

## ZASTOSOWANIE HALOIZYTU W CELU ZMNIEJSZENIA STĘŻENIA ZANIECZYSZCZEŃ W ŚCIEKACH KOMUNALNYCH

Alicja Machnicka<sup>1</sup>, Ewelina Nowicka<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Zakład Mikrobiologii i Biotechnologii Środowiskowej, Instytut Ochrony i Inżynierii Środowiska, Wydział Inżynierii Materiałów, Budownictwa i Środowiska, Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, 43-309 Bielsko-Biała, ul. Willowa 2, e-mail: amachnicka@ath.bielsko.pl, enowicka@ath.bielsko.pl.

### STRESZCZENIE

Jedną z metod oczyszczania ścieków komunalnych pozwala na zastosowanie złoż biologicznych. W badaniach zastosowano złoż wypełnione haloizytem. Podczas pracy złoża w zależności od zastosowanego obciążenia hydraulicznego uzyskano redukcję stężeń fosforanów, azotu amonowego i materii organicznej. Najwyższą redukcję  $\text{PO}_4^{3-}$  (89%) i  $\text{N-NH}_4^+$  (81%) w ściekach uzyskano przy obciążeniu hydraulicznym złoża wynoszącym  $0,04 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ . Stężenie substratu organicznego uległo redukcji o ok. 86%.

**Słowa kluczowe:** haloizyt, obciążenie hydrauliczne, fosforany, azot amonowy, ChZT

### THE USE OF HALLOYSITE TO REDUCE POLLUTIONS CONCENTRATION IN MUNICIPAL WASTEWATER

#### ABSTRACT

One of the methods of municipal wastewater treatment allows the use of biofilters. The study used a bed filled halloysite. In operation of the bed, depending on the hydraulic load, the concentration of phosphate, ammonium and organic matter was reduced. Highest reduction of the concentration  $\text{PO}_4^{3-}$  (89%) and  $\text{N-NH}_4^+$  (81%) in the waste water of the hydraulic load –  $0,04 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$  was obtained. The concentration of the organic substrate was reduced by approximately 86%.

**Keywords:** halloysite, hydraulic load, phosphates, ammonia nitrogen, COD

### WSTĘP

Oczyszczanie ścieków to złożony proces polegający na zmniejszeniu ilości lub usunięciu związków chemicznych, substancji stałych, kolidów, zawiesin, osadów oraz zabiciu patogennych mikroorganizmów, zanim woda odprowadzona zostanie do odbiornika. W procesach oczyszczania ścieków stosuje się metody mechaniczne, chemiczne, fizyczne, biologiczne i mieszane.

Jednym z elementów biologicznej oczyszczalni ścieków są złoża biologiczne. Są to urządzenia wykorzystujące zjawisko rozwoju mikroorganizmów na skutek biologicznego rozkładu związków organicznych. Większość masy biologicznej jest przytwierdzona do powierzchni wypełnienia złoża i tworzy błonę biologiczną odpowiedzialną za redukcję zanieczyszczeń. Czynna grubość

biofilmu nie przekracza 23 mm. Wypełnieniem złoż biologicznych są materiały naturalne (np. kamień, żwir) oraz tworzywa sztuczne.

W zależności od rodzaju ścieków proces oczyszczania powinien być tak pomyślany, aby przy minimalnym nakładzie kosztów uzyskiwać najwyższy możliwy stopień oczyszczenia. Dlatego też poszukuje się coraz to nowych metod ich oczyszczania.

Celem przeprowadzonych, wstępnych badań było wykorzystanie haloizytu jako materiału wypełniającego złoż służące do redukcji zanieczyszczeń ścieków komunalnych.

Zgodnie z klasyfikacją AIPEA (Association Internationale pour l' Etude des Argiles) haloizyt (HNT) znajduje się w podgrupie kaolinitu należącej do grupy kaolinitu – serpyntytu [Guggenheim i in. 2006]. HNT definiowany jest,

