

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

РЕАГЕНТНА ОЧИСТКА СТІЧНИХ ВОД ВІД АМОНІЙНОГО АЗОТУ

Наведені результати теоретичних і експериментальних досліджень процесу видалення амонійного азоту із стічних вод шляхом його осадження у вигляді $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$. Розглянута можливість застосування процесу на прикладі очистки стічних вод свинарських комплексів.

Ключові слова: амонійний азот, ортофосфат магнію-амонію, реагентна очистка стічних вод.

Приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований процесса удаления аммонийного азота из сточных вод путем его химического осаждения в виде $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$. рассмотрена возможность применения процесса на примере очистки сточных вод свиноводческих комплексов.

Ключевые слова: аммонийный азот, ортофосфат магния-аммония, реагентная очистка сточных вод.

The results theoretical and experimental researches of process of removal ammonia nitrogen by precipitation as $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ are given. The opportunity of application of a process on an example of treatment of waste water from large piggeries is shown.

Keywords: ammonia nitrogen, magnesium ammonium phosphate, reagent wastewater treatment.

В останні роки спостерігається значне зростання вимог до вмісту амонійного азоту у воді природних водойм. Зокрема, гранично допустима концентрація амонійного азоту у воді водних об'єктів господарсько-питного та комунально-побутового водокористування становить $2,0 \text{ мг/дм}^3$, а в рибогосподарських об'єктах вищої, I-ї та II-ї категорій – $0,39 \text{ мг/дм}^3$. Дотримання таких жорстких вимог можливе лише за умови підвищення ефективності видалення сполук азоту із стічних вод, які скидаються у водойми. Особливо складна ситуація виникає при необхідності скиду у відкриті водойми стічних вод свинарських комплексів із гідрозмивним видаленням гною, гідролізно-дріжджових і біохімічних заводів (табл. 1), які одночасно є висококонцентрованими як за вмістом амонійного азоту, так і за вмістом органічних речовин, що створює додаткові труднощі при їх очистці.

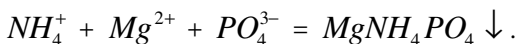
Таблиця 1

Характеристика стічних вод із високим вмістом амонійного азоту			
Концентрації забруднень стічних вод, дм ³	Стічні води		
	свинарського комплексу	гідролізно-дріжджового заводу	біохімічного заводу
Завислі речовини	15000	2355	1200
ХПК	15000	5187	-
БПК _{повн}	12500	-	-
БПК ₅	6250	3553	1600
Азот амонійний	650	1229	1125
Фосфати	230	212	65
pH	7,1	5,0	8,0

НДІ ВОДГЕО на прикладі стічних вод свинарських комплексів встановлено, що за концентрацій більше 150 мг/л амонійний азот погіршує процес біологічної очистки стічних вод в аеротенках, спричиняючи зменшення швидкості біохімічного окислення забруднень [1]. Вплив амонійного азоту на кінетику біохімічного окислення відбувається за закономірностями змішаного гальмування, за якого ступінь гальмування зростає із зменшенням співвідношення БПК:N в процесі біохімічного окислення забруднень. Внаслідок цього практично неможливим є не тільки здійснення нітрифікації амонійного азоту, але навіть досягнення показників повної біологічної очистки таких стічних вод.

Як показує аналіз сучасних досліджень і публікацій серед фізико-хімічних методів видалення амонійного азоту найбільш прийнятним є реагентний метод, який ґрунтується на хімічній взаємодії амонійного азоту із солями магнію і ортофосфорної кислоти і наступному його видаленні із стічних вод у вигляді слабкорозчинного ортофосфату магнію-амонію $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, що є цінним добривом. Розглядуваний метод знайшов застосування, головним чином, для видалення із стічних вод фосфатів при їх хімічній взаємодії із амонійним азотом і солями ортофосфорної кислоти, що вводяться як реагенти [2, 3, 4]. Однак відомі розрізнені результати не розкривають суті процесу і тому не можуть бути взяті за основу при розробці методу реагентного видалення амонійного азоту, який вимагає також перевірки на реальних стічних водах. Тому **для вирішення поставленого завдання була прийнята методика, яка передбачала теоретичні дослідження закономірностей реагентного видалення амонійного азоту із стічних вод, лабораторну та виробничу перевірку процесу реагентної очистки на стічних водах свинарських комплексів. У зв'язку з цим **задачами досліджень були** визначення оптимальних умов і дослідження ефективності реагентної очистки, а також встановлення оптимальних технологічних параметрів технології фізико-хімічного видалення амонійного азоту із стічних вод.**

