Studii asupra procesului de eliminare prin precipitare-coagulare a ionului fosfat

Modelarea procesului

ADINA NEGREA[1], VASILE PODE[1], PETRU NEGREA[1], AUREL IOVI[1], LAVINIA LUPA[1], MIHAELA CIOPEC[1], GIANNIN MOªOARCÃ[1]
[1]Universitatea „Politehnica" Timiºoara, Facultatea de Chimie Industrialã ºi Ingineria Mediului, P-þa Victoriei, Nr. 2, 300006, Timiºoara, România

Phosphorus compounds have a major importance to several industrial branches. From the process of phosphoric fertilizers obtaining waste waters which contain phosphate ions. Phosphates removal from this waste water becomes an environmental necessity, as these phosphates stimulate the growth of aquatic plants and planktons and contribute to the eutrophisation process in general. For high concentration of phospate ions, the physicochemical methods of phosphate ions removal are the most effective. The paper presents the studies regarding the phosphate ions removal process from waste waters resulted from the fertilizers industry using the method of precipitation-coagulation with iron salts and using as neutralizing agent calcium hydroxide. The optimum conditions of the process were established, conditions that allow the achievement of a maximum separation degree of the phosphate ions.Based on these considerations, the experimental data obtained in the process of phosphate ions removal from waste waters have been mathematically processing, and were formulate the equations for the dependencies of the phosphate separation degree and residual concentration function of the main parameters of the process.

Keywords: waste water, eutrophisation, coagulation, phosphates

În procesul de obþinere a îngrãºãmintelor cu fosfor rezultã ape uzate cu conþinut de fosfaþi [1,2]. Eliminarea fosfaþilor din apele reziduale se impune ca o necesitate pentru protecþia mediului.

În urma stabilirii unui clasament al industriilor consumatoare de compuºi cu fosfor, industria îngrãºãmintelor ocupã primul loc în lume [3].

Îngrãºãmintele minerale utilizate în agriculturã ajung în receptor prin intermediul apelor meteorice. Ele sunt periculoase în cazul receptorilor cu debit mic, având efecte dãunãtoare asupra mediului înconjurãtor datoritã procesului de eutrofizare.

Cele mai eficiente ºi fiabile procedee de eliminare a ionului fosfat sunt procesele fizico-chimice [4-7].

Pe baza acestor consideraþii, studiile de laborator au urmãrit stabilirea condiþiilor optime ale procesului de eliminare a fosfaþilor din apele reziduale, provenite de la fabricarea îngrãºãmintelor complexe, prin precipitare-coagulare, utilizând ca agenþi de precipitare-coagulare clorura de fier (III) ºi sulfatul de fier (II), iar ca agent de neutralizare hidroxidul de calciu.

Partea experimentalã

Apele reziduale provenite din industria îngrãºãmintelor au fost analizate conform Legii apelor nr. 107/1996 [8] având drept scop stabilirea condiþiilor de calitate a apelor reziduale înainte de evacuarea lor în resursele de apã, precum ºi a valorilor limitã admisibile ale principalilor indicatori de calitate ai acestor ape.

Pentru studiu s-a utilizat metoda „Jahr test". Probele de ape cu un conþinut bine determinat de ioni fosfat, la care se adaugã doze progresive de agent de precipitare-coagulare, se agitã la început cu o vitezã mare (~150 rot / min), timp de 3-5 min - perioada de amestecare ºi reacþie, apoi timp de 5-10 min cu o vitezã mai micã (50 rot/min) - perioada de floculare. Se lasã apoi în repaus, timp de 15-30 min - perioada de decantare a precipitatului format.

S-au determinat conþinutul rezidual de fosfor prin metoda fotometricã cu vanadomolibdat, utilizând pentru determinãri spectrofotometrul UV-VIS VARIAN CARY 50, iar *p*H-ul s-a determinat cu un pH-metru tip DENVER 250.

