

Оптимизация удаления фосфатов на локальной биологической станции очистки сточных вод с использованием коагуляции

А. Олейник¹, П. Козьминых², А. Хейстад²

¹ Национальный технический университет Украины, «Киевский политехнический институт», oleynik_n@i.ua

² Норвежский университет естественных наук, Ос, Норвегия, pavlo.kozminykh@nmbu.no

Аннотация

Системы разделения стоков, в основном, используются на кораблях и самолетах, а также на отдельных земельных участках. На сегодняшний день возникла необходимость разработки локальных очистных сооружений, специально предназначенных для очистки «черной» воды. Эта работа рассматривает возможность улучшения небольшой корабельной станции биологической очистки сточных вод (Ecomotive) за счет введения химической очистки для лучшего удаления фосфатов из «черной» воды. Рассматривается возможность применения различных методов разделения фаз (осаждение и фильтрация) и условия их использования. Рассматривается влияние коагулянтов и флокулянтов на остаточное содержание в воде взвешенных веществ, ХПК, общего фосфора и ортофосфатов. На основании проведенных экспериментов была предложена принципиальная схема процесса очистки «черной» воды.

Ключевые слова: «черная» вода, коагуляция, удаление фосфатов, локальная станция очистки сточных вод.

Введение

Современные подходы к очистке питьевой и сточной воды, предполагают реализацию принципов устойчивого развития. Внедрение концепции DESAR (decentralized sanitation and re-use – децентрализованное канализование и повторное использование) может быть использовано для решения проблем как бедных, так и богатых стран (STOWA, 2005)

Основным элементом этой концепции является то, что потоки сточных вод разделяются в соответствии со степенью и типом загрязнения, а также в зависимости от потенциала повторного использования ресурсов. Рассматриваются три основных типа ресурсов: биоэнергия (возникает при преобразовании органического материала), питательные вещества (азот, фосфор в качестве основных питательных веществ, а также калий и сера) и вода.

Как правило, корабельные сточные воды можно разделить на два потока: «черная» вода и «серая» вода (включая воду бортовой кухни, Sun et al., 2010.). Установка вакуумных туалетов дала возможность сократить объем сточных вод. Количество промывочной воды составляет примерно 1-2 дм³ (STOWA, 2005). Несмотря на то, что полученная «черная» вода является высококонцентрированной, для нее по-прежнему требуется большое количество пространства на борту.

В связи с ростом спроса на возобновляемые источники энергии и снижением доступности сырья, такого как фосфаты и (в зависимости от расположения) вода, «черная» вода получает все большее признание в качестве источника сырья (Zeeman et al., 2011).

Вакуумные туалеты и локальные очистные сооружения являются частями одной системы. Бытовые сточных вод также можно разделить на «черную» воду и «серую» воду (Remy, 2010), поэтому такие системы могут быть использованы также и на земле. Например, они могут быть использованы в небольших отдельных поселениях, на вокзалах, в общежитиях и т.д.

Высокая концентрация «черной» воды создает много проблем при ее очистке на существующей установке, в основном за счет высокого содержания труднобиоразлагаемых органических загрязнений. Система, разработанная для очистки смешанных стоков, не давала достаточного уровня очистки «черной» воды, так как процессы засорения и пенообразования повышали риск несчастных случаев.

Совместное использование химической и биологической обработки является одним из наиболее распространенных способов повышения удаления фосфора и взвешенных веществ. Литературный поиск показал, что добавление предварительной химической обработки позволяет уменьшить органическую нагрузку на биологическую стадию на 60% – 15%.

Химическая обработка является хорошо известным процессом, но интересно изучить возможность его реализации в небольших очистных сооружениях. Так как локальные очистные сооружения уязвимы к внешним факторам, то реагенты должны сделать биологические процессы более гибкими.

