ВОДОПОСТАЧАННЯ ТА ВОДОВІДВЕДЕННЯ

УДК 628.336.321

Ковальчук В. А., д.т.н., професор (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

ТЕХНОЛОГІЯ РЕАГЕНТНОГО КОНДИЦІОНУВАННЯ ЗБРОДЖЕНИХ ОСАДІВ МІСЬКИХ СТІЧНИХ ВОД З ОДНОЧАСНИМ ВИДАЛЕННЯМ АМОНІЙНОГО АЗОТУ ТА ФОСФАТІВ У ВИГЛЯДІ СТРУВІТУ

Досліджене кондиціонування анаеробно зброджених осадів міських стічних вод із застосуванням як реагентів хлориду магнію, ортофосфорної кислоти та вапна при утворенні слабко розчинного струвіту $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ **.**

Ключові слова: **зброджений осад, амонійний азот, фосфати, реагентне кондиціонування осаду, струвіт, дози реагентів.**

Анаеробно зброджені осади міських стічних вод характеризуються високим вмістом біогенних елементів. При нормальному протіканні процесу зброджування осадів у мезофільному режимі у муловій воді міститься 730-800, а у термофільному – 600-750 мг/дм^3 амонійного азоту [1]. І. Туровський вказує на наступні концентрації забруднень мулової води при двоступінчастому анаеробному зброджуванні сирого осаду (середні значення, мг/дм^3): завислі речовини – 4277, БПК$_5$ – 713. При такому самому режимі зброджування суміші сирого осаду та надлишкової біоплівки у муловій воді міститься (середні значення, мг/дм^3) завислих речовин – 2205, амонійного азоту – 853, фосфатів (PO_4^{3-}) – 143, ХПК становить – 4565, а при зброджуванні суміші сирого осаду та надлишкового активного мулу у муловій воді міститься завислих речовин – 143, амонійного азоту – 559, фосфатів (PO_4^{3-}) – 87, а ХПК становить – 1310 [2]. Дещо менші концентрації забруднень характерні для мулової води, яка утворюється при аеробній стабілізації осадів (середні значення, мг/дм^3): завислі речовини – 300, ХПК – 700, азот по Кьельдалю (N) – 115, нітрати (N) – 40, фосфати (PO_4^{3-}) – 70 [3].

Об’єм осадів, які утворюються на міських очисних станціях, зазвичай становить 1-3% витрати очищуваних стічних вод [1]. Тому цілком зрозуміло, що подача у «голову споруд» фільтрату від вакуум-фільтрів або фільтр-пресів, дренажної води з мулових майданчиків чи мулової

води із ущільнювачів промитого збродженого осаду спричинятиме різке зростання навантаження на очисні споруди, особливо за амонійним азотом та фосфатами.

У другій редакції проекту нових державних будівельних норм «Каналізація. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування» [4] передбачалася можливість застосування біологічних (нітриденітрифікація, анаеробне окислення амонію) та фізико-хімічних (зокрема, видалення фосфатів у вигляді струвіту) методів для локального видалення амонійного азоту і/або фосфатів із зворотних потоків від споруд очисної станції.

Утворення важкорозчинного струвіту (ортофосфату магнію-амонію), що відбувається відповідно до реакції

$$NH_4^+ + Mg^{2+} + PO_4^{3-} = MgNH_4PO_4 \downarrow,$$

дозволяє одночасно вилучати амонійний азот та фосфати. Однак, здійснення цієї реакції можливе лише при близьких до стехіометричних концентраціях іонів $\lfloor NH_4^+ \rfloor$, $\lfloor PO_4^{3-} \rfloor$ і $\lfloor Mg^{2+} \rfloor$. Аналіз вмісту цих іонів у муловій воді показує, що для максимального зв'язування у струвіт амонійного азоту мають добавлятися магній- і фосфатовмісні реагенти.

