

На правах рукописи



МАТЮШЕНКО ЕВГЕНИЙ НИКОЛАЕВИЧ

**РЕАГЕНТНОЕ УДАЛЕНИЕ ФОСФОРА ИЗ СТОКОВ
ВНУТРИПЛОЩАДОЧНОЙ КАНАЛИЗАЦИИ**

**Специальность 05.23.04 «Водоснабжение, канализация,
строительные системы охраны водных ресурсов»**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2021

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин)».

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент
Амбросова Галина Тарасовна

Официальные оппоненты: **Залетова Нина Анатольевна**,
доктор технических наук
ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет», кафедра «Водоснабжение и водоотведение», профессор;

Сироткин Александр Семенович,
доктор технических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», кафедра «Промышленная биотехнология», заведующий

Ведущая организация: **ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет»**

Защита состоится «18» июня 2021 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета Д 212.223.06 при ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет» по адресу: 190005, Санкт-Петербург, 2-я Красноармейская ул., д. 4 (аудитория №220).

Тел./Факс: (812) 316-58-72; E-mail: rector@spbgasu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет» и на сайте <http://dis.spbgasu.ru/specialty/personal/matyushenko-evgeniy-nikolaevich>

Автореферат разослан «28» апреля 2021 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
Д 212.223.06,
кандидат технических наук,
доцент



Пухкал Виктор Алексеевич

I. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В последние десятилетия приоритетным направлением в области очистки городских и промышленных сточных вод стало удаление биогенных элементов (азот, фосфор) из стоков до нормативных показателей в связи с негативным воздействием на водные объекты. В советское время при проектировании очистных сооружений главным образом требовалось снизить взвешенные и органические вещества, не учитывая при этом важность удаления и биогенных элементов из сточной жидкости, способствующих эвтрофированию водоемов. Эвтрофирование или «цветение» в свою очередь создает массу проблем: в первую очередь – происходит насыщение природной воды канцерогенными веществами в результате разложения флоры и фауны водоема, вызванное нарушением кислородного баланса и увеличивается агрессивность воды. Это приводит к более быстрому разрушению строительных материалов, конструктивных элементов сооружений, находящихся в воде (ГЭС, опоры мостов и др.). Кроме этого, в результате метаболизма водорослей водоем приобретает неэстетичный внешний вид, снижаются органолептические показатели (вкус, цвет, запах) качества природной воды. Стоит отметить и то, что использование такой воды для питьевых целей невозможно или приведет к значительному увеличению себестоимости ее очистки.

Многолетние исследования отечественных и зарубежных исследователей выявили, что в большей степени процесс эвтрофирования провоцирует растворенный фосфор. Поэтому для торможения данного процесса необходимо в первую очередь удалять соединения фосфора до концентрации 0,2 мг/л, при которой протекание данного процесса невозможно.

Степень разработанности темы исследования. Из имеющихся работ по тематике диссертации следует отметить труды Н. А. Залётовой, Е. А. Соловьёвой, Б. Г. Мишукова, Д. А. Даниловича, А. С. Сироткина, Т. В. Вдовиной, Г. Т. Амбросовой, Т. А. Бойко, О. В. Ксенофонтовой, Е. С. Гогиной, Б. В. Васильева, Е. И. Пупырева, М. И. Алексева, Л. В. Сагадеевой, Н. С. Жмур, О. М. Меркель и других отечественных ученых. Большая часть работ посвящена биологическому или реагентному удалению фосфора из стоков на стадиях механической или биологической очистки, и, почти никак, не затрагивает очистку возвратных потоков перед их сбросом в приемную камеру очистных сооружений канализации (ОСК).

Цель работы заключается в технологическом и экономическом обосновании технологии очистки стоков внутриплощадочной канализации от фосфора реагентным методом, предусматривающей их предварительную физико-

химическую обработку с последующим сбросом в приемную камеру очистных сооружений для доочистки.

