

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ РЕАГЕНТНОГО УДАЛЕНИЯ АММОНИЙНОГО АЗОТА ИЗ СТОЧНЫХ ВОД В ВИДЕ СТРУВИТА

Виктор Ковальчук

Национальный университет водного хозяйства и природопользования
Адрес: Украина, г. Ровно, ул. Соборная, 11
E-mail: kvant56@list.ru

Аннотация. Представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований технологии реагентного удаления аммонийного азота из сточных вод в виде струвита.

Ключевые слова: сточные воды, аммонийный азот, струвит, технология очистки сточных вод, влияние технологических параметров.

ВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается значительный рост требований к содержанию аммонийного азота в воде естественных водоемов. В частности, предельно допустимая концентрация аммонийного азота в водных объектах хозяйственно-питьевого и коммунально-бытового водопользования Украины составляет 2,0 мг/дм³, а в рыбохозяйственных объектах высшей, I-й и II-й категорий - 0,39 мг/дм³. Соблюдение таких жестких требований возможно только при условии повышения эффективности удаления соединений азота из сточных вод, сбрасываемых в водоемы.

Городские сточные воды характеризуются сравнительно невысокими концентрациями аммонийного азота, которые обычно находятся в пределах 15-60 мг/дм³. Удаление аммонийного азота из городских сточных вод успешно осуществляют путем биологической нитрификации-денитрификации. При этом чаще всего используют технологическую схему Людчака-Этингера с предварительной денитрификацией в специально устроенной аноксидной зоне, четырехступенчатый процесс BARDENPHO, процесс АЛЬФА и др. [7].

Однако для многих категорий промышленных сточных вод концентрация аммонийного азота в десятки и даже сотни раз превышает его содержание в городских сточных водах. Это, в частности, сточные воды предприятий химической и пищевой промышленности [10], животноводческих комплексов, гидролизно-дрожжевых и биохимических заводов, других предприятий (таблица 1).

Исследованиями НИИ ВОДГЕО установлено, что при концентрациях более 150 мг/дм³ аммонийный азот ухудшает процесс биологической очистки сточных вод в аэротенках, вызывая уменьшение скорости биохимического окисления загрязнений [1]. Влияние аммонийного азота на кинетику биохимического окисления происходит по закономерностям смешанного торможения, при котором степень торможения возрастает с уменьшением соотношения БПК:N в процессе

Таблица 1. Содержание аммонийного азота, характерное для некоторых категорий сточных вод

Table 1. Content of ammonia nitrogen, characteristic of certain categories of waste water

Название производства или технологического процесса	Концентрация аммонийного азота, г N/дм ³	
Анаэробное сбраживание осадков	0,6-0,8	[13]
Коксование угля	0,45-4,1	[18]
Нефтепереработка	0,02-0,9	[18]
Газификация угля	1-2,5	[18]
Производство удобрений	0,2-1	[18]
Производство синтетических волокон	0,8	[18]
Свинофермы	2,3	[18]
Фермы КРС	0,5-2,3	[18]
Переработка животных отходов	0,8	[18]
Перегонка вина	0,1-0,4	[18]
Производство взрывчатых веществ	1,5	[18]
Производство целлюлозы и бумаги	0,5	[18]
Производство стекла	0,3-0,65	[18]
Фармацевтическое производство	0,48	[18]
Гидролизно-дрожжевые заводы	0,9-1,7	[5]

биохимического окисления загрязнений. Вследствие этого затруднительно не только осуществление нитрификации аммонийного азота, но и также достижение показателей полной биологической очистки сточных вод. Это обстоятельство значительно усложняет возможность удаления аммонийного азота путем биологической нитрификации-денитрификации. Кроме этого, для некоторых из указанных в таблице 1 категорий сточных вод, характерно невысокое содержание органических веществ, что требует специального введения в сточные воды органического субстрата при денитрификации.

Указанные обстоятельства подчеркивают перспективность использования физико-химических методов удаления аммонийного азота из сточных вод.

АНАЛИЗ ПУБЛИКАЦИЙ, МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДОВ

Как показывает анализ современных исследований и публикаций, среди физико-химических методов удаления аммонийного азота наиболее приемлемым является реагентный метод, основанный на химическом взаимодействии аммонийного азота с солями магния и ортофосфорной кислоты и последующем его удалении из сточных вод в виде слаборастворимого струвита (ортофосфата магния-аммония) $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$.

Струвит, являющийся единственным слаборастворимым соединением, в состав которого входят сразу два биогенных элемента - азот и фосфор [4], вызывает значительный интерес возможностью их совместного удаления из сточных вод. Известны методы очистки промышленных сточных вод, содержащих ортофосфаты, введением в них солей магния и аммиачной воды с последующим отделением образующегося струвита [17, 20, 21]. Интенсивно развивается и находит распространение метод кристаллизации струвита из сточных вод и даже из мочевины, которая собирается отдельно от фекалий [19]. Однако наиболее перспективным может быть удаление аммонийного азота в виде струвита с высококонцентрированных по его содержанию сточных вод. Целесообразность рассматриваемого метода удаления аммонийного азота из сточных вод подчеркивает то обстоятельство, что струвит является ценным минеральным удобрением [11]. Однако известные разрозненные результаты не раскрывают сути процесса и поэтому не могут быть взяты за основу при разработке технологии реагентного удаления аммонийного азота, которая требует также проверки на реальных сточных водах.