У вітчизняній та закордонній практиці накопичений значний довід видалення амонійного азоту та фосфатів у вигляді струвіту із стічних вод тваринницьких комплексів, гідролізно-дріжджових, біохімічних заводів та інших підприємств [5-18]. Тому обробка зворотних потоків міських очисних станцій із утворенням струвіту не являє собою складну наукову та інженерну задачу.

Однак, на наш погляд, у випадку застосування на очисній станції механічного зневоднення анаеробно зброджених осадів з попередньою їх обробкою реагентами, використання ще одного вузла реагентної обробки промивної води та фільтрату робить усю технологічну схему вкрай складною і дорогою.

Метою даної роботи, виконаної в галузевій науково-дослідній лабораторії очистки стічних вод підприємств агропромислового комплексу ГНДЛ ОСВ НУВГП, є дослідження можливості здійснення процесу механічного зневоднення осадів з одночасним видаленням біогенних елементів у вигляді струвіту. Підставою для виконання досліджень слугували позитивні результати, отримані при зневодненні осаду, який утворювався при видаленні у вигляді струвіту амонійного азоту із стічних вод свинарських комплексів [5-10].

Дослідження були виконані на осадах, зброджених у мезофіль-

них та термофільних умовах в метантенках двох очисних станцій міста Рівне. Характеристика використовуваних осадів наведена у табл. 1. Ефективність застосування реагентів для зневоднення визначали за питомим опором фільтрації оброблених проб осадів, а для видалення біогенних елементів – шляхом визначення концентрацій амонійного азоту та фосфатів у фільтраті від зневоднення осаду. Дозу реагентів визначали у відсотках маси сухої речовини оброблюваних осадів.

Таблиця 1

Характеристика зброджених осадів міських стічних вод

Режим зброджування осаду	Вологість, %	Лужність, $\frac{мг\text{-}екв}{дм^3}$	ЛЖК, $\frac{мг\text{-}екв}{дм^3}$	Концентрації, мг/дм^3	
				Амонійного азоту	Фосфатів (PO_4^{3-})
Мезофільний	96,1	33,5	2,5	500	168
Термофільний	96,5	47,2	2,0	700	94

На першому етапі досліджень у якості реагентів для обробки осадів, зброджених у мезофільних умовах, застосовували оксид магнію і суперфосфат або оксид магнію і амофос. Виявилося, що застосування порошкоподібного оксиду магнію потребує тривалого (до 2 годин) його перемішування з осадом для здійснення процесу гідролізу перед введенням фосфатовмісних реагентів. При цьому застосування амофосу давало гірші результати, аніж застосування суперфосфату. Так, при обробці осадів оксидом магнію і суперфосфатом мінімальне значення питомого опору осадів фільтрації становило $88{,}4 \cdot 10^{10}$ см/г, а при застосуванні оксиду магнію і амофосу – $255 \cdot 10^{10}$ см/г.

Другий етап досліджень виконували на термофільно зброджених осадах, які мають більш високе значення питомого опору фільтрації. Застосовували краще розчинні реагенти, зокрема хлористий магній та ортофосфорну кислоту, що дозволило скоротити період їх змішування із осадами до 5-10 хв.

Було встановлено, що після змішування із хлористим магнієм та ортофосфорною кислотою pH осаду зменшується до 4,5-5,0. При цьому відбувається коагуляція білкових речовин, ізоелектрична точка яких знаходиться у межах pH 4,1-4,7, а також виділення вільної вуглекислоти. У результаті зростання pH при підлужнюванні вапном відбувається хімічне зв’язування амонійного азоту із магнієм і фосфатами і утворення важкорозчинного струвіту. Утворення струвіту, а також важкорозчинних фосфату та карбонату кальцію, зумовлює зміну структури і властивостей осаду, різке зменшення питомого опору осаду фільтрації, що створює підстави для його успішного механічного зневоднення на вакуум-фільтрах.