Задачи исследования:

- выявить места интенсивного обогащения сточных вод внутриплощадочной канализации фосфором;
- определить влияние скорости и времени центрифугирования на процесс высвобождения фосфора из клетки в фугат;
- проверить реагенты (известь, хлорид кальция, хлорид и сульфат магния, хлорное железо, оксихлорид алюминия) при добавлении гидроксида натрия (NaOH) на эффективность удаления фосфатов из сточных вод;
- экспериментально установить влияние ионов кальция и магния, содержащихся в сточной воде на эффект удаления фосфора при различных значениях pH среды;
- разработать технологию очистки возвратных потоков от фосфора с определением технико-экономических показателей.

Объектом исследования являлись возвратные потоки, образующиеся в результате очистки сточных вод и обработки осадков на очистных сооружениях г. Новосибирска и г. Искитима.

Предметом исследования являются реагентный метод очистки сточных вод и технические средства его реализации на городских ОСК.

Научная новизна полученных в диссертации результатов заключается в следующем:

- экспериментально установлена закономерность высвобождения фосфора при обезвоживании в поле центробежных сил сырого осадка и уплотнённого избыточного активного ила при различной скорости и продолжительности центрифугирования;
- обоснована целесообразность применения для удаления фосфора из сточных вод комплексов: магний- и кальцийсодержащих реагентов с добавлением гидроксида натрия для уменьшения объемов образующегося химического осадка;
- экспериментально установлено влияние катионов кальция и магния, содержащихся в сточной жидкости на эффект удаления фосфора при различных значениях pH среды;
- разработана технологическая схема очистки высококонцентрированных стоков внутриплощадочной канализации от фосфора.

Теоретическая значимость заключается в том, что доказана возможность и эффективность применения сочетания реагентов (известь или соли магния в сочетании с гидроксидом натрия), что позволяет снизить объём образующегося осадка и использовать осадок в качестве органоминерального

удобрения для сельского или лесопаркового хозяйства. Изучено влияние катионов кальция и магния, содержащихся в сточной жидкости, на эффект удаления фосфора при подщелачивании только гидроксидом натрия. Установлена закономерность высвобождения фосфора из сырого осадка, активного ила от времени, и скорости центрифугирования.

Практическая значимость диссертационного исследования заключается в определении мест наибольшего обогащения сточной жидкости фосфором, определении причин высвобождения фосфора в возвратных потоках площадки ОСК, экономически обоснована и предложена эффективная схема очистки возвратных потоков, позволяющая при минимальных строительных затратах в сочетании с биологической очисткой добиться требуемых показателей при сбросе сточной жидкости в водный объект любой категории.

Методология и методы исследования включали аналитическое обобщение известных научных и технических результатов, методов создания новых технических решений, лабораторные исследования по стандартным и современным методикам.

Положения, выносимые на защиту:

– результаты экспериментальных исследований по определению закономерностей высвобождения фосфора при обезвоживании в поле центробежных сил сырого осадка и уплотнённого избыточного активного ила при различной скорости и продолжительности центрифугирования;

– результаты исследований по изучению влияния доз вводимых кальций- и магнийсодержащих реагентов с добавлением NaOH на эффект удаления фосфора при различных значениях pH;

– результаты экспериментальных исследований по изучению влияния ионов кальция и магния, присутствующих в сточных водах, на эффект удаления фосфора из сточной жидкости при различных значениях pH среды;

– технологическая схема очистки высококонцентрированных стоков внутриплощадочной канализации от фосфора с определением основных технико-экономических показателей.

Область исследования соответствует паспорту научной специальности 05.23.04 «Водоснабжение, канализация, строительные системы охраны водных ресурсов», а именно п. 3 «Методы очистки природных и сточных вод, технологические схемы и конструкции используемых сооружений, установок, аппаратов и механизмов», п. 7 «Применение коагулянтов, флокулянтов, катализаторов, сорбентов и других реагентов для очистки сточных и природных вод, обработки шламов и осадков».