ЦЕЛЬ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Целью настоящих исследований была разработка и анализ эффективности технологии реагентного удаления аммонийного азота в виде струвита из высококонцентрированных по его содержанию сточных вод.

На основании поставленной цели были сформулированы следующие задачи исследований:

1. Теоретические исследования влияния различных технологических параметров на процесс образования струвита в сточных водах.

2. Исследование эффективности технологии реагентного удаления аммонийного азота в виде

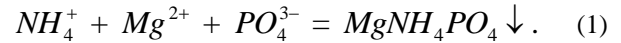
струвита из реальных сточных вод в лабораторных условиях.

3. Проверка эффективности технологии очистки сточных вод с удалением аммонийного азота в виде струвита на действующих очистных сооружениях.

ОСНОВНОЙ РАЗДЕЛ

Закономерности процесса реагентного удаления аммонийного азота могут быть установлены на основе анализа характера взаимодействия между ионами NH_4^+ , Mg^{2+} и PO_4^{3-} . При этом должны обязательно учитываться процессы гидролиза и диссоциации продуктов гидролиза этих ионов.

Образование струвита происходит согласно реакции:



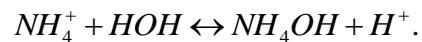
Выделение струвита в виде твердой фазы будет происходить, когда окажется превышено его произведение растворимости:

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

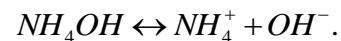
где f_I , f_{II} , f_{III} - коэффициенты активности соответственно одно-, двух- и трехвалентных ионов; $[NH_4^+]$, $[Mg^{2+}]$, $[PO_4^{3-}]$ - концентрация ионов в растворе, г-ион/дм³.

В условиях установившегося химического равновесия в растворе содержатся ионы NH_4^+ , Mg^{2+} , PO_4^{3-} , а также продукты их гидролиза.

Гидролиз ионов аммония происходит согласно реакции:



Продукты гидролиза диссоциируют по уравнению:



Константа диссоциации (для 25 °С) составляет [4]:

$$\frac{f_I [NH_4^+] \cdot f_I [OH^-]}{[NH_4OH]} = 1,8 \cdot 10^{-5}. \quad (3)$$

Общее содержание ионов аммония и продуктов его гидролиза в растворе X_p составит:

$$X_p = [NH_4^+] + [NH_4OH]. \quad (4)$$

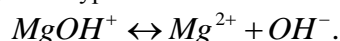
После преобразования уравнений (3) и (4) получим:

$$\beta_1 = \frac{[NH_4^+]}{X_p} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{1,8 \cdot 10^{-5} + f_I^2 [OH^-]}. \quad (5)$$

Гидролиз ионов магния происходит в соответствии с реакцией:



Продукты гидролиза, в свою очередь, диссоциируют по уравнению:



Из выражения для константы нестойкости комплексного иона $MgOH^+$ (для 25 °С) получим [7]:

$$\frac{f_{II}[Mg^{2+}] \cdot f_I[OH^-]}{f_I[MgOH^+]} = 2,63 \cdot 10^{-3}. \quad (6)$$

Общее содержание ионов магния и продуктов его гидролиза в растворе Y_p составит:

$$Y_p = [Mg^{2+}] + [MgOH^+]. \quad (7)$$

Из выражений (6) и (7) получим:

$$\beta_2 = \frac{[Mg^{2+}]}{Y_p} = \frac{2,63 \cdot 10^{-3}}{2,63 \cdot 10^{-3} + f_{II}[OH^-]}. \quad (8)$$

Ортофосфорная кислота диссоциирует в три ступени:

$$K_1 = \frac{f_I[H^+] \cdot f_I[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}, \quad (10)$$

$$K_2 = \frac{f_I[H^+] \cdot f_{II}[HPO_4^{2-}]}{f_I[H_2PO_4^-]}, \quad (11)$$

$$K_3 = \frac{f_I[H^+] \cdot f_{III}[PO_4^{3-}]}{f_{II}[HPO_4^{2-}]}. \quad (12)$$

После преобразований выражений (10), (11) и (12) получим выражение (13).

