

**EWA WIŚNIEWSKA, BEATA KARWOWSKA,
ELŻBIETA SPERCZYŃSKA***

INTERWENCYJNE WYKORZYSTANIE ZEOLITÓW W OCZYSZCZANIU ŚCIEKÓW

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań wykorzystania wybranych zeolitów do interwencyjnego wspomaganego usuwania azotu amonowego z mieszanin ścieków, skroplin z wysokotemperaturowego suszenia osadów i cieczy nadosadowych w procesie osadu czynnego. W badaniach zastosowano zeolit ogrodniczy oraz bentonit w dawce 2 g/dm³. Zastosowanie zeolitów pozwoliło na zwiększenie efektywności usuwania azotu amonowego o 50% w porównaniu do układu kontrolnego.

Słowa kluczowe: zeolity, azot amonowy, oczyszczanie ścieków, ciecze osadowe, skropliny z suszenia osadów

WSTĘP

Do zeolitów zalicza się zarówno związki naturalne, jak i syntetyczne. Zeolity naturalne są glinokrzemianami o szkieletowej strukturze, zawierającymi wolne przestrzenie wypełnione jonami oraz cząsteczkami wody mającymi dużą swobodę ruchu [Mozgawa 2007]. Umożliwia to m.in. wymianę jonową, sorpcję oraz odwracalną dehydratację [Wenchuan i wsp. 2010]. Zalicza się do nich ok. 40 minerałów. Najbardziej rozpowszechnionym zeolitem naturalnym jest klinoptylolit ($K_2, Na_2, Ca)_3Al_6Si_3O_{72} \cdot 24H_2O$ [Anielak 2000]. Stosowane są także inne zeolity, jak bentonit, którego głównym składnikiem jest montmorylonit: $Al_2[(OH)_2Si_4O_{10}]_nH_2O$ czy sepiolit ($Mg_4[Si_6O_{15}(OH)_2] \cdot 6H_2O$). Zeolity syntetyczne mogą być glinokrzemianami, ale stanowią także inne związki. Najczęściej stosowaną metodą ich wytwarzania jest synteza hydrotermiczna. W tym celu wykorzystywać można także syntezę metodą fuzji oraz metodą stopionych soli. Jednym z częściej stosowanych materiałów, z których otrzymuje się zeolity syntetyczne są popioły lotne [Suchocki 2005].

* Politechnika Częstochowska, Katedra Chemii, Technologii Wody i Ścieków

Ze względu na swoją budowę, zwłaszcza naturalne zeolity wykazują się dużą selektywnością w stosunku do jonów jednowartościowych, jak np. NH_4^+ . Szereg wymienialności dla tych związków w stosunku do kationów (wg Mercla i Ames) przedstawia się następująco [Kaleta i wsp. 2007]:



Wykorzystywanie zeolitów w oczyszczaniu ścieków wynika z coraz bardziej rygorystycznych wymagań stawianych jakości oczyszczonych ścieków komunalnych i przemysłowych. Powoduje to konieczność stosowania wysokoefektywnych metod oczyszczania, jak adsorpcja czy wymiana jonowa. Wykorzystanie konwencjonalnych adsorbentów, jak węgiel aktywny, czy też żywic jonowymiennych jest drogie, dlatego też poszukiwane są tańsze materiały, o podobnych właściwościach, których zastosowanie byłoby opłacalne ekonomicznie. Do tego rodzaju materiałów zalicza się zeolity.

W oczyszczaniu ścieków zeolity są wykorzystywane przede wszystkim do usuwania związków biogenych (jonów amonowych, fosforanów), pierwiastków radioaktywnych, a także metali ciężkich. Znane są również przykłady zastosowania zeolitów do usuwania ze ścieków THM-ów [Vasylechko i wsp. 1998].

