

Magdalena DOMAŃSKA<sup>1</sup>  
Piotr DRAGAŃSKI<sup>2</sup>  
Paweł WIERCIK<sup>3</sup>  
Janusz ŁOMOTOWSKI<sup>4</sup>  
Tomasz KONIECZNY<sup>5</sup>

## POWSTAWANIE STRUWITU PODCZAS NANOFILTRACJI ODCIEKÓW Z FERMENTACJI METANOWEJ

Jednym z problemów występujących na oczyszczalniach ścieków jest wytrącanie się struwitu. Kontrola procesu wytrącania się struwitu stwarza możliwości ochrony instalacji technologicznych przed jego negatywnymi skutkami, a powstały struwit może być wykorzystany jako nawóz mineralny. W pracy omówiono przyczyny tworzenia się struwitu w przewodach do transportu odcieków z odwadniania ustabilizowanych beztlenowo osadów ściekowych. W pracy podjęto próbę sprawdzenia, czy w warunkach zmiennego składu odcieków z fermentacji metanowej o obniżonej zawartości amoniaku jest możliwe odzyskiwanie fosforu w postaci struwitu. Badania prowadzono z wykorzystaniem membrany nanofiltrycyjnej. Nadawę stanowiły odcieki pochodzące z odwadniania ustabilizowanych na drodze mezofilnej fermentacji metanowej osadów ściekowych, w których jony amonowe usuwano na drodze nityfikacji w reaktorach SBR. Odcieki przed skierowaniem na membranę nanofiltrycyjną były poddane wstępnemu oczyszczaniu z zawiesin w procesie mikrofiltracji. Przeprowadzono dwa eksperymenty z różnym składem nadawy. W obu eksperymentach podczas zateżenia odcieków na membranie nanofiltrycyjnej odczyn retentatu wzrastał przy równoczesnym obniżaniu się stężenia jonów

<sup>1</sup> Autor do korespondencji / corresponding author: Magdalena Domańska, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Instytut Inżynierii Środowiska, Wydział Inżynierii Kształtowania Środowiska i Geodezji, 50-363 Wrocław, pl. Grunwaldzki 24, tel. + 48 (071) 320 5518, magdalena.domanska@up.wroc.pl

<sup>2</sup> Piotr Dragański, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Instytut Inżynierii Środowiska, Wydział Inżynierii Kształtowania Środowiska i Geodezji, 50-363 Wrocław, pl. Grunwaldzki 24, tel. + 48 (071) 320 1033, piotr.draganski@up.wroc.pl

<sup>3</sup> Paweł Wiercik, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Instytut Inżynierii Środowiska, Wydział Inżynierii Kształtowania Środowiska i Geodezji, 50-363 Wrocław, pl. Grunwaldzki 24, tel. + 48 (071) 320 1033, pawel.wiercik@up.wroc.pl

<sup>4</sup> Janusz Łomotowski, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Instytut Inżynierii Środowiska, Wydział Inżynierii Kształtowania Środowiska i Geodezji, 50-363 Wrocław, pl. Grunwaldzki 24, tel. + 48 (071) 320 1034, janusz.lomotowski@up.wroc.pl

<sup>5</sup> Tomasz Konieczny, MPWiK Wrocław, 50-421 Wrocław, ul. Na Grobli 14/16, tel. + 48 (071) 340 9500, e-mail: mpwik@mpwik.wroc.pl

magnezowych, wzroście stężenia ortofosforanów i niskich stężeniach azotu amonowego. Zdjęcia z użyciem mikroskopu skaningowego wykazały, że na membranie wytrąciły się kryształy o barwie lekko brunatnej, kształcie słupkowym i przekrojach rombopodobnych. Badania pilotażowe potwierdziły, że na membranach nanofiltracyjnych istnieje możliwość wytrącania struwitu z odcieków pochodzących z odwadniania osadów ściekowych poddanych stabilizacji beztlenowej. Uwzględniając fakt, że wytrącający się struwit tworzy na membranie placki filtracyjny można, w stosunkowo prosty sposób, usuwać go mechanicznie z membrany pod warunkiem, że zastosowane zostaną moduły do membran płaskich.