Степень достоверности и апробация результатов обоснована применением современных контрольно-измерительных приборов и оборудования, подтверждена применением современного математического аппарата обработки экспериментальных данных, обеспечена длительностью проведения теоретических и экспериментальных испытаний в лабораторных и производственных условиях с использованием в эксперименте реальных сточных вод очистных сооружений г. Новосибирска и г. Искитима, большого количества проведенных экспериментов и выполненных анализов с использованием современного оборудования Nach-Lange и кюветных тестов LCK для определения основных показателей, характеризующих качество сточных вод.

Основные результаты диссертационного исследования были представлены на конференциях различного уровня: XVII, XVIII Всероссийская научно-техническая конференция для студентов, аспирантов и молодых учёных «Наука. Промышленность. Оборона (НПО) (г. Новосибирск, НГТУ, 2016, 2017); 12-й Международный водный форум «Вода: экология и технология» – «ЭКВАТЕК-2016» (г. Москва, ВДНХ, 2016); VI Всероссийская научно-техническая конференция молодых учёных, аспирантов и студентов «Нераз рушающий контроль: электронное приборостроение, технологии, безопасность» (г. Томск, ТПУ, 2016); Третья крымская международная научно-практическая конференция «Безопасность среды жизнедеятельности – 2016» (г. Симферополь, г. Судак, 2016); 8-я Международная конференция по актуальным проблемам архитектуры и строительства (г. Ереван, НУАСА, 2016); X, XI и XII Всероссийская научно-техническая конференция «Актуальные вопросы архитектуры и строительства» (г. Новосибирск, НГАСУ (Сибстрин), 2017, 2018, 2019); 69-я Международная научная конференция по проблемам архитектуры и строительства (г. Казань, КГАСУ, 2017); Международная конференция «Экологически безопасные технологии природообустройства и водопользования: теория и практика» (г. Новосибирск, НГАСУ (Сибстрин), 2017); 9-я Международная конференция по актуальным проблемам архитектуры и строительства (г. Батуми, БГУ им. Шота Руставели, 2017); IV международная научно-практическая конференция «Методология безопасности среды жизнедеятельности – 2017» (Республика Крым, г. Симферополь, г. Судак, 2017); XI Международный водно-химический Форум (г. Минск, Институт физико-органической химии НАН Беларуси, 2018); Юбилейная региональная научно-практическая конференция «Вопросы проектирования, строительства и эксплуатации систем водоснабжения и водоотведения» (г. Новосибирск, СГУПС, 2018).

Результаты исследований могут быть использованы при проектировании новых или реконструкции существующих ОСК населенных пунктов РФ.

Внедрение результатов. Результаты диссертационной работы использованы в МУП г. Новосибирска «ГОРВОДОКАНАЛ» для внедрения в про-

ект модернизации ОСК г. Новосибирска при переходе предприятия на технологическое нормирование.

Публикации. Результаты диссертационного исследования отражены в 23 печатных работах, общим объемом 8,12 п.л. и лично автором 3,75 п.л., в том числе, 7 работ опубликованы в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, из которых 2 работы индексированы в международной наукометрической базе Scopus; имеется 3 патента на изобретение.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и семи приложений; изложена на 161 странице машинописного текста, содержит 28 таблиц и 36 рисунков в основном тексте, 1 таблицу и 2 рисунка в приложениях; список литературы включает 138 наименований.

Во введении обосновывается актуальность темы исследования, формулируются цели, задачи, и даются общие сведения о выполнении научно-исследовательской работы.

В первой главе рассматриваются причины и последствия попадания биогенных элементов в водоём, дается характеристика методов удаления из сточной жидкости фосфора, перечисляются достоинства и недостатки способов.

Во второй главе описаны стратегия, объекты и методы исследований с выбором метода обработки экспериментальных данных. Все исследования проводились на реальных сточных водах ОСК г. Новосибирска и г. Искитима. Для исследований использовались следующие стоки: осветлённая вода после первичных отстойников, иловая смесь из аэротенков, биологически очищенная сточная жидкость, иловая вода уплотнителей сырого осадка и избыточного активного ила, сток аварийных иловых карт, фугат и фильтрат фильтр-прессов.