Pentru a stabilii compoziþia chimicã, precipitatele separate în condiþii optime au fost uscate la temperatura de 105ºC, pânã la o masã constantã, au fost dizolvate cu acid clorhidric, la cald, în vederea solubilizãrii complete.

Rezultate ºi discuþii

Compoziþia chimicã a apelor uzate

Compoziþia apelor uzate industriale, utilizate în cercetãri, s-a determinat conform metodelor standardizate (tabelul 1).

Din aceste date rezultã cã apele au compoziþie chimicã complexã cu conþinut ridicat în azot ºi fosfor ce creeazã condiþiile procesului de eutrofizare, întrucât limitele admise de legislaþia în vigoare sunt mult depãºite.

Studii privind eliminarea ionului fosfat din ape uzate

Prin studiile de laborator am urmãrit stabilirea condiþiilor optime ale procesului de eliminare a ionului fosfat din ape uzate, în vederea realizãrii unei concentraþii reziduale minime în ioni fosfat.

Influenþa *p*H-ului asupra gradului de separare

Studiile de laborator au urmãrit influenþa *p*H-ului asupra gradului de separare a ionilor fosfaþi din ape uzate pentru diferiþi agenþii de precipitare-coagulare.

Clorurã de fier (III) [10]

Datele experimentale privind influenþa *p*H-ului sistemului asupra gradului de separare în cazul utilizãrii ca agent de precipitare-coagulare clorura de fier (III), la 25ºC, agent de neutralizare hidroxidul de calciu, sunt prezentate în figurile 1-3, observându-se cã odatã cu creºterea *p*H-ului scade concentraþia rezidualã de P_2O_5. La

* *email: vasile.pode@chim.upt.ro*

Tabelul 1
COMPOZIÞIA APELOR UZATE DIN INDUSTRIA ÎNGRĂªÂMINTELOR
ªI LIMITELE ADMISE DE ÎNCĂRCARE

Nr. crt.	Indicatorul de calitate	U.M.	Valori existente	Valorile admise
1	Temperatura	°C	20	30
2	Turbiditate	mg/l	101	10
3	Azotiţi (NO_2^-)	mg/l	0,15	1,0
4	Azotaţi (NO_3^-)	mg/l	330	25,0
5	Azot amoniacal (NH_4^+)	mg/l	133	2,0
6	Fosfaţi (PO_4^{3-})	mg/l	70	4,0
7	Consum chimic de oxigen (CCO-Cr)	mg O_2/l	61	70,0
8	pH	Unit. pH	5,67	6,5-8,5
9	Materii totale în suspensie (MTS)	mg/l	130	60,0

*p*H>10 se atinge concentraþia minimã de fosfor (2-3 mg P_2O_5/l).

Sulfatul de fier (II) [10]

Datele experimentale privind influenþa *p*H-ului sistemului asupra gradului de separare în cazul utilizãrii ca agent de precipitare-coagulare sulfatul de fier (II), la 25°C, agent de neutralizare hidroxidul de calciu, sunt prezentate în figurile 4-6, observând cã odatã cu creºterea *p*H-ului sistemului gradul de separare creºte concentraþia rezidualã a fosforului tinzând cãtre o valoare constantã la *p*H=7 (3-9 mg P_2O_5/lL).

Influenþa dozei de coagulant asupra gradului de separare

Clorura de fier (III)

Dependenþa gradului de separare a ionilor fosfat din apele reziduale de doza de clorurã de fier (III) la *p*H=6-7, la 25°C, agent de neutralizare soluþie saturatã de hidroxid de calciu, este prezentatã în tabelul 2. Din aceste date rezultã cã odatã cu creºterea dozei de clorurã de fier (III), concentraþia rezidualã scade, ajungând la 35 mg P_2O_5/L, nesatisfãcãtor din punct de vedere practic.