Обозначим общее содержание аммонийного азота, магния и фосфатов после введения реагентов в сточные воды символами X , Y , Z , а их содержание в осадке струвита символами X_{TB} , Y_{TB} , Z_{TB} . Эффективность извлечения аммонийного азота, магния и фосфатов в долях единицы в этом случае можно определить с выражений:

$$\alpha_1 = \frac{X_{TB}}{X}; \alpha_2 = \frac{Y_{TB}}{Y}; \alpha_3 = \frac{Z_{TB}}{Z}. \quad (14)$$

Для осадка струвита справедливы отношения

$$\left. \begin{aligned} \frac{X_{TB}}{Y_{TB}} = \frac{\alpha_1 X}{\alpha_2 Y} = 1 \\ \frac{X_{TB}}{Z_{TB}} = \frac{\alpha_1 X}{\alpha_3 Z} = 1 \end{aligned} \right\} \text{откуда} \quad \left. \begin{aligned} \alpha_2 = \alpha_1 \frac{X}{Y} = \frac{\alpha_1}{n_Y} \\ \alpha_3 = \alpha_1 \frac{X}{Z} = \frac{\alpha_1}{n_Z} \end{aligned} \right\}, \quad (15)$$

где n_Y и n_Z - соответственно, содержание магния и фосфатов в сточных водах, выраженное в долях от концентрации, стехиометрической к исходной концентрации аммонийного азота X .

$$\beta_3 = \frac{[PO_4^{3-}]}{Z_p} = \frac{K_1 K_2 K_3 \cdot f_I f_{II}}{K_1 K_2 K_3 \cdot f_I f_{II} + K_1 K_2 \cdot f_I^2 f_{III} [H^+] + K_1 \cdot f_I^2 [H^+]^2 + f_I^4 f_{II} f_{III} [H^+]^3}. \quad (13)$$

С учетом выражений (14) и (15) можно записать:

$$\left. \begin{aligned} X_p &= (1 - \alpha_1) \cdot X \\ Y_p &= n_Y \left(1 - \frac{\alpha_1}{n_Y}\right) \cdot X \\ Z_p &= n_Z \left(1 - \frac{\alpha_1}{n_Z}\right) \cdot X \end{aligned} \right\}. \quad (16)$$

Умножив левые и правые части выражений (5), (8), (13) и выполнив несложные преобразования с учетом выражений (2) и (16), получим в неявном виде уравнение:

$$(1 - \alpha_1) \left(1 - \frac{\alpha_1}{n_Y}\right) \left(1 - \frac{\alpha_1}{n_Z}\right) = \frac{PP}{X^3 \cdot n_Y n_Z \cdot \beta_1 \beta_2 \beta_3 \cdot f_I f_{II} f_{III}}. \quad (17)$$

Уравнения (5), (8), (13), (17), описывающие состояние установившегося химического равновесия, позволяют оценить влияние технологических параметров на эффективность процесса реагентного удаления аммонийного азота (α_1): начальной концентрации аммонийного азота в очищаемых сточных водах (X), доз магния и фосфатов, вводимых в сточные воды (n_Y и n_Z), pH сточных вод (через коэффициенты β_1 , β_2 , β_3), температуры сточных вод (через произведение растворимости PP).

Влияние величины pH проявляется в изменении количества ионов аммония, магния и фосфатов, находящихся в равновесии с осадком струвита.

Для определения оптимальной, с точки зрения удаления аммонийного азота, величины pH, предположим, что в сточных водах содержатся стехиометрические количества магния и фосфатов ($n_Y = n_Z = 1$). В этом случае уравнение (17) можно записать в виде:

$$\alpha_1 = 1 - \frac{1}{X} \sqrt[3]{\frac{PP}{\beta_1 \beta_2 \beta_3 \cdot f_I f_{II} f_{III}}}. \quad (18)$$

На рисунке 1 изображены зависимости эффективности удаления аммонийного азота от величины pH, полученные по уравнению (18). Расчеты выполнены для концентраций аммонийного азота 500 и 1000 мг/дм³. Значение других величин приняты для температуры 25 °С по справочной литературе [4]: произведение растворимости струвита $PP = 2,5 \cdot 10^{-13}$; константы диссоциации

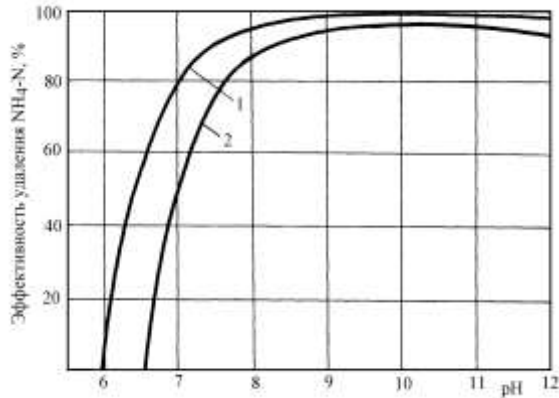


Рис. 1. Расчетная эффективность удаления аммонийного азота при различных значениях pH и исходных концентрациях в сточных водах аммонийного азота: 1 - 500 мг/дм³, 2 - 1000 мг/дм³

Fig. 1. The estimated efficiency of ammonium nitrogen removal at different pH values and initial concentrations of ammonia nitrogen in wastewater: 1 - 500 mg/dm³, 2 - 1000 mg/dm³

ортофосфорной кислоты $K_1 = 7,6 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 4,4 \cdot 10^{-13}$. Значения коэффициентов β_1 , β_2 , β_3 определяли по формулам (5), (8) и (13). Значения коэффициентов активности вычисляли по формуле Дебая-Гюккеля [12]:

$$\lg f = -\frac{0,511 \cdot d^2 \sqrt{\mu}}{1 + 1,5 \sqrt{\mu}} + 0,2 \mu d^2, \quad (19)$$

где: d - валентность иона; μ - ионная сила.

