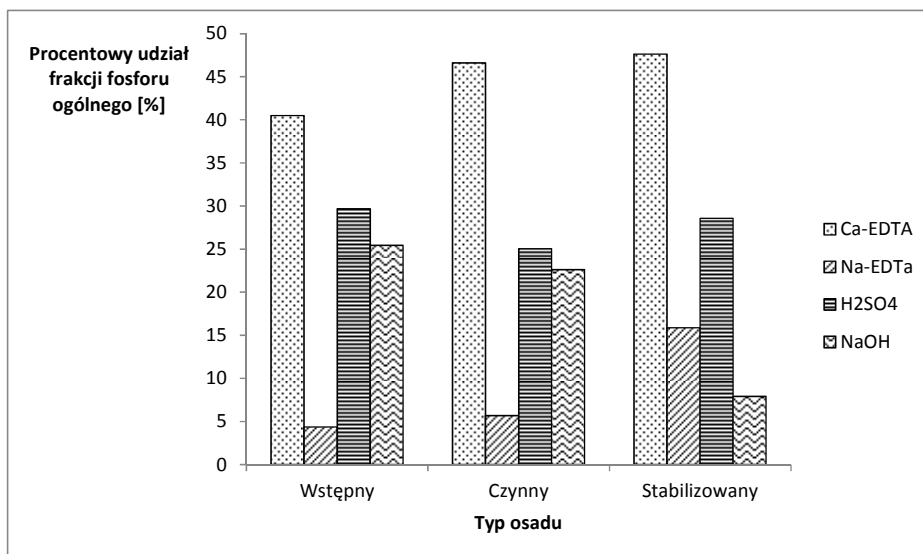
W próbie osadu wstępnego pobranego w oczyszczalni ścieków A łączny udział form mobilnych fosforu (Ca-EDTA i Na-EDTA) wynosił ok. 49%, natomiast w osadzie wstępnym pochodzącym z oczyszczalni F - 44%. Przewaga form organicznych fosforu nad nieorganicznymi w osadach wstępnych może wynikać ze złożonej postaci osadu wstępnego, którą jest zawiesina organiczna łatwo opadająca. Fosfor w tym typie osadu zawarty jest w dużej części we frakcji NaOH, w skład której wchodzi fosfor związany z glinokrzemianami oraz fosfor zawarty w materii organicznej.

Wyniki analizy sekwencyjnej wg Goltermana we wszystkich przebadanych obiektach wskazują na tendencję do zwiększania się udziałów frakcji mobilnych w osadach ściekowych wraz z kolejnymi etapami oczyszczania ścieków. W oczyszczalni F procentowy udział frakcji fosforu mobilnego w osadzie wstępnym wynosił ok. 44%, w osadzie czynnym ok. 52%, a w osadzie stabilizowanym beztlenowo ok. 63% (rys. 3). Tendencja ta może wynikać ze zwiększającego się stopnia zmineralizowania osadów ściekowych, powstających kolejno w ciągu technologicznym oczyszczalni ścieków.



Rys. 2. Procentowy udział frakcji fosforu ogólnego w osadach wstępnych pochodzących z wybranych oczyszczalni ścieków

Fig. 2. The percentage share of the total phosphorus fraction in primary sludge from chosen the wastewater treatment plant



Rys. 3. Procentowy udział frakcji fosforu ogólnego w wybranych osadach ściekowych pochodzących z oczyszczalni ścieków F

Fig. 3. Percentage of total phosphorus fractions in selected sewage sludge from wastewater treatment plants F

Wnioski

W pracy przedstawiono wyniki wstępnych badań dotyczących udziału poszczególnych frakcji fosforu w osadach wstępnych, czynnych i nadmiernym pochodzącym z różnych typów oczyszczalni ścieków. Wyniki tych badań upoważniają do następujących wniosków:

- w przebadanych stabilizowanych osadach nadmiernych dominującymi formami występowania fosforu były formy mobilne i biologicznie dostępne, czyli frakcje Ca-EDTA i Na-EDTA, co może wynikać ze skutecznej mineralizacji związków organicznych w procesie oczyszczania ścieków;
- w zależności od występujących warunków technologicznych przebadane osady ściekowe charakteryzują się odmiennymi udziałami poszczególnych form specyjalnych fosforu, co może świadczyć, iż każdy osad w zależności od zastosowanej technologii oczyszczania ścieków ma indywidualny skład chemiczny;
- w osadach ściekowych powstających kolejno w ciągu technologicznym (wstępnym, czynnym i stabilizowanym) łączny udział frakcji mobilnych fosforu wzrasta wraz z ubytkiem substancji organicznych. W osadach wstępnych przeważają formy organiczne fosforu, natomiast w osadach stabilizowanych przeważają formy mobilne.