В то же время добавление реагентов вызовет изменение pH воды и ее состава, что может повлиять на микроорганизмы в биологическом реакторе, и, соответственно, на эффективность биологической очистки (Metcalt & Eddy, 1991). Так как остаточное содержание реагентов в воде может быть токсичным для микроорганизмов, то необходимо проверить их влияние.

Исходя из этого, было предложено разработать небольшую корабельную установку для очистки «черной» воды. Исследование проводится по заказу компаний «Jets» и «Ecomotive».

Поэтому было предложено модернизировать существующую установку биологической очистки сточных вод для обеспечения стабильной работы и увеличения степени очистки «черной» воды от основных групп примесей. Но одной из главных причин является то, что новая станция должна быть компактной, надежной и работать автоматически.

Цели исследования:

- изучить возможность улучшения удаления фосфатов в локальных биологических очистных станциях за счет добавления предварительной химической очистки;
- изучить, являются ли оптимальные дозы реагентов адекватными в сравнении с их дозами на обычных очистных сооружениях;
- изучить различные методы разделения фаз.

Материалы и методы

Материалы

Неорганические коагулянты, используемые в этой работе (ALS, PAX-18, PAX-33, PAX-XL60, PIX-313, PIX-318) – это сертифицированная продукция компании Kemira (Финляндия). Органические флокулянты (полиакриламиды FO 4240, FO 4290, FO 4290 SH, FO 4290 SSH, FO 4350 SSH) продукты компании SNF Group (Франция).

Методы

Для определения типа и дозы коагулянта, типа и дозы флокулянта, порядка их введения и условий процесса был использован стандартный метод – метод джар-теста. Кроме того, был предложен альтернативный вариант этого метода – использование вместо отстаивания фильтрации через сита с диаметром отверстий 3 мм. Эти сита являются стандартными и ранее уже были адаптированы для обработки «черной» воды.

Оборудование для проведения джар-тестов состоит из контроллера и 6 стаканов с мешалками на 1 дм³. Блок управления позволяет задавать параметры отдельно для каждой мешалки.

Джар-тест с отстаиванием состоит из трех этапов: быстрое перемешивание (60 с, 350 об/мин.), медленное перемешивание (10 мин, 30 об/мин), осаждение (20 мин). Джар-тест с отстаиванием фильтрацией также состоит из 3 этапов: быстрого перемешивания (60 с, 350 об/мин), медленного перемешивания (10 мин, при необходимости, 30 об/мин) и фильтрации.

Таким образом, в результате джар-теста получаем 8 образцов: один образец хорошо перемешанной исходной «черной» воды, 6 проб воды с разными условиями процесса (обычно разной дозой реагента) и 1 «нулевой» образец «черной» воды (эта вода также проходит стадию седиментации/фильтрации как и другие, но без добавления реагентов).

Анализы

В обработанной и исходной воде рН измеряли с помощью рН-метра со стеклянным электродом после стадии быстрого перемешивания. После 20 минут отстаивания там измеряли уровень осадка. После окончания джар-теста отбирались пробы воды для дальнейших анализов: содержание взвешенных веществ (ВВ), общего фосфора (Р), ортофосфатов (PO₄³⁻), химического потребления кислорода (ХПК и ХПК растворимого). После фильтрации вода хорошо перемешивалась перед отбором проб. В большинстве случаев пробы отбирались из верхнего слоя воды на глубине 25 мм.

ВВ определяли в соответствии со стандартной методикой с использованием стекловолоконных фильтров GF/C 1.2 μm (APHA, 2005; SINTEF, 2004). Объем фильтруемого образца был 5 – 50 см³ в зависимости от визуальной оценки.

Общий фосфор определялся в не фильтрованных образцах с помощью кюветных тестов Nach Lange LCK350 и LCK349 в соответствии со стандартной методикой (APHA, 2005). Ортофосфаты определялись в профильтрованных образцах с помощью кюветных

тестов Nach Lange LCK350 and LCK349 в соответствии со стандартной методикой (АРНА, 2005). Обычно, образцы разводили в 5 – 50 раз из-за высоких концентраций.

