

JUSTYNA CZAJKOWSKA*

**WPLYW PRĘDKOŚCI PRZEPIYU I STEŻENÍ
POSZCZEGÓLNYCH JONÓW NA ODKŁADANIE SIĘ
STRUWITU Z ROZTWORÓW WODNYCH
NA WEWNĘTRZNYCH POWIERZCHNIACH
RUROCIĄGÓW STALOWYCH PRZY pH=9,5**

Streszczenie

Ze względu na specyfikę procesów zachodzących podczas beztlenowej fermentacji osadów na wielu oczyszczalniach stosujących tę metodę stabilizacji zauważono problem powstawania związków trudno rozpuszczalnych. Okazało się, że jest to najczęściej fosforan amonowo-magnezowy popularnie nazywany struwitem. Aby zbadać na ile istotny jest wpływ prędkości przepływu roztworu na odkładanie się struwitu na wewnętrznych powierzchniach rurociągów stalowych wykonano badania eksperymentalne wykorzystując przygotowaną do tego celu instalację. Zmiennymi niezależnymi były prędkość przepływu (0,40, 0,90 i 1,40 m/s) oraz skład roztworu, natomiast parametrem badanym była masa odkładającego się struwitu. Badania wykonano dla stałego pH=9,5. W badanym zakresie zaobserwowano gwałtowny wzrost osadzania materiału badawczego wraz ze spadkiem prędkości przepływu.

Słowa kluczowe: struwit, oczyszczalnia ścieków

WSTĘP

Struwit jest minerałem krystalicznym odkrytym w połowie XIX w. o wzorze chemicznym $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$. Cechy charakterystyczne tego związku to: barwa biała przejrzysta lub półprzejrzysta o połysku szklistym, przełam nierówny, łupliwość waha się od dobrej do słabej, twardość w skali Mosha wynosi 2 i masa właściwa 1700 kg/m^3 .

* Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Katedra Inżynierii Budowlanej, Zakład Wodociągów i Kanalizacji

Problemy związane z odkładaniem się struwitu i związków fosforanowych w oczyszczalniach ścieków zostały zidentyfikowane po raz pierwszy w 1939 r. [Rawn i inni 1939]. Istnieje wiele oczyszczalni w Polsce i na świecie, w których osadzanie się struwitu wywołało wiele problemów eksploatacyjnych. Otóż w oczyszczalni ścieków w WaBmandorf istniała konieczność czyszczenia instalacji aż co 2 tygodnie [Heinzmann 2001]. Na oczyszczalni w Slought (Wielka Brytania) już po roku funkcjonowania nie był możliwy transport rurociągami z komór fermentacyjnych do wirówek [Williams 1999]. Na oczyszczalni ścieków w Sacramento zaistniała konieczność wymiany 5,6 km zablokowanych osadami struwitu rurociągów [Ohlinger i inni 1998]. Również w Polsce istnieją oczyszczalnie, które borykają się z formowaniem osadów struwitu, np. oczyszczalnia ścieków „Kujawy” w Krakowie, gdzie problem objął prasy do odwadniania osadów [Soczek 2003].

Zjawisko nabrało większego znaczenia po wprowadzeniu Dyrektywy UE dotyczącej oczyszczania ścieków komunalnych (Dyrektywa 91/271/EC z 21 maja 1991 r.). Zmiany w przepisach dotyczących usuwania azotu i fosforu ze ścieków doprowadziły do problemów szczególnie po procesach biologicznego oczyszczania ścieków. Konsekwencją czego, jest zwiększenie intensywności tworzenia, a w związku z tym osadzania struwitu w instalacjach. Jego powstawanie związane jest głównie z fermentacją beztlenową i procesami następującymi po niej.

W procesie fermentacji wzrasta stężenie rozpuszczonych jonów budujących struwit. Jony amonowe powstają z rozkładu głównie białek, a jony fosforanowe są uwalniane z komórek bakterii fosforowych. W poprzedzających je procesach są one związane w cząstkach ścieków i komórkach bakteryjnych. Źródłem jonów magnezu w oczyszczalniach ścieków jest najczęściej twarda woda, ale także woda morską i ścieki przemysłowe [Doyle i inni 2002]. Podczas fermentacji beztlenowej pH jest wyższe niż w poprzedzających je procesach. Jest to dodatkowa cecha procesu beztlenowego, która sprzyja powstawaniu struwitu. Okazuje się bowiem, iż struwit jest nierozpuszczalny przy wysokim pH [Munch, Barr 2001].

