

Rekultywacja jezior a fosfor: wytrącanie z toni wodnej czy inaktywacja w osadach dennych?

Marcin J. Marcinkowski
„Ekol” Spółka z o.o.

Rekultywacja zdegradowanego akwenu (np. zeutrofizowanego jeziora) jest z założenia działaniem dopełniającym wszystkie działania porządkujące i ochronne w całej zlewni. Innymi słowy w zlewni nieuporządkowanej i ciągle zasilanej zanieczyszczeniami rekultywacja nie ma sensu, gdyż nie przyniesie ona spodziewanych rezultatów, niezależnie od stosowanej metody. W ramach gospodarki wodno-ściekowej danej zlewni – warto działać kompleksowo, zwłaszcza w przypadku wrażliwych ekologicznie odbiorników. Kierowanie się wyłącznie przepisami ochrony środowiska może się okazać niewystarczające dla zapewnienia czystości wód – zwłaszcza, jeżeli wody są odbiornikami licznych zrzutów ścieków – nawet po oczyszczeniu do wymaganych parametrów. Dotyczy to przede wszystkim zrzutów wód deszczowych (podczyszczanych tylko mechanicznie) oraz tzw. spływów obszarowych, które z reguły nie są w ogóle podczyszczane. Jedynie kompleksowe podejście do ochrony akwenów może doprowadzić do skutecznego rozwiązania problemu ochrony wód.

Dążąc do uzyskania dobrego stanu ekologicznego wód i rozszerzenia ich dostępności dla celów rekreacyjnych w wielu przypadkach nie wystarczy spełnić wymagania dotyczącego jakości odprowadzanych ścieków, ale dodatkowo trzeba chronić akweny przed eutrofizacją i skażeniami bakteriologicznymi poprzez:

- o odpowiednią gospodarkę nawozową i przestrzenną;
- o naturalizację odpływów ścieków oczyszczonych (sanitarnych i deszczowych);
- o podczyszczanie małych cieków i rekultywację całych akwenów.

Celem regulacji gospodarki wodno-ściekowej zalecane jest uzupełnienie konwencjonalnych urządzeń i obiektów kanalizacyjnych oraz podczyszczających (oczyszczalni biologicznych, osadników, separatorów, itp.) o sprawdzone od lat rozwiązania ograniczające zrzut związków biogennych (azot i fosfor):

- o obiekty retencyjne - spowalniające uderzeniowe dopływy zanieczyszczeń niesionych wodami opadowymi;
- o podczyszczalnie niekonwencjonalne - z zastosowaniem elementów filtracyjnych oraz metod hydrofitowych;
- o ochronne nasadzenia – tzw. strefy buforowe – przeciwdziałające nieuporządkowanemu spływowi powierzchniowemu;
- o realizację kodeksu dobrych praktyk rolniczych – min. poprzez budowę zbiorników na gnojovicę i gnojówkę.

Gdy w zlewni zostały już wykonane wszystkie techniczne i organizacyjne działania ochronne, a zbiornik wodny mimo to sam nie „wraca do zdrowia” - pomoc może jedynie rekultywacja.

Celem rekultywacji jezior jest przywrócenie sprawności istniejących w nich, lecz rozregulowanych funkcji, a także cech fizycznych, chemicznych i biologicznych jak najbardziej zbliżonych do naturalnych. Dobór odpowiedniej metody, uwarunkowany jest odmiennością poszczególnych jezior, zróżnicowaniem w sposobach i zakresach zanieczyszczeń, a także ich położeniem w zlewni. Do najważniejszych i najczęściej stosowanych metod rekultywacji należą:

- napowietrzanie wód hypolimnionu,
- bagrowanie osadów dennych,
- biomanipulacja,
- eksponowanie słomy jęczmiennej,
- dawkowanie preparatów wiążących fosforany.

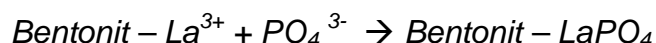
Większość ze znanych i stosowanych metod zwykle nie zapewnia pozytywnego wyniku rekultywacji w dłuższym okresie czasu, a nawet kombinacja tych metod nie zawsze daje spodziewany efekt. Jednak najbardziej efektywną metodą rekultywacji są metody polegające na inaktywacji fosforanów w osadach dennych.