Збільшення доз $MgCl_2$ і H_3PO_4 призводить до зменшення питомого опору осадів фільтрації, однак при цьому зростають дози вапна для нейтралізації продуктів гідролізу цих солей (табл. 2). У свою чергу, зростання доз вапна, очевидно, призводить до більшого зв'язування фосфатів у важкорозчинні фосфат та карбонату кальцію, що було встановлено по зростанню у фільтраті концентрацій амонійного азоту. Аерація слабко кислого осаду після введення реагентів дозволяє зменшити концентрацію вуглекислоти і таким чином дещо знизити дозу вапна для підлужнювання осаду.

Таблиця 2

Зміна питомого опору осадів фільтрації у залежності від доз реагентів

Номер досліду	Доза реагентів, % маси сухої речовини			Питомий опір осаду фільтрації x10^{-10}, см/г
	$MgCl_2$	H_3PO_4	CaO	
1	-	4,7	6,1	188,8
2	5,2	2,9	9,7	70,2
3[a]	5,2	2,9	8,4	29,6
4	5,2	4,7	10,5	64,0
5[a]	5,2	4,7	10,0	25,9
6	10,4	3,5	10,8	49,3
7[a]	10,4	4,7	9,9	23,4
8	10,4	6,2	16,2	24,6
9	21,0	10,9	20,0	33,2

а – у дослідах здійснювалася аерація слабко кислих осадів після введення реагентів

Для осаду, збродженого у термофільних умовах, рекомендовані дози реагентів становлять: $MgCl_2$ – 5,2, H_3PO_4 – 4,7, CaO – 10% маси сухої речовини осаду. При цьому концентрація амонійного азоту у фільтраті у середньому становить 80 мг/дм^3, а фосфатів (PO_4^{3-}) – 54 мг/дм^3.

У порівнянні із традиційною технологією механічного зневоднення осадів, яка включає промивання, ущільнення, обробку $FeCl_3$ і CaO і зневоднення на вакуум-фільтрах та потребує видалення амонійного азоту та фосфатів із промивної води та фільтрату від вакуум-фільтрів, застосування розробленої технології дозволить:

- замінити агресивне хлорне залізо на хлористий магній та ортофосфорну кислоту;
- скоротити на 40-50% потрібну дозу вапна;
- відмовитися від промивання і ущільнення осаду;
- суттєво зменшити вміст амонійного азоту та фосфатів у фільтраті від вакуум-фільтрів і тим самим навантаження за біогенними елемен-

тами на очисні споруди;

- отримати зневоднений осад із високими удобрювальними властивостями.

У таблиці 3 наведена порівняльна характеристика вмісту поживних речовин у деяких видах осадів.

Таблиця 3

Агрономічна цінність гною, осадів стічних вод [19] та збродженого осаду, зневодненого за технологією НУВГП

Добриво	Вміст, % маси сухої речовини				
	загального азоту	загального фосфору	калію	кальцію	магнію
Гній кінський	2,16	1,79	1,80	1,66	0,53
Гній коров'ячий	2,00	1,02	2,22	-	-
Зброджений осад з мулових майданчиків	3,03	3,70	0,18	3,29	0,95
Зброджений осад після механічного зневоднення і термічної сушки	1,96	3,92	0,007	5,21	5,81
Зброджений осад, зневоднений за технологією НУВГП	3,9	6,6	0,1	10,3	3,9

Запропонована технологія дозволяє звести до мінімуму втрати амонійного азоту і фосфатів із фільтратом від вакуум-фільтрів. За вмістом азоту, фосфору, кальцію та магнію зброджений осад, зневоднений за технологією НУВГП, перевищує їх вміст у гної, а також у зброджених осадах, зневоднених на мулових майданчиках та висушених після механічного зневоднення.

Отримуване органо-мінеральне добриво має подовжену дію. У ньому 50-70% азоту знаходиться у формі важкорозчинного струвіту, який, на відміну від усіх інших мінеральних азотовмісних добрив, розчиняється по мірі споживання азоту рослинами. Фосфор і магній мінеральної частини добрива знаходяться у лимонно розчинній формі.