ХПК (ХПКр) определяли в не фильтрованных (профильтрованных) образцах с помощью кюветных тестов Nach Lange LCK014 в соответствии со стандартной методикой (АРНА, 2005).

Результаты

Исходная вода это «черная» вода, взятая из вакуумных туалетов фирмы Jets™, установленных в студенческих общежитиях Кажа, в городе Ос. Предполагается, что состав получаемой воды характерен как для корабельных, так и для наземных систем разделения стоков с использованием вакуумных туалетов. Количество смывной воды 1,2 дм³. Согласно измерениям «черная» вода в 10-20 раз более концентрированная, чем городские сточные воды. Исходная вода собирается в резервуаре на 300 дм³, где она перемешивается. Примерные характеристики «черной» воды и типичных бытовых сточных вод приведены в таблице 1.

Таблица 1 Характеристика «черной» воды

Параметр	Кол-во образцов	Среднее значение и стандартное отклонение	Данные для ГСВ ¹
рН	25	8.50 ± 0.24	7.0 – 8.0
ХПК, г О ₂ /дм ³	25	10.6 ± 1.2	0.50 – 1.20
ХПКр, г О ₂ /дм ³	4	3.4 ± 0.3	0.2 – 0.48
Общий фосфор, мг Р/дм ³	11	162 ± 29	6 – 25
Орто-фосфаты, мг Р/дм ³	8	83 ± 12	4 – 15
ВВ, г/дм ³	23	5.9 ± 1.4	0.25 – 0.6

Неорганические коагулянты

Введение коагулянтов на основе алюминия, визуально не вызывает изменения в хлопьеобразовании, однако заметно значительное увеличение количества осадка с увеличением дозы коагулянта (Рис.1). Низкие дозы коагулянтов не дают достаточного удаления ортофосфатов, а использование более высоких доз невозможно, так как осадок становится очень объемным и заполняет почти весь стакан. Таким образом, видно, что одних лишь коагулянтов недостаточно – нужно добавить флокулянт, чтобы увеличить удаление ортофосфатов и ВВ и сделать шлам более плотным.

Дозы коагулянтов были взяты таким образом, чтобы мольное отношение металла к фосфору было хотя бы 0,7 – 2,0. Практика очистки сточных вод показывает, что оно, обычно, от 2 до 4.

¹ According to Henze, M., & Comeau, Y. (2008). Wastewater Characterization.