**Słowa kluczowe:** przetwarzanie osadów ściekowych, gospodarka osadowa, membrana płaska, mikroskop elektronowy, mapowanie EDS

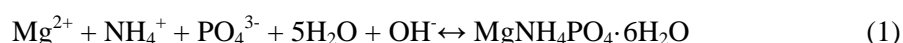
## 1. Część teoretyczna

Ze względu na kończące się rezerwy złóż fosforytów, a także rosnące zapotrzebowanie m.in. na nawozy fosforowe, odzysk fosforu z osadów ściekowych zalicza się do priorytetowych zagadnień przemysłu fosforowego. Jest to również związane z zasadami zrównoważonego rozwoju, a także polityką ekologiczną państwa, która wspiera działania polegające na ponownym wykorzystaniu odpadów [20, 23]. Ze względu na ryzyko eutrofizacji, na oczyszczalniach ścieków, szczególny nacisk kładzie się na usuwanie ładunków związków azotu i fosforu. Produktem ubocznym oczyszczania ścieków są zawsze osady ściekowe. Źródłem nawozów fosforowych mogą być odcieki uzyskiwane w procesie odwadniania odcieków ustabilizowanych na drodze mezofilnej fermentacji metanowej prowadzonej w wydzielonych komorach fermentacji [10]. Z analizowanych odcieków na czynnych instalacjach bardzo często dochodzi do wytrącania się fosforanu amonowo-magnezowego o wzorze  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  zwanego struwitem. Wytrącanie się struwitu stwarza bardzo często poważne problemy eksploatacyjne instalacji przeróbki osadów ściekowych [5, 6, 7, 23]. Przykładem może być oczyszczalnia w Los Angeles, na której wskutek wytrącania struwitu w rurociągach transportujących odcieki obserwowano zmniejszenie się ich średnicy wewnętrznej z 300 do 150 mm [3]. Wytrącanie się soli fosforowych bardzo często ma miejsce również na polskich oczyszczalniach.

Kontrola procesu wytrącania się struwitu stwarza możliwości ochrony instalacji technologicznych przed jego negatywnymi skutkami. Powstały struwit może być wykorzystany jako nawóz mineralny [19, 21]. Fosfor zawarty w struwicie jest łatwo dostępny dla roślin [16]. Monitorowanie procesu wytrącania struwitu utrudnia fakt, że stężenie amoniaku i fosforanów w odciekach jest zmienne w czasie. Badania przeprowadzone w oczyszczalni w Gdańsku wykazały, że zawartość azotu amonowego zmieniała się w zakresie 353-976  $mg \cdot N \cdot NH_4 \cdot dm^{-3}$ , a zawartość fosforu ogólnego w przedziale 54-545  $mg \cdot P \cdot PO_4 \cdot dm^{-3}$  [16]. Ograniczenie procesu wytrącania się struwitu jest związane również z limitującą zawartością jonów magnezu w odciekach.

Należy zauważyć, że z roztworów wodnych (ścieków) mogą wytrącać się również inne mineralne związki fosforowe. Równolegle ze struwitem wytrącać się mogą apatyty o ogólnym wzorze  $\text{Ca}_5[(\text{PO}_4)_3(\text{X})]$ , gdzie X jest anionem:  $\text{OH}^-$  (apatyt hydroksylowy),  $\text{Cl}^-$  (apatyt chlorowy) lub  $\text{F}^-$  (apatyt fluorowy). Możliwe jest również wytrącanie się fosforanu magnezu  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Mechanizm wytrącania się mineralnych związków fosforowych jest bardzo złożony.

Wytrącanie się struwitu można opisać uproszczonym równaniem stechiometrycznym [14, 22]:



gdzie:  $\text{Mg}^{2+}$   $\text{NH}_4^+$   $\text{PO}_4^{3-}$   $\text{OH}^-$  – jony pierwiastków/związków chemicznych;  
 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – struwit.

Materiały źródłowe nie dają jednoznacznej odpowiedzi, przy jakich stężeniach azotu amonowego i fosforanów następuje krystalizacja struwitu. Ilość wykrywanego struwitu zależy głównie od odczynu [5, 6, 7, 11, 13]. Według badań Czajkowskiej i Siwca [7] przy odczynie pH 7,0 struwit w analizowanych warunkach nie wytrącał się, natomiast przy odczynie pH 9,0 obserwowano wytrącanie się struwitu przy dowolnych stężeniach jonów amonowych, fosforanowych i magnezu. Istotny wpływ odczynu na wytrącanie się struwitu potwierdziły również badania Nelsona i in. [15]. Wpływ odczynu na szybkość wytrącania się struwitu wiąże się ze zmniejszaniem się rozpuszczalności struwitu wraz ze wzrostem odczynu [2]. Wpływ stężeń jonów amonowych, magnezowych i ortofosforanowych badała Czajkowska [4, 5]. Oprócz odczynu i stężenia pierwiastków wchodzących w skład struwitu, na tempo przyrostu kryształów ma wpływ stopień nasycenia, temperatura i obecność innych jonów takich, jak np. wapń [8].