jako uwodniona faza kaolinitowa [Veerabadrán i in. 2007, Kohyama i in. 1978] o podstawowym elemencie struktury wyrażonym wzorem krystalochemicznym  $\text{Al}_4\text{SiO}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  [Brigatti i in. 2006]. Obecnie wyróżnia się dwa rodzaje tego minerału: uwodniony haloizyt – (10 Å), w którego przestrzeni międzypakietowej znajdują się cząsteczki wody oraz haloizyt (7 Å), będący odmianą zdehydratyzowaną. Haloizyt – (10 Å) cechuje się małą trwałością uwodnienia zależną od wilgotności środowiska, a jego przejście w postać haloizytu (7 Å), może nastąpić już w temperaturze pokojowej [Joussein i in. 2005]. Zaliczany jest do grupy minerałów warstwowych zawierających 44%  $\text{SiO}_2$ , 38%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15%  $\text{H}_2\text{O}$  oraz śladowe ilości tlenków metali, w tym tlenku żelaza [Szczygielska i Kijęński 2010, Yuan i in. 2008]. Może tworzyć kryształy płytkowe, rurkowe lub rozwinięte do form deskowych [Du i in. 2010, Pasbakhsh i in. 2012, Matusik i in. 2012].

Haloizyt rozpowszechniony w przyrodzie jako minerał skałotwórczy, powstał w wyniku zmian hydrotermalnych lub wietrzenia powierzchniowego glinokrzemianów np. skałeni potasowych. HNT cechuje się dużą porowatością i powierzchnią właściwą, wysoką jonowymiennością, łatwością przeróbki chemicznej i mechanicznej oraz śladowym poziomem zanieczyszczeń. Dzięki specyficznej budowie krystalicznej, HNT można przy zastosowaniu prostych i bezodpadowych technologii, przeprowadzać w aktywny środek znajdujący zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu i ochronie środowiska. Właściwości HNT stwarzają możliwość zastosowania go, jako: napełniacz do otrzymywania kompozytów o pożądanych właściwościach, sorbent mineralny np. w procesie stabilizacji i detoksykacji odpadów przemysłowych, do pochłaniania różnorodnych substancji w ratownictwie przemysłowym, rekultywacji terenów zdegradowanych (posiada możliwości adsorbowania toksycznych substancji, np. metali ciężkich) może być koagulantem w procesie oczyszczania wody i ścieków, immobilizującym fosfor i azot, co zapobiega eutrofizacji, jest wypełnieniem złóż biofiltrów, wykorzystuje się go w postaci mat izolacyjnych do uszczelniania składowisk odpadów, wałów, zbiorników wodnych, do otrzymywania nawozów, farb, pigmentów mineralnych, dodatków paszowych, gliniek kosmetycznych oraz zeolitów [Mingliang i in. 2010, Ravindra i in. 2012, Banaś i in. 2013].

## MATERIAŁ I METODA BADAWCZA

Materiałem badawczym były ścieki nieoczyszczone, pobierane z otwartego kanału za kratami, oczyszczalni ścieków stosującej zaawansowane procesy biologiczne, polegające na równoczesnym usuwaniu związków organicznych oraz biogenów azotu i fosforu ze ścieków. Oczyszczalnia ma wydajność 90 tys.  $\text{m}^3/\text{d}$ , natomiast w okresie intensywnych opadów jest dostosowana do oczyszczania zwiększonej ilości ścieków w granicach 124 tys.  $\text{m}^3/\text{d}$ . Czas zatrzymania ścieków to ok. 14 dni, a stężenie osadu czynnego w bioreaktorze wynosi 4320–4640  $\text{mg}/\text{dm}^3$ .

Badania realizowano przy zastosowaniu laboratoryjnych modeli złóż biologicznych wykonanych z rur poliuretanowych o całkowitej objętości 1,58  $\text{dm}^3$ , każda. Jako wypełnienie zastosowano granulowany haloizyt o średnicy od 5 mm do 1 mm.

Użyty do badań haloizyt pochodził z kopalni „Dunino”. Jest ona jedynym złożem tego minerału w Europie i jednym z trzech na świecie. Haloizyt z kopalni „Dunino” cechuje się dużą powierzchnią właściwą (ok. 65 000–400 000  $\text{m}^2/\text{kg}$ ) i dużą porowatością (60–70%), [Banaś i in. 2013].

Ścieki doprowadzano do złóż za pomocą stacji dozowania, składającej się z pompy perystaltycznej o maksymalnym przepływie wynoszącym 3400  $\text{cm}^3/\text{min}$  oraz ze zbiornika o objętości 80  $\text{dm}^3$ , w którym następowało ciągłe mieszanie ścieków. Obciążenie hydrauliczne złóż wynosiło: 0,04  $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ , 0,08  $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ , 0,12  $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$  i 0,16  $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ .