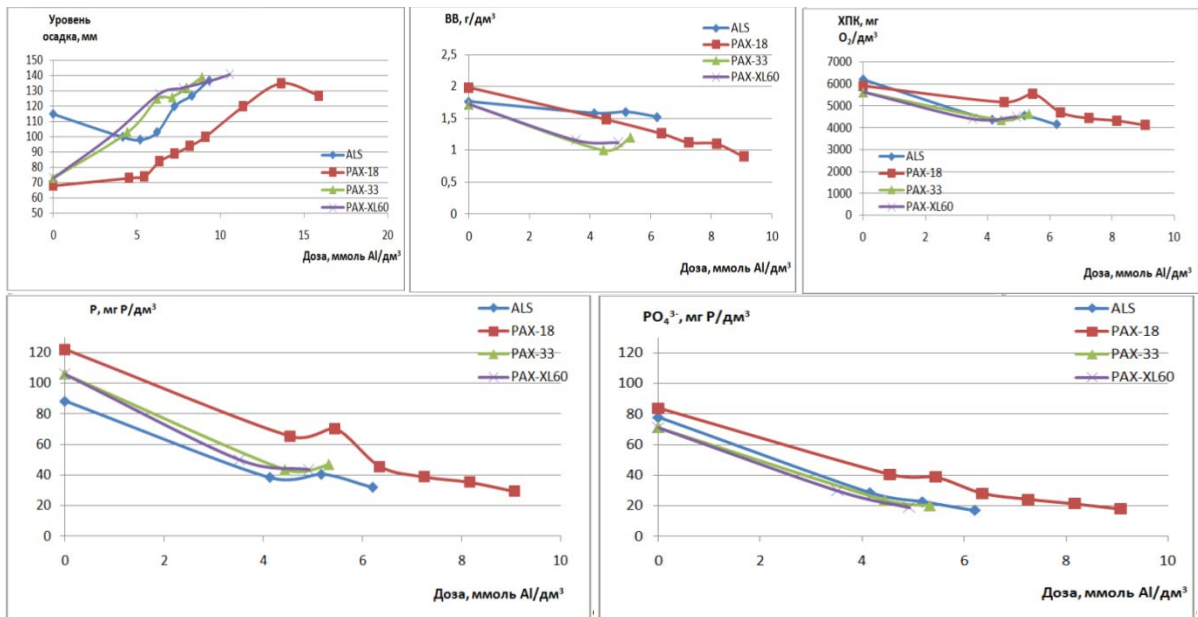


Рисунок 1 Результаты применения коагулянтов на основе алюминия.

Хотя коагулянты на основе алюминия лучше работают при $\text{pH} = 6,5-7,0$, было принято решение не регулировать уровень pH . Во-первых, эксперименты с регулированием pH показали, что при $\text{pH} \leq 7,0$ происходит выделение газа и частичное всплывание хлопьев (Рис. 2). Предполагается, что выделяемые газы это H_2S и/или CO_2 . Одна часть хлопьев оседает на дно стакана, а другая поднимается кверху. Таким образом, верхний слой представляет собой смесь воздушных пузырьков и частиц. Во-вторых, регулирование pH подразумевает установку дополнительного оборудования и использование дополнительных реагентов, что означает большую стоимость.



Рисунок 2 Результаты регулирования pH . Слева направо pH : 5.5;6.0;6.5;7.0;7.5;8.0.

После введения коагулянтов на основе железа вода становится насыщенного черного цвета (Рис. 3), что не дает возможности провести дальнейшие фотометрические анализы. Кроме того в связи с резким снижением уровня pH наблюдается газообразование и частичное всплывание шлама. Процесс разделения не наблюдается, что означает, что эти коагулянты не могут быть использованы для очистки «черной» воды.

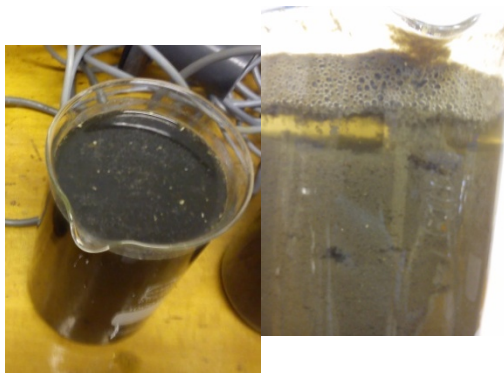


Рисунок 3 Результат введения в «черную» воду коагулянтов на основе железа.

Органические флокулянты

Как правило, частички в сточных водах имеют отрицательный заряд, поэтому было принято решение выбрать в качестве флокулянтов катионные полиакриламиды. В воде они образуют с бумагой очень большие хлопья, создавая своего рода матрицу (Рис. 4а). Это приводит к тому, что осадок практически не уплотняется в течение 20 минут (время отстаивания). По этим причинам было предложено использовать стандартные сетки для отделения хлопьев (Рис. 4б).