W oparciu o stężenia molowe jonów, wchodzących w skład struwitu, w badanym roztworze można wyliczyć indeks stabilności tego minerału. Sposób obliczania indeksu stabilności można znaleźć w pracy Łomotowskiego i Siwonia [12]. W procesie wytrącania struwitu można wyróżnić etap łączenia się jonów i tworzenia zarodków kryształów oraz etap wzrostu kryształów, który trwa do osiągnięcia równowagi. Wartość indeksu stabilności pozwala przewidzieć wytrącanie się struwitu, lecz nie można określić kinetyki zarodnikowania i wzrostu kryształów tego minerału [15, 18]. Nie zawsze przy stężeniu jonów fosforanowych, amonowych i magnezu, dla których indeks stabilności przyjmuje wartości bezwzględnie większe od 0,5 świadczące o wytrącaniu się struwitu, zjawisko to jest obserwowane [18]. Indeksy stabilności struwitu w oparciu o skład jonowy wylicza się z wykorzystaniem programów komputerowych [17].

## 2. Część doświadczalna

Nanofiltracja jest procesem pozwalającym odseparować jony dwu- i więcej wartościowe oraz związki organiczne o masie molowej większej niż 200-400 Da [11]. W pracy podjęto próbę sprawdzenia, czy w warunkach zmiennego składu odcieków z fermentacji metanowej o obniżonej zawartości amoniaku jest możliwe odzyskiwanie fosforu w postaci struwitu.

Badania prowadzono z wykorzystaniem płaskiej membrany nanofiltracyjnej. Nadawę stanowiły odcieki pochodzące z odwadniania ustabilizowanych na drodze mezofilnej fermentacji metanowej osadów ściekowych, w których jony amonowe usuwano na drodze nityfikacji w reaktorach SBR. Odcieki przed skierowaniem na membranę nanofiltracyjną były poddane wstępnemu oczyszczaniu z zawiesin w procesie mikrofiltracji. Przeprowadzono dwa eksperymenty. Skład odcieków w chwili rozpoczęcia eksperymentu przedstawiono w tabeli 1. Temperatura retentatu w czasie prowadzonych badań mieściła się w przedziale od 18 do 24°C, przy czym średnia temperatura w pierwszym eksperymencie wynosiła 23°C i była o dwa stopnie wyższa od średniej temperatury w drugim eksperymencie.

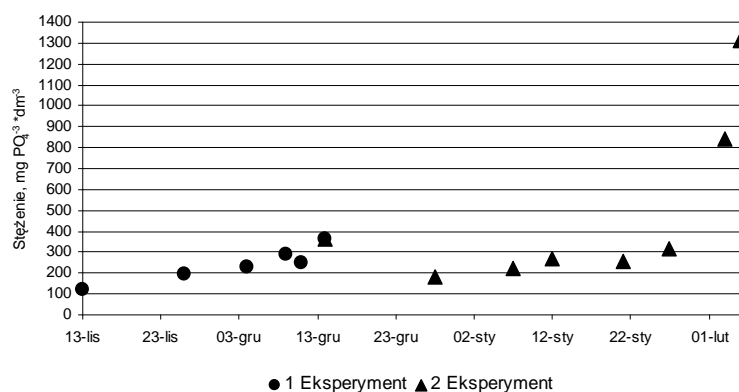
Tabela 1. Skład odcieków użytych w pierwszym i drugim eksperymencie

Table 1. The composition of the leachate used in the first and second experiment

Wskaźnik jakości ścieków	Jednostka	Eksperyment 1	Eksperyment 2
Odczyn	pH	8,38	8,75
Azot amonowy	mg· N dm <sup>-3</sup>	0,06	1,06
Azot azotynowy	mg· N dm <sup>-3</sup>	43,43	0,14
Azot azotanowy	mg· N dm <sup>-3</sup>	442,00	456,00
Ortofosforany	mg· PO <sub>4</sub> dm <sup>-3</sup>	122,63	362,87
Wapń	mg· Ca dm <sup>-3</sup>	23,90	18,88
Magnez	mg· Mg dm <sup>-3</sup>	15,80	9,05