Analizy stężeń fosforanów, azotu amonowego i wartości  $\text{ChZT}_{\text{Cr}}$  w ściekach przed złożami i po oczyszczaniu na złożach wykonano w oparciu o metodykę zawartą w *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 20<sup>th</sup> Edition* [Clesceri i in. 1999], wykorzystując spektrofotometr DrLange Xion500.

## WYNIKI I DYSKUSJA

Na pracę złóż biologicznych ma wpływ wiele czynników, zwłaszcza rodzaj i stężenie zanieczyszczeń, wypełnienie oraz obciążenie hydrauliczne. Rodzaj doprowadzanych zanieczyszczeń jest istotny jest ze względu na możliwość występowania substancji wykazujących działanie toksyczne. Duży wpływ na efekt oczyszczania ścieków na złożu ma rodzaj wy-

pełnienia. Charakter wypełnienia określa jego powierzchnia właściwa. Z kolei obciążenie hydrauliczne obok rodzaju wypełnienia oraz wysokości złoża, decyduje o czasie kontaktu składników ścieków z powstałą błoną biologiczną. Wyraża ono ilość ścieków przypadającą na jednostkę powierzchni w jednostce czasu ( $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ ) lub na jednostkę objętości w jednostce czasu ( $\text{m}^3/\text{m}^3\text{h}$ ). Przy niezmiennych pozostałych parametrach pracy złoża efekt oczyszczania zależy będzie właśnie od stosowanego obciążenia hydraulicznego. Odpowiednio dobrane obciążenie hydrauliczne nie dopuszcza do jego zarastania, zmiany warunków tlenowych, a przez to do pogorszenia pracy złoża. Spotykane obciążenia hydrauliczne mieszczą się w przedziale  $0,04\text{--}5,0 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$  [Miksch 2000].

Wprowadzenie ścieków komunalnych, rzeczowych na złoża haloizytowe i o zmiennym obciążeniu hydraulicznym spowodowało redukcję stężeń fosforanów, azotu amonowego i wartości  $\text{ChZT}_{\text{Cr}}$  (rys. 1–3).

Przy zastosowanym stosunkowo niskim obciążeniu hydraulicznym złoża wynoszącym:  $0,04 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ ,  $0,08 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ ,  $0,12 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$  i  $0,16 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ , następowała redukcja stężenia fosforanów w czasie, odpowiednio o 89%, 77%, 68% i 51% (po 168 godzinach trwania procesu), (rys. 1).

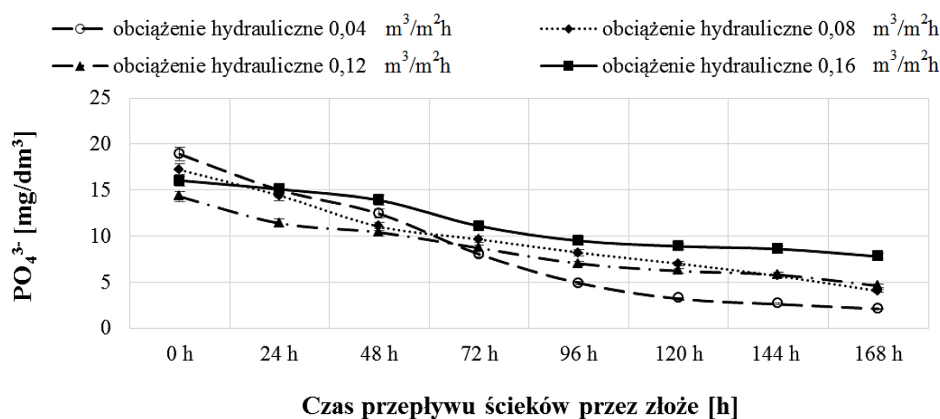
Obciążenie hydrauliczne złoża miało, więc istotny wpływ na zmianę stężenia fosforanów w ściekach podczas procesu oczyszczania. Zastosowane niskie obciążenie hydrauliczne  $0,04 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ , umożliwiło stosunkowo długi czas kontaktu z wypełnieniem złoża, co spowodowało intensywną sorpcję fosforanów.