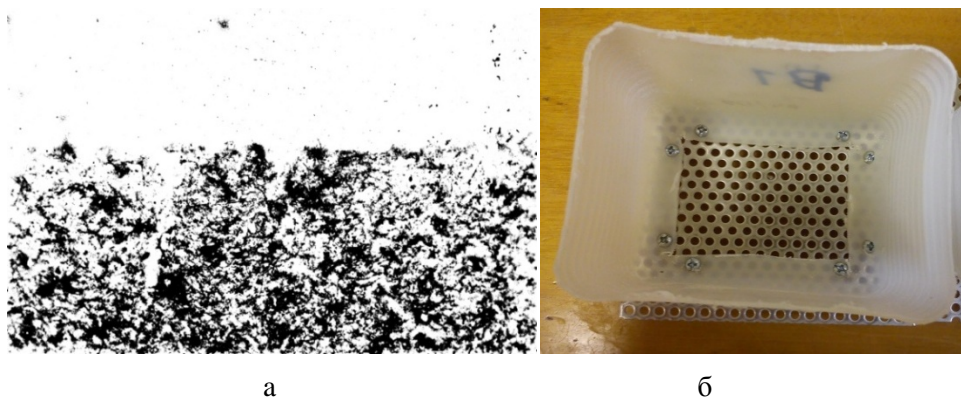


Рисунок 4 Матрица, полученная при добавлении ПАА в «черную» воду (а). Анализ изображения проводила Наталия Сивченко, аспирантка NMBU. Лабораторный вариант сетки, используемой для фильтрации (б).

Эксперименты показали, что чем больше мы добавляем флокулянта, тем больше удаление ВВ и ХПК. Таким образом, количество используемого флокулянта, в основном, ограничивается его ценой и требованиями к составу шлама и воды.

Эффективность очистки полиакриламидов различной молекулярной массы (FO 4290, FO 4290 SH, FO 4290 SSH) зависит от метода разделения фаз. В джар-тестах с отстаиванием лучшие результаты были получены для полимера с более низкой молекулярной массой (FO 4290). В то же время в джар-тестах с фильтрацией молекулярная масса ПАА не оказывает существенного влияния на удаление ВВ или ХПК (Рис. 5).

Оказалось, что при высоких дозах флокулянта ($> 40 \text{ мг/дм}^3$), мы можем заменить длительное отстаивание на более быстрое фильтрование. Разница между эффективностью очистки при отстаивании и фильтрации уменьшается с увеличением дозы полимера. Кроме того, было обнаружено, что время медленного

перемешивания перед фильтрованием может быть уменьшено до 0,5-1 минуты. Так что можно сэкономить около 30 минут (медленное перемешивание и отстаивание).

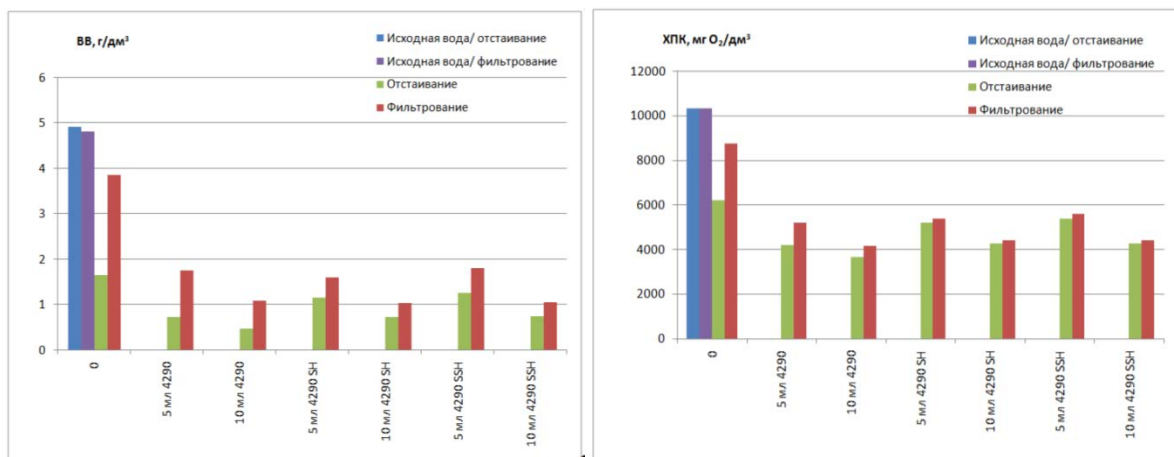


Рисунок 5 Значения ВВ и ХПК при использовании полимеров разной молекулярной массы при отстаивании и фильтровании.