Ионную силу определяли по формуле:

$$\mu = 0,5 \sum_{i=1}^N C_i \cdot d_i^2, \quad (20)$$

где: C_i - концентрация ионов, г-ион/дм³.

При определении ионной силы учитывались не только ионы, содержащиеся в сточных водах, но и ионы, вносимые в сточные воды в виде реагентов.

Анализ полученных результатов показывает, что максимальная эффективность удаления аммонийного азота должна достигаться при pH 9,5-11 [8]. Однако, учитывая существующие требования, согласно которым ограничивается величина pH сточных вод, поступающих на биологическую очистку, следует считать целесообразным осуществлять удаление аммонийного азота при pH 8,0-8,5. При этом эффективность удаления аммонийного азота, по сравнению с максимальной, уменьшится на 4-10 %.

Как следует из уравнения (2) для произведения растворимости слаборастворимого струвита, с увеличением концентрации в растворе ионов $[Mg^{2+}]$ и $[PO_4^{3-}]$ будет уменьшаться

остаточная концентрация ионов $[NH_4^+]$, то есть возрастать эффективность удаления аммонийного азота из сточных вод. Однако, увеличение количества магния и фосфатов, принимающих участие в образовании струвита, приведет к одновременному росту их остаточных концентраций в сточных водах. Особенно нежелательным является в этом случае увеличение остаточных концентраций фосфатов, которые создают опасность эвтрофикации при сбросе очищенных сточных вод в водоемы.

Определение доз реагентов, при которых будет обеспечиваться максимальная эффективность удаления аммонийного азота при минимальных остаточных концентрациях фосфатов, осуществляли на основе полученного уравнения 13 при исходной концентрации аммонийного азота 500 мг/дм³.

Анализ характера полученных расчетных зависимостей, как и предполагалось, показывает (рисунок 2), что увеличение количества магния и фосфатов, принимающих участие в реакции образования струвита, повышает эффективность удаления аммонийного азота. При стехиометрических дозах магния и фосфатов эффективность удаления аммонийного азота составляет 86,3 %. Одновременное увеличение доз магния и фосфатов до 150 % от стехиометрических увеличивает эффективность его удаления до 98,5 %, а уменьшение до 50 % от стехиометрических - уменьшает эффективность до 49 %. Теоретическая зависимость, изображенная на рисунке 3, показывает, что при этом остаточные концентрации фосфатов уменьшаются при уменьшении их дозы и одновременном росте дозы магния. Таким образом, необходимо говорить о решении оптимизационной задачи определения доз реагентов, при которых, во-первых, будет обеспечиваться необходимая эффективность удаления аммонийного азота и, во-вторых, остаточные концентрации фосфатов не будут превышать какого-то заранее установленного значения.

Расчеты оптимальных доз реагентов осуществляли на примере сточных вод свиноводческих комплексов. С последнего уравнения системы (16) определяли количество фосфатов, при котором достигается заданная эффективность удаления аммонийного азота α_1 , а остаточные концентрации фосфатов составляют Z_p :

$$n_z = \alpha_1 + \frac{Z_p}{X}. \quad (21)$$

Учитывая, что суточное количество аммонийного азота и фосфатов (PO_4^{3-}), содержащихся в неочищенных сточных водах свиноводческих комплексов, в расчете на одно животное составляет соответственно 0,018 и 0,023 кг [15], уравнение (21) можно записать в виде

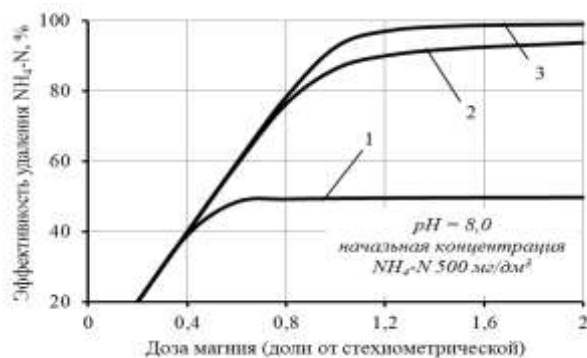


Рис. 2. Расчетная зависимость эффективности удаления аммонийного азота от дозы магния при дозах фосфатов: 1 – 50 %; 2 – 100 %; 3 – 150 % от стехиометрической

Fig. 2. Calculated dependence of the ammonia nitrogen removal efficiency of doses of magnesium in phosphate doses: 1 - 50%; 2 - 100%; 3 - 150% of the stoichiometric

