

Улучшение биодоступности фосфатов в скоагулированном шламе

Е. Марцуль^{1*}, Л. Манамперума², Х. Ратнавира²

¹ Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова 13А, 220006 Минск, Беларусь

² Норвежский университет естественных наук, PO Box 5003-IMT, 1432 Ос, Норвегия

* Контактное лицо. E-mail: [lena.martsul@gmail.com](mailto:lana.martsul@gmail.com)

Аннотация

На сегодняшний день шлам, получаемый при очистке сточных вод, все чаще рассматривается в качестве источника фосфора. В отличие от распространенных подходов направленных на улучшение биодоступности фосфатов, эта исследовательская работа показывает, как можно улучшить качество шлама на стадии его получения. Изучена возможность частичного замещения неорганического коагулянта органическими катионными полимерами. Эксперименты проведены на модельных сточных водах с различными содержаниями фосфатов и взвешенных веществ. Используются совместный и последовательный типы дозирования коагулянтов и органических полимеров. Результаты свидетельствуют, что при использовании совместного типа дозирования возможность замещения достигает уровня 46.5%. Существенное влияние катионных полимеров наблюдается только в диапазоне низких концентраций коагулянтов. Эффективность последовательного типа дозирования не выявлена.

Ключевые слова: Коагуляция, катионный полимер, неорганический коагулянт, удаление фосфора

Введение

Фосфор – это биогенный элемент, наличие которого в достаточном количестве обеспечивает нормальное развитие и жизнедеятельность всех живых организмов. Однако, повышенное содержание фосфора в естественных водных объектах, вызванное сбросом в них неочищенных или недостаточно очищенных сточных вод, является причиной эвтрофикации (Mainstone et al., 2002).

Сегодня на большинстве очистных сооружений удаление фосфатов ведется методом химической коагуляции. Такой метод обеспечивает высокую степень удаления фосфатов и гарантирует эффективную очистку сточных вод различного состава (Ebeling et al., 2003). Высокая эффективность очистки достигается корректировкой дозы вводимого коагулянта в зависимости от качества поступающей на очистку сточной воды, что обычно требует больших расходов коагулянта. Это существенно ухудшает качество получаемого шлама и снижает возможность его дальнейшего использования в сельскохозяйственных целях.

С другой стороны, источники минерального фосфора ограничены, и шлам все больше рассматривается как источник ценного элемента (Cordell et al., 2011; Cassidy et al., 1998). Множество исследовательских работ направлено на поиск путей улучшения качества шлама, чтобы получать содержащиеся в нем элементы в биодоступной форме. Наиболее распространенный подход – это перевод связанного фосфора в доступную форму путем дополнительной обработки шлама. При этом шлам рассматривается как субстрат, который после нескольких стадий трансформаций должен приобрести новые качества. Основные методы, реализующие такой подход, это компостирование, высокотемпературный

пиролиз и химическая обработка шлама (Hossain et al., 2011; Hargreaves et al., 2008). Реализация данных методов требует существенных энергозатрат и установки специального оборудования.

Целью данной работы являлось исследование возможности изменения качества шлама на стадии его получения, оценка возможности уменьшения количества алюминия в шламе путем частичного замещения коагулянта катионным полимером.

Материалы и методы

Исследования проводили на модельных сточных водах и реальных коммунальных сточных водах с очистной станции города Lillestrøm. Состав использованных модельных сточных вод отличался содержанием взвешенных веществ и фосфатов. Для экспериментов на реальной сточной воде отбирали воду после биофильтров на входе во вторичный отстойник.

Использовали коагулянты Kemira ALS (алюминий сульфат) и Kemira PAX XL-61 (преполимеризованный алюминиевый коагулянт), а в экспериментах на реальной сточной воде еще и Kemira PAX-18 (полиалюминий хлорид). Диапазон варьирования доз включал дозы ниже оптимальной, оптимальную и выше оптимальной. Для каждого из коагулянтов использовали 5 доз. Оптимальные дозы каждого коагулянта определили в ходе предварительных исследований.

Использовали два типа органических полимеров FO 4350 и FO 4240. В экспериментах использовали растворы полимеров концентрацией 1 г/л. Диапазон варьирования доз каждого из полимеров включал значения 1 мг/л, 3 мг/л и 5 мг/л.