Tworzenie struwitu można podzielić na dwa etapy: zarodkowania i wzrostu. Zarodkowanie występuje, gdy składowe jony łączą się w zarodki kryształów. Wzrost kryształów trwa, aż do osiągnięcia równowagi składników. W oczyszczalniach ścieków wzrost kryształów trwa w nieskończoność, ponieważ składniki uzupełniane są w sposób ciągły [Parsons i inni 2001].

W oczyszczalniach ścieków wytrącanie struwitu jest niekontrolowane i spontaniczne i pociąga za sobą wzrost strat hydraulicznych (na skutek blokowania rurociągów transportujących), uszkodzenia mechaniczne pomp i wirników, a ostatecznie zwiększa koszty eksploatacyjne związane z usuwaniem wyżej wymienionych problemów.

Ponieważ jednym z czynników, które wpływają na wytrącanie się osadów w rurociągach jest prędkość przepływu postanowiono zbadać ten czynnik zwracając uwagę na zależności ilościowe podstawowych składników. Niniejsze badania oparte są na wynikach badań laboratoryjnych, których celem było wyznaczenie korelacji stężeń poszczególnych jonów oraz wartości odczynu, przy jakich następuje wytrącenie osadu [Czajkowska, Siwiec 2011].

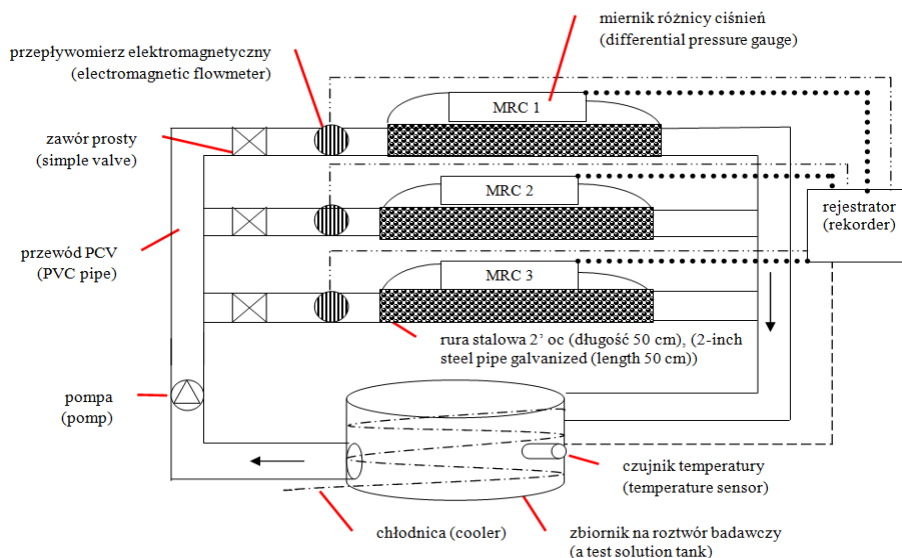
METODYKA BADAŃ

Badania przeprowadzono na stanowisku badawczym, które znajduje się na terenie Naukowo Badawczej Stacji Wody SGGW. Stanowisko badawcze stanowi zamknięty układ, w którym roztwory badawcze wytwarzane są na bazie wody destylowanej i następujących związków: NH_4Cl , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i KH_2PO_4 . Korekta pH dokonywana była za pomocą KOH.

W niniejszych badaniach sprawdzano wpływ trzech prędkości, tj. 0,40, 0,90 i 1,40 m/s, na ilość wytrąconego osadu w oparciu o wcześniej przeprowadzone badania laboratoryjne dla pH=9,5. Do badań na stanowisku wybrano cztery wartości stężeń jonów amonowych (100, 400, 700 i 1000 mg $\text{NH}_4^+/\text{dm}^3$) i pięć jonów ortofosforanowych (50, 100, 150, 200 i 250 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{dm}^3$). Wartość stężenia magnezu, przy którym następowało wytrącanie osadu dla powyższych kombinacji jonów amonowych i ortofosforanowych obniżono w stosunku do badań laboratoryjnych o 10 %. W ten sposób uzyskano dwadzieścia kombinacji stężeń. Cykl badawczy trwał 70 h i w tym czasie nie uzupełniano ubytku składników roztworu wyjściowego. Ilość odłożonego osadu określono na podstawie różnicy mas rurociągu stalowego po zakończeniu cyklu i czystego rurociągu przygotowanego do cyklu badawczego. Pomiaru dokonywano wagą laboratoryjną o dokładności 0,1 g.