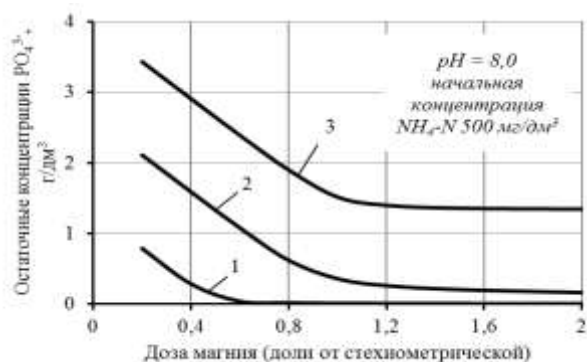


Рис. 3. Расчетная зависимость остаточных концентраций фосфатов от дозы магния. Дозы фосфатов: 1 – 50 %; 2 – 100 %; 3 – 150 % от стехиометрической

Fig. 3. Calculated dependence of residual concentrations of phosphate doses of magnesium. Doses phosphates: 1 - 50%; 2 - 100%; 3 - 150% of the stoichiometric

$$n_z = 0,24(1 - E_z) + \alpha_1, \quad (22)$$

где: E_z - эффективность удаления фосфатов по сравнению с их первоначальным содержанием в сточных водах, доли единицы.

Решение уравнения (17) при дозах фосфатов, определенных по уравнению (22), позволяет получить необходимую в этом случае дозу магния. Из рисунка 4 видно, что при заданной эффективности удаления аммонийного азота снижение остаточных концентраций фосфатов может быть достигнуто увеличением дозы магния.

Для практического применения метода реагентного удаления аммонийного азота важно знать оптимальное соотношение между количествами фосфатов и магния, вводимых в сточные воды. Эти данные могут быть получены на основе анализа кривых, полученных расчетным путем по уравнениям (17) и (22). Для области

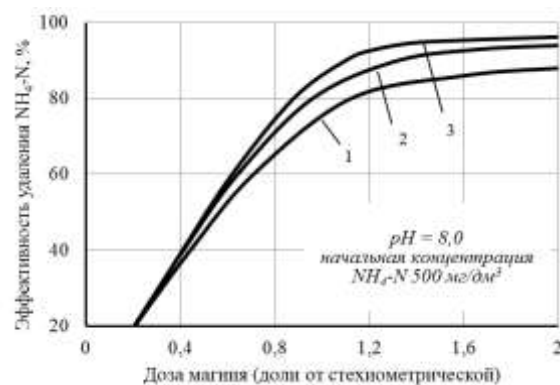


Рис. 4. Расчетная зависимость эффективности удаления аммонийного азота от дозы магния при снижении концентрации фосфатов (по сравнению с их исходным содержанием): 1 - на 80 %; 2 - на 50 %; 3 - на 0 %

Fig. 4. The calculated dependence of the ammonia nitrogen removal efficiency of magnesium doses with a decrease of phosphate concentrations (as compared with their initial content): 1 - 80 %; 2 - 50 %; 3 - 0 %

высокой эффективности удаления аммонийного азота (60-90 %) и низких остаточных концентраций фосфатов ($E_z = 80$ %) характерно отношение вводимых количеств фосфатов и магния в пределах 1,5-3,5 г/г (рисунку 5).

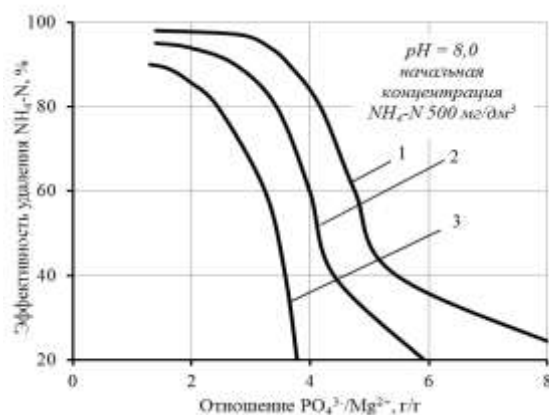


Рис. 5. Расчетная зависимость эффективности удаления аммонийного азота от величины массового отношения PO_4^{3-}/Mg^{2+} при заданной эффективности удаления фосфатов: 1 – 0 %; 2 – 50 %; 3 – 80 %

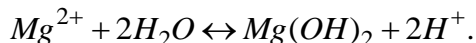
Fig. 5. The calculated dependence of the ammonia nitrogen removal efficiency of the PO_4^{3-}/Mg^{2+} mass ratio values at a given phosphate removal efficiency: 1 – 0 %; 2 – 50 %; 3 – 80 %

Для удаления аммонийного азота из сточных вод наиболее целесообразно использовать реагенты, широко выпускаемые промышленностью: хлористый и сернокислый магний, оксид магния, динатрийфосфат и суперфосфат [9].

Динатрийфосфат и суперфосфат являются кислыми солями ортофосфорной кислоты, а поэтому

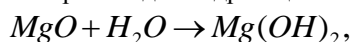
при их применении будет происходить подкисление сточных вод.

Гидролиз хлористого и сернокислого магния, как солей слабого основания и сильных кислот, происходит с образованием основной соли и свободной кислоты:

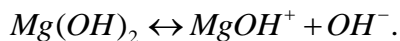


Таким образом, при гидролизе хлористого и сернокислого магния, динатрийфосфата и суперфосфата будет происходить подкисление сточных вод. Для проведения процесса реагентного удаления аммонийного азота при оптимальных величинах рН среды 8-8,5 в этом случае необходимо подщелачивать сточные воды.