Według danych przedstawianych przez różnych autorów naturalne zeolity pozwalają na usunięcie ze ścieków azotu amonowego w ilości ok. 0,4 do 25,5 mg/g adsorbenta [Gupta i wsp. 2015; El-Shafey i wsp. 2014]. Według różnych danych równowaga procesu sorpcji jonów amonowych na zeolitach ustala się po ok. 60 do 120 min. [Huang i wsp. 2010]. Wpływ na efektywność procesu mają, oprócz czasu kontaktu ścieków z zeolitami, pH roztworu, dawka zeolitu, rodzaj zeolitu, obecność innych anionów oraz kationów w roztworze. Badania Huanga i wsp. [Huang i wsp. 2010] wykazały, że w przypadku wykorzystywania do adsorpcji naturalnych zeolitów wpływ kationów obecnych w roztworze na efektywność usuwania azotu amonowego można przedstawić następująco:



anionów natomiast:



W roztworach, w których znajdują się także jony fosforanowe nie konkurują one z jonami amonowymi. Efektywność usuwania fosforanów z roztworów wynosi od kilkudziesięciu do ponad stu mg/g adsorbenta. Przykładowo w badaniach prowadzonych przez Zhanga i wsp. [Zhang i wsp. 2011] wydajność adsorpcji fosforanów z wykorzystaniem syntetycznego zeolitu na bazie popiołów lotnych wyniosła 132 mg/g. Maksymalną efektywność usuwania fosforanów uzyskano przy pH 7.

Szczególnie interesujące są badania usuwania azotu amonowego ze ścieków w warunkach technicznych. Badania takie prowadzone były w Polsce przez Anielak i wsp. [Anielak i wsp. 2009; Anielak i Smarzyńska 2007] w oczyszczalniach w Dygowej i Krokowej.

W oczyszczalni ścieków w Dygowej do wspomaganie procesów biologicznych osadu czynnego wykorzystywany był klinoptylolit węgierski, który dozowano do reaktorów SBR [Anielak i wsp. 2009]. Cykl pracy reaktorów wynosił 5 godzin. Zeolity były dozowane do reaktorów w fazie napowietrzania. Dawka zeolitu wynosiła od 16 do 32 kg/d. Wykorzystanie klinoptylolitu pozwoliło na ustabilizowanie efektywności usuwania związków organicznych oznaczonych jako BZT₅. Zeolit zwiększał także stopień usuwania azotu ogólnego ze ścieków. Stopień ten był zależny od dawki klinoptylolitu, a maksymalne usuwanie autorki uzyskali przy dawce 24 kg zeolitu/d. Zwiększenie dawki zeolitu powyżej tej wartości nie spowodowało dalszego wzrostu stopnia usuwania azotu. Równoległe ze związkami azotu był usuwany także fosfor ogólny.

Podczas badań Anielak i Smarzyńskiej [Anielak i Smarzyńska 2007] prowadzonych w oczyszczalni ścieków w Krokowej zeolit dawkowany był do osadu czynnego (reaktor SBR) przez okres 220 dni. W całym przedziale czasowym efekty oczyszczania ścieków w reaktorze, do którego dozowano zeolit były lepsze w porównaniu z reaktorem kontrolnym. Zaobserwowano zwiększone usuwanie azotu amonowego, co autorki tłumaczą m.in. tym, że stosowany zeolit zapewniał dobre warunki dla rozwoju bakterii nityfikacyjnych.

Najczęściej zeolity są dozowane, albo bezpośrednio do komory osadu czynnego, albo do odpływu z osadników wstępnych. Dobowa dawka zeolitu zależy od wieku osadu, a wraz ze wzrostem dawki rośnie efektywność usuwania azotu amonowego. Dawka zeolitu powinna zostać dobrana doświadczalnie [Anielak i wsp. 2009; Anielak i Smarzyńska 2007].

W dotychczasowych badaniach nie analizowano możliwości interwencyjnego dozowania zeolitów. Można przypuszczać, że w przypadku awaryjnego odprowadzania cieczy osadowych do głównego ciągu technologicznego oczyszczalni, które mogłoby zaburzyć proces biologicznego usuwania związków biogennych, powinna być stosowana duża dawka zeolitu, która pozwoli na szybkie, interwencyjne usunięcie nadmiernych ilości azotu ze ścieków. Zeolity mogą zatem znaleźć zastosowanie w oczyszczalni także w przypadku okresowych problemów z usuwaniem związków azotu ze ścieków.