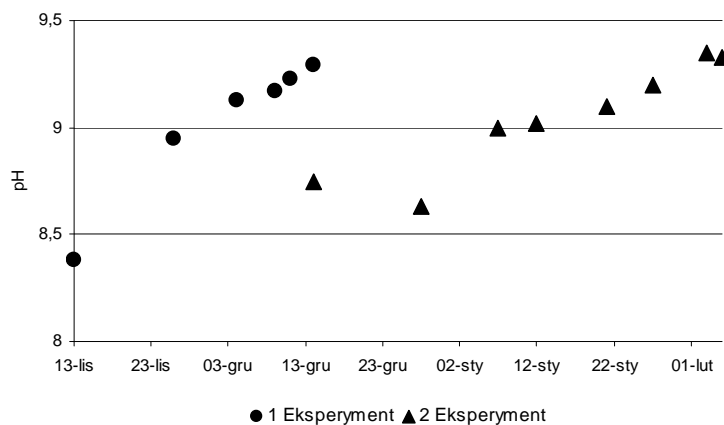
Podczas nanofiltracji odcieków jony wapnia, magnezu oraz jony ortofosforanowe są zatrzymywane przez membranę i podczas cyrkulacji odcieków ich stężenie w retentacie wzrasta. W obu eksperymentach wzrastało stężenie ortofosforanów (Rys. 1) oraz odczyn (Rys. 2). Obniżenie stężenia jonów magnezu w retentacie (Rys. 3) było najprawdopodobniej spowodowane łączeniem się tych jonów z jonami amonowymi (Rys. 4) i ortofosforanowymi tworząc struwit.

W czasie prowadzenia eksperymentu obserwowano wytrącanie się kryształów tworzących zwartą strukturę na powierzchni membrany nanofiltracyjnej (Rys. 5).



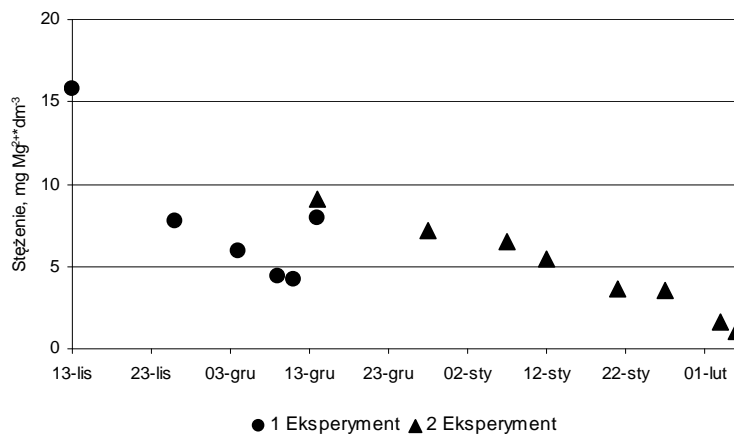
Rys. 1. Zmiany stężenia ortofosforanów w retencie w czasie zagęszczania odcieków na membranie nanofiltracyjnej

Fig. 1. Changes in orthophosphate concentration in the retentate during recirculation of leachate on nanofiltration membrane



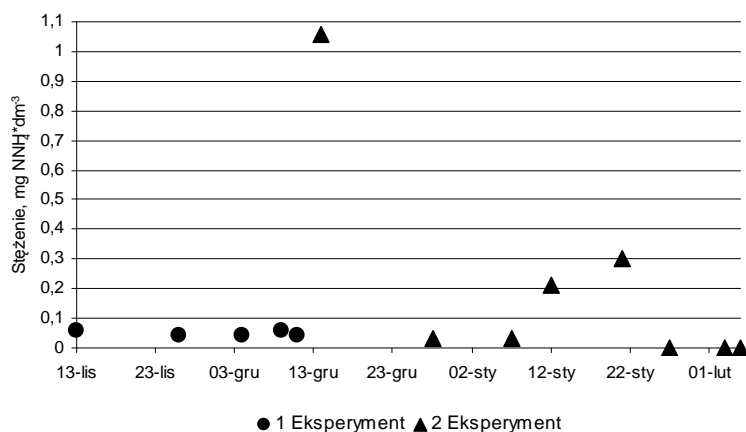
Rys. 2. Zmiany odczynu retentatu w czasie zagęszczania odcieków na membranie nanofiltracyjnej