Коагуляцию проводили при значениях pH (6.0 ± 0.2) и (7.5 ± 0.2). Чтобы значение pH при коагуляции находилось в заданном диапазоне, регулировали значение pH исходной воды в зависимости от дозы вводимого коагулянта.

Эксперименты проводили с использованием коагуляционной установки (Kemira Flocculator 2000) с шестью стандартными химическими стаканами объемом 1 л. Режим перемешивания был: быстрое перемешивание в течение 30 секунд, далее следовали медленное перемешивание в течение 10 мин и стадия отстаивания – 15 мин.

В экспериментах использовали совместный и последовательный типы дозирования коагулянта и полимера. При использовании совместного типа дозирования коагулянт и полимер добавляли в химический стакан одновременно в начале стадии быстрого перемешивания. При последовательном типе дозирования для каждой дозы полимера использовали два химических стакана. На первом этапе, на стадии быстрого перемешивания в каждый стакан добавляли одинаковые дозы катионного полимера. После стадии отстаивания из стаканов отбирали по 500 мл супернатанта. Далее отобранные образцы смешивали и получали 1 л жидкости, в которую добавляли коагулянт. После стадии отстаивания отбирали примерно по 200 мл надосадочной жидкости, которые использовали для последующих анализов.

В отобранных образцах контролировали содержание взвешенных веществ (ВВ), общего фосфора (О-Ф), ортофосфатов (Орто-Ф) и мутности. Содержание ВВ определяли гравиметрическим методом. Определение содержания О-Ф и Орто-Ф проводили согласно стандарту ISO 6867/2004. Мутность образцов измеряли на портативном приборе Nash 2100Q turbidimeter. В качестве основных параметров для оценки эффективности очистки использовали степени удаления ВВ и О-Ф.

Для сокращения числа необходимых тестов, и получения всех наиболее важных данных, выполнили статистическое планирование экспериментов с помощью программы UNSCRAMBLER.

Результаты и их обсуждение

В ходе проведения экспериментов выявили существенные различия в результатах, полученных при совместном и последовательном типах дозирования.

Результаты полученные при совместном дозировании коагулянта ALS и катионных полимеров четко показывают различие в эффективностях очистки, достигнутых с использованием катионных полимеров и без них. Хотя величина различия отличалась для каждого типа модельной воды, зависимости, описывающие изменение степеней удаления О-Ф и ВВ, имели одинаковый характер.

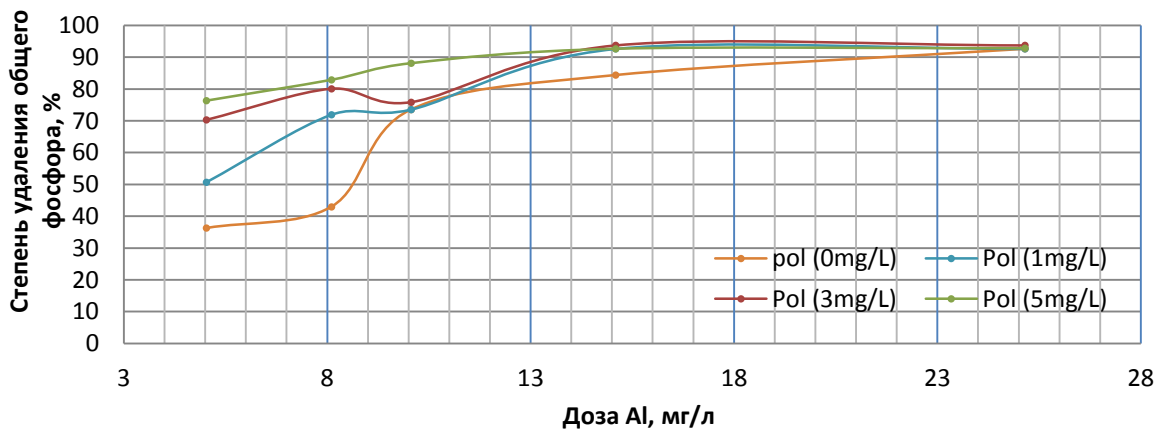
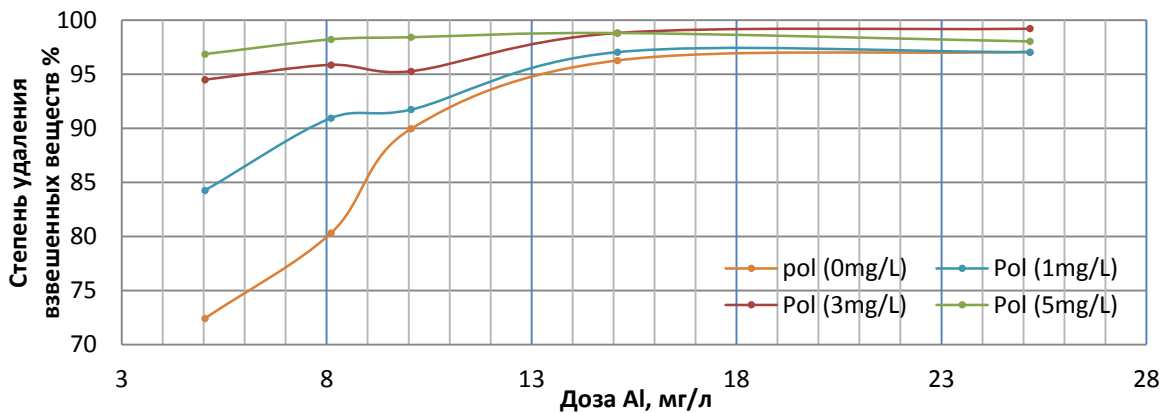