Celem badań była ocena efektywności interwencyjnego usuwania azotu amonowego ze ścieków przy wykorzystaniu wysokich dawek zeolitów.

METODYKA BADAŃ

Badania wykorzystania zeolitów do interwencyjnego usuwania azotu amonowego przeprowadzono w skali laboratoryjnej. Wykorzystano mieszaninę skroplin z wysokotemperaturowego suszenia osadów ściekowych oraz cieczy osadowych wymieszanych z syntetycznymi ściekami bytowo-gospodarczymi (10% v/v). Ciecze odpadowe wykorzystane w badaniach wpływają negatywnie

na nityfikację w stężeniu ok. 5÷10% objętościowych w ściekach.

W oczyszczalni sytuacje, w których udział mieszanin skroplin oraz cieczy osadowych w objętości ścieków przekracza 10% występują sporadycznie. Zasadne jest określenie możliwości wykorzystania zeolitów jako środka mającego zastosowanie do usuwania azotu amonowego w sytuacjach nagłego zrzutu zanieczyszczeń do komór osadu czynnego.

W badaniach wykorzystano zeolit ogrodniczy oraz bentonit (w postaci dostępnego w handlu żwirku dla kotów).

Przed wprowadzeniem adsorbentów do komór osadu czynnego wyznaczono wstępnie dawki zeolitów. Do 0,5 dm³ roztworu zawierającego azot amonowy (w postaci chlorku amonu) dozowano od 0,5 do 5 g sorbentu. Próbkę wytrząsano przez 24 h na wytrząsarce poziomej. Eksperyment prowadzono w trzech równoległych powtórzeniach. Określono ilość azotu amonowego, która może zostać usunięta z roztworu wodnego przez 1 g bentonitu oraz 1 g zeolitu wykorzystanego w doświadczeniu.

W zasadniczych badaniach możliwości interwencyjnego wykorzystania zeolitów układ laboratoryjny stanowiła komora napowietrzania, do której dozowano adsorbenty. Równolegle analizowano pracę trzech układów osadu czynnego: kontrolnego zasilanego mieszaniną cieczy osadowych, skroplin oraz ścieków oraz dwóch układów badawczych, w których praca osadu czynnego była wspomagana wykorzystaniem bentonitu lub zeolitu. Parametry pracy osadu czynnego były następujące: obciążenie substratowe osadu 0,3 gBZT₅/g_{s.m.o.}·d; czas zatrzymania ścieków w komorze napowietrzania 8 h. Dawka sorbentów wynosiła 2 g_{zeolitu/bentonitu}/dm³ i została dobrana na podstawie wstępnych badań określających efektywność usuwania jonów amonowych z roztworów oraz stężenia azotu amonowego w ściekach.

WYNIKI BADAŃ

Wybrane właściwości fizyko-chemiczne substratu zestawiono w tabeli 1. Efektywność usuwania jonów amonowych z roztworu zawierającego chlorek amonowy przedstawiono na rys. 1.

Mieszanina wykorzystana w badaniach charakteryzowała się lekko alkalicznym odczynem (pH 7,01÷7,78). Zawartość związków organicznych oznaczonych jako BZT₅ nie przekraczała 172 mgO₂/dm³. Wartość ilorazu BZT₅/ChZT wynosząca ok. 0,6 wskazywała na dobrą podatność związków organicznych obecnych w mieszaninie na biodegradację. Stężenie fosforanów mieściło się w zakresie 2,56÷5,15 mgPO₄³⁻/dm³, stężenie azotu amonowego natomiast 23,87÷24,52 mgN-NH₄⁺/dm³. Azot amonowy był dominującą formą azotu stanowiąc 75÷80% N ogólnego.