Работа была разбита на несколько этапов. Первоначально были изучены данные лабораторно-производственного контроля двух крупнейших в Новосибирской области действующих городских ОСК Искитима и Новосибирска за период 2014–2019 гг. Следующий этап был посвящён изучению мест наибольшего обогащения сточной жидкости фосфором на этих комплексах, для этого были изучены особенности технологических схем очистки стоков этих объектов, выявлены места наибольшего обогащения сточных вод фосфором (фугат, фильтрат, иловые и дренажные воды), проведены поисковые опыты по методам удаления фосфора из высококонцентрированных возвратных потоков. На втором этапе проверялись апробированные реагенты (хлорное железо и оксихлорид алюминия) с целью уточнения фактических эффектов удаления фосфора из сточных вод. На третьем этапе изучалось влияние калиций- и магний содержащих реагентов на эффективность удаления фосфора при различных значениях рН. Изучению влияния рН на эффект

удаления фосфора за счёт связывания ионов кальция и магния, содержащихся в сточной воде, посвящён четвертый этап исследований.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований по выявлению мест интенсивного обогащения фосфором стоков внутриплощадочной канализации, влиянию центробежной силы на высвобождение фосфора в фугат при различных скоростях вращения ротора центрифуги и времени центрифугирования.

Четвертая глава посвящена исследованиям по удалению фосфора различными реагентами на различных стадиях очистки сточной жидкости с последующей обработкой результатов эксперимента в программном комплексе для статистической обработки данных SPSS (версия 13.0) и получением функциональных зависимостей содержания концентрации фосфора после ввода реагента от pH раствора, pH раствора от содержания гидроксида натрия и др.

В пятой главе приведена технико-экономическая оценка сравниваемых вариантов удаления фосфора из сточной жидкости реагентным методом. Для определения технико-экономических показателей было рассмотрено три варианта. Первый вариант – существующая схема очистки стоков ОСК г. Новосибирска с определением выплат за водопользование без строительства дополнительных сооружений для удаления фосфора. Второй вариант – ввод реагента в поток циркулирующего активного ила с осаждением кристаллического осадка во вторичных отстойниках. Третий вариант предусматривает удаление фосфора на стадии очистки высококонцентрированных стоков внутриплощадочной канализации от фосфора реагентным методом, предусматривающей их предварительную физико-химическую обработку с последующим сбросом в приемную камеру очистных сооружений для доочистки.

В заключении изложены краткие выводы диссертационного исследования.

II. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ДИССЕРТАЦИИ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ

1. Результаты экспериментальных исследований по выявлению мест увеличения фосфора на очистных сооружениях канализации и влияния центрифугирования на процесс выделения фосфора в фугат.

Все исследования проводились на функционирующих ОСК г. Новосибирска и г. Искитима. На данных объектах были изучены технологические схемы очистки бытовых сточных вод, выявлены места наибольшего обогащения сточных вод фосфором, проведены поисковые опыты с определением требуемых показателей сточной жидкости.

На ОСК г. Искитима основными сооружениями, после которых в отводимой воде наблюдается увеличение фосфатов, являются: преаэраторы, первичные отстойники, а также регенератор аэротенка. В регенераторе происходит самоокисление активного ила, вызванное недостатком питательного субстрата. Наибольшее высвобождение фосфора в сток наблюдается при обработке осадков, а именно в метантенках (за счёт распада органических веществ) и в цехе механического обезвоживания (ЦМО) осадков после центрифуг, а также иловые площадки.

На ОСК г. Новосибирска такими сооружениями, в которых происходит высвобождение фосфатов в отводимый сток, являются: уплотнители избыточного активного ила, узел сбраживания осадков в метантенках, уплотнители смеси сырого осадка (СО) и избыточного активного ила (ИАИ), оборудование ЦМО осадков сточных вод и иловые площадки. Данные качества стоков в профильтрованных пробах по сооружениям представлены в таблице 1. Как видно из таблицы наибольшее увеличение фосфора наблюдается после механического обезвоживания осадков.