Утворення ортофосфату магнію-амонію відбувається відповідно до реакції



Виділення ортофосфату магнію-амонію у вигляді твердої фази буде відбуватися, коли виявиться перевищенням його добуток розчинності

$$ДР = f_I[NH_4^+] \cdot f_{II}[Mg^{2+}] \cdot f_{III}[PO_4^{3-}],$$

де f_I , f_{II} , f_{III} – коефіцієнти активності відповідно одно-, дво- і тривалентних іонів; $[NH_4^+]$, $[Mg^{2+}]$, $[PO_4^{3-}]$ – концентрація іонів у розчині, г-іон/л.

Закономірності процесу регентного видалення амонійного азоту можуть бути визначені на основі аналізу характеру взаємодії між іонами NH_4^+ , Mg^{2+} і PO_4^{3-} . При цьому повинні обов'язково враховуватися процеси гідролізу і дисоціації продуктів гідролізу цих іонів.

На основі виконаних теоретичних досліджень отримана математична залежність, яка описує стан встановленої хімічної рівноваги і дозволяє визначити ефективність видалення амонійного азоту залежно від основних параметрів процесу:

$$(1 - \alpha) \left(1 - \frac{\alpha}{n_y}\right) \left(1 - \frac{\alpha}{n_z}\right) = \frac{ДР}{x^3 \cdot n_y n_z \cdot \beta_1 \beta_2 \beta_3 \cdot f_I f_{II} f_{III}},$$

де α – ефективність видалення амонійного азоту, частки одиниці; x – початкова концентрація амонійного азоту, г-іон/л; n_y – доза магнію, частка від стехіометричної; n_z – доза фосфатів, частка від стехіометричної; β_1 , β_2 , β_3 – кількості в розчині відповідно NH_4^+ , Mg^{2+} і PO_4^{3-} в частках від загального вмісту в розчині азоту, магнію і фосфору.

Теоретичний аналіз, виконаний за отриманою залежністю, показав, що максимальна ефективність видалення амонійного азоту досягається при рН 9,5-11,0; при зниженні величини рН до 8,0-8,5 ефективність видалення амонійного азоту в порівнянні з максимальною знижується на 1-4 %. Подальше зниження рН призводить до різкого зменшення ефективності видалення амонійного азоту [5]. При зниженні температури стічних вод від 20 до 0 °С ефективність видалення амонійного азоту зростає на 4-8 %. Видалення амонійного азоту при мінімальних залишкових концентраціях фосфатів можливе при масовому відношенні доз фосфатів і магнію PO_4^{3-} / Mg^{2+} в межах 1,5-3,5 г/г.

На процес утворення кристалів ортофосфату магнію-амонію негативно впливають органічні домішки, що містяться в стічних водах, а також іони за-

ліза, алюмінію і кальцію. При збільшенні концентрації цих іонів відбувається утворення важкорозчинних фосфатів, внаслідок чого знижується ефективність видалення амонійного азоту. На ефективність розділу фаз і фільтраційні властивості утворюваного осаду істотно впливає швидкість введення реагентів. Збільшення тривалості введення реагентів сприяє утворенню крупнокристалічного осаду з хорошими седиментаційними властивостями.

Для видалення амонійного азоту із стічних вод можуть застосовуватися хлористий і сірчаноокислий магній, дивантрійфосфат і суперфосфат, однак їх використання призводить до зниження рН. Для проведення процесу при оптимальних значеннях рН як лужний реагент необхідно використовувати їдкий натр, бо використання вапна призводить до утворення фосфату кальцію і, як наслідок, до зниження ефективності видалення амонійного азоту. Використання в якості одного з реагентів оксиду магнію супроводжується збільшенням рН і дозволяє здійснити процес без використання їдкого натру.