Sulfat de fier (II)

Dependenþa gradului de separare a ionilor fosfat din apele reziduale de doza de sulfat de fier (II), la *p*H=8-8,5, la 25°C, agent de neutralizare soluþie saturatã de hidroxid

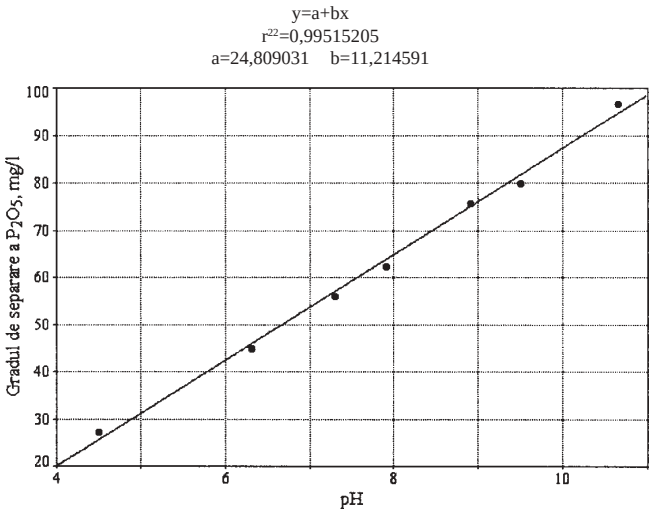

Fig. 1. Dependenþa gradului de separare a P_2O_5 de *p*H, la o concentraþie a Fe^{3+} de 150 mg/L, utilizând ca neutralizant $Ca(OH)_2$

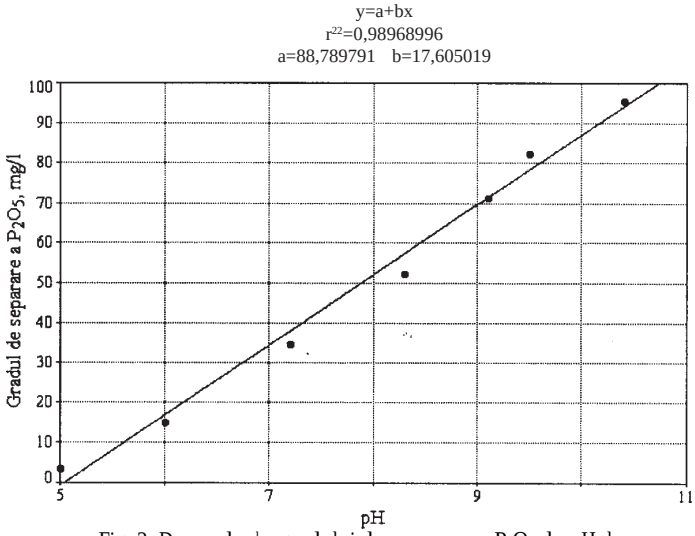

Fig. 2. Dependenþa gradului de separare a P_2O_5 de *p*H, la o concentraþie a Fe^{3+} de 100 mg/L, utilizând ca neutralizant $Ca(OH)_2$

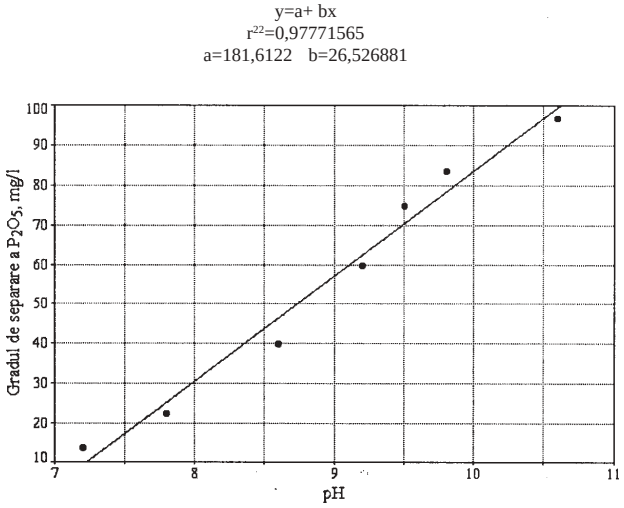

Fig. 3. Dependenţa gradului de separare a P_2O_5 de *p*H, la o concentraţie a Fe^{3+} de 50 mg/L, utilizând ca neutralizant $Ca(OH)_2$

