

ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ РЕАГЕНТНОЙ ДЕФОСФОТИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ АКТИВНОГО ИЛА

Представлены результаты исследований по дефосфатизации сточных вод алюминийсодержащим коагулянтом. Приведены данные по устойчивости индикаторных простейших микроорганизмов активного ила по отношению к соединениям алюминия в зависимости от pH среды и доз коагулянта. Представлены данные по влиянию доз коагулянта на седиментационные свойства ила.

Введение

Целесообразность применения того или иного метода удаления фосфора из сточных вод (СВ), по составу близких к хозяйственно-бытовому, определяется его исходной концентрацией. Если концентрация общего фосфора в СВ населенных пунктов, оборудованных централизованными системами водоснабжения и водоотведения, не превышает 1,5-5,0 мг/л, то возможна биологическая дефосфотизация СВ.

Как показали наши исследования, в СВ, поступающих от малых населенных пунктов, в которых имеется натуральное хозяйство и в качестве первой ступени сбора СВ используются выгребные ямы, концентрация общего фосфора может достигать 50 мг/л. Например, в СВ станции Кушевская, на базе очистных сооружений которой были проведены исследования по теме статьи, концентрация общего фосфора колеблется в широких пределах – от 5 до 55 мг/л (рис. 1).

При высоких концентрациях фосфора в СВ целесообразно использовать реагентный метод его удаления, применяемый самостоятельно или в качестве дополнительного к биологической дефосфатизации. Исследования, позволяющие определить факторы, возникающие в процессе водоочистки и усиливающие или ослабляющие негативное воздействие коагулянта на биоценоз активного ила, являются актуальными.

Е.В. Вильсон*,

кандидат технических наук, доцент кафедры «Водоснабжение и водоотведение», ФГБОУ ВПО Ростовский государственный строительный университет

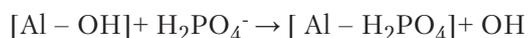
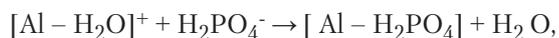
Е.А. Мельник,

магистр кафедры «Водоснабжение и водоотведение», ФГБОУ ВПО Ростовский государственный строительный университет

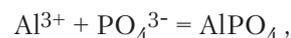


Результаты и их обсуждение

Наиболее часто для удаления фосфат-ионов из СВ применяют алюминийсодержащие коагулянты. На продуктах гидролиза коагулянта возможна хемосорбция фосфат-ионов, протекающая по ионообменному механизму, обусловленному обменом фосфат-ионов на молекулы воды или на гидроксидные группы [1]:



Теоретическая доза коагулянта определяется по соотношению стехиометрических коэффициентов реагирующих веществ. Например, в ионном виде уравнение реакции алюминия с фосфат-ионом имеет следующий вид:



27 мг алюминия взаимодействует с 95 мг PO_4^{3-} , для связывания 1 мг PO_4^{3-} , требуется

* Адрес для корреспонденции: elena_v58@mail.ru

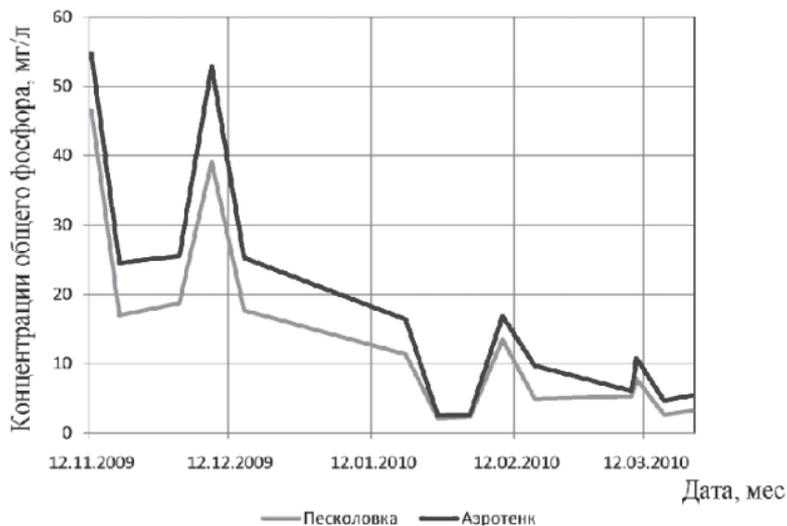


Рис. 1. Концентрации общего фосфора в сточных водах на канализационных очистных сооружениях станции «Кушевская».