Як показали лабораторні дослідження, які проводились на реальних стічних водах шести свинарських комплексів Київської, Черкаської і Рівненської областей, максимальна ефективність видалення амонійного азоту із стічних вод (рис. 1) досягається при рН 9,0-11, що підтверджує правильність передумов, взятих, за основу при теоретичному аналізі основних закономірностей процесу. При зменшенні рН до 8,0-8,5 ефективність видалення амонійного азоту в порівнянні з максимальною знижується на 2-7 %. Результати дослідів із різноманітними комбінаціями реагентів підтвердили доцільність використання для видалення амонійного азоту оксиду магнію і суперфосфату. Однак при цьому суттєве значення має порядок введення реагентів. Найкращі результати отримуються при введенні у першу чергу оксиду магнію, його гідролізу впродовж 2-2,5 год, після чого слід безперервно впродовж 2-2,5 год повільно вводити суперфосфат. Це дозволяє досягнути максимальної ефективності видалення амонійного азоту 85-90 % (рис. 2) і отримати осад із хорошими седиментаційними властивостями. Оптимальне масове відношення PO_4^{3-} / Mg^{2+} для цих реагентів складає 2,25 г/г. Зменшення концентрацій фосфатів у порівнянні з їх вмістом в неочищених стічних водах при цьому складає 30-85 %.

Встановлено, що одночасно із видаленням амонійного азоту і фосфатів відбувається значне зменшення значень ХПК, БПК_{повн} і БПК₅ стічних вод (табл. 2). Освітлені стічні води мають низький вміст завислих речовин (менше 150 мг/л), вони прозорі з невеликим жовтуватим відтінком і слабким запахом. У процесі реагентної обробки у стічних водах збільшуються відношення БПК₅/ХПК і БПК_{повн}/ХПК, більш сприятливим для нормальної життєдіяльності активного мулу стає співвідношення БПК:N:P, що створює кращі умови для наступної біологічної очистки стічних вод. Поряд із зменшенням концентрацій завислих речовин при реагентній обробці спостерігається деяке

зменшення (біля 20%) ХПК фільтрованих проб, що свідчить про видалення із стічних вод частини розчинних і колоїдних органічних забруднень.

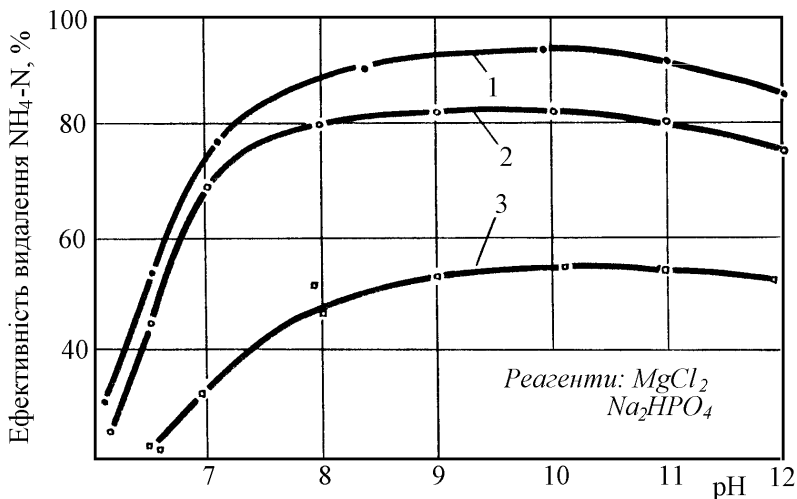


Рис. 1. Вплив величини рН стічних вод на ефективність видалення амонійного азоту при його вихідних концентраціях у стічних водах свинарських комплексів: 1 – 1145 мг/дм³; 2 – 675 мг/дм³; 3 – 500 мг/дм³. Дози реагентів: 1, 2 – 150 %, 3 – 100% від стехіометричної

Ущільнення осаду, який утворюється при реагентній обробці стічних вод, практично закінчується впродовж 2 год, при цьому його вологість складає 90,8-93,5 %. Осад має низький питомий опір фільтрації (8-80)·10¹⁰ см/г. Мулова вода, яка відділяється від осаду, за своєю якістю не відрізняється від освітлених стічних вод. Агрономічний аналіз проб осаду показав високий вміст в ньому біогенних елементів (у відсотках маси сухої речовини): азот – 5,4-6,56; фосфор – 9,54-10,42; калій – 0,94-1,5. Зольність осаду складала 60,3-71,2 %. Отримані дані переконливо підтверджують доцільність використання осаду, отриманого при реагентній обробці стічних вод свинарських комплексів, у якості органо-мінерального добрива.