Fig. 2. Changes in pH in the retentate during recirculation of leachate on nanofiltration membrane



Rys. 3. Zmiany stężenia magnezu w retencie w czasie zagęszczania odcieków na membranie nanofiltracyjnej

Fig. 3. Changes in magnesium concentration in the retentate during recirculation of leachate on nanofiltration membrane

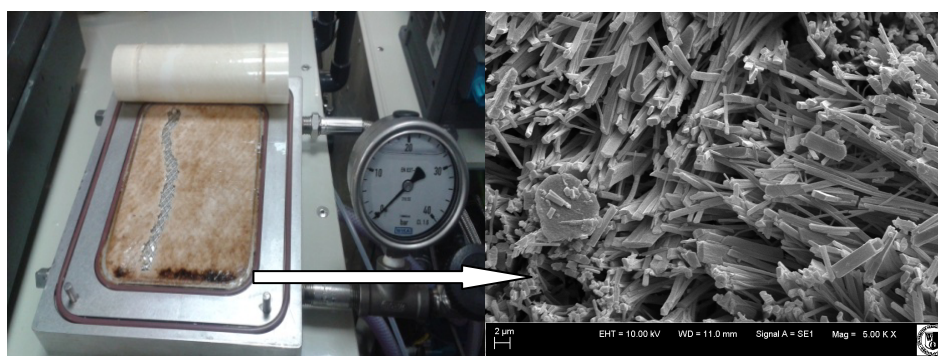


Rys. 4. Zmiany stężenia azotu amonowego w retencie w czasie zagęszczania odcieków na membranie nanofiltracyjnej

Fig. 4. Changes in ammonium concentration in the retentate during recirculation of leachate on nanofiltration membrane

Wykonane zdjęcia z użyciem mikroskopu skaningowego wykazały, że powstały kryształy o barwie lekko brunatnej, kształcie słupkowym i przekrojach rombopodobnych. Podobną budowę wykazywały kryształy struwitu wytrącane w warunkach sztucznych opisane w pracach [1, 9].

Badania składu chemicznego kryształów wykazały, że stosunek molowy magnezu, jonu amonowego i ortofosforanów był bliski stosunkowi stechiometrycznemu tych jonów w strawicie, tj. 1:1:1. Na rys. 6 przedstawiono wyniki badań osadu wytrąconego na membranie nanofiltracyjnej wykonanych z użyciem mikroskopu skaningowego z przystawką EDS (*energy dispersive spectroscopy*). Detektor EDS pozwala wykonać rozmieszczenie (mapowanie) na powierzchni badanej próby pierwiastków cięższych od sodu. Stosując tę metodę nie można określić rozmieszczenia na powierzchni związków zawierających atomy azotu, ale możliwa jest identyfikacja położenia atomów magnezu i fosforu.



Rys. 5. Osad powstały na membranie nanofiltracyjnej. Po lewej moduł nanofiltracyjny z wytrąconym osadem, po prawej zdjęcie osadu wykonane przy użyciu mikroskopu elektronowego (SEM scanning)

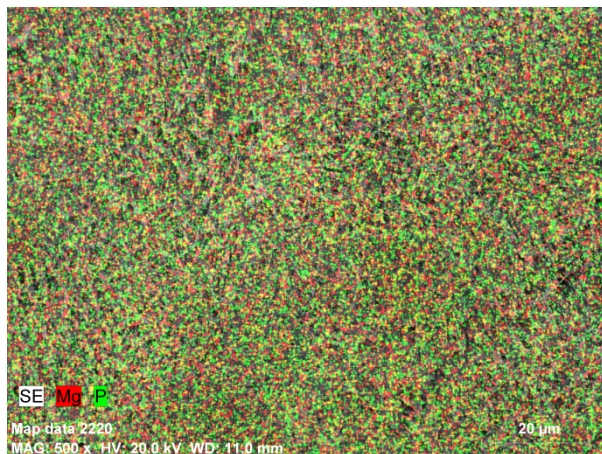
Fig. 5. The precipitation on the nanofiltration membrane. Nanofiltration module with precipitated sludge (on the left), image of sludge made with the electron microscope (SEM scanning) (on to the right)

Badania potwierdziły, że podczas zagęszczania odcieków z fermentacji metanowej o obniżonej zawartości jonów amonowych jest możliwe odzyskiwanie fosforu w postaci osadu struwitu wytrącającego się na powierzchni membrany nanofiltracyjnej. Należy zauważyć, że przeprowadzone badania wykonano przy niskich stężeniach jonu amonowego i magnezowego w stosunku do jonów ortofosforanowych. Można się spodziewać, że przy wyższych stężeniach amoniaku i magnezu proces wytrącania się struwitu będzie zachodził z większą wydajnością.