0,28 мг реагента по алюминию или 1,06 мг по оксиду алюминия. Следовательно, необходимую теоретическую дозу реагента можно определить, умножив 1,06 на концентрацию фосфат-ионов. Литературные данные свидетельствуют о том, что оптимальные дозы реагентов значительно превышают стехиометрические и составляют 1,5-2:1 (Al:P) в зависимости от требуемой степени очистки СВ от ортофосфатов [2].

Результаты наших исследований подтвердили литературные данные. Оптимальные дозы коагулянта определяли в процессе пробного коагулирования сточной жидкости, отобранной из вторичного отстойника. Исходная концентрации ортофосфатов – 4,5 мг/дм³, температура обрабатываемой воды – 16 °С; рН 6,8-7,5. Методики проведения пробного коагулирования и определения

ортофосфатов стандартные [3]. Эффективными дозами коагулянта полагали те, которые позволяют достигнуть ПДК фосфатов в фильтрате. Фактическая потребность в реагенте превысила теоретически определенную в 1,3-2,2 раза в зависимости от вида коагулянта. Результаты исследований представлены в *табл. 1*. Установлено, что фильтрование СВ после процесса коагуляции позволяет сократить дозу коагулянта ориентировочно на 30-40 % по сравнению с необходимой дозой для получения того же эффекта дефосфатизации в осветленной воде.

Дальнейшие исследования были направлены на определение оптимальной дозы коагулянта при высоких значениях ортофосфатов, которые обнаруживаются в иловой жидкости (в аэротенке). Исследования проводили на пилотной установке, смонтированной на очистных сооружениях ст. Кушевская. В качестве коагулянта использовали сернокислый алюминий, модифицированный углем, с содержанием активной части (Al₂O₃) в техническом продукте 15 %. Раствор коагулянта вводили в аэротенк-смеситель. С учетом результатов исследований, представленных в *табл. 1*, дозу коагулянта, обеспечивающую концентрацию PO₄³⁻ в осветленной жидкости от 0,8 до 1,2 мг/л, можно считать оптимальной, так как при этих значениях концентрация PO₄³⁻ в фильтрате будет соответствовать нормативной. Результаты исследований представлены в *табл. 2*. Оптимальная экспериментально определенная доза коагулянта по Al₂O₃ превышает теоретическую дозу ориентировочно в 1,6 раза. Если добиваться достижения нормативной концентрации PO₄³⁻ в осветленной

Таблица 1

Результаты коагулирования надильовой жидкости

Вид коагулирующего агента	Доза реагента по Al ₂ O ₃ , мг/дм ³	Отношение Al:P, по массе	Концентрация фосфатов в осветленной воде/фильтрате, мг/дм ³ (Эффект очистки, %)
Сульфат алюминия	2,5	0,44:1	4,0 (11 %)
	5,0	0,88:1	1,8 (60 %)/0,9(80 %)
	7,0	2,1:1	0,8(82%)/0,4 (89 %)
	10	1,76:1	0,8 (82 %)/0,3 (93 %)
Оксихлорид алюминия	3,4	0,6:1	2,8 (37 %)
	5,0	0,88:1	2,0 (55 %)/0,7 (84 %)
	9,0	1,6:1	0,8 (82 %)/0,4 (91 %)
Новофлок	12	2,1:1	0,7 (84 %)/0,2 (93 %)
	5	0,88:1	3,5 (22 %)/1,4 (69 %)
	10	1,76:1	1,6 (64 %)/0,6 (87 %)