Рисунок 1 Влияние катионного полимера и дозы ALS на степень удаления ВВ (верхний график) и О-Ф (нижний график) из модельной сточной воды с высокими содержаниями ВВ и О-Ф при значении pH 7.5.

Как показано на рисунке 1, при низких дозах коагулянта наибольшая эффективность очистки наблюдалась при использовании полимера с дозой 3 мг/л и 5 мг/л. Например,

удалить 80% О-Ф было возможно с помощью 12 мг – Al/л, с 7 мг – Al/л в комбинации с 5 мг/л катионного полимера или с 8 мг – Al/л и 3 мг/л полимера. Это означает, что использование композиций неорганического коагулянта и катионного полимера может существенно снизить требуемую дозу коагулянта без ухудшения эффективности очистки. В данном случае требуемая доза коагулянта может быть снижена в 1.7 раза, если коагулянт сочетать с органическим полимером. Однако при увеличении дозы коагулянта, положительное влияние полимера становится незначительным.

В противоположность к этому, результаты для PAX XL-61 показывают, что влияние катионных полимеров было незначительным на всем диапазоне доз коагулянта. В большинстве случаев увеличение степени очистки составляло не более 5 – 7%, и использование разных доз полимера давало практически одинаковые результаты.

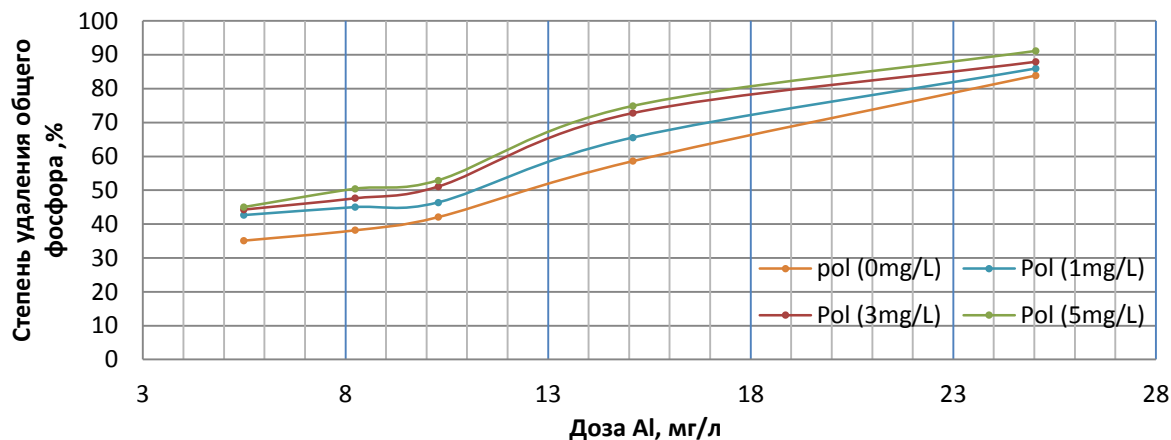
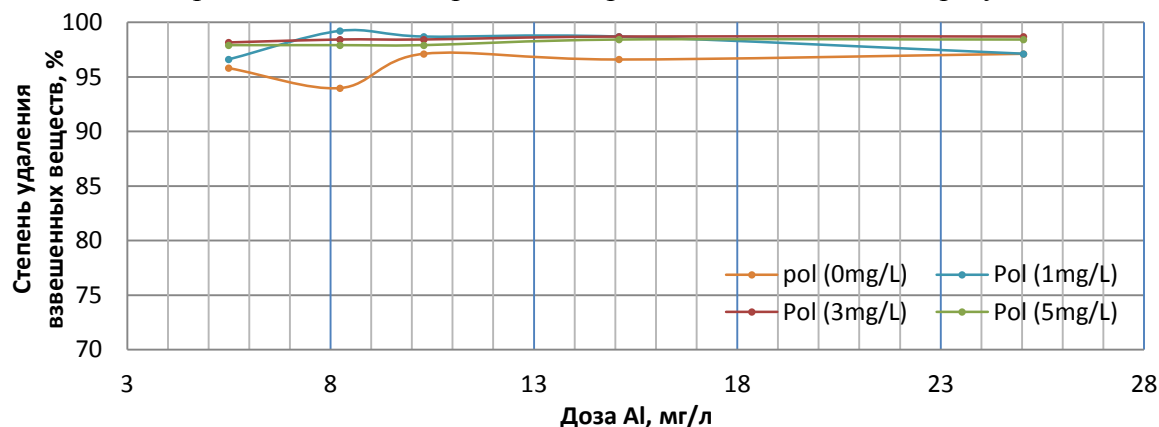


Рисунок 2 Влияние катионного полимера и PAX XL-61 на степень удаления ВВ (сверху) и О-Ф (снизу) из модельной сточной воды со средним содержанием ВВ и средним содержанием О-Ф при значении pH 6.0.