Гидролиз слаборастворимого оксида магния происходит в два этапа [3]. Сначала на поверхности оксида магния происходит гидратация:



после чего гидроксид магния диссоциирует по схеме:



Удерживаемые на поверхности ионы гидроксила взаимодействуют с анионами, присутствующими в воде, прежде всего, с CO_3 , HCO_3^- , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, что приводит к повышению рН и увеличению концентрации ионов магния.

Таким образом, применение оксида магния создает предпосылки для проведения процесса удаления аммонийного азота без использования подщелачивающих реагентов. Следует ожидать, что эффективность процесса реагентного удаления аммонийного азота в значительной степени зависит от загрязненности очищаемых сточных вод. К такому выводу можно прийти, если принять во внимание ингибирующее влияние растворимых органических веществ на процессы кристаллизации [16]. Кроме этого, увеличение загрязненности сточных вод вызывает ухудшение гидродинамической обстановки вблизи поверхности кристаллов, что затрудняет процесс переноса молекул струвита к их поверхности [14].

Рассматривая влияние на эффективность удаления аммонийного азота ионов, содержащихся в сточных водах, следует выделить ион кальция, концентрация которого будет значительно возрастать при применении в качестве одного из реагентов суперфосфата. При рН выше 7,4 в сточных водах образовываться труднорастворимый гидрооксифосфат кальция, произведение растворимости которого составляет $1,6 \cdot 10^{-58}$ [16]. Образование гидрооксифосфата кальция может уменьшаться в результате связывания части кальция в другое слаборастворимое соединение - карбонат кальция, произведение растворимости которого составляет $4,8 \cdot 10^{-9}$ [16]. Очевидно, что в сточных водах одновременно происходят рассмотренные

выше реакции, соотношение между которыми определяется величиной рН, концентрациями ионов и значениями произведения растворимости струвита, гидрооксифосфата и карбоната кальция.

Как показали лабораторные исследования, выполненные на реальных сточных водах шести свиноводческих комплексов, максимальная эффективность реагентного удаления аммонийного азота достигается при рН 9,0-11 (рисунок 6), что подтверждает правильность предположений, взятых, за основу при теоретическом анализе основных закономерностей процесса. При уменьшении рН до 8,0-8,5 эффективность удаления аммонийного азота по сравнению с максимальной снижается на 2-7 %.

Результаты опытов с различными комбинациями реагентов подтвердили целесообразность использования для удаления аммонийного азота оксида магния и суперфосфата. Однако при этом существенное значение имеет порядок введения реагентов. Наилучшие результаты достигаются при введении в первую очередь оксида магния, его гидролиза в течение 2-2,5 ч, после чего следует непрерывно в течение 2-2,5 ч медленно вводить суперфосфат. Это позволяет достичь максимальной эффективности удаления аммонийного азота 85-90 % (рисунок 7) и получить осадок с хорошими седиментационными свойствами. Оптимальное массовое соотношение PO_4^{3-} / Mg^{2+} для этих реагентов составляет 2,25 г/г. Уменьшение концентраций фосфатов по сравнению с их содержанием в неочищенных сточных водах при этом составляет 30-85 %.

Производственные исследования метода реагентного удаления аммонийного азота были проведены на свиноводческом комплексе «Калитянский» Киевской области [6, 8, 9]. Установлено, что одновременно с удалением аммонийного азота и фосфатов происходит значительное уменьшение значений ХПК, БПК_{полн} и БПК₅ сточных вод (таблица 2). Осветленные сточные воды имеют низкое содержание взвешенных веществ (менее 150 мг/дм^3), они прозрачны с небольшим желтоватым оттенком и слабым запахом. В процессе реагентной обработки в сточных водах увеличиваются отношения БПК₅/ХПК и БПК_{полн}/ХПК, более благоприятным для нормальной жизнедеятельности активного ила становится соотношение БПК:N:P, создаются лучшие условия для последующей биологической очистки сточных вод. Наряду с уменьшением концентраций взвешенных веществ при реагентной обработке наблюдается некоторое уменьшение (около 20 %) ХПК фильтрованных проб, что свидетельствует об удалении из сточных вод части растворимых и коллоидных загрязнений.

Уплотнения осадка, образующегося при реагентной обработке сточных вод свиноводческих комплексов, практически заканчивается в течение 2 часов, при этом его влажность составляет 90,8-93,5 %. Осадок имеет низкое удельное сопротивление

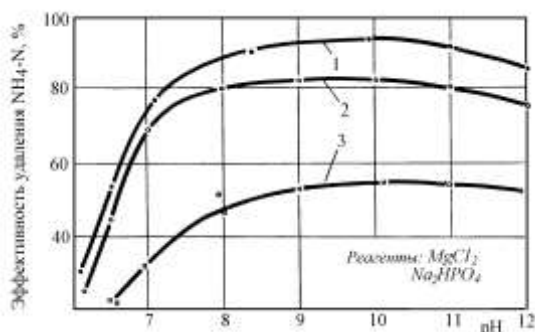


Рис. 6. Влияние величины pH на эффективность удаления аммонийного азота при его исходных концентрациях в сточных водах свиноводческих комплексов: 1 - 1145 мг/дм³; 2 - 675 мг/дм³; 3 - 500 мг/дм³. Дозы реагентов: 1, 2 – 150 %, 3 – 100 % от стехиометрической