Коагулянт и флокулянт

Добавление и коагулянта, и флокулянта приводит к значительно лучшим результатам, чем при их отдельном применении, так как при этом коагулянт связывает фосфатные ионы, а флокулянт увеличивает частицы и обеспечивает большую компактность осадка.

Наиболее впечатляющие результаты совместного применения были получены для коагулянта ALS и флокулянта FO 4290 (25 мг/дм³). При этом большая степень очистки достигается при последовательном введении реагентов (сначала коагулянт, потом флокулянт) и отстаивании: удаление ВВ на 99,2%, ХПК – на 70,3%, общего фосфора – на 98,4%, фосфатов – на 98,0%. (Рис. 6). Используемые дозы коагулянта соответствуют тем, что обычно применяются на станциях очистки сточных вод (1,8 моль Al/ моль P против 2-4 моль Al/ моль P для очистных станций).

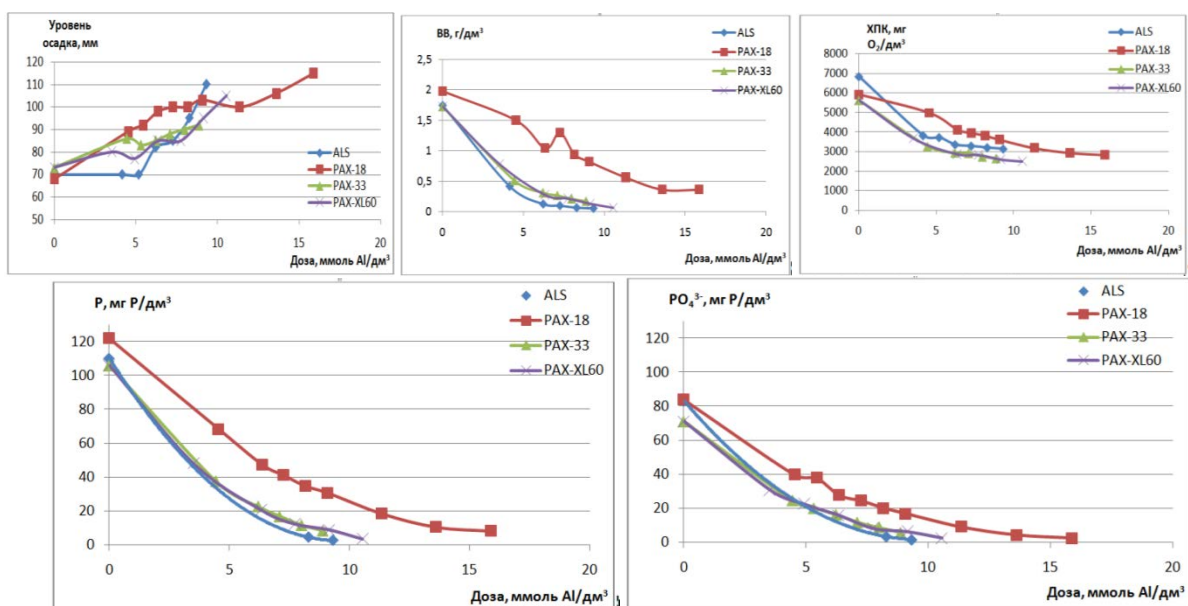


Рисунок 6 Результаты совместного введения различных коагулянтов и флокулянта FO4290 (25 мг/ дм³).

Если вместо отстаивания применять фильтрацию через сетки, то результаты очистки будут значительно ниже для ВВ (51,0%), ХПК (45,7%) и общего фосфора (64,6%) (Рис. 7). Если реагенты вводить одновременное, то степень очистки также будет меньше: 94,4% для ВВ, 66,6% для ХПК и 93,6% для общего фосфора (Рис. 7).