На основі експериментальних даних отримані рівняння, які дозволяють визначити дози реагентів (г/дм³) у залежності від необхідної ефективності видалення амонійного азоту E (частки одиниці), початкової концентрації амонійного азоту N (г/дм³) і ХПК очищуваних стічних вод (г/дм³):

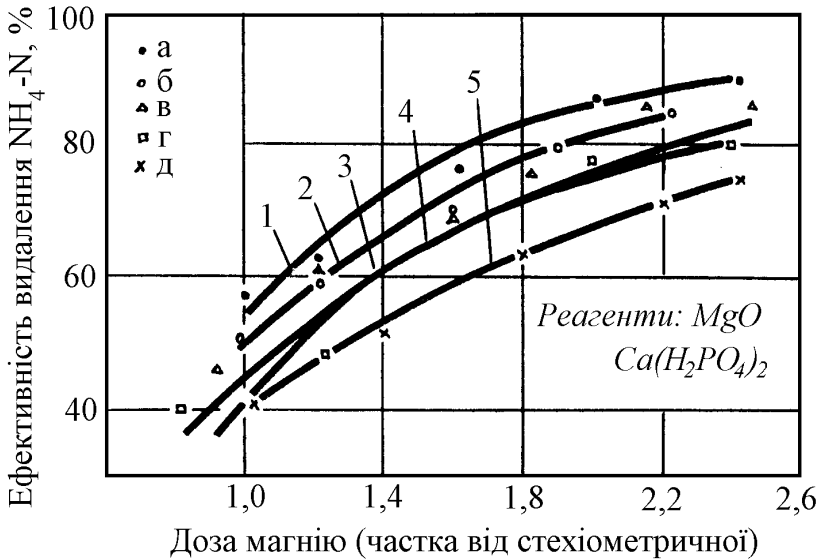


Рис. 2. Залежність ефективності видалення амонійного азоту від дози магнію при ХПК очищуваних стічних вод свинарських комплексів: 1 – 4,13 г/дм³; 2 – 7,65 г/дм³; 3 – 9,79 г/дм³; 4 – 11,63 г/дм³; 5 – 18,87 г/дм³. Вихідні концентрації амонійного азоту: а – 430 мг/дм³; б – 490 мг/дм³; в – 540 мг/дм³; г – 610 мг/дм³; д – 820 мг/дм³

$$D_{Mg^{2+}} = 1,13N(0,0282XPK + 1) \left(\frac{E}{1-E} \right)^{0,01XPK+0,38},$$

$$D_{PO_4^{3-}} = 2,25D_{Mg^{2+}}.$$

Спеціальні дослідження, виконані на стічних водах Миколаївського гідролізно-дріжджового і Бендерського біохімічного заводів, показали можливість ефективного видалення амонійного азоту й інших забруднень також із цих категорій стічних вод [6].

Висока ефективність методу реагентного видалення осаду дозволила розробити на його основі ряд технологій очистки стічних вод. Зокрема, технологія очистки стічних вод свинарських комплексів передбачає обробку реагентами і первинне освітлення стічних вод, двоступінчасту біологічну очистку, підлучення біологічно очищених стічних вод вапном із наступним освітленням, нейтралізацію очищених стічних вод кислотою і знезаражування

хлором. Дослідно-промислова перевірка цієї технології, що була здійснена на напіввиробничій установці, розміщеній на очисних спорудах свинарського комплексу «Калитянський» Київської області, підтвердила високу якість очистки стічних вод. Технологія, яка була прийнята міжвідомчою комісією Мінвузу і Держагропрому України і включена у відомчі норми технологічного проектування «Системи видалення, обробки, підготовки та використання гною» ВНТП-СГІП-46-9.94, впроваджена при розробці проекту реконструкції очисних споруд свинарського комплексу потужністю 12 тис. голів в рік (Сумська обл.), проекту локальних очисних споруд бази передзабійного утримання худоби м'ясокомбінату у м. Санкт-Петербург, при розробці ТЕО будівництва споруд попередньої очистки стічних вод цеху відтворення свинарського комплексу потужністю 54 тис. голів в рік (Івано-Франківська обл.) [7].