Schemat ideowy stanowiska przedstawia rys. 1.

Ze zbiornika roztwór badawczy zasysany jest przewodem z PVC przez pompę i kierowany jednocześnie do trzech równoległych ciągów. Na każdym z nich znajduje się zawór prosty do regulacji przepływu, przepływomierz elektromagnetyczny, 50 cm rurociąg stalowy (stanowiący najistotniejszy element) oraz podłączony do każdego rurociągu miernik różnicy ciśnień. Następnie układ ponownie zostaje połączony, co umożliwia powrót roztworu do zbiornika. W celu obniżenia temperatury roztworu w zbiorniku zainstalowano chłodnicę, przez którą przepływa woda chłodnicza o temp. $\sim 12^\circ\text{C}$. Do pomiaru temperatury służy czujnik zamontowany w zbiorniku. Przepływomierze elektromagnetyczne, mierniki różnicy ciśnień oraz czujnik temperatury podłączone są do rejestratora, który co 5 min. zapisuje wartość chwilową badanego parametru.



Rys. 1. Schemat ideowy stanowiska badawczego
 Fig. 1. Schematic diagram of the test stand

WYNIKI I DISKUSJA

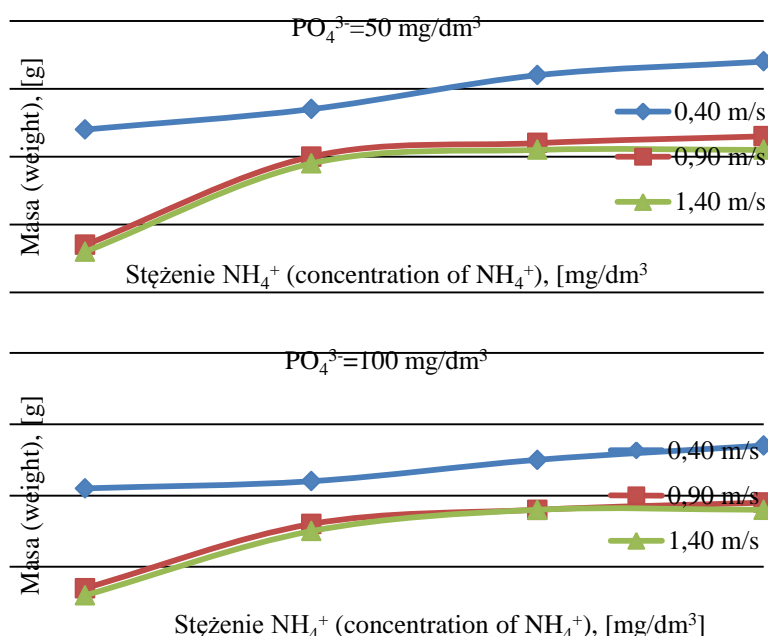
Wyniki badań masy wytrąconego osadu w zależności od stężenia jonów NH_4^+ dla wybranych stężeń jonów PO_4^{3-} (50 i 100 mg/dm^3) oraz badanych prędkości dla $\text{pH}=9,5$ przedstawiono na rys. 2.

Na osiach poziomych wykresów zostały zamieszczone stężenia jonu amonowego ($\text{mgNH}_4^+/\text{dm}^3$), natomiast na osi pionowej masy wytrąconego osadu. Każdy z wykresów odnosi się do wybranego stężenia jonu fosforanowego, co uwidoczniło w ich nagłówkach.

Z analizy uzyskanych danych wynika, że wraz ze wzrostem stężenia jonów amonowych rośnie ilość wytrąconego osadu zarówno dla stężenia jonów PO_4^{3-} 50 jak i 100 mg/dm^3 . Dla stężenia jonów amonowych na poziomie 100 mg/dm^3 , a jonów ortofosforanowych na poziomie 50 mg/dm^3 i prędkości 0,40 m/s masa wytrącenia wynosi 2,4 g, natomiast dla stężenia jonów amonowych na poziomie 400 mg/dm^3 wynosi 2,7 g, dla 700 mg/dm^3 wynosi 3,2 g, a dla 1000 mg/dm^3 3,4 g. Ta sama tendencja dotyczy pozostałych stężeń jonów ortofosforanowych i wszystkich badanych prędkości.