Таблица 1 – Показатели качества сточной жидкости, иловой и дренажной воды, фугата и фильтрата очистных сооружений канализации г. Новосибирск

Места отбора проб	Показатели качества сточной жидкости					
	P-PO ₄ ³⁻ , мг/л	N-NH ₄ ⁺ , мг/л	ХПК, мг/л	Ca ²⁺ , мг/л	Mg ²⁺ , мг/л	pH
Лоток после песколовки	2,6–4,5	26,2–43,0	200–465	62,7–80,0	16,0–18,5	6,7–7,2
Сборный лоток ПО	2,7–10,7	27,1–43,5	177–250	67,1–75,1	16,2–18,5	6,9–7,1
Иловая смесь из аэротенка	0,1–2,5	0,8–6,7	28,7–50	64,0–73,2	14,7–15,2	6,9–7,2
Сборный лоток ВО	0,1–3,5	2,9–9,3	11,5–45	32,6–63,7	9,0–15,0	7,0–7,2
СО, поступающий в ЦМО	10,0–57,3	34,0–63,0	1210–1720	79,1–144	21,4–32,6	5,9–6,2
Иловая вода после уплотнителей СО и ИАИ	35,6–42,1	29,1–35,0	580–650	69,2–72,1	15,1–16,7	6,2–6,5
Иловая вода ИАИ	11,0–20,0	18,4–21,8	22–115	45,7–68,7	16,7–20,5	6,5–6,8
Фильтрат после фильтр-прессов	7,7–33,2	17,5–55,4	370–580	72,5–108	19,8–22,2	6,5–6,6
Фугат после центрифуг	18,1–75,0	36,0–205,0	370–860	55,6–111	22,1–40,9	6,3–6,9

Окончание табл. 1

Места отбора проб	Показатели качества сточной жидкости					
	P-PO ₄ ³⁻ , мг/л	N-NH ₄ ⁺ , мг/л	ХПК, мг/л	Ca ²⁺ , мг/л	Mg ²⁺ , мг/л	pH
Дренажная вода с иловых площадок	18,4–34,1	56,0–85,0	140–200	не опред.	не опред.	7,0–7,1

Местом наибольшего увеличения содержания фосфора является узел механического обезвоживания осадков с центрифугами (декантерами) и фильтр-прессами. Возможно, это связано с тем, что в процессе центрифугирования за счет действия центробежной силы у бактерий и простейших ослабевает проницаемость цитоплазматических мембран клеток или нарушается их целостность, в результате чего и происходит высвобождение в окружающую среду субклеточного вещества. На рисунке 1 и 2 показано влияние скорости вращения ротора и продолжительности центрифугирования на степень высвобождения фосфора из активного ила и сырого осадка.

Исследования показали, что заметное высвобождение фосфора наблюдается при скорости вращения ротора лабораторной центрифуги 3000 об/мин и более. Следует отметить, что производственные центрифуги, как правило, работают при частоте вращения ротора 3500–4000 оборотов в минуту.

Чем выше скорость вращения ротора, тем выше степень высвобождения фосфора из ила. Так при скорости вращения ротора 2000 об/мин высвобождение фосфора не наблюдается. Однако при 3000 об/мин концентрация фосфора в иловой воде увеличилась в среднем в 30 раз, по сравнению с исходной концентрацией. При скорости вращения ротора 4000 об/мин концентрация фосфора увеличилась в среднем в 51 раз по сравнению с исходной концентрацией.

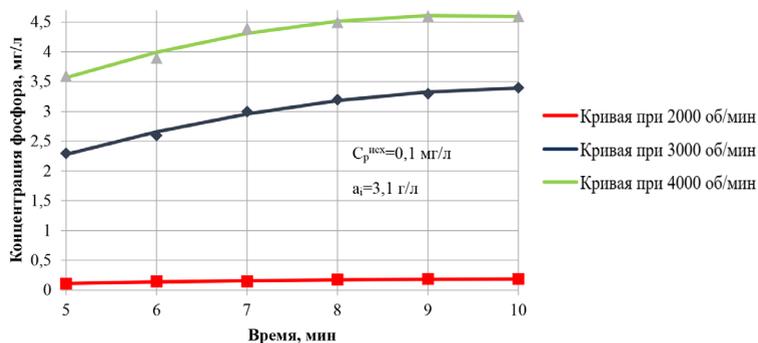


Рисунок 1 – Влияние скорости вращения ротора центрифуги и продолжительности центрифугирования на степень высвобождения фосфора из активного ила