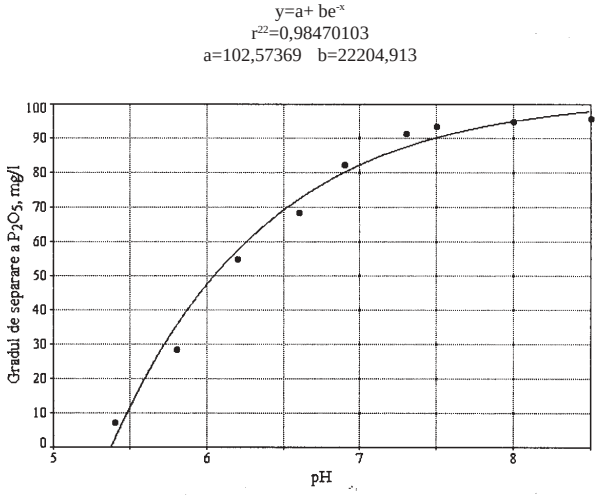

Fig. 5. Dependenţa gradului de separare a P_2O_5 de *p*H, la o concentraţie a Fe^{2+} de 100 mg/L, utilizând ca neutralizant $Ca(OH)_2$.

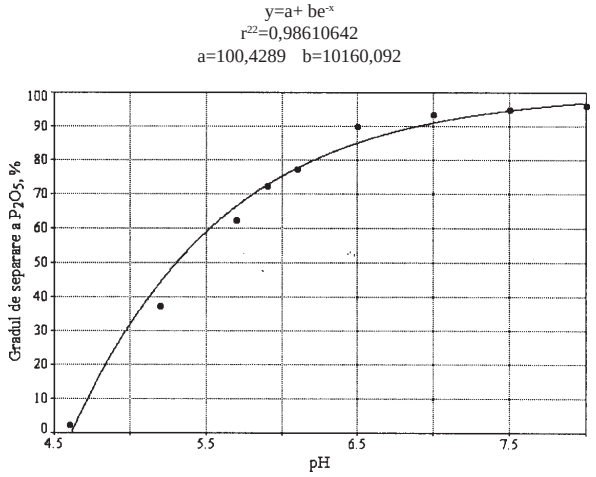

Fig. 4. Dependenţa gradului de separare a P_2O_5 de *p*H, la o concentraţie a Fe^{2+} de 150 mg/L, utilizând ca neutralizant $Ca(OH)_2$

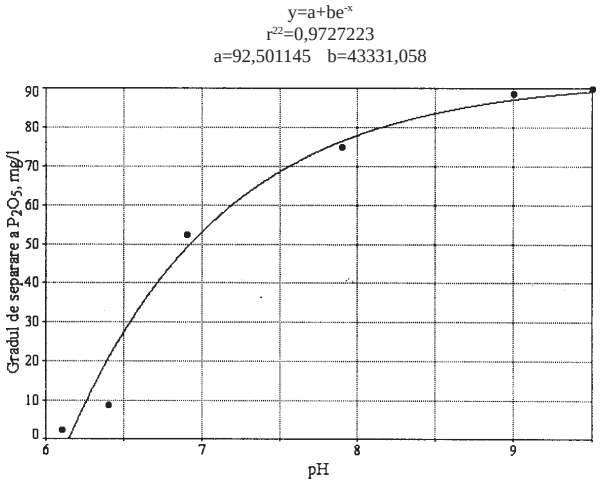

Fig. 6. Dependenţa gradului de separare a P_2O_5 de *p*H, la o concentraţie a Fe^{2+} de 50 mg/L, utilizând ca neutralizant $Ca(OH)_2$

de calciu, este prezentatã în tabelul 3. Din aceste date se observã cã odatã cu creºterea dozei de sulfat feros scade brusc concentraţia rezidualã a fosforului tinzând cãtre valoarea de 3 mg P_2O_5/L pentaoxidului de fosfor.