Если сравнивать степени очистки от ВВ и О-Ф при использовании коагулянтов ALS и PAX XL-61, становится ясно, что ALS более эффективен для удаления фосфатов, в то время как PAX XL-61 действует больше как полимер и дает высокие степени очистки от взвешенных веществ.

При применении последовательного типа дозирования наблюдалась иная ситуация, результаты были нестабильными и существенно отличались друг от друга. Поэтому

невозможно было найти общую зависимость, подходящую для объяснения всех полученных данных. Для получения более точных результатов, для каждого опыта решили проводить серии параллельных тестов. Однако это не улучшило качество результатов, потому что даже данные, полученные в экспериментах, проведенных при полностью идентичных условиях, различались на 15 – 17%.

После анализа полученных данных, предложили несколько факторов, которые вероятно вносили вклад в колебание эффективности очистки. Такими факторами считали температуру модельной воды и метод отбора проб, который использовали для отбора супернатанта после коагуляции.

В серии дополнительных тестов выявили, что используемый метод отбора проб практически не влиял на результаты. Однако температура модельной воды играла существенную роль. Например, эффективность очистки была выше, если эксперименты проводили на модельной воде со средней температурой 16 – 18°C, и она была примерно на 10% ниже при температуре 12 – 14°C. Интересно, что такое различие наблюдалось только в диапазоне низких доз коагулянта. При проведении последующих испытаний, влияние температурного фактора решили учитывать и поэтому старались проводить эксперименты на модельной сточной воде с температурой 12 – 14°C.