Fig. 6. Effect of pH on ammonium nitrogen removal efficiency from pig farms wastewater with its initial concentration: 1 - 1145 mg/dm³; 2 - 675 mg/dm³; 3 - 500 mg/dm³. Doses of reagents: 1, 2 – 150 %, 3 – 100 % of the stoichiometric

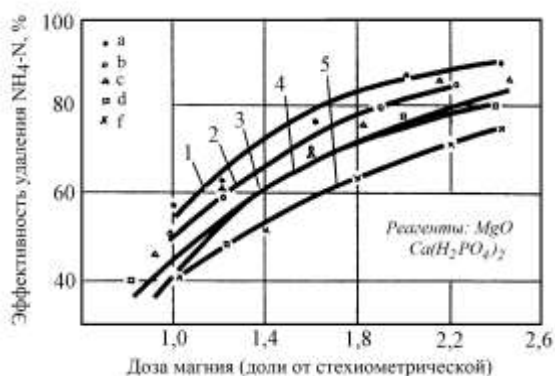


Рис. 7. Влияние дозы магния на эффективность удаления аммонийного азота при ХПК очищаемых сточных вод свиноводческих комплексов: 1 - 4,13 г/дм³; 2 - 7,65 г/дм³; 3 - 9,79 г/дм³; 4 - 11,63 г/дм³; 5 - 18,87 г/дм³. Исходные концентрации аммонийного азота: а - 430 мг/дм³; б - 490 мг/дм³; с - 540 мг/дм³; d - 610 мг/дм³; е - 820 мг/дм³

Fig. 7. Effect of magnesium doses on ammonia nitrogen removal efficiency in pig farms wastewater COD: 1 - 4,13 g/dm³; 2 - 7,65 g/dm³; 3 - 9,79 g/dm³; 4 - 11,63 g/dm³; 5 - 18,87 g/dm³. Initial ammonium nitrogen concentrations: a - 430 mg/dm³, b - 490 mg/dm³, c - 540 mg/dm³; d - 610 mg/dm³, e - 820 mg/dm³

фильтрации $(8-80) \cdot 10^{10}$ см/г. Иловая вода, отделяемая от осадка, по своему качеству не отличается от осветленных сточных вод. Агрономический анализ проб осадка показал высокое содержание в нем биогенных элементов (в процентах массы сухого вещества): азот - 5,4-6,56; фосфор - 9,54-10,42; калий - 0,94-1,5. Зольность осадка составила 60,3-71,2 %. Полученные данные убедительно подтверждают целесообразность использования осадка, получаемого при реагентной

Таблица 2. Эффективность реагентной очистки сточных вод свиноводческого комплекса при использовании оксида магния и суперфосфата

Table 2. Efficiency of pig farms reagent wastewater treatment using magnesium oxide and superphosphate

Показатели качества воды, мг/дм ³	Неочищенные сточные воды	Сточные воды после реагентной обработки и отстаивания
pH	7,1	8,9
Взвешенные вещества	<u>4468 - 17358</u> 9997	<u>16 - 172</u> 112
ХПК	<u>9120 - 24662</u> 13903	<u>1223 - 3099</u> 2039
БПК ₅	<u>2317 - 11000</u> 5689	<u>953 - 2250</u> 1463
Азот аммонийный	<u>507-578</u> 539	<u>92-187</u> 144
Фосфаты	<u>47-217</u> 108	<u>50-99</u> 68

Примечание. Над чертой указаны минимальные и максимальные значения показателей, под чертой - средние

обработке сточных вод свиноводческих комплексов, в качестве органоминерального удобрения.

Специальные исследования, выполненные на сточных водах Николаевского гидролизно-дрожжевого и Бендерского биохимического заводов, показали возможность эффективного удаления аммонийного азота и других загрязнений также из этих категорий сточных вод [5].

Высокая эффективность метода реагентного удаления аммонийного азота в виде струвита позволила разработать на его основе ряд технологий очистки сточных вод. В частности, технология очистки сточных вод свиноводческих комплексов предусматривает обработку реагентами и первичное осветления сточных вод, двухступенчатую биологическую очистку, подщелачивание биологически очищенных сточных вод известью с последующим осветлением, нейтрализацию очищенных сточных вод кислотой и обеззараживания хлором [2, 15].

ВЫВОДЫ

1. В результате проведенных исследований доказана возможность и целесообразность применения для очистки сточных вод с высоким содержанием аммонийного азота технологии реагентного удаления аммонийного азота, основанной на его переводе в слаборастворимое соединение $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ - струвит, с последующим удалением его из сточных вод отстаиванием.