Таблица 2

Данные результатов исследований по реагентной дефосфотизации в присутствии активного ила

Концентрация PO_4^{3-} в исходной воде, мг/дм ³	Доза коагулянта по Al_2O_3 , мг/л	Концентрация PO_4^{3-} в осветленной воде, мг/дм ³
16	20	1,0
16	26,7	0,87
15	10	4,25
15	16,7	1,4
13,75	33,3	0,425
13,75	50,0	0,24
13,75	66,7	0,075
13,75	83,3	0,075

жидкости, а не в фильтрате, то соответствующее превышение увеличится до 2,2, что приведет и к повышению дозы коагулянта ориентировочно на 30 %.

В соответствии с рекомендациями справочного пособия к СНиП концентрацию вводимого оксида металла следует ограничивать, так как возможно угнетение микроорганизмов активного ила при введении реагента в иловую смесь. При использовании сернокислого алюминия рекомендуется принимать не более 18 мг/л по Al_2O_3 , [4]. По данным *табл. 1* и *2* несложно рассчитать, что указанная доза реагента может быть эффективной, если концентрация PO_4^{3-} в аэротенке будет не более 9-13 мг/л. Однако, как показано выше, концентрация ортофосфатов в аэротенке и в СВ небольших населенных пунктов может значительно превышать указанные значения, поэтому целесообразно установить приоритетные факторы, способствующие возрастанию или снижению негативного влияния алюминийсодержащих коагулянтов на биоценоз активного ила. Прежде всего, речь идет о значении pH системы, так как величина этого показателя определяет растворимость соединений алюминия, что, в свою очередь, влияет на токсичность соединения для биоценоза ила [5]. Так, наиболее токсичным является Al^{3+} , а менее токсичным – $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Исходное значение pH городских СВ, как правило, не ниже 7,0-7,2, однако в процессе их очистки pH может понижаться в результате протекания процесса нитрификации и (или) при введении коагулянта в сточную жидкость. Влияние на pH системы кислотности раствора коагулянта было установлено в процессе соответствующих исследований, результаты которых представлены в *табл. 3*. Анализ результатов исследований свидетельствует о том, что использование

сульфата алюминия в дозах, значительно превышающих среднестатистическую, существенно не снижает pH среды. Значительное понижение pH иловой жидкости – до 4,5-5 происходит в процессе нитрификации, протекающем с выделением азотной кислоты ($\text{HNO}_3 = \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$). Для оценки влияния дозы алюминия на жизнеспособность микроорганизмов активного ила при различных значениях pH были проведены исследования. Жизнеспособность биоценоза в целом определяли по состоянию простейших, их активности и подвижности. Для этого была использована методика визуального контроля, в соответствии с которой оценка состояния простейших активного ила производится в %. Принято: 100% – ил с высокой степенью видового разнообразия, с активными, подвижными микроорганизмами в общей совокупности; 0% – движение и активность микроорганизмов полностью отсутствуют в исследуемой пробе [6].

Моделирование различных исходных параметров СВ осуществляли путем изменения в аликвотном объеме иловой жидкости pH и дозы алюминийсодержащего коагулянта. Значения pH среды устанавливали соответственно: 1 проба – pH 7,0; 2 проба – pH 4,0; 3 проба – pH 9. Были исследованы четыре варианта: 1 – контрольный – без введения коагулянта; 2, 3 и 4 – с введением коагулянта, при этом во 2 и 3 вариантах дозу коагулянта принимали из расчета содержания фосфатов в иловой жидкости 15 и 40 мг/л, соответственно. В 4 варианте использовали дозу коагулянта, заведомо превышающую потребную, для получения более полного представления о тенденциях негативного влияния коагулянта на биоценоз активного ила. Коагулирование осуществляли сульфатом алюминия техническим очищенным модифицированным (ТУ 2163-173-05795731-2005), с массовой долей оксида алюминия 15 %. В процессе исследований получены следующие результаты по жизнеспособности простейших активного ила: вариант 1 (конт-