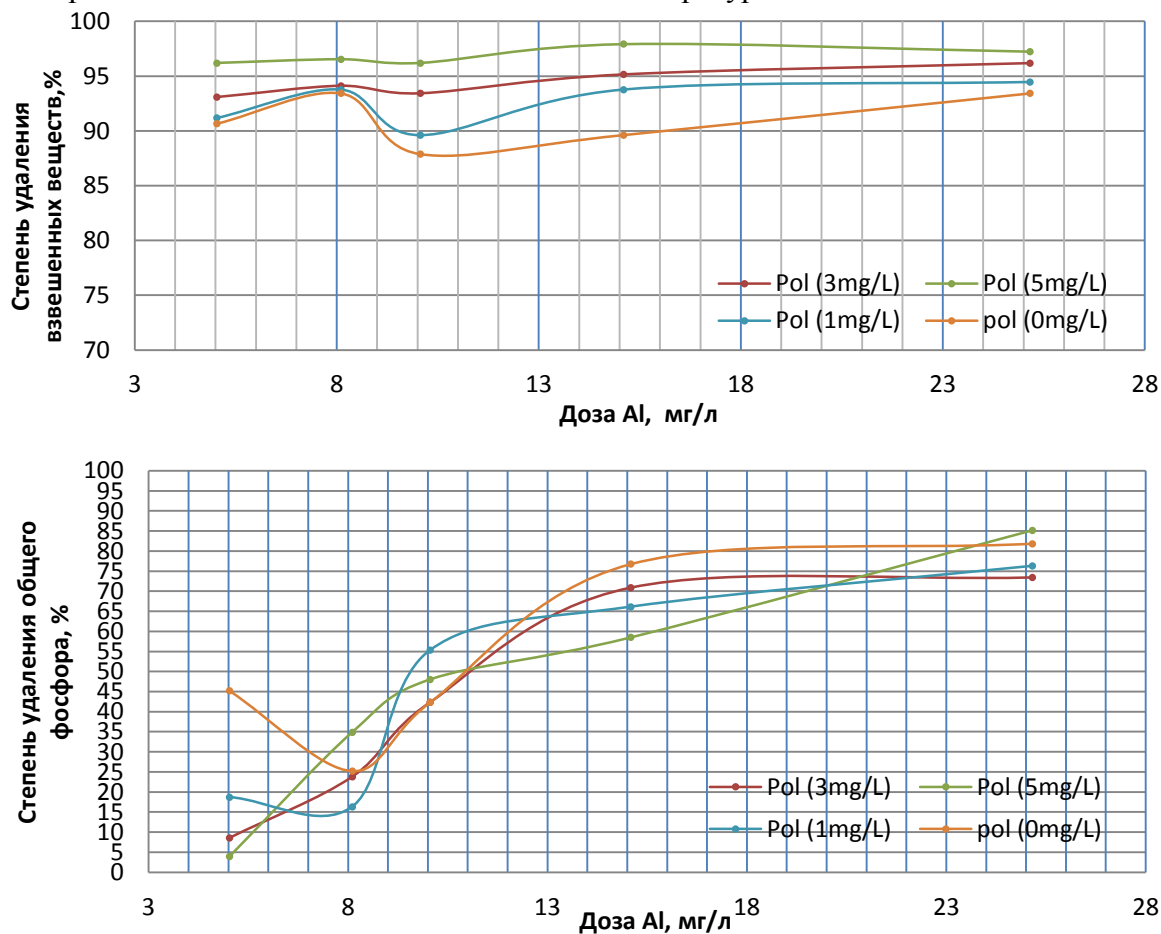


Рисунок 3 Влияние катионного полимера и коагулянта ALS на эффективность удаления ВВ (вверху) и О-Ф (внизу) из модельной сточной воды со средним содержанием ВВ и средним содержанием О-Ф при значении рН 7.5.

Из приведенных выше зависимостей видно, что температура была не единственным фактором, оказывающим влияние на эффективность протекания процесса, поскольку даже при одинаковой температуре модельной воды, степени очистки существенно различались.

Таблица 1 Влияние катионных полимеров на степень удаления ВВ и О-Ф при последовательном и совместном типах дозирования.