Największą ilość wytrąconego osadu odnotowano dla prędkości 0,40 m/s, najmniejsza zaś dla 1,40 m/s. Dla stężenia jonów amonowych na poziomie 100 mg/dm^3 i stężenia jonów ortofosforanowych na poziomie 50 mg/dm^3 dla prędkości 0,40 m/s masa wytrącenia wynosi 2,4 g, natomiast dla prędkości 0,90 m/s

wynosi 0,7 g, a prędkości 1,40 m/s wynosi 0,6 g. Ta sama tendencja daje się zauważyć dla pozostałych stężeń jonów amonowych oraz dla pozostałych stężeń jonów ortofosforanowych.

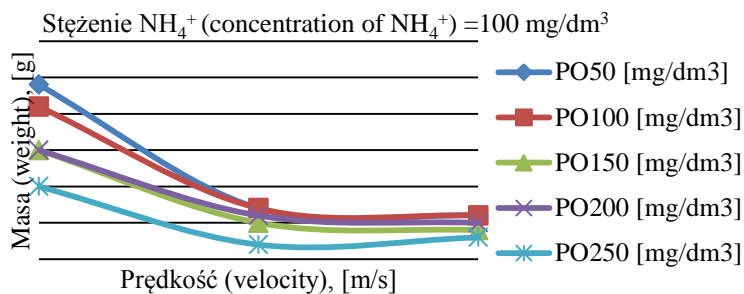


Rys. 2. Masa wytrąconego osadu w rurociągach stalowych w zależności od stężenia jonów NH₄⁺ i stężenia jonów PO₄³⁻ (50 i 100 mg/dm³) przy prędkości 0,40, 0,90 i 1,40 m/s przy pH=9,5

Fig. 2. Weight of the precipitate in the steel pipes according to the concentration of NH₄⁺ ions and concentrations of PO₄³⁻ ions (50 and 100 mg/dm³) at velocity 0.40, 0.90 and 1.40 m/s at a pH = 9.5

Warto zauważyć, iż wraz ze wzrostem stężenia jonów ortofosforanowych maleje masa wytrącenia. Dla stężenia jonów amonowych na poziomie 100 mg/dm³ i prędkości 0,40 m/s przy stężeniu jonów ortofosforanowych na poziomie 50 mg/dm³ masa wytrącenia wynosi 2,4 g, podczas gdy dla stężenia jonów ortofosforanowych 100 mg/dm³ wynosi 2,1 g. Zależności te przedstawiono na rys. 3, na którym przedstawiono masę wytrąconego osadu w zależności od prędkości i stężenia jonów ortofosforanowych dla stężenia jonów amonowych równego 100 mg/dm³.

Szczegółowe wyniki badań dla pH=9,5 przedstawiono w tabeli 1.



Rys. 3. Masa wytrąconego osadu w rurociągach stalowych w zależności od stężenia jonów PO_4^{3-} , prędkości 0,40, 0,90 i 1,40 m/s przy $\text{pH}=9,5$ dla stężenia jonów $\text{NH}_4^+=100$ mg/dm³

Fig. 3. Weight of the precipitate in the steel pipes according to the concentration of PO_4^{3-} ions, velocity 0.40, 0.90 and 1.40 m/s at $\text{pH} = 9.5$ for the concentration of $\text{NH}_4^+ = 100$ mg/dm³

Tab. 1. Ilość wytrąconego osadu (w gramach) w zależności od stężenia NH_4^+ i PO_4^{3-} oraz badanych prędkości dla $\text{pH}=9,5$

Table 1. Amount of precipitate (grams) depending on the concentration of NH_4^+ i PO_4^{3-} and speed tested at $\text{pH}=9,5$

Stężenie PO_4^{3-} (concentration of PO_4^{3-}), mg/dm ³	Prędkość (velocity), m/s	Stężenie NH_4^+ (concentration of NH_4^+), mg/dm ³			
		100	400	700	1000
50	0,4	2,4	2,7	3,2	3,4
	0,9	0,7	2,0	2,2	2,3
	1,4	0,6	1,9	2,1	2,1
100	0,4	2,1	2,2	2,5	2,7
	0,9	0,7	1,6	1,8	1,9
	1,4	0,6	1,5	1,8	1,8
150	0,4	1,5	1,6	2,3	2,7
	0,9	0,5	0,9	1,8	1,7
	1,4	0,4	0,9	1,7	2,0
200	0,4	1,5	1,6	2,3	2,4
	0,9	0,6	1,0	1,2	1,3
	1,4	0,5	1,0	1,1	1,2
250	0,4	1,0	1,5	1,8	2,0
	0,9	0,2	0,7	0,7	1,0
	1,4	0,3	0,6	0,5	0,7