Азот, фосфор і магній мінеральної частини добрива доступні для рослин [20]. Струвіт можна вносити як основне добриво під усі культури у великих дозах без шкоди для рослин [21].

Таким чином:

1. Для реагентного кондиціонування анаеробно зброджених осадів міських стічних вод рекомендується застосування хлориду магнію, ортофосфорної кислоти та вапна.

2. При введенні зазначених реагентів відбувається їх хімічна взаємодія із амонійним азотом і фосфатами, що містяться у зброджeному осаді, з утворенням слабкорозчинного струвіту, що спричиняє різке зменшення питомого опору осаду фільтрації.

3. Для осаду, зброджeного у термофільних умовах, рекомендовані дози реагентів становлять: $MgCl_2$ – 5,2, H_3PO_4 – 4,7, CaO – 10% маси сухої речовини осаду.

4. У результаті введення реагентів у рекомендованих дозах питомий опір осаду фільтрації зменшується до (25-50)x10^{10} см/г, що дозволяє здійснити його ефективне зневоднення на вакуум-фільтрах.

5. Концентрація амонійного азоту у фільтраті у середньому становить 80 мг/дм^3, а фосфатів (PO_4^{3-}) – 54 мг/дм^3, що дозволяє зменшити навантаження за біогенними елементами при подачі фільтрату від механічного зневоднення осаду у «голову» очисних споруд.

1. Ковальчук В. А. Очистка стічних вод: Навчальний посібник для студентів вузів / В. А. Ковальчук. – Рівне : Рівненська друкарня, 2002. – 622 с. **2.** Turovskiy I. S. Wastewater sludge processing / Izrail S. Turovskiy, P. K. Mathai. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. – 363 p. **3.** Обработка и удаление осадков сточных вод. В 2-х т. Т. 1. Обработка осадков / пер. с англ. Т. А. Карюхиной, И. Н. Чурбановой, И. Х. Заена. – М. : Стройиздат, 1985. – 226 с. **4.** «Каналізація. Зовнішні мережі та споруди. Основні положення проектування» ДБН В.2.5и75:2013. Видання офіційне. – Київ : Міністерство регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України, 2012. – 213 с. **5.** Ковальчук В. А. Технология физико-химической и биологической очистки сточных вод свиноводческих комплексов с предварительным удалением аммонийного азота : автореф. дис. …канд. техн. наук / В. А. Ковальчук. – М., 1989. – 23 с. **6.** Ковальчук В. А. Реагентна очистка стічних вод від амонійного азоту / В. А. Ковальчук // Вісник Національного університету водного господарства та природокористування. – Випуск 4(56). – Рівне, 2011. – С. 56-63. **7.** Ковальчук В. А. Теоретичне дослідження впливу величини pH на ефективність реагентного видалення амонійного азоту із стічних вод / В. А. Ковальчук // Коммунальное хозяйство городов: науч.-техн. сб. – К. : Техніка, 2011. – Вып. 101. – С. 132-138. – (Серия «Технические науки и архитектура»). **8.** Ковальчук В. А. Теоретичне дослідження впливу доз