W czystych ekosystemach wodnych fosfor jest jednym z najczęstszych czynników limitujących wzrost cyjanobakterii (sinic). Ograniczenie ilości fosforu w zbiorniku wodnym może mieć istotny wpływ na występowanie masowych zakwitów sinicowych. Należy również zaznaczyć, że fosfor może zasilać dany zbiornik zarówno ze źródeł zewnętrznych (zlewnia) jak i wewnętrznych (wtórne uwalnianie fosforu z osadów dennych), dlatego ważne jest nie tylko usunięcie fosforu z toni wodnej, ale jego immobilizacja w osadach.

Najczęściej stosowaną metodą wytrącania fosforu z toni wodnej jest aplikacja popularnie dostępnych koagulantów żelazowych (chlorek lub siarczan) lub glinowych (najczęściej siarczan). Wytrącanie fosforu z toni wodnej polega na aplikacji koagulantu do wody, który sedymentując tworzy kłaczkę (koagulacja zawieszin), na których dochodzi do sorpcji fosforu.

Stwierdzono, że efektywność i trwałość efektów aplikacji zależy w dużej mierze od chemicznych właściwości wybranego koagulantu. Najczęściej występujące w przeżytnionych zbiornikach czynniki, które niekorzystnie wpływają na wrażliwe związki $FeCl_3$ i $Al_2(SO)_4$, to niski potencjał redoks oraz wysokie pH (ponad 9).

Od niedawna dostępny jest również na rynku koagulant będący mieszaniną bentonitu sodowego i lantanu. Produkcja koagulantu polega na mieszanii w wodzie gliny bentonitowej z lantanem (minerał ziem rzadkich). Lantan jest adsorbowany przez bentonit i staje się aktywnym elementem wiążącym fosfor. Gлина bentonitowa przez swoją wysoką pojemność wymiany kationów umożliwia jonom lantanu pozostawanie w strukturze bentonitu w zmiennych warunkach fizykochemicznych. Redukcja stężenia fosforanów przez modyfikowaną glinę zachodzi w skutek reakcji anionów fosforanowych z jonami lantanu:



Uwodniony fosforan lantanu jest minerałem naturalnie występującym w przyrodzie (*rabdofan*) charakteryzującym się niską rozpuszczalnością, nawet przy niskim pH. Dodatkowo, rabdofan może powstać nawet przy niskich stężeniach La^{3+} i ortofosforanów oraz pozostać stabilnym w warunkach redukcyjnych.

Należy zwrócić uwagę na mechanizm wiązania jonów fosforanowych z lantanem. Reakcja zachodzi w stosunku molowym 1:1 i prowadzi do powstania tylko jednego związku, jakim jest fosforan lantanu (lub rabdofan). Proces wiązania fosforu przez jony glinu jest o wiele bardziej skomplikowany. Po pierwsze, ustalono że stężenie dominującej formy glinu jest zależne od pH wody. W skrócie mówiąc: przy odczynie pH stwierdzanym w większości jezior (pH 6 – 8) stężenie uwodnionego i rozpuszczalnego jonu Al^{3+} jest małe, a dominującą formą glinu jest polimer $Al(OH)_3$. Jest to nierozpuszczalny związek, który jest widoczny w roztworze wodnym

przeważnie w formie kłaczków. Podczas opadania na dno zbiornika zachodzi proces wiązania fosforu poprzez adsorpcję na powierzchni kłaczków i dochodzi do powstania różnych złożonych form fosforanowych.