Таблица 3

Изменение величины pH в зависимости от дозы коагулянта

Доза коагулянта по Al_2O_3 мг/л	Изменение значения pH при введении коагулянта		
	Исходное значение pH		
	3,8	7,4	9,6
33,3	3,72	7,2	9,25
116,6	3,68	6,8	8,95
283,3	3,62	6,6	8,67

рольный): 1 проба – рН 7 – 100 %; 2 проба – рН 4 – 100 %; 3 проба – рН 9 – 100 %.
 Вариант 2 (введение коагулянта дозой 33,3 мг/л по Al_2O_3): 1 проба – рН 7 – 100 %; 2 проба – рН 4 – 50 %; 3 проба – рН 9 – 100 %.
 Вариант 3 (введение коагулянта дозой 83,3 мг/л по Al_2O_3): 1 проба – рН 7 – 100 %; 2 проба – рН 4 – 30 %; 3 проба – рН 9 – 70 %.
 Вариант 4 (введение коагулянта дозой 166,7 мг/л по Al_2O_3): 1 проба – рН 7 – 80 %; 2 проба – рН 4 – 0 %; 3 проба – рН 9 – 70 %.
 Результаты исследований представлены на рис. 2.

Анализ полученных зависимостей показывает, что жизнеспособность микроорганизмов резко снижается при введении коагулянта в систему с кислой реакцией среды, что можно объяснить тем, что при $pH < 5$ в системе преобладают растворимые соединения алюминия, которые оказываются более токсичными, чем малорастворимые, следовательно, реагентная дефосфатизация с введением коагулянта в аэротенк-нитрификатор без предварительного подщелачивания безопасна для биоценоза ила только при концентрации фосфатов менее 5 мг/л (рис. 2). В работе [1] предложено уравнение, позволяющее определять расчетным способом концентрацию растворенного фосфата алюминия при известном значении рН:

$$pH_2PO_4^- = 10,7 - pH$$

Если концентрация $pH_2PO_4^-$ будет выше расчетной, то присутствуют растворимые

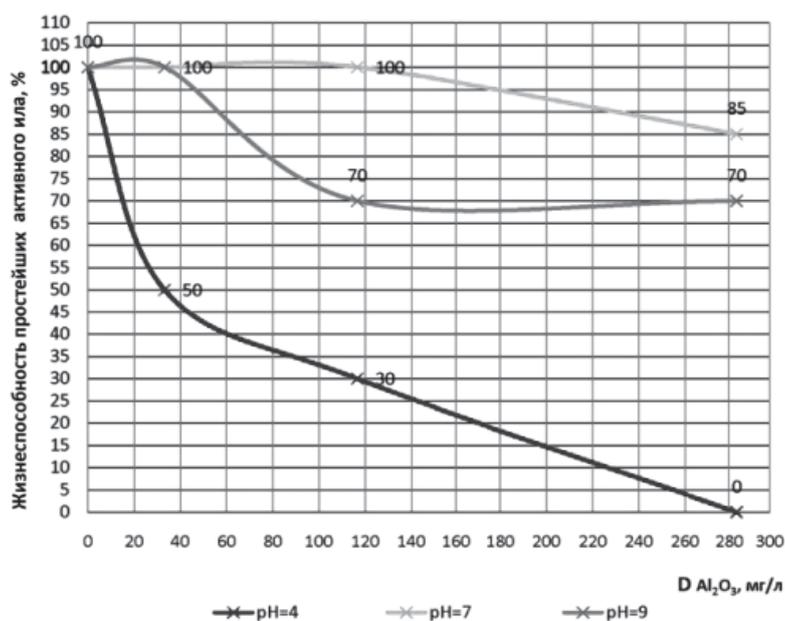


Рис. 2. Жизнеспособность простейших активного ила при введении алюминесодержащего коагулянта при разных значениях рН среды.