Influenţa raportului masic ºi molar agent de precipitare-coagulare: P_2O_5 asupra gradului de separare

Cercetãrile de laborator privind dependenţa gradului de separare a fosforului de raportul masic ºi molar agent de coagulare: P_2O_5 pentru o apã rezidualã cu suspensii, la

Tabelul 2
DEPENDENŢA GRADULUI DE SEPARARE, RESPECTIV A CONCENTRAŢIEI REZIDUALE A P_2O_5 DIN APÃ REZIDUALÃ DE DOZA DE $FeCl_3$, la *p*H=6-7, la 25ºC, NEUTRALIZANT $Ca(OH)_2$

Nr.probă	Doza de coagulant, [mg Fe^{3+} /l]	Concentraţiei reziduale de P_2O_5, [mg P_2O_5/l]	Gradul de separare a P_2O_5, [%]
1	0	80	0
2	50	69	13,75
3	100	52	35
4	150	35	56

Tabelul 3
DEPENDENŢA GRADULUI DE SEPARARE, RESPECTIV A CONCENTRAŢIEI REZIDUALE A P_2O_5 DIN SOLUŢIE REZIDUALÃ DE DOZA DE $FeSO_4$, LA *p*H=8-8,5, la 25ºC, NEUTRALIZANT $Ca(OH)_2$

Nr.probă	Doza de coagulant, [mgFe^{2+}/l]	Conţinutul residual de P_2O_5, [mg P_2O_5/l]	Gradul de separare a P_2O_5, [%]
1	0	80	0
2	50	30	62,5
3	100	4	95
4	150	3	96,25

Tabelul 4

DEPENDENÞA GRADULUI DE SEPARARE A P_2O_5, RESPECTIV A CONCENTRAÞIEI REZIDUALE A P_2O_5 DE RAPORTUL MASIC ªI MOLAR AGENT DE COAGULARE: P_2O_5, LA 25°C, LA *p*H OPTIM, AGENT DE NEUTRALIZARE SOLUÞIE SATURATĂ DE $Ca(OH)_2$

Nr. probă	Raport $M^{n+}:P_2O_5$		Concentrația reziduală	Grad de separare a
	masic	molar	a P_2O_5 (mg P_2O_5/l)	P_2O_5 (%)
$FeCl_3$, pH=6,0-7,0				
1	0,63	1,58	69,0	45,0
2	1,25	3,16	68,0	15,0
3	1,88	4.75	44,0	13,8
$FeSO_4$, pH=8,0-8,5				
1	0,63	1,58	30,0	96,3
2	1,25	3,16	4,0	95,0
3	1,88	4.75	3,0	87,5

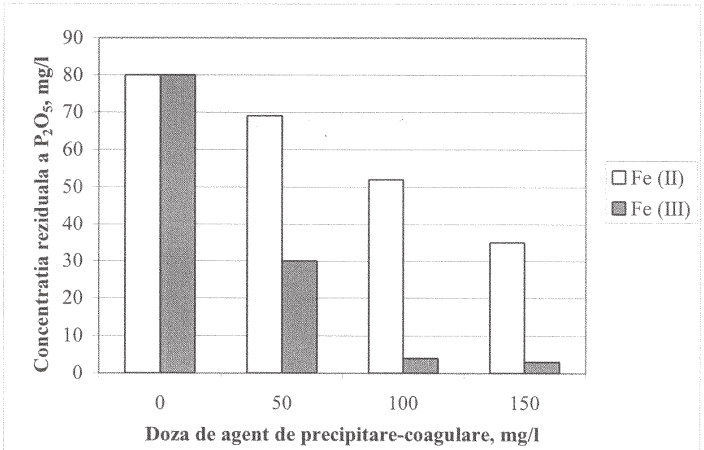

Fig. 7. Dependenþa concentraþiei reziduale a P_2O_5 de natura coagulantului, pentru o apă reziduală, utilizând ca agent de neutralizare $Ca(OH)_2$.