Wiedza na temat ilościowych udziałów frakcji fosforu mobilnego w różnych typach osadów ściekowych jest istotna w przypadku zastosowania danego osadu ściekowego na cele przyrodnicze.

Literatura

- [1] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 8 stycznia 2013 r. DzU 2013, Nr 0, poz. 38.
- [2] Krajowy Program Gospodarki Odpadami 2014. Załącznik do uchwały nr 217 Rady Ministrów z dnia 24 grudnia 2010 (poz. 1183).
- [3] Singh R, Agrawal M. Waste Manage. 2008;28:2:347-358. DOI: 10.1016/j.wasman.2006.12.010.
- [4] Mazur T. Rozważania o wartości nawozowej osadów ściekowych. Zesz Probl Post Nauk Roln. 1996;437:13-22.
- [5] González Medeiros J, Pérez Cid B, Fernández Gómez E. Analytical and Bioanal Chem. 2005;381:4:873-878. DOI: 10.1007/s00216-004-2989-z.
- [6] Bezak-Mazur E. Specjacja w ochronie inżynierii środowiska. Lublin: Komitet Inżynierii Środowiska PAN; 2004; 20.
- [7] Golterman HL. Hydrobiologia. 1996;335(1);87-95. DOI: 10.1007/BF00013687.
- [8] Pardo P, Lopez-Sanchez JF, Rauret JF. Anal Chim Acta. 1998;376:183-195. DOI: 10.1016/S0003-2670(98)00532-7.
- [9] Świetlik R, Trojanowska M. Chemical fractionation methods used in environmental studies. Monitoring Środowiska Przyrodniczego. 2008;9:29-36.
- [10] Bezak-Mazur E, Mazur A. Phosphorus speciation in sewage sludge produced with application of the EvU - PERL. Environ Protect and Natural Resour. 2011;49:382-388.
- [11] Pettersson K, Bostriim B, Jacobsen O. Hydrobiologia. 1988;170:91-101. DOI: 10.1007/BF00024900.
- [12] The determination of phosphorus. Spectrophotometric method with ammonium molybdate. BS EN ISO 6878:2004.

THE SPECIATION ANALYSIS OF PHOSPHORUS IN DIFFERENT TYPES OF WASTEWATER SEDIMENTS FROM CHOSEN WASTEWATER TREATMENT PLANTS

Chair of Environmental Engineering and Protection

Faculty of Environmental Engineering, Geomatics and Power Engineering, Kielce University of Technology

Abstract: The aim of this paper was to characterise the wastewater sediments in terms of the occurrence of the phosphorus speciation forms. Through this analytical process the share of mobile phosphorus forms in the wastewater sediments can be marked. Therefore the speciation analysis using the sequential extraction suggested by Golterman was carried out. It consists in the application of chelating reagents (Ca-EDTA and Na-EDTA) as well as solutions NaOH and H₂SO₄. According to Golterman the most bio-available speciation form is phosphorus adsorbed on the surface of the sediment particle, that is the phosphorus obtained in course of extraction with reagents Ca-EDTA and Na-EDTA. In this paper the results of analysis of primary, activated and excessive sludge from various types of wastewater treatment plants (mechanical-biological and mechanical-biological-chemical wastewater treatment plants) were compared. The obtained results point to significant differences between the shares of speciation forms of phosphorus according to the kind of analysed sediment as well as physical-chemical conditions occurring in particular types of wastewater treatment technology. In the primary sludge the organic forms of phosphorus (fraction H₂SO₄ and NaOH) are dominant over the non-organic forms while in the excessive sludge the dominant phosphorus form is the non-organic phosphorus (fraction Na-EDTA and Ca-EDTA). The quantitative marking of the mobile phosphorus forms is significant in case of the recovering of phosphorus from the wastewater sediments or using them for nature purposes.

Keywords: mobile phosphorus, wastewater sediments, speciation