### 3. Podsumowanie

Badania pilotażowe wykazały, że na membranach nanofiltracyjnych istnieje możliwość wytrącania struwitu z odcieków pochodzących z odwadniania osadów ściekowych poddanych stabilizacji beztlenowej. Uwzględniając fakt, że wytrącający się struwit tworzy na membranie placek filtracyjny można, w stosunkowo prosty sposób, usuwać go mechanicznie z membrany pod warun-

kiem, że zastosowane zostaną moduły do membran płaskich. Usuwanie wytrąconego struwitu z modułów spiralnych w praktyce nie jest możliwe.



Rys. 6. Mapowanie obecności magnezu i fosforu w osadzie pobranym z powierzchni membrany nanofiltracyjnej wykonane mikroskopem elektronowym z przystawką EDS

Fig. 6. EDS mapping of magnesium and phosphorus in sediment collected from the surface of the nanofiltration

***Badania były finansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju  
w ramach projektu nr PBS2/B9/25/2014.***

## Literatura

- [1] Aikaterini N., Kofina A. N., Demadis K. D., Koutsoukos P.G.: The effect of citrate and phosphocitrate on struvite spontaneous precipitation. *Crystal Growth & Design*, 2007, vol. 7, nr 12, ss. 2705-2712.
- [2] Booker N.A., Priestly A.J., Fraser I.H.: Struvite formation in wastewater treatment plants: opportunities for nutrient recovery, *Environ. Technol.* 20, 1999, ss.777-782.
- [3] Borgerding J.: Phosphate deposits in digestion systems, *J Water Pollut Control Fed*, 44, 1972, ss. 813-819.
- [4] Czajkowska J.: Krystalizacja struwitu z roztworów przy pH 9,5 i zmiennych stężeniach analizowanych składników, *Przegląd Naukowy – Inżynieria i Kształtowanie Środowiska*, nr 55, 2012, ss. 38-45.
- [5] Czajkowska J.: Warunki wytrącania osadów z zawartością struwitu, *Autoreferat rozprawy doktorskiej*, Uniwersytet Zielonogórski, Wydział Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska, Instytut Inżynierii Środowiska, Zielona Góra 2015.
- [6] Czajkowska J.: Wpływ prędkości przepływu i stężeń poszczególnych jonów na odkładanie się struwitu z roztworów wodnych na wewnętrznych powierzchniach rurociągów stalowych przy pH=9,5, *Uniwersytet Zielonogórski, Zeszyty Naukowe nr 152, Inżynieria Środowiska*, nr 32, 2013 ss. 105-112.