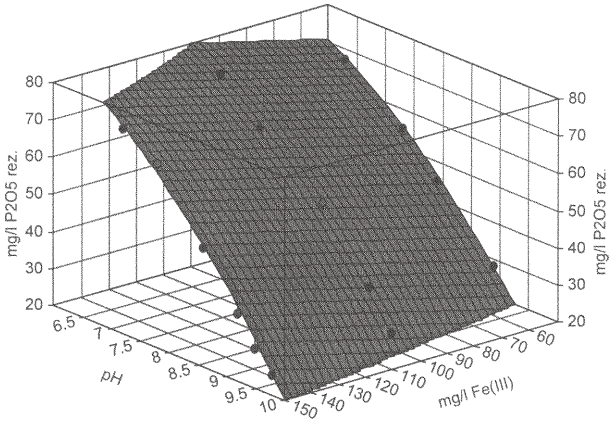

Fig. 8. Dependenþa concentraþiei reziduale a P_2O_5 de *p*H °i doza de $FeCl_3$, utilizând ca neutralizant soluþie saturată $Ca(OH)_2$, pentru o apă reziduală cu suspensii (Ecuaþia: $z=a+bx+cy^3$, r^2 = 0,99; a=80,3942; b=0,1871; c=-0,0879)

25°C, agent de neutralizare soluþie saturată de hidroxid de calciu sunt redate în tabelul 4.

Se poate observa că se obþin grade de separare ale ionului fosfat mai ridicate pentru un raport molar agent de

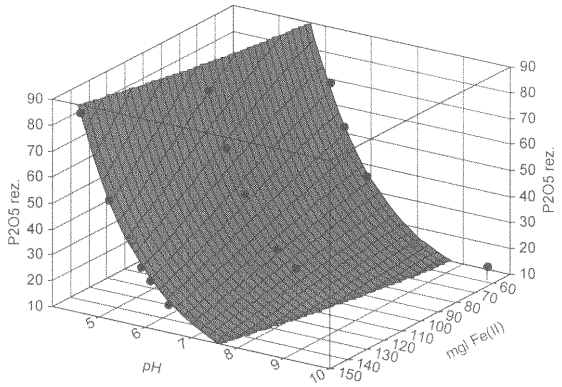

Fig. 9. Dependenþa concentraþiei reziduale a P_2O_5 de *p*H °i doza de $FeSO_4$, utilizând ca neutralizant soluþie saturată $Ca(OH)_2$, pentru o apă reziduală cu suspensii.
Ecuaþia: $z=a+b\ln x+c/y$, r^2 = 0,99; a=52,381; b=-17,1566; c=-0,1239

precipitare-coagulare: P_2O_5 mai mic în cazul utilizării ca agent de precipitare-coagulare a sulfatului de fier (II), decât în cazul utilizării clorurii de fier (III).

Influenþa naturii agentului de precipitare-coagulare asupra gradului de separare

Datele experimentale, privind influenþa naturii agentului de precipitare-coagulare °i a agentului de neutralizare asupra concentraþiei reziduale a fosfatului din apa reziduală sunt prezentate în figura 7.

Din aceste date rezultă că, pentru acela°i agent de neutralizare, concentraþia reziduală a fosfatului depinde de natura agentului de precipitare-coagulare.