Większość badań wykazuje optymalne pH od 6 do 8 przy wiązaniu fosforu zarówno przez koagulant glinowy jak i lantanowy. W podanym zakresie pH modyfikowana glina bentonitowa usuwa ponad 99% fosforu, gdzie pierwsze 80% zostaje związane w ciągu pierwszej godziny od aplikacji. Sytuacja jednak zmienia się, gdy pH wzrośnie ponad 9 (wysoki odczyn pH jest typowy dla jezior eutroficznych). Koagulant lantanowy usuwa w ciągu pierwszej doby około 60% fosforu, ale proces wiązania jonów fosforanowych nie zostaje zatrzymany i w ciągu 3 – 4 dni od aplikacji koagulant wiąże 99% obecnego fosforu. Spowolnienie kinetyki reakcji wynika z faktu powstawania grup hydroksylowych jonu lantanu.

Podczas aplikacji koagulantu glinowego do zbiornika wodnego dochodzi do uwolnienia jonów wodoru. W jeziorach o niskiej zasadowości dozowanie glinu może doprowadzić do gwałtownego spadku pH, a co za tym idzie do powstania toksycznych jonów glinu $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ i Al^{3+} . Fakt ten limituje ilość dozowanego koagulantu glinowego. Jak już wspomniano wcześniej, optymalnym pH do formowania kłaczków $\text{Al}(\text{OH})_3$ jest przedział od 6 do 8. Z uwagi na fakt, że jeziora różnią się od siebie zasadowością, każda aplikowana dawka koagulatu glinowego będzie się różniła od siebie.

Efektywność wiązania fosforu przez sole glinu przy wysokim pH jest niska. Doświadczenia światowe pokazują, że wysoki odczyn pH oraz intensywne resuspensja osadów dennych może prowadzić do uwolnienia związanego fosforu. Mobilizacja usuniętych jonów fosforanowych przez kłaczkę glinu może również nastąpić po dłuższym okresie czasu, jeżeli wzrośnie odczyn pH. Mówi się tutaj o zjawisku starzenia się koagulantu, a najnowsze badania wskazują na 50% redukcję efektywności wiązania PO_4 po sześciu miesiącach. Dodatkowo nieobojętne dla ekosystemów wodnych jest wprowadzanie dużej ilości jonów siarczanowych, które po redukcji do H_2S mogą trwale wiązać żelazo i w postaci siarczków odkładać się na dnie zbiornika.

Podsumowując można powiedzieć, że stosuje się dwa podejścia do kontroli fosforu w wodach eutroficznych polegające na wytrącaniu fosforu z toni wodnej lub na inaktywacji fosforu w osadach dennych. Pierwsze podejście jest typowym działaniem zmniejszającym stężenie fosforu w wodzie. Inaktywacja fosforu w osadach dennych skupia się na długo terminowej kontroli oraz zapobieganiu wtórnemu uwalnianiu się fosforu z osadów dennych do toni wodnej. Z perspektywy ekonomicznej mogłoby się wydawać, że stosowanie zaawansowanych preparatów takich, jak koagulant lantanowy jest nieopłacalne w porównaniu do innych popularnie używanych. Jednak dobrze opracowana koncepcja i projekt rekultywacji metodą inaktywacji fosforu w osadach dennych jest jedynym rozwiązaniem w zbiornikach z uporządkowaną gospodarką wodno-ściekową w zlewni. Z uwagi na fakt, że wewnętrzne zasilanie zbiornika substancjami biogennymi uwalnianymi z osadów może kilkukrotnie przewyższać ładunki zanieczyszczeń pochodzących ze zlewni lub punktowych zrzutów zanieczyszczeń, należy opracować strategię opierającą się na zatrzymaniu zasilania wewnętrznego np. poprzez użycie modyfikowanej gliny bentonitowej. Dodatkowym atutem jest fakt, że bentonit jest doskonałym podłożem do rozwoju makrofitów, a zatem możliwa jest szybsza odbudowa stref makrofitowych. Dopiero po umiejętnie przeprowadzonej inaktywacji fosforu możliwe jest uruchomienie łańcucha pozytywnych zmian i procesów takich, jak zahamowanie nadmiernego rozwoju cyjanobakterii (sinic), wzrost przejrzystości wody, stabilizacja osadów dennych,

oraz odbudowa zniszczonych struktur sieci troficznej. Zmiany te prowadzą do przejścia ekosystemu w alternatywny stabilny stan czysto wodny zdominowany przez makrofity.