та типу реагентів на ефективність видалення амонійного азоту із стічних вод / В. А. Ковальчук // Коммунальное хозяйство городов: науч.-техн. сб. – К. : Техніка, 2012. – Вып. 103. – С. 217-224. – (Серия «Технические науки и архитектура»). **9.** ВНТП-СГіП-46-9.84. Системи видалення, обробки, підготовки та використання гною; введ. 1994-07.01. – К. : Мінсільгосппрод України, 1994. – 36 с. **10.** ВНТП-АПК-09.06. Системи видалення, обробки, підготовки та використання гною; введ. 2006-06-01. – К. : Мінагрополітики, 2006. – 100 с. **11.** Перспективы использования дрожжевых грибков в обработке последрожжевой бражки / Е. Н. Громозова, В. С. Подгорский, О. П. Синев, В. А. Ковальчук // Химия и технология воды. – 1990. – № 8. – С. 342-347. **12.** Suzuki K. Removal and recovery of phosphorous from swine wastewater by demonstration crystallization reactor and struvite accumulation device / K. Suzuki, Y. Tanaka, K. Kuroda, D. Hanajima, Y. Fukumoto, T. Yasuda, M. Waki // Bioresource Technology. – 2007. – Vol. 98. – P. 1573–1578. **13.** Yetilmezsoy K. Recovery of ammonium nitrogen from the effluent of UASB treating poultry manure wastewater by MAP precipitation as a slow release fertilizer / K. Yetilmezsoy, Z. Sapci-Zengin // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – Vol. 166. – P. 260–269. **14.** Demeestere K. Optimization of magnesium ammonium phosphate precipitation and its applicability to the removal of ammonia / K. Demeestere, E. Smet, H. Van Langenhove, Z. Galbacs // Environ. Technol. – 2001. – Vol. 22 (12). – P. 1414-1428. **15.** Wang J. Engineered Struvite Precipitation: Impacts of component-ion molar ratios / J. Wang, J. Burken, X. Zhang, R. Surampalli // Journal of Environmental Engineering. – 2005. – Vol. 131(10). – P. 1433-1440. **16.** Abe S. Phosphate removal from dewatering filtrate by MAP process at Seibu treatment plant in Fukuoka City / S. Abe // Sewage Works Jpn. – 1995. – Vol. 43. – P. 59–64. **17.** Shua L. An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant / L. Shua, P. Schneidera, V. Jegatheesana, J. Johnson // Bioresource Technology. – 2006. – Vol. 97 (17). – P. 2211-2216. **18.** Munch E. Controlled struvite crystallization for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams / E. Munch, K. Barr // Water Res. – 2001. – Vol. 35. – P. 151–159. **19.** Евилевич А. З. Утилизация осадков сточных вод / Евилевич А. З., Евилевич М. А. – Л. : Стройиздат, Ленигр. отделение, 1988. – 248 с. **20.** Комплексные удобрения: Справочное пособие / Минеев В. Г., Грызлов В. П., Синдяшкина Р. И. и др.; под. ред. В. Г. Минеева. – М. : Агропромиздат, 1986. – 252 с. **21.** Смирнов П. М. Агрохимия / Смирнов П. М., Муравин Э. А. – М. : Колос, 1981. – 319 с.

Рецензент: д.т.н., професор Орлов В. О. (НУВГП)

Kovalchuk V. A., Doctor of Engineering, Professor (National University of Water Management and Nature Resources Use, Rivne)

TECHNOLOGY OF REAGENT CONDITIONING OF DIGESTED MUNICIPAL WASTEWATER SLUDGES WITH SIMULTANEOUS REMOVAL OF AMMONIUM AND PHOSPHATE IN FORM OF

STRUVIT

The conditioning of anaerobically digested sludge of municipal wastewater using magnesium chloride, phosphoric acid and lime as reagents during the formation of sparingly soluble struvite $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ **has investigated.**

Keywords: **digested sludge, ammonia nitrogen, phosphates, sludge conditioning reagent, struvite, doses reagents.**

Ковальчук В. А., д.т.н., профессор (Национальный университет водного хозяйства и природопользования, г. Ровно)

ТЕХНОЛОГИЯ РЕАГЕНТНОГО КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ СБРОЖЕННЫХ ОСАДКОВ ГОРОДСКИХ СТОЧНЫХ ВОД С ОДНОВРЕМЕННЫМ УДАЛЕНИЕМ АММОНИЙНОГО АЗОТА И ФОСФАТОВ В ВИДЕ СТРУВИТА

Исследовано кондиционирование анаэробно сброженных осадков городских сточных вод с использованием в качестве реагентов хлорида магния, ортофосфорной кислоты и извести при образовании слаборастворимого струвита $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ **.**

Ключевые слова: **сброженный осадок, аммонийний азот, фосфаты, реагентное кондиционирование осадка, струвит, дозы реагентов.**