Compoziþia chimică a precipitatului format în timpul procesului de separare a ionului fosfat

Compoziþia chimică (% de masă) a precipitatelor separate din apele uzate luate în studiu este prezentată în tabelul 5.

Această compoziþie arată că precipitatele conþin următoarele componente: hidroxi-trifosfat de pentacalciu ($Ca_5(PO_4)_3OH$), fosfat de fier (III) hidratat ($FePO_4 \cdot 2,5H_2O$) °i oxi-hidroxid de fier (III) (FeOOH).

Tabelul 5
COMPOZIÞIA CHIMICĂ A PRECIPITATULUI SEPARAT DIN APA REZIDUALĂ

Nr. probă	% P_2O_5	% CaO	% Fe_2O_3
1	19,8	15,9	17,1

Modelarea procesului

Rezultatele obþinute în urma modelării datelor experimentale obþinute sunt prezentate în figurile 8 ºi 9.

Modelarea procesului de defosfatare aratã o scãdere pronunþatã a concentraþiei reziduale a fosforului de *p*H, doza de agent de precipitare-coagulare, având o influenþã mult mai puþin pronunþatã.

Aceste dependenþe aratã cã ionii de fosfat sunt eliminaþi în special sub formã de hidroxi-trifosfat de pentacalciu, variaþia *p*H-ului fiind asiguratã de hidroxidul de calciu.

Ionii coagulantului precipitã sub formã de hidroxizi, aceºtia jucând mai mult un rol de coagulant pentru hidroxi-trifosfatul de pentacalciu ce apare sub formã coloidalã.

Concluzii

În procesul de obþinere a îngrãºãmintelor cu fosfor rezultã ape uzate cu conþinut de fosfaþi. Eliminarea fosfaþilor din apele reziduale se impune ca o necesitate pentru protecþia mediului.

Pe baza acestor consideraþii, studiile de laborator au stabilit condiþiile optime ale procesul de eliminare a ionilor fosfat din ape uzate, provenite de la fabricarea îngrãºãmintelor complexe, prin precipitare-coagulare, utilizând ca agenþi de precipitare-coagulare clorura de fier (III) ºi sulfatul de fier (II), iar ca agent de neutralizare hidroxidul de calciu.

Pe baza cercetãrilor efectuate ºi a datelor din literaturã [11] privind procesele de separare a ionului fosfat cu hidroxid de calciu se pot emite o serie de ipoteze privind chimismul procesului.

La *p*H<6 solubilitatea limitã nu este impusã de produsul de solubilitate al hidroxi-trifosfat de pentacalciu, ci de cel al monohidrogen fosfatului de calciu. Concomitent apar fosfaþii cu structurã "apatiticã".

La *p*H scãzut precipitatele se prezintã, în general, sub formã de flocoane mari, uºor decantabile. Odatã cu creºterea *p*H-ului apare o turbiditate dificil de eliminat datoritã unei precipitãri importante a hidroxizilor de fier, respectiv formãrii unor fosfaþi bazici de fier sub formã coloidalã.

S-a observat cã precipitatul obþinut, utilizând o soluþie proaspãtã de fier (III), este galben, în schimb precipitatul obþinut cu o soluþie mai veche este mai roºcat. Aceastã observaþie pune o problemã importantã din punct de vedere practic, aceea a "îmbãtrânirii" soluþiei de fier. Aceastã îmbãtrânire este atribuitã unei hidrolize progresive a ionilor de fier (III) cu formare de complecºi. Soluþiile proaspete conduc la o precipitare mai completã a fosfaþilor.

În ceea ce priveºte echilibrele de precipitare a ionilor fosfat cu fier (III) existã douã opinii divergente [11].

Unii autori considerã cã procesele chimice joacã un rol primordial ºi cã eliminarea fosfaþilor este rezultatul precipitãrii fosfaþilor de fier (III), complicatã eventual de precipitarea simultanã a hidroxizilor de fier (III) Acest hidroxid joacã un rol floculant, facilitând separarea fosfaþilor pecipitaþi.