Haloizyt ze względu na dużą powierzchnię właściwą oraz budowę chemiczną i morfologiczną posiada uniwersalne własności sorpcyjne, a co

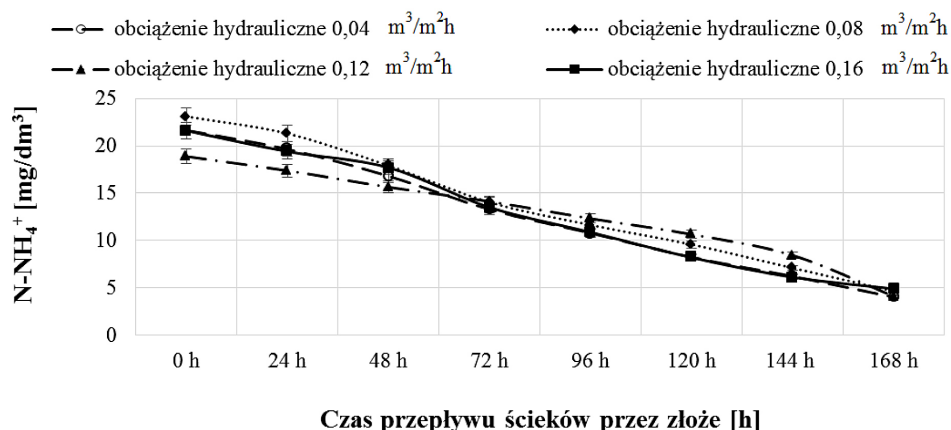
za tym idzie zdolność pochłaniania nie tylko gazów, ale również cieczy.

Zewnętrzna warstwę jonową w glinokrzemianach stanowi ogromna ilość dość luźno związanych kationów, które otaczają cząsteczki, a w przypadku cząstek koloidalnych, mogą wnikać do ich wnętrza [Brogowski i Kwasowski 2009]. Jak można przypuszczać, sorpcja fosforanów na złożu haloizytowym nie przebiegała na powierzchni minerału bezpośrednio, ale za pośrednictwem kationów wymiennych, wielowartościowych zwłaszcza takich jak Ca, Mg, Al i Fe, związanych częściowo przez glinokrzemian. Na wiązanie fosforanów przez haloizyt istotny wpływ ma pH medium [Matusik 2014]. Największe ilości są sorbowane przy pH kwaśnym, przy alkalicznym i obojętnym haloizyt wykazuje niską sorpcję. Odczyn ścieków, który mieścił się w przedziale  $6,55\text{--}7,88$  i miał istotny wpływ, obok obciążenia hydraulicznego złoża, na redukcję stężeń fosforanów podczas oczyszczania ścieków. Należy przypuszczać, że decydującą rolę miały tu jony żelaza i aluminium, które mogą blokować centra sorpcyjne związków organicznych zawartych w ściekach, poprzez wiązanie z aktywnymi grupami R-COO-. Przy takim wiązaniu kationów żelaza i glinu, ale także wapnia i magnezu może być ograniczone wiązanie jonów fosforanowych przez minerał.

Oprócz kationów na powierzchni cząstki koloidalnej grupuje się też duża ilość cząsteczek wody. Część tej wody wiązana jest przez zasorbowane kationy, poza tym wszystkie minerały ilaste wiążą duże ilości wody w przestrzeniach międzypakietowych. Skutkowało to mogło zmianami stężeń azotu amonowego w ściekach podczas przepuszczania ich przez złożo (rys. 2).



Rys. 1. Stężenie fosforanów w ściekach w procesie przepływu przez złożo z haloizytem  
Fig. 1. The concentration of phosphate in wastewater in a process flow through the bed of halloysite



Rys. 2. Stężenie azotu amonowego w ściekach w procesie przepływu przez złożo z haloizytem  
 Fig. 2. The concentration of ammonia nitrogen in wastewater in a process flow through the bed of halloysite

W zależności od użytego obciążenia hydraulicznego (0,04 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h, 0,08 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h, 0,12 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h i 0,16 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h) złożo z haloizytem następowało stopniowe obniżenie stężeń N – NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Podobnie jak w przypadku fosforanów, największy odsetek redukcji koncentracji azotu amonowego w ściekach po złożu, 81% uzyskano dla obciążenia hydraulicznego 0,04 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h, natomiast dla 0,08 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h – 80%, dla 0,12 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h – 78% i 77% przy 0,16 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h (rys. 2).

Na redukcję stężeń fosforanów i azotu amonowego w pewnym stopniu miała wpływ także aktywność bakterii fosforowych i związanych z przemianami związków azotowych.