Модельная вода		Различие	Доза коагулянта при совместном дозировании, мг – Al/л			Доза коагулянта при последовательном дозировании, мг – Al/л		
Взвеш. вещества	Общий фосфор		Степень удаления	5	8	10	5	8
В	В	ВВ%	25	24	9.3	5.3	3.5	8.3
		ОФ %	41	35.5	11.2	1.8	4.4	4.7
В	С	ВВ %	24.4	18	9.4	19.2	3	
		ОФ %	40	40	14.6			2
В	Н	ВВ %	33	22.6	7.1	6.8	5.7	4.6
		ОФ %	46.5	39.5	12		19.4	4.2
С	С	ВВ %	3.8	4.7	3.4		2	
		ОФ %	7.1	16.2	6.3			
С	Н	ВВ %	4.9	4.3	6.4	3.8	5	4.1
		ОФ %	12.3	20.6	4.5	1.3	8	3.6
Н	Н	ВВ %	5	4.7	7.5	4.4	4.9	6.4
		ОФ %	8.9	5.6	8.2	19.6	13	12.4

Каждое из приведенных значений показывает, насколько катионные полимеры в комбинации с коагулянтом увеличивают эффективность очистки по сравнению с только коагулянтом. При использовании совместного типа дозирования и дозах коагулянта 5 мг – Al/л и 8 мг – Al/л, добавление катионного полимера может увеличить эффективность очистки до 46.5%. Это означает, что возможно уменьшить молярное соотношение Al:P примерно в 1,86 раза. Однако, такое существенное влияние катионных полимеров наблюдалось только в экспериментах на модельных водах с высоким содержанием частиц и высоким – средним – низким содержаниями фосфора. При среднем и низком содержаниях ВВ значения были ниже и были близки к результатам, полученным при последовательном типе дозирования.

После проведения опытов на модельных сточных водах, решили протестировать эффективность композиций, показавших наилучшие результаты, на реальных сточных водах. При этом использовали только совместный тип дозирования. Использовали один тип полимера (FO 4350), поскольку эксперименты с модельными водами показали, что полимеры FO 4350 и FO 4240 были одинаково эффективными. В дополнение к коагулянтам ALS и PAX XL-61 использовали коагулянт PAX-18.

Во всех случаях добавление полимера увеличивало эффективность очистки, и наибольшие степени удаления ВВ и О-Ф наблюдались при использовании коагулянтов в сочетании с 5 мг/л катионного полимера. Это подтверждает результаты экспериментов на модельных сточных водах и свидетельствует о том, что композиции коагулянтов и полимеров очищают воду лучше, чем только коагулянты.

Выводы

Катионные полимеры могут существенно влиять на степень удаления ВВ и О-Ф. Особенно это наблюдается при дозах коагулянта не превышающих 10 мг – Al/л.

В некоторых случаях увеличение эффективности очистки составляет 46.5%. Это подтверждает, что сочетание катионного полимера и коагулянта может обеспечить высокую степень очистки при относительно низких расходах коагулянта.

Частичное замещение коагулянта катионным полимером уменьшает требуемую дозу коагулянта, что уменьшает содержание алюминия в шламе. Это улучшает качество получаемого шлама и делает его более пригодным в качестве удобрения.

Совместный тип дозирования является предпочтительным, поскольку эффективность последовательного типа дозирования не выявлена.

Направление дальнейших исследований может быть связано выявлением факторов, оказывающих влияние на эффективность последовательного типа дозирования. Также рекомендуем построить математическую модель для прогнозирования изменений эффективностей удаления О-Ф и ВВ при использовании совместного дозирования коагулянта и катионного полимера.

Список литературы

- Cassidy, S. (1998), Recovery of valuable products from municipal wastewater sludge. *Chemical water and wastewater treatment*, **2**, 339–345.
- Cordell, A. and White, D. (2011), Peak phosphorus: clarifying the key issues of a vigorous debate about long-term phosphorus security. *Sustainability*, **3**, 2027–2049.
- Ebeling, J. M (2003), Evaluation of chemical coagulation – flocculation aids for removal of suspended solids and phosphorus from intensive recirculating aquaculture effluent discharge. *Aquacultural Engineering*, **29** (1–2), 24–43.
- Hargreaves, J.C. and Warman, P. R. (2008), A review of the use of composed municipal solid waste in agriculture. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, **123** (1–3), 1–14.
- Hossain, M. (2011), Influence of pyrolysis on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental management*, **92** (1), 223–228.
- Mainstone, C.P. and Parr, W. (2002). Phosphorus in rivers – ecology and management. *Science of the Total Environment*, **282–283**, 25–47.