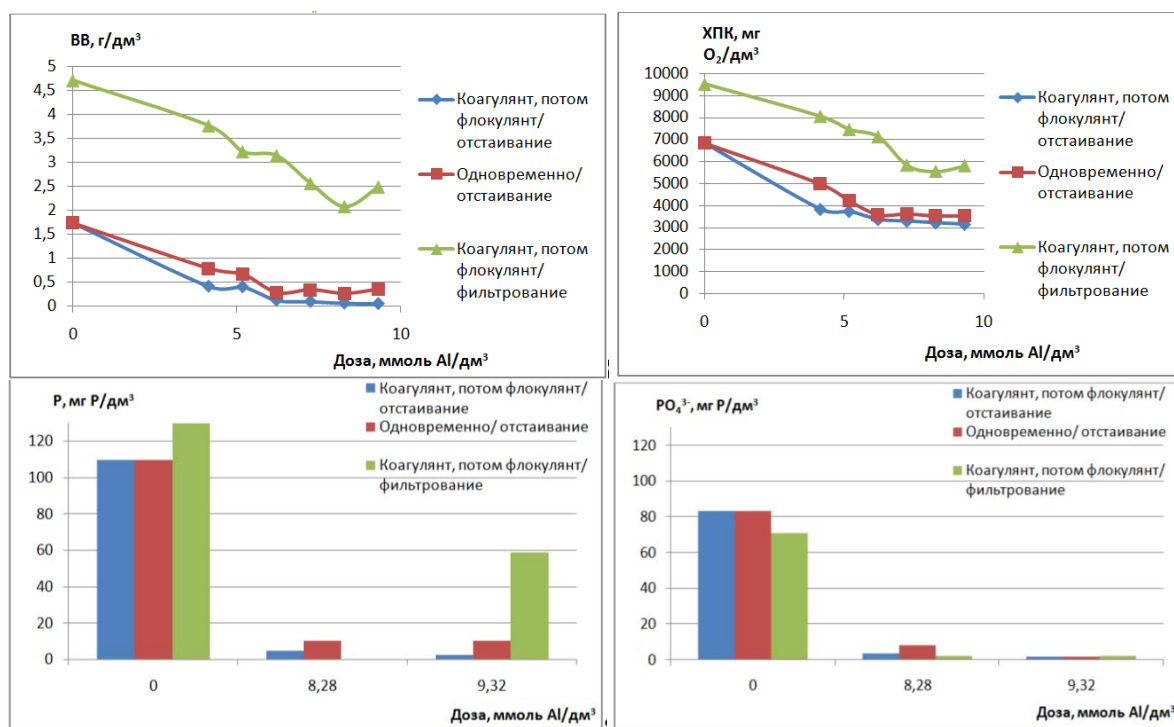


Рисунок 7 Сравнение результатов, полученных при одновременном и последовательном введении реагентов (отстаивание); при отстаивании и фильтровании (последовательное введение).

Удаление ортофосфатов также зависит от метода разделения фаз и порядка введения реагентов. Однако, при высоких дозах ALS (9.32 ммоль Al/дм³) степень очистки во всех случаях приблизительно одинакова.

Скорость быстрого перемешивания не влияет на эффективность очистки при введении и коагулянта, и флокулянта и седиментации. Увеличение продолжительности перемешивания больше 40 секунд приводит к снижению очистки.

На основе полученных результатов была предложена принципиальная схема процесса очистки «черной» воды (Рис. 8).