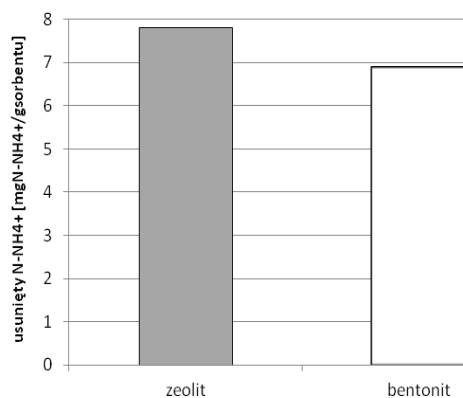
Zeolit okazał się efektywniejszym sorbentem w usuwaniu jonów

amonowych z roztworu. Efektywność usuwania azotu amonowego z wykorzystaniem zeolitu wynosząca $7,80 \text{ mgN-NH}_4^+/\text{g}$ sorbentu była o ok. 11% większa niż z wykorzystaniem bentonitu. W przypadku tego ostatniego związku efektywność usuwania azotu amonowego wyniosła $6,9 \text{ mgN-NH}_4^+/\text{g}$. Uzyskane wyniki efektywności usuwania N-NH_4^+ mieszczą się w zakresie podawanym przez innych autorów dla naturalnych zeolitów, tj. $0,4\div 25,5 \text{ mg/g}$ sorbentu [Gupta i wsp. 2015; El-Shafey i wsp. 2014]. Efektywność usuwania jonów amonowych z roztworów zależy od rodzaju zastosowanego zeolitu, pH, temperatury, obecności innych jonów i powinna być wyznaczana doświadczalnie [Gupta i wsp. 2015].

Tab. 1. Wybrane właściwości fizyko-chemiczne mieszanin skroplin z wysokotemperaturowego suszenia osadów ściekowych oraz cieczy osadowych z syntetycznymi ściekami bytowo-gospodarczymi

Tab. 1. Selected physicochemical parameters of mixtures of condensates from high-temperature sludge drying, reject waters and synthetic wastewater

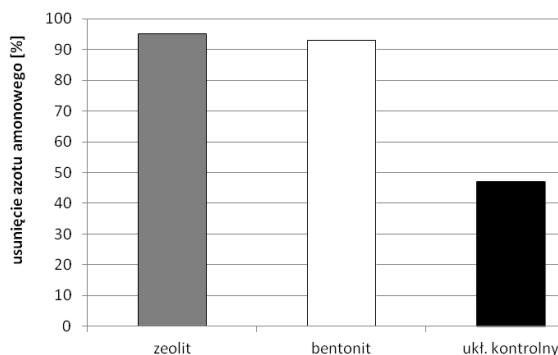
Parametr	Jednostka	Wartość
pH	-	7,01÷7,78
BZT ₅	mgO_2/dm^3	143÷172
ChZT	mgO_2/dm^3	238÷280
N-NH_4^+	$\text{mgN-NH}_4^+/\text{dm}^3$	23,87÷24,52
N ogólny	mgN/dm^3	30,24÷32,85
PO_4^{3-}	$\text{mgPO}_4^{3-}/\text{dm}^3$	2,56÷5,15



Rys. 1. Skuteczność usuwania jonów amonowych z roztworu chlorku amonu (początkowe stężenie N-NH_4^+ $150 \text{ mg}/\text{dm}^3$) w zależności od zastosowanego sorbentu

Fig. 1. Effectiveness of ammonium nitrogen ions removal from ammonium chloride solution (initial concentration of N-NH_4^+ $150 \text{ mg}/\text{dm}^3$) depending on sorbent used

Porównanie procentowej efektywności usuwania jonów amonowych w układach badawczych przedstawiono na rys. 2. Efektywność usuwania jonów amonowych w układach, do których wprowadzono bentonit lub zeolit była znacząco wyższa niż osiągnięta w układzie kontrolnym (osad czynny, do którego nie dozowano zeolitów).