2. Установлены основные закономерности процесса реагентного удаления аммонийного азота из сточных вод, оценено влияние основных технологических параметров процесса на его эффективность

3. Определены оптимальные значения технологических параметров, изучены особенности и эффективность применения ряда реагентов, сделан вывод о целесообразности использования для удаления аммонийного азота из сточных вод оксида магния и суперфосфата.

4. Производственные экспериментальные исследования подтвердили высокую эффективность технологии реагентного удаления аммонийного азота из сточных вод свиноводческих комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Биологическая очистка производственных сточных вод: Процессы, аппараты и сооружения. 1985 / С.В.Яковлев, И.В.Скирдов и др.; Под ред. С.В.Яковлева. – М.: Стройиздат. – 208.
2. ВНТП-СГІП-46-9.84. 1994. Системы видалення, обробки, підготовки та використання гною; введ. 1994-07.01. – К.: Мінсільгосппрод України. – 36.
3. Водоподготовка. Процессы и аппараты: Учеб. Пособие для вузов. 1977 / Под ред. докт. техн. наук, проф. И.О. Мартыновой. – М.: Атомиздат, – 349.
4. Гороновский И.Т. 1987. Краткий справочник по химии / Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.; под общ. ред. А.Т. Пилипенко. – 5-е изд., перераб. и доп. – К.: Наукова думка. – 829.
5. Громозова Е.Н. 1990. Перспективы использования дрожжевых грибков в обработке последрожжевой бражки / Е.Н.Громозова, В.С.Подгорский, О.П.Синев, В.А.Ковальчук // Химия и технология воды, № 8. – 342-347.
6. Ковальчук В.А. 1989. Технология физико-химической и биологической очистки сточных вод свиноводческих комплексов с предварительным удалением аммонийного азота : автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М. – 23.
7. Ковальчук В.А. 2002. Очистка стічних вод: Навчальний посібник для студентів вузів. – Рівне: Рівненська друкарня. – 622.
8. Ковальчук В.А. 2011. Теоретичне дослідження впливу величини рН на ефективність реагентного видалення амонійного азоту із стічних вод / В.А. Ковальчук // Коммунальное хозяйство городов: науч.-техн. сб. – К.: Техніка, Вып. 101. – 132-138.
9. Ковальчук В.А. 2012. 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. Вып. 103. – 217-224.
10. Ковальчук В.А. 2013. Технология очистки сточных вод мясоперерабатывающих предприятий / В.А. Ковальчук // MOTROL, Lublin-Rzeszow, Vol. 13, No 6. – 109-116.
11. Комплексные удобрения: Справочное пособие. 1986 / Минеев В.Г., Грызлов В.П., Синдяшкина Р.И. и др.; под ред. Минеева В.Г. – М.: Агропромиздат. – 252.
12. Лурье Ю.Ю. 1989. Справочник по аналитической химии: Справ. изд. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия. – 448.
13. Нездойминов В. 2011. Новая экологически безопасная технология утилизации осадков / В. Нездойминов, В. Чернышев // MOTROL, Lublin, Vol. 13С. – 17-23.
14. Романков П.Г. 1975. Массообменные процессы химической технологии / П.Г. Романков, Н.Б. Рашковская, В.Ф. Фролов. – Л.: Химия. – 333.
15. Системи видалення, обробки, підготовки та використання гною: ВНТП-АПК-09.09. 2006. – К.: Міністерство аграрної політики України. – 100.
16. Химия промышленных сточных вод. 1983 / Под ред. А. Рубина. Пер. с англ. – М.: Химия. – 360.
17. Burns, R.T. 2003. Optimization of Phosphorus Precipitation from Swine Manure Slurries to Enhance Recovery / R.T. Burns, M.I. Celen, J.R. Buchanan // Water Science and Technology, Vol. 48(1). – 139-146.
18. Moussa V.S. 2004. Nitrification in Saline Industrial Wastewater: Dissertation for The Degree Doctor of Philosophy. – Delft University. – 176.
19. Ronteltap M. 2009. Phosphorus recovery from source-separated urine through the precipitation of struvite: Dissertation for the degree of Doctor of Technical Sciences in Swiss Federal Institute of Technology. – Zurich. – 111.
20. Suzuki K. 2007. Removal and recovery of phosphorus from swine wastewater by demonstration crystallization reactor and struvite accumulation device / K. Suzuki, Y. Tanaka, K. Kuroda, D. Hanajima, Y. Fukumoto // Bioresource Technology, Vol. 98. – 1573–1578.
21. Uludag, D.S. 2005. Ammonia Removal from Anaerobical Digested Dairy Manure by Struvite Precipitation / D.S. Uludag, G.N. Demirer, S. Chen // Process Biochemistry, Vol. 40. – 3667–3674.

THE RESEARCH OF THE EFFECTIVENESS OF REAGENT TECHNOLOGY AMMONIUM NITROGEN REMOVAL FROM WASTEWATER AS A STRUVITE

Summary. The results of theoretical and experimental studies of technology reagent ammonium nitrogen removal from wastewater as struvite presented.

Key words: wastewater, ammonia nitrogen, struvite, wastewater treatment technology, the impact of technological parameters.