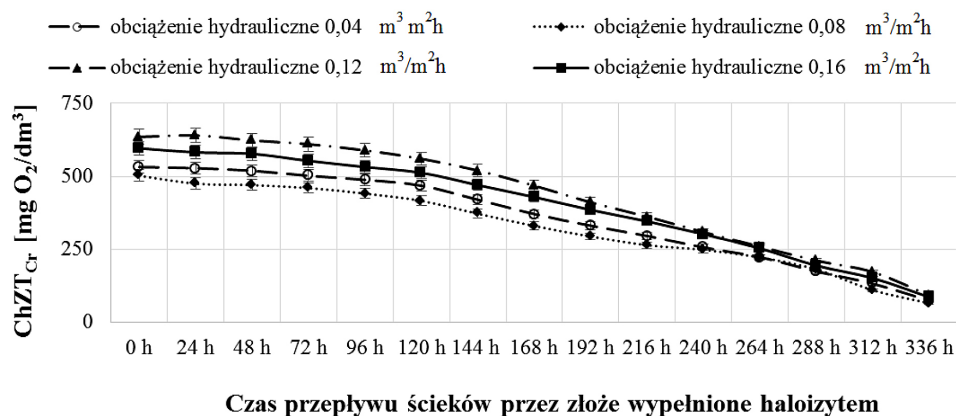
Ścieki komunalne niosą ze sobą ładunek zanieczyszczeń organicznych. Dla każdego złożo istnieje optymalny zakres obciążeń ładunkiem zanieczyszczeń, przy zachowaniu stałego obciążenia hydraulicznego zapewniającego właściwe warunki do rozwoju błony biologicznej.

Przepuszczenie ścieków przez złożo haloizytowe stworzyło warunki do rozwoju właściwych kultur bakteryjnych i usuwania materii organicznej.

Redukcja stężenia substratu organicznego wyrażonego wartością ChZT<sub>Cr</sub> przedstawia rysunek 3.

Duża powierzchnia właściwa ziaren zastosowanego haloizytu, jako wypełnienia złożo stworzyła warunki do intensywnego rozwoju błony biologicznej i uzyskania biozłożo.

Na podstawie uzyskanych wyników stężeń materii organicznej, po 14 dniach pracy złożo, można stwierdzić, że niezależnie od zastosowanego obciążenia hydraulicznego (0,04 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h, 0,08 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h, 0,12 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h i 0,16 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h) redukcja wartości ChZT<sub>Cr</sub> wynosiła odpowiednio: 86%, 87%, 86% i 86%. (rys. 3). Oznacza to, że niewielkie różnice w użytych obciążeniach hydraulicznych nie miały znaczenia w sprawności usuwania materii organicznej w biozłożu.



Rys. 3. ChZT<sub>Cr</sub> w ściekach w procesie przepływu przez złożo z haloizytem  
 Fig. 3. COD value in wastewater in a process flow through the bed of halloysite

Jak podają źródła literaturowe uzyskiwany odsetek redukcji stężeń substratu organicznego dla niskich obciążeń hydraulicznych złożeń wynosi 85–90% [Yuan et al. 2008].

Wypełnienie haloizytowe złoża okazało się skutecznym sorbentem dla fosforanów i azotu amonowego zawartych w ściekach komunalnych oraz podłożem, na którym może rozwinąć się błona biologiczna pozwalająca na redukcję stężeń materii organicznej. Redukcja stężeń i trwała immobilizacja fosforu i azotu przez minerał jest dodatkową zaletą, ponieważ zapobiega to powrotowi tych substancji do obiegu biologicznego w danym środowisku, po zaprzestaniu pracy złoża. Inną korzyścią w przeciwieństwie do złożeń organicznych jest mały wpływ wilgoci na trwałość złoża sorpcyjnego, co praktycznie oznacza zachowanie wysokiej sprawności działania przez bardzo długi czas. Tak, więc złożo z haloizytem umożliwiło uzyskanie skutecznego usuwania fosforanów, azotu amonowego i materii organicznej ze ścieków komunalnych. Obok znaczenia technologicznego proponowane wypełnienie ma jeszcze jeden istotny aspekt ekologiczny, haloizyt, jako minerał naturalnie występujący w przyrodzie nie stwarza zagrożenia dla środowiska.