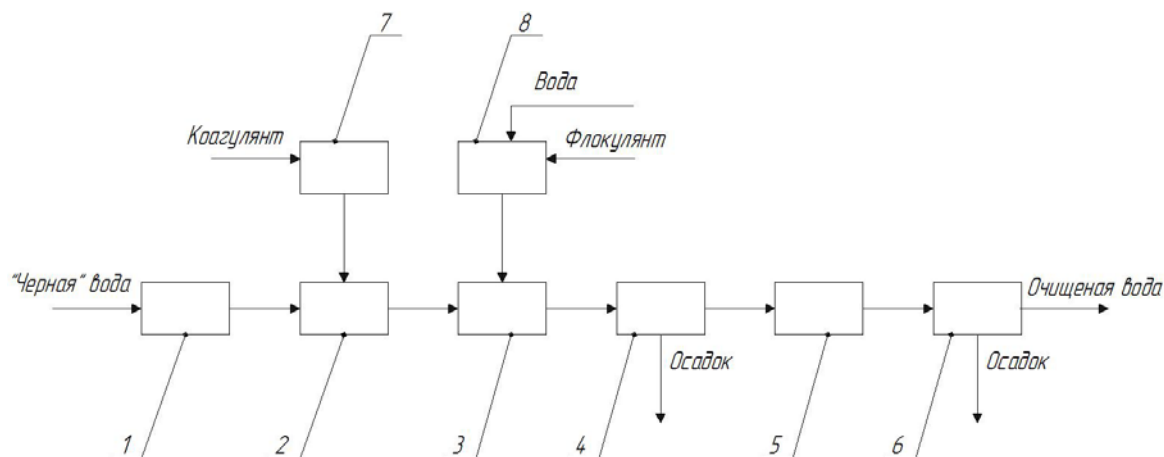


Рисунок 8 Принципиальная схема очистки «черной» воды. 1 – сборник исходной воды; 2, 3 – смесители; 4 – отстойник/решетки; 5 – сборник осветленной воды; 6 – биологическая очистка; 7, 8 – баки.

Выводы

Проведенные исследования подтверждают возможность использования распространенного метода предварительной очистки – коагуляции – для повышения удаления фосфатов в локальной биологической станции очистки сточных вод. Добавление этой стадии позволит снизить нагрузку на стадию биологической очистки.

Также немаловажно то, что использованные коагулянты широко распространены и доступны. Дозы коагулянтов достаточно высоки по сравнению с теми, что обычно используются в водоочистке. Однако, если соотнести их с содержанием взвешенных веществ или фосфора в «черной» воде, то полученные соотношения не превышают аналогичных значений для муниципальных сточных вод.

Фильтрация через сетки может быть эффективно использована как стадия предварительной очистки перед биореактором за счет того, что бумага в «черной» воде образует с полимерами хлопья большого размера. При этом большей эффективности можно достичь за счет увеличения дозы полимера. Применение сеток позволяет удалить значительную часть примесей, не увеличивая значительно время очистки.

Литература

APHA, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed. American Public Health Association, Washington.

Henze, M., & Comeau, Y. (2008). Wastewater Characterization.

Metcalf & Eddy (1991) Wastewater engineering: Treatment and reuse. 3 edition. McGraw-Hill Education

Remy, C. (2010). Life Cycle Assessment of conventional and source-separation systems for urban wastewater management. Retrieved from <http://www2.gtz.de/Dokumente/oe44/ecosan/en-lca-dissertation-remy-2010.pdf>

STOWA (2005) Anaerobic Treatment of Concentrated Wastewater in DESAR Concept. STOWA, Utrecht, The Netherlands.

Sun, C., Leiknes, T., Weitzenböck, J., & Thorstensen, B. (2010). Development of an integrated shipboard wastewater treatment system using biofilm-MBR. Separation and Purification Technology, 75(1), 22–31. doi:10.1016/j.seppur.2010.07.005

Zeeman, G., & Kujawa-Roeleveld, K. (2011). Resource recovery from source separated domestic waste(water) streams; full scale results. Water Science and Technology : A Journal of the International Association on Water Pollution Research, 64(10), 1987–92. doi:10.2166/wst.2011.562

<http://www.jetsgroup.com/en/>

<http://www.ecomotive.com>

<http://www.kemira.com/>

<http://www.snf-group.com>

www.hach-lange.co.uk/