Таблиця 2

Ефективність реагентної очистки стічних вод свинарських комплексів при застосуванні оксиду магнію і суперфосфату

Показники якості води	Неочищені стічні води	Стічні води після реагентної обробки і відстоювання	Ефективність очистки, %
pH	<u>6,42 - 7,50</u> 6,97	<u>8,21 - 8,97</u> 8,57	–
Прозорість, см	відс.	9-16	–
Завислі речовини, мг/дм ³	<u>4054 - 18500</u> 10150	<u>68 - 294</u> 141	98,6
ХПК, мг O ₂ /дм ³	<u>4130 - 18875</u> 11998	<u>1844 - 4567</u> 2714	77,4
БПК _{повн} , мг O ₂ /дм ³	<u>3160 - 14400</u> 9614	<u>1320 - 3600</u> 2384	75,2
БПК ₅ , мг O ₂ /дм ³	<u>1638 - 8950</u> 5506	<u>859 - 3240</u> 1744	68,3
Сухий залишок, г/дм ³	<u>3,53 - 11,4</u> 4,46	<u>0,21 - 5,53</u> 0,42	90,8
Лужність, мг-екв/дм ³	<u>10,0 - 44,7</u> 29,4	<u>29,5 - 48,5</u> 25,6	–

Примітка. Над рискою вказані мінімальні і максимальні значення показників, під рискою – середні.

Розроблена технологія видалення амонійного азоту була покладена також в основу рекомендацій з очистки стічних вод Миколаївського, Запорізького гідролізно-дріжджових заводів, Бендерського біохімічного заводу, комплексу по вирощуванню великої рогатої худоби «Вишневка» Мінської області, підсобного господарства ВО «Старт» Запорізької області, підсобного господарства ВО «Тантал» Новгородської області.

Висновки:

1. В результаті проведених досліджень доведена можливість і доцільність застосування для очистки стічних вод із високим вмістом амонійного азоту (свинарських комплексів, біохімічних і гідролізно-дріжджових заводів) процесу реагентного видалення амонійного азоту, ґрунтованого на його перетворенні в слабкорозчинну сполуку $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ з наступним видаленням її із стічних вод відстоюванням.
2. Встановлені основні закономірності процесу реагентного видалення амонійного азоту із стічних вод, оцінений вплив основних технологічних параметрів процесу на його ефективність
3. Визначені оптимальні значення технологічних параметрів, вивчені особливості та ефективність застосування ряду реагентів, зроблений висновок про доцільність використання для видалення амонійного азоту із стічних вод оксиду магнію і суперфосфатату.
4. Експериментальні дослідження, виконані на напіввиробничій установці, підтвердили високу ефективність реагентного видалення амонійного азоту і наступної біологічної очистки стічних вод свинарських комплексів.

1. Биологическая очистка производственных сточных вод: процессы, аппараты и сооружения / С. В. Яковлев, И. В. Скирдов, В. Н. Швецов и др.; под ред. С. В. Яковлева. – М.: Стройиздат, 1985. – 208 с. **2.** 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 // *Bioresource Technology*. – 2007. – Vol. 98. – P. 1573-1578. **3.** Burns R.T. Optimization of Phosphorus Precipitation from Swine Manure Slurries to Enhance Recovery / R. T. Burns, M. I. Celen, J. R. Buchanan // *Water Science and Technology*. – 2003. – Vol. 48(1). – P. 139-146. **4.** Uludag, D.S. Ammonia Removal from Anaerobical Digested Dairy Manure by Struvite Precipitation / D.S. Uludag, G.N. Demirer, S. Chen // *Process Biochemistry*. – 2005. – Vol. 40. – P. 3667–3674. **5.** Ковальчук В. А. Теоретичне дослідження впливу величини рН на ефективність реагентного видалення амонійного азоту із стічних вод / В. А. Ковальчук // *Коммунальное хозяйство городов: науч.-техн. сб. Серия «Технические науки и архитектура»* – К.: Техніка, 2011. – Вып. 101. – С. 132-138. **6.** Громозова Е. Н. Перспективы использования дрожжевых грибов в обработке последрожжевой бражки / Е. Н. Громозова, В. С. Подгорский, В. А. Ковальчук, О. П. Синев // *Химия и технология воды*. – 1990. – № 8. – С. 94-97. **7.** Ковальчук В. А. Безотходная технология очистки сточных вод свиноводческих комплексов / В. А. Ковальчук // *Тезисы докладов международной научно-практической конференции «Экологические аспекты загрязнения окружающей среды»*. – Киев, 1996. – С. 166-167.

Рецензент: д.т.н., професор Гіроль М. М. (НУВГП)