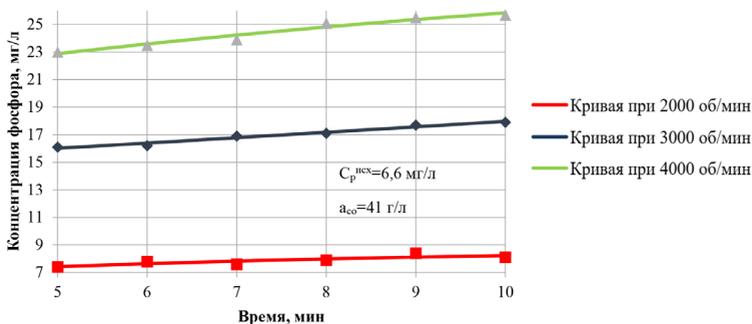


Рисунок 2 – Влияние скорости вращения ротора центрифуги и продолжительности центрифугирования на степень высвобождения фосфора из сырого осадка

Как видно из графиков, представленных на рисунках 1 и 2, процесс высвобождения фосфора из живой клетки непосредственно заметен при продолжительности центрифугирования до 5 минут. Во всех опытах при времени центрифугирования свыше 8 мин концентрация фосфора практически не изменяется.

2. Результаты исследований по изучению влияния доз вводимых кальций- и магниевых содержащих реагентов с добавлением NaOH на эффект удаления фосфора при различных значениях pH.

В исследованиях также использовалась сточная жидкость городских ОСК Искитима и Новосибирска с различными показателями сточной жидкости (таблица 2). В качестве исследованных реагентов использовались известь, сульфат и хлорид магния.

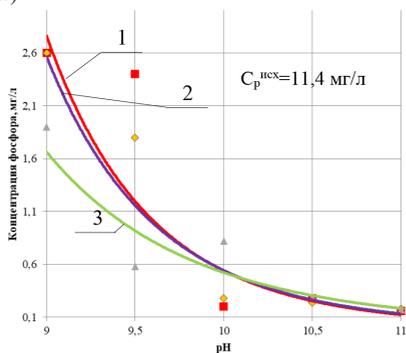
Таблица 2 – Показатели качества сточных вод, используемых при проведении опытов с солями кальция и магния

Определяемый показатель	Минимальное значение измеряемого показателя, мг/л	Максимальное значение измеряемого показателя, мг/л
Фосфор фосфатов	6,4	75
Азот аммонийный	6,5	205
Азот нитратный	0,01	4,8
Азот нитритный	0,03	0,23
ХПК	25	2720
Кальций	32,6	144
Магний	8,9	40,9
Хлориды	6,7	79
Сульфаты	22,4	53,5
Общее железо	0,17	1,46
pH	5,9	7,7

Экспериментальные исследования проводились по следующей схеме: профильтрованная сточная жидкость по 200 мл разливалась в 15 колб, разделенных на три группы по пять в каждой. В каждую группу вводили разные дозы реагентов 10% концентрации. В каждой из пяти колб трех групп создавали разное значение активной реакции среды путем ввода NaOH 10% концентрации или лимонной кислоты 5% концентрации. Данные реагенты вводились исключительно для корректировки pH. По достижению требуемой величины pH колбы герметизировались и ставились на перемешивающее устройство ПЭ-6500 на 20 минут с частотой колебаний 350 в минуту. После перемешивания смеси стоков с реагентами фиксировались данные по температуре и величине водородного показателя. Для измерения остаточных концентраций определяемых химических показателей исследуемые образцы фильтровались через бумажный фильтр «синяя лента».

При проведении данной серии опытов были выбраны следующие соотношения вводимых реагентов к фосфору: 1,3, 3 и 6. Исследования кальций- и магний содержащих реагентов показали, что эффект удаления фосфора в большей степени зависит от величины pH, а не от дозы вводимого реагента, что видно из графиков (рисунки 3 и 4).