Rys. 2 Efektywność usuwania azotu amonowego w układach badawczych wspomaganym dozowaniem zeolitu w porównaniu z układem kontrolnym

Fig. 2. Average removal of ammonium nitrogen by using activated sludge supported by zeolites in comparison to control system

Zastosowanie zeolitów pozwoliło na ok. 50% zwiększenie usuwania azotu amonowego w porównaniu z układem kontrolnym. Większy stopień usuwania azotu amonowego uzyskano w układzie, do którego dozowano zeolit. Różnica stopnia usuwania azotu amonowego pomiędzy układami, do których dozowano zeolity wynosiła < 5%.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Zeolity mogą być wykorzystywane nie tylko jako środek wspomagający usuwanie azotu w systemach oczyszczania ścieków osadem czynnym przy długotrwałym ich zastosowaniu, ale także w sytuacjach interwencyjnych, jako sorbent pozwalający zapobiec zakłóceniom usuwania związków biogennych. Stosowane dawki zeolitów w przypadku ich interwencyjnego stosowania są wyższe niż w przypadku długotrwałego wykorzystywania zeolitów do wspomaganie pracy osadu czynnego. Interwencyjne wykorzystanie zeolitów pozwala jednakże w krótkim okresie czasu zwiększyć efektywność usuwania azotu amonowego o 50% w porównaniu z układem kontrolnym. Zaletą wykorzystania zeolitów w oczyszczaniu ścieków jest wysoka efektywność usuwania zanie-

czyszczeń z ich wykorzystaniem. Metoda ta jest także elastyczna, pozwala na dostosowanie dawki do zmieniających się warunków.

LITERATURA

1. ANIELAK A. M.; 2000. Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków, Wyd, PWN.
2. ANIELAK A.M., SMARZYŃSKA M., 2007, Oczyszczanie ścieków zeolitami naturalnymi w systemie SBR na oczyszczalni w Krokowej, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 5, 30-35.
3. ANIELAK A.M., WOJNICZ M., PIASKOWSKI K. 2009, Ocena skuteczności zastosowania zeolitów w oczyszczaniu ścieków komunalnych, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 7-8, 27-31.
4. EL-SHAFFEY O., FATHY N.A., EL-NABARAWY T., 2014, Sorption of ammonium ions onto natural and modified Egyptian kaolinites: kinetic and equilibrium studies, *Advances in Physical Chemistry*, ID 935854, 12 pp.
5. GUPTA V.K., SADEGH H., YARI M., SHAHRYARI GHOSHEKANDI R., MAAZINEJAD B., CHAHARDORI M., 2015, Removal of ammonium ions from wastewater a short review in development of efficient methods, *Global J. Environ. Sci. Manage.* 1(2): 149-15.
6. HUANG H., XIAO X., YAN B., YANG L., Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent, *J Hazard. Mater.* 2010, 175(1-3), 247-252.
7. KALETA J., PAPCIAK D., PUSZKAREWICZ A., 2007. Klinoptylolity i diatomity w aspekcie przydatności w uzdatnianiu wody i oczyszczaniu ścieków, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, Tom 23, zeszyt 3, 21-34.
8. MOZGAWA, W., 2007. Spektroskopia oscylacyjna zeolitów. Wyd. AGH.
9. SUCHOCKI, T., 2005. Zeolity z popiołów lotnych. Otrzymywanie i aplikacje w inżynierii środowiska, Wyd. Zakład Narodowy im. Ossolińskich.
10. VASYLECHKO V.O., LEBEDYNETS Ł.O., GRYSCHOUK G.V., LBODA R., SKUBISZEWSKA-ZIĘBA J., 1998. Badania nad przydatnością zakarpackiego klinoptylolitu do adsorpcji chloroformu z roztworów wodnych, *Ochrona środowiska*, 3(70), 27-30.
11. WENCHUAN C., JIANCHAO H., BIN L., CONGQIANG L., FENGCHANG W., 2010. Zeolite and fungi's flocculability of simulated wastewater containing heavy metal ions or phosphorus, *Chin. J. Geochem.* 29: 137-142.

EMERGENCY USE OF ZEOLITES IN WASTEWATER TREATMENT

S u m m a r y

The paper presents the results of the studies on use of selected zeolites in emergency situations in wastewater treatment plants. They were used for removal of ammonium nitrogen from mixtures of wastewater, reject waters and condensates from high-temperature sludge drying. Zeolite and bentonite at dose of $2\text{g}/\text{dm}^3$ were used. The use of zeolites allowed to increase the efficiency of ammonium nitrogen removal about 50% compared to control system.

Key words: zeolites, ammonium nitrogen, wastewater treatment, reject waters, condensates from sewage sludge drying