Таблица 4

Значения $pH_2PO_4^-$ при различном содержании PO_4^{3-} в исходной воде

$[PO_4^{3-}]$, мг/л	$[pH_2PO_4^-]$, моль/л (мг/л)	$-lg[pH_2PO_4^-] = pH_2PO_4^-$
1	0,000105 (1,02)	4,98
3	0,000315 (3,06)	4,50
5	0,000526 (5,1)	4,28
10	0,00105 (10,18)	4,00
15	0,00158 (15,32)	3,80
20	0,0021 (20,37)	3,68

Таблица 5

Оптимальные значения рН для формирования труднорастворимых фосфатов алюминия

Вид коагулянта	$pH_2PO_4^-$	Формула для расчета рН	Оптимальное значение рН
Алюминий-содержащие	4,98	$pH = 10,7 - pH_2PO_4^-$	5,72
	4,50		6,2
	4,28		6,42
	4,00		6,70
	3,80		6,90
	3,68		7,07

соединения. Можно решить и обратную задачу – зная концентрацию фосфора в очищаемой воде, можно определить оптимальное значение рН, при котором образуется наименее растворимое соединение фосфата алюминия. Нами были рассчитаны минимальные значения рН для различных значений концентраций фосфатов в исходной воде или в аэротенке. В табл. 4 приведены значения $pH_2PO_4^-$ при различном содержании PO_4^{3-} в исходной воде, а в табл. 5 представлены значения рН, выше которых отсутствует алюминий в растворенном виде. Если рН среды опустится до значений, ниже указанных в табл. 5, то приоритетным негативным фактором влияния коагулянта на процесс очистки СВ будет не его токсичное действие на биоценоз активного ила, а повышение содержания растворенного алюминия и фосфатов в очищенной воде в концентрациях, превышающих ПДК.

Дальнейшие исследования были направлены на определение влияния различных доз алюминийсодержащего коагулянта при его введении в аэротенк на седиментационные свойства активного ила. В качестве коагулянта применяли сульфат алюминия, модифицированный углем с содержанием в техническом продукте активной части – Al_2O_3

(15 %). Дозы коагулянта по оксиду алюминия составляли 7-70 мг/л. Из аэротенка было отобрано 8 порций иловой жидкости, каждая помещена в цилиндр объемом 1000 мл, высотой 415 мм, диаметром 76 мм. Первая проба является контрольной и в нее коагулянт не вводили, в остальные пробы был введен коагулянт, дозы которого по оксиду алюминия соответственно составили: – во втором цилиндре 7 мг/л, в третьем – 20 мг/л, в четвертом – 30 мг/л; пятом – 40 мг/л; в шестом – 50 мг/л; в седьмом – 60 мг/л и в восьмом – 70 мг/л. Результаты динамики осаждения активного ила фиксировали каждые 5 мин, соответствующие кривые седиментации представлены на *рис. 3*.

Установлено, что значительное (более 20 %) изменение илового индекса наблюдается при концентрации коагулянта по Al_2O_3 30 мг/л и более. Наибольшее изменение илового индекса (в сторону его уменьшения) наблюдается при введении коагулянта дозой 70 мг/л и достигает 44 %. Интерпретируя полученные результаты с точки зрения концентрации фосфатов, можно заключить, что седиментационные свойства ила изменяются