Alþii autori considerã cã fenomenele de floculare ºi de formare a hidroxizilor sunt cele care asigurã eliminarea fosfaþilor prin adsorbþie.

Pe baza studiilor efectuate considerãm cã cele douã tipuri de fenomene acþionează simultan.

Cercetãrile efectuate asupra procesului de eliminare a fosfaþilor din ape prin procesele de precipitare - coagulare au arãtat cã:

- *p*H-ul sistemului este parametrul de control al procesului;
- cel mai eficient agent de neutralizare este hidroxidul de calciu, datoritã faptului cã el însuºi reacþionează cu ionul fosfat, formând un precipitat care floculează ºi decantează mai uºor, fiind în acelaºi timp ºi un adjuvant de coagulare, respectiv este ieftin;
- utilizarea sãrurilor ferice prezintã avantaje deoarece se obþin precipitate mai uºor de decantat ºi sunt ieftine;
- concentraþia rezidualã minimã a ionilor fosfat în condiþii optime de separare, de 3 mg P_2O_5/L, fiind în limita valorilor admise pentru deversare în efluent apa de suprafaþã sau staþii centrale de epurare biologicã.

Datele experimentale au fost prelucrate matematic, stabilindu-se ecuaþiile dependenþelor gradului de separare, respectiv a concentraþiei reziduale a fosfatului de parametrii principali ai procesului.

Bibliografie

1.IOVI, A., IOVI, C., NEGREA, P., Chimia si tehnologia îngrasamintelor complexe, Editura "Politehnica", Timisoara 1999, p. 109

2.HUANG, W.Y., Y.C.LU, N.D.URI., An assessment of soil nitrogen testing considering the carry-over effect. Applied Mathematical Modelling, 25, 2001, p. 843

3.GEORGE, B. ARHONDITSIS, MICHAERL, T. BRETT, Eutrophication model for Lake Washington (USA): Part I Model description and sensitivity analysis, Ecological Modelling, volume 187, Issue 2-3 September, 2005, p. 140

4.GEORGE B.ARHONDITSIS, MICHAERL T. BRETT, Eutrophication model for Lake Washington (USA): Part II, Model calibration and system dynamics analysis, Ecological Modelling, volume 187, Issue 2-3 September, 2005, p.179

5.NEGREA, A. NEGREA, P. IOVI A., GEANTĂ, M., COCHECI, L., Chem. Bull. „Politehnica", Univ. Timiºoara, volume 49, 63,1-2,2004, p.86

6.HELEN, P. JARVIE, COLIN NEAL, PAUL J.A. WITHERS, Sewage-effluent phosphorus: A greater risk to river eutrophication than agricultural phosphorus?, Science of The Total Environment, Volume 360, Issues 1-3,1 May 2006, p. 246

7.ANDREAS, GYLLENHAMMAR, LARS, HAKANSON, Environmental consequence analyses of fish farm emissions related to different scales and exemplified by data from the Baltic – a review, marine Environmental research, volume 60, issue 2 august 2005, p. 211

8.*** Legea apelor nr. 107 din 25 septembrie 1996

9.KUMAZAWA, K., Nitrogen fertilization and nitrate pollution in groundwater in Japan: Present status and measures for sustainable agriculture. Nutrient Cycling in Agroecosystems 63, 2002, p.129

10.NEGREA,, A., IOVI, A., NEGREA, P., IOVI, C., International Symposium on Multi-Phase Flow and Transport Phenomena, Antalya, Turkey, 5-10 Nov. 2000, Begell House, Inc., New York, Wallingford (UK), p.528

11.ROQUES, H., Fondements theoriques du traitement chimique des eaux, **II**, Ed. Technique et Documentation - Lavoisier, II rue Lavoisier - F 75384 Paris, Cedex 08, 1990, p. 178

Intrat în redacþie: 22.11.2006