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W publikacji [Czajkowska, Siwiec 2001] określono próg stężeń początkujących proces krystalizacji. W niniejszych badaniach celowo przyjęto niższe stężenia magnezu (o 10%) poniżej tego progu w celu sprawdzenia czy warunki hydrauliczne mają wpływ na proces wytrącania i osadzania. Należy zwrócić uwagę, że nie odpowiada to stałej (ujemnej) wartości bezwzględnej przyrostu stężenia magnezu w funkcji stężenia jonów amonowych.

Jak dowodzą te i wcześniejsze badania, struwit lub mieszaniny innych związków wytrącają się przy dużych różnicowaniach stężeń związków amonu, fosforanów oraz magnezu. Najistotniejsze wnioski z niniejszych badań kształtują się następująco:

- masa wytrąconego osadu wzrasta wraz ze wzrostem stężenia jonów amonowych,
- masa wytrąconego osadu maleje wraz ze wzrostem stężenia jonów ortofosforanowych,
- dla wybranego stężenia jonów $\text{NH}_4^+=100 \text{ mg/dm}^3$ i $\text{PO}_4^{3-}=50 \text{ mg/dm}^3$ zmniejszenie prędkości z 1,40 m/s do 0,90 m/s spowodowało ~17% przyrost masy odkładanej, zaś zmniejszenie prędkości do 0,40 m/s skutkowało kolejnym wzrostem o ~243% w stosunku do masy odłożonej przy prędkości 0,90 m/s. W badaniu zaobserwowano silną nieliniowość. Dla pozostałych stężeń ta tendencja jest zachowana.

LITERATURA

1. CZAJKOWSKA J., SIWIEC T.; 2001. Krystalizacja struwitu w zmiennych warunkach odczynu i stężeń analizowanych składników. Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich, PAN oddział w Krakowie, Nr 7, 145-154.
2. DOYLE J.D., PARSONS S.A.; 2001. Struvite formation, control and recovery. Water Research, vol 36, 3925-3940.
3. HEINZMANN B. 2001.; Phosphorus recovery in wastewater treatment plants. Second International Conference.
4. MUNCH E.V., BARR K.; 2001. Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. Water Research, Vol. 35, Nr 1, 151-159.
5. OHLINGER K.N., YOUNG T.M., SCHROEDER E.D.; 1998. Predicting struvite formation In digestion. Water Research, Vol. 32, Nr 12, 3607-3614.
6. PARSONS S.A., WALL, F., DOYLE, K., OLDRING, K., CHURCHLEY J.; 2001. Assessing the potential for struvite recovery at sewage treatment works. Environmental Technology, Vol. 22, 1279-1286.

7. RAWN A.M., PERRY BANTA A., POMEROY R.; 1939. Multiple stage sewage digestion. Trans ASCE, 105, 93-132.
8. SOCZEK A.; 2003. Zastosowanie polimerów w celu eliminacji osadów struwitu i osadów wapniowych. Forum Eksploatatora, Nr 1, 10-12.
9. WILLIAMS S.; 1999. Struvite precipitation In the sludge stream at Slough wastewater treatment plant and opportunities for phosphorus recovery. Environmental Technology, 20, 743-747.

**EFFECT OF VELOCITY AND CONCENTRATION
OF INDIVIDUAL IONS ON THE DEPOSITION
OF STRUVITE FROM AQUEOUS SOLUTIONS
ON THE INTERNAL SURFACES OF STEEL PIPES AT PH = 9.5**

S u m m a r y

Due to the nature of processes taking place during the anaerobic digestion of sewage sludge on many using this method of stabilization observed the emergence of the problem of sparingly soluble compounds. It turned out that it is mostly magnesium ammonium phosphate, commonly known as struvite. To investigate how important is the impact velocity solution for the deposition of struvite on the inner surfaces of steel pipes suitable experimental studies were performed using the set for this purpose the installation. The independent variables are the flow rate (0.40, 0.90 and 1.40 m / s) and the composition of the solution, and the parameter considered was the mass produced struvite. The tests were performed for a constant pH = 9.5. During the study observed a sharp increase in the deposition of test material with decreasing velocity.

Key words: struvite, wastewater treatment plant