в процессе реагентной дефосфатизации при содержании фосфатов в иловой жидкости аэротенка более 15 мг/л. Эти изменения могут иметь как отрицательное, так и положительное влияние на процесс обработки СВ. Например, если иловый индекс высокий и наблюдается вспухание ила, то его уменьшение в результате изменения седиментационных свойств может благоприятно сказаться на работе системы аэротенк – вторичный отстойник (что мы наблюдали в процессе проведения исследований на очистных сооружениях в ст. Куцевская). Если иловый индекс имеет значение около 80, введение коагулянта может провоцировать утяжеление ила и образование застойных зон в аэротенке, что следует учитывать при расчете систем аэрации и расчете кратности рециркуляции иловой жидкости в системе аэротенк – вторичный отстойник. Для определения влияния коагулянта на структуру осевшего ила были проведены следующие исследования: из аэрационной зоны аэротенка – отстойника было отобрано две пробы объемом 1000 мл каждая, первая проба была контрольной (в нее коагулянт не вводился), во вторую пробу был введен коагулянт дозой 70 мг/л по оксиду алюминия, выбранная доза обусловлена ее значительным влиянием на седиментационные свойства ила. Через 30 мин после начала опыта исследовали состояние осевшего активного ила. В первой пробе осадок состоит из двух слоев, имеющих четко выделенную поверхность раздела. Верхний слой (25 %) имеет обводненный слоистый вид, нижний слой (75 %) имеет вид плотного, однородного осадка. Во второй пробе осадок также образован двумя слоями. Верхний слой (66 %) объема осадка имеет обводненную структуру, нижний слой (34 %) имеет вид плотного, однородного осадка (*рис. 4, 5*). Обе системы можно отнес-

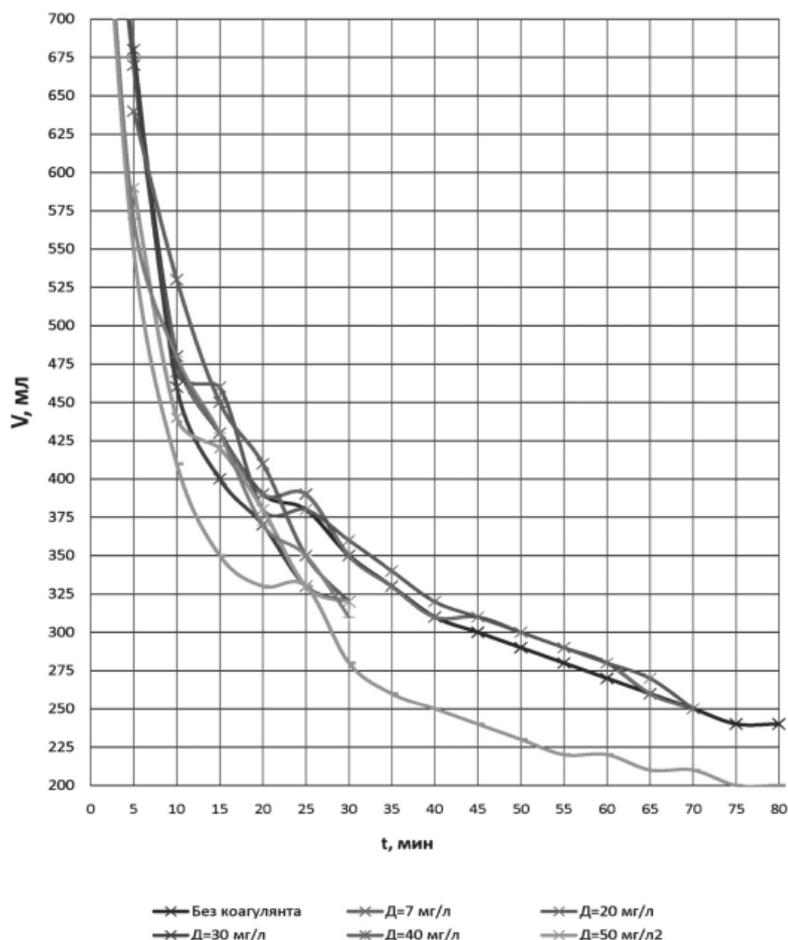


Рис. 3. Седиментационные свойства ила при введении различных доз алюминесодержащего коагулянта.