## WNIOSKI

1. Przy zastosowanym obciążeniu hydraulicznym złoża z haloizytem wynoszącym: 0,04 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h, 0,08 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h, 0,12 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h i 0,16 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h, następowała redukcja stężenia fosforanów, odpowiednio o 89%, 77%, 68% i 51%.
2. W zależności od użytego obciążenia hydraulicznego (0,04 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h, 0,08 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h, 0,12 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h i 0,16 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h) złoża z haloizytem następowało stopniowe obniżenie stężeń N – NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: o 81% dla 0,04 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h, o 80% dla 0,08 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h, o 78% dla 0,12 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h, natomiast przy 0,16 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h o 77%.
3. Niezależnie od zastosowanego, niskiego obciążenia hydraulicznego redukcja wartości ChZT<sub>Cr</sub> wynosiła ok. 86%.
4. Złożo z wypełnieniem haloizytowym umożliwiło uzyskanie skutecznego usuwania fosforanów, azotu amonowego i materii organicznej ze ścieków komunalnych.

## LITERATURA

1. Banaś D., Kubala-Kukuś A., Braziewicz J., Majewska U., Pajek M., Wudarczyk-Moćko J., Czech K., Garnuszek M., Słomkiewicz P., Szczepanik B. 2013. Study of properties of chemically modified samples of halloysite mineral with X-ray fluorescence and X-ray powder diffraction methods. *Radiation Physics and Chemistry*, 93, 129–134.
2. Brigatti M.F., Galán E., Theng B.K.G. 2006. Chapter 2 Structures and mineralogy of clay minerals. *Developments in Clay Science*, 1, 19–87.
3. Brogowski Z., Kwasowski W. 2009. Sorpcja fosforanów przez część mineralną i organiczną gleby. *Roczniki Gleboznawcze*, 1, 12–21.
4. Clesceri L.S., Green-Berg A.E., Eaton A.D. (eds.). 1999. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (20<sup>th</sup> edn.). American Public Health Association, Washington.
5. Du M., Guo B., Jia D. 2010. Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review. *Polymer International*, 59, 574–582.
6. Guggenheim S.S., Adams J.M., Bain D.C., Bergaya F., Brigatti M.F., Drits V.A., Formoso M.L.L., Galán E., Kogure T., Stanjek H. 2006. Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006. *Clays and Clay Minerals*, 54(6), 761–772.
7. Joussein E., Petit S., Churchman J., Theng, B., Righi D., Delvaux B. 2005. Halloysite clay minerals – A review. *Clay Minerals*, 40, 383–426.
8. Kohyama N., Fukushima K., Fukami A. 1978. Observation of the hydrated form of tubular halloysite by an electron microscope equipped with an environmental cell. *Clays and Clay Minerals*, 26(1), 25–40.
9. Matusik J. 2014. Arsenate, orthophosphate, sulfate, and nitrate sorption equilibria and kinetics for halloysite and kaolinites with an induced positive charge. *Chemical Engineering Journal*, 246, 244–253.
10. Matusik J., Scholtzova E., Tunega D. 2012. Influence of synthesis conditions on the formation of a kaolinite–methanol complex and simulation of its vibrational spectra. *Clays Clay Miner*, 60, 227–239.
11. Miksch K. 2000. *Biotechnologia ścieków*. Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice.
12. Mingliang D. M., Guo B., Jia D. 2010. Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a Review. *Polymer International*, 59(5), 574–582.
13. Pasbakhsh P., How H.K., Piao Ch. S. 2012. Modifi-

- cation of halloysite nanotubes with glycidyl methacrylate. Conference materials 1, 22nd Australian Clay Minerals Society Conference – Mildura, 1–4.
14. Ravindra K., Manasi G., Sheetal G., Kumar P.B. 2012. Halloysite Nanotubes and Applications: A Review. *Journal of Advanced Scientific Research*, 3(2), 25–29.
15. Szczygielska A., Kijeński J. 2010. Zastosowanie haloizytu jako napełniacza do modyfikacji polipropylenu. Część I. Charakterystyka haloizytu jako napełniacza. *Kompozyty*, 10(2), 181–185.
16. Veerabadran N.G., Price R.R., Lvov Y.M. 2007. *Nano: Brief Reports and Reviews*, 2(2), 115–120.
17. Yuan P., Southon P.D., Liu Z., Green M.E.R., Hook J.M., Antill S.J., Kepert C.J. 2008. Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 15742–15751.