- [7] Czajkowska J., Siwiec T.: Krystalizacja struwitu w zmiennych warunkach odczynu i stężeń analizowanych składników, *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich*, nr 7, 2011 ss.145-154.
- [8] Doyle J. D., Parsons S. A.: Struvite Formation, control and recovery, *Water Research*, 36, 16, 2002, ss. 3925-3940.
- [9] Hutnik N., Wierzbowska B., Matynia A., Piotrowski K.: Wpływ jonów potasu na jakość kryształów struwitu wydzielanego w procesie ciągłej krystalizacji strąceniowej. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna 2009*, vol. 48, nr 4, ss. 54-55.
- [10] Kołodziejak G.: Możliwość wykorzystania potencjału energetycznego biogazu powstającego w trakcie procesu oczyszczania ścieków. *Analiza opłacalności proponowanych rozwiązań*, *Nafta Gaz*, nr 12, 2012 ss.1036-1043.
- [11] Kwiecińska A.: Ekologiczne zagospodarowanie gnojowicy z wykorzystaniem technik membranowych, *Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Zakład Chemii Środowiska i Procesów Membranowych*, Gliwice 2013.
- [12] Łomotowski J., Siwoń Z.: Wykorzystanie programów symulujących skład jonowy wody do oceny stabilności chemicznej wody wodociągowej. *Ochrona Środowiska*, 2004, nr 4, ss. 13-16.
- [13] Matynia A., Wierzbowska B., Hutnik N., Mazieńczyk A., Kozik A., Piotrowski K.: Rozwiązanie technologiczno-aparaturowe do odzyskiwania fosforanów(V) ze ścieku z przemysłu nawozowego na drodze ciągłej krystalizacji z reakcją chemiczną, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, nr 5, 2011, ss.72-73.
- [14] Mitani Y., Sakai Y., Mishina F., Ishiduka S.: Struvite recovery from wastewater having low phosphate concentration, *Journal of Water and Environment Technology*, 2003, ss. 13-18.
- [15] Nelson N.O., Mikkelsen R.L., Hesterberg D. L.: Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant, *Bioresource Technology* 2003, ss. 229-236.
- [16] Obarska-Pempkowiak H., Gajewska M., Wojciechowska E.: Koncepcja oczyszczania odcieków o wysokich stężeniach zanieczyszczeń metodą hydrofitową, *Mat. Konf. Kongres Inżynierii Środowiska*, 2009, ss. 9-18.
- [17] Ohlinger K.N., Mahmood R.J.: Struvite Scale Potential Determination Using a Computer Model, Presented to World Water & Environmental Resources Congress in Philadelphia, PA. 2003, ss. 23-26.
- [18] Pietrzyk A., Michałowski T.: Symulacja komputerowa procesu rozpuszczania struwitu  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  w roztworach wodnych. Wykorzystanie technologii informatycznych w akademickiej dydaktyce chemii. *Politechnika Krakowska*, 2007, ss. 137-146.
- [19] Poluszyńska J., Ślęzak E.: Możliwości odzysku fosforu z osadów ściekowych, *Prace ICiMB* nr 22, 2015 ss. 44-55.
- [20] Przech J., Adamczyk W.: Proenergetyczne rozwiązania w oczyszczalni ścieków w Bochni, *Wodociągi i Kanalizacja* nr 11, 2014 ss. 34-36.
- [21] Sariola S., Åkerman M.: Projekt PURE, Dobre praktyki związane z gospodarką osadami ściekowymi, *Komisja Środowiska Naturalnego Związku Miast Bałtyckich, Vanha Suurtori, FIN-20500 Turku, Finlandia* 2012.

- [22] Strickland J.: Perspectives for phosphorus recovery offered by enhanced biological P removal, *Environ Technol*, 20, 1999, ss. 721–726.
- [23] Wzorek Z.: Odzysk związków fosforu z termicznie przetworzonych odpadów i ich zastosowanie jako substytutu naturalnych surowców fosforowych, Seria Inżynieria i technologia chemiczna, Kraków, 2008.

## STRUVITE FORMATION DURING NANOFILTRATION OF LEACHATE FROM ANAEROBIC FERMENTATION

### Summary

Struvite is one of the main problem appearing at sewage installations of sludge processing. The ability to control the process of struvite precipitation provides opportunities for protection of technological installations against its negative effects. The product obtained in a form of struvite can be used as a fertilizer. In this paper, conditions of struvite formation in pipes to transport the leachate from dewatering of anaerobically stabilized sludge were discussed. The aim of this paper was to verify whether it is possible to recover phosphorus in the form of struvite in the conditions of variable composition of leachate from methane fermentation with reduced ammonium content. Studies were carried out using nanofiltration membranes. The feed constituted leachate stabilized with mesophilic dehydration by anaerobic digestion of sewage sludge, in which the ammonium were reduced by nitrification in SBR reactor. Two experiments with different composition of leachate were conducted. The leachate before nanofiltration was pretreated of suspensions in the microfiltration process. In both experiments, the reaction of retentate recirculated on nanofiltration membrane was increasing while magnesium was decreasing. During the whole experiment low ammonium concentration was being observed. The images of the scanning electron microscope revealed that the crystals were light brown and had an orthorhombic structure. Pilot studies have shown that there is the possibility of precipitation of struvite with leachate from the dewatering of anaerobically stabilized sludge on nanofiltration membranes. It can be relatively simple to remove mechanically the precipitate cake from the membrane provided that the flat sheet membrane systems are applied.

**Keywords:** sludge processing, sewage sludge management, flat sheet membrane, electron microscope, EDS mapping

DOI: 10.7862/rb.2016.151

*Przesłano do redakcji: 01.05.2016 r.*

*Przyjęto do druku: 28.06.2016 r.*