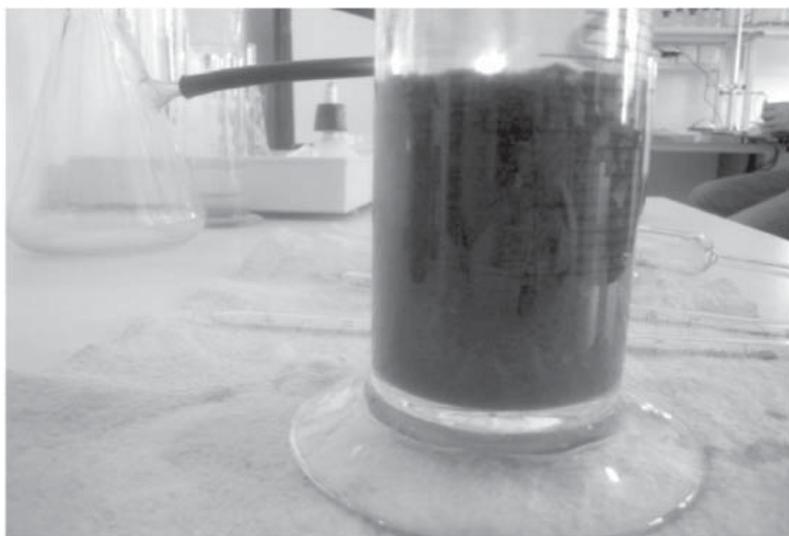


Рис. 4. Контрольная проба без введенного коагулянта.

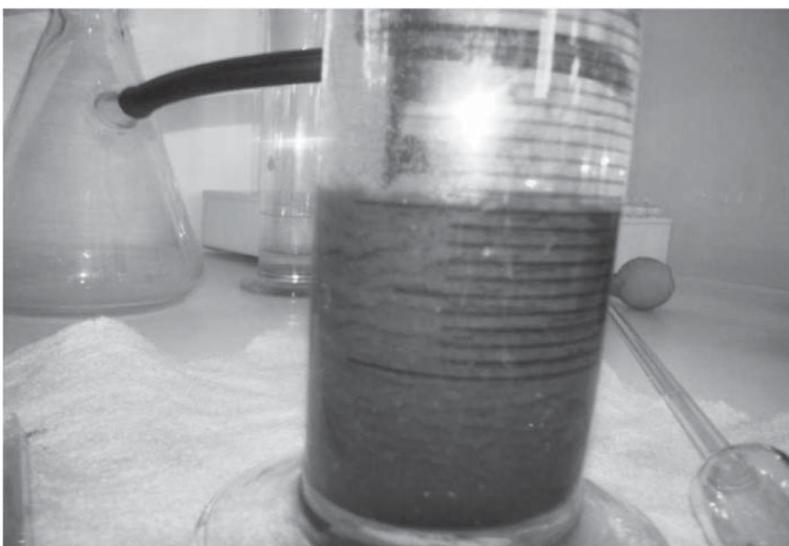


Рис. 5. Проба с дозой коагулянта 70 мг/л по Al_2O_3 .

ти к кинетически неустойчивым суспензиям. Формирующаяся пространственная сетка из хлопьев ила захватывает большое количество дисперсионной среды. Осевший осадок занимает большой объем, так как частицы сохраняют то случайное взаимное расположение, в котором они оказались при соприкосновении во время осаждения, в осадках наблюдаем большое количество дисперсионной среды. При наличии коагулянта иловая жидкость становится не только кинетически, но и агрегативно неустойчивой, так как известно, что в диапазоне рН от 4 до 9 хлопья активного ила заряжены отрицательно, а продукты гидролиза коагулянта положительно. Следовательно, при реagentной дефосфатизации СВ с применением высоких доз коагулянта (свыше 70 мг/л) возможна частичная нейтрализация заряда хлопьев ила за счет сорбции на них ПГК, в результате этого формирование пространственной

сетки происходит быстрее, а жидкостные прослойки утолщаются (рис. 5). Очевидно, что осадки, сформированные активным илом, близки по строению и свойствам к коагуляционным структурам. В частности, мы наблюдали явление синерезиса, то есть самопроизвольное уменьшение объема осадка с одновременным выделением дисперсионной среды, содержащейся в петлях структуры. На фотографиях отчетливо видны два слоя осадка – нижний уплотненный (с выдавленной жидкостью) и верхний более обводненный. Образующиеся осадки можно отнести к тиксотропным системам [7]. Сущность тиксотропии заключается в том, что связи между частицами, которые были разрушены в результате механического воздействия, восстанавливаются, и сформированные вновь агрегаты способны к осаждению. Способность осадков, образованных при осаждении активного ила из иловой жидкости, не обработанной и обработанной коагулянтом, к разрушению и тиксотропии была проверена в результате эксперимента. В иловые осадки были погружены аэраторы с идентичными рабочими параметрами. В первой пробе (без коагулянта) ил мгновенно занял весь объем цилиндра. После прекращения аэрирования ил начал осажаться, образовавшийся осадок имел те же характеристики, что и до механического разрушения. Во второй пробе (с коагулянтом) 150 мл осадка остались без изменений, в исходно плотном состоянии, остальная часть распространилась по всему объему. После прекращения аэрирования ил вновь начал осажаться, при этом объем образовавшегося осадка увеличился относительно первоначального объема, сохранив характеристики своего первоначального состояния – объем осевшего ила также был пронизан линзами воды.

Заключение

Доза коагулянта, необходимая для реagentной дефосфатизации СВ возрастает в зависимости от увеличения исходной концентрации фосфора. Установлено, что оптимальная доза превышает теоретическую дозу в 1,6-2,2 раза.

Жизнеспособность микроорганизмов при одних и тех же дозах коагулянта в кислой среде резко снижается, это связано со степенью растворимости фосфатов алюминия при различных значениях рН среды. Существенное влияние коагулянта на жизнеспособность микроорганизмов обнаруживается при дозе коагулянта более 33 мг/л.

Коагулянт, введенный в аэротенк в дозе более 70 мг/л, способствует изменению седиментационных свойств и структуры осадка, что следует учитывать при расчете системы аэрации (или перемешивающих устройств) и параметров вторичных отстойников.

Литература

1. Орлов Д.С. Химия почв: учебник. М.: Моск. Ун-т, 1985. 376 с.
2. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. М.:Наука, 1977. 356 с.
3. ПНД Ф 14.1:2.112–97 (издание 2004 г.) Методика выполнения измерений массовой концентрации фосфат-ионов в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом восстановлением аскорбиновой кислотой.
4. Проектирование сооружений для очистки сточных вод / Всесоюз. комплекс. Н.и. и

Ключевые слова:

дефосфотизация,
активный ил,
коагулянт,
седиментация

конструкт.-технолог. Ин-т водоснабжения, канализации, гидротехн. сооружений и инж. Гидрогеологии. Справ. пособие к СНиП. М.: Стройиздат, 1990. 192 с. ISBN5274-01454-2

5. Вильсон Е.В. Влияние вида коагулянта на жизнеспособность микроорганизмов в аэротенке / Е.В. Вильсон, Ю.П. Горина // «Строительство – 2005»: материалы Междунар. научн.-практич. конф. (Ростов н/Д 2005): РГСУ, 2005. С. 25-27.
6. Липеровская Е.С. Гидробиологические индикаторы состояния активного ила и их роль в биологической очистке сточных вод. Итоги науки и техники. Общая экология. Биценология. Гидробиология. Т. 4. ВИНТИ АН СССР. М., 1977. С. 169-217.
7. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1976. 517 с.



E.V. Vil'son, E.A. Mel'nik

REAGENT DE-PHOSPHATIZATION IN PRESENCE OF ACTIVATED SLUDGE

Results on sewage de-phosphatization by aluminum containing coagulant have been represented in the article. Stability data of the simplest indicator microorganisms of activated sludge in

relation to compounds of aluminum, depending on pH and coagulant dosage are presented. The data on the effect of coagulant dose on the sedimentation properties of the sludge are given.

Key words: de-phosphatization, activated sludge, coagulant, sedimentation