а)



б)

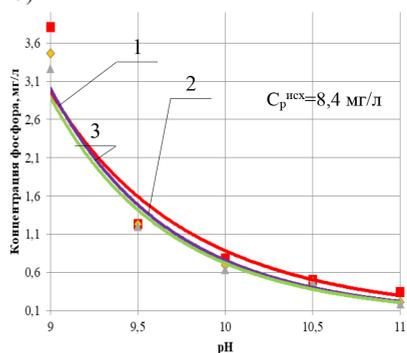


Рисунок 3 – Изменение концентрации фосфора от pH

а) известь; б) хлорид магния. 1 – соотношение 1:1,3; 2 – 1:3; 3 – 1:6.

Используя сочетание реагентов (соли кальция и магния с NaOH) для удаления фосфора, можно добиться значений ПДК (0,2 мг/л) при pH 11 и соотношении вводимого реагента 1:3 и 1:6 в пересчете на Ca^{2+} .

Использование комплекса реагентов позволяет значительно снизить объем химического осадка. При вводе малого количества данных солей кальция и магния не происходит увеличение хлоридов и сульфатов в очищенной сточной жидкости, а образующийся осадок можно использовать как органоминеральное удобрение.

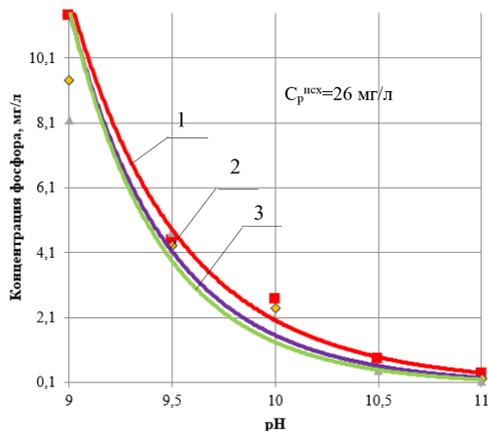


Рисунок 4 – Изменение концентрации фосфора от pH при вводе сульфата магния. 1 – соотношение 1:1.3; 2 – 1:3; 3 – 1:6.

3. Результаты экспериментальных исследований по изучению влияния ионов кальция и магния, присутствующих в сточных водах на эффект удаления фосфора из сточной жидкости при различных значениях pH среды.

Исследования проводились на стоках (иловая вода илоуплотнителей и фугат) с исходной концентрацией фосфора 8,4–75 мг/л при повышении pH в диапазоне от 9 до 11 с шагом 0,5.

Перед началом исследований отобранные образцы профильтровывались через медицинскую марлю для задержания крупных включений, которые зачастую представляют собой загнившие в сооружениях комки уплотненного ила.

Количество NaOH, необходимого для повышения pH составило: для pH = 9 – 83 мг/л; для pH = 9,5 – 130 мг/л; для pH = 10 – 195 мг/л; для pH = 10,5 – 261 мг/л; для pH = 11 – 311 мг/л исследуемой пробы. В зависимости от исходной pH среды и состава сточных вод эти значения могут варьироваться.

Ниже приведены результаты исследований по извлечению фосфора из иловой воды илоуплотнителей подщелачиванием с начальной концентрацией $C_p = 17,6$ мг/л (таблица 3).

Проведенные опыты показали, что при концентрации кальция в исходной сточной жидкости до 100 мг/л и фосфора до 30 мг/л в иловой воде достичь норм ПДК по фосфору не представляется возможным. Остаточные концентрации фосфора в проведенных опытах составили 0,59–0,92 мг/л.

Таблица 3 – Эффект удаления фосфора из иловой воды илоуплотнителей в зависимости от рН

Исследуемый диапазон рН	Начальные концентрации в иловой воде, мг/л			Остаточные концентрации P-PO ₄ ³⁻ , мг/л	Э _р , %
	P-PO ₄ ³⁻	N-NH ₄ ⁺	ХПК		
рН = 9	17,6	41,8	85	3,40	80,7
рН = 9,5				2,21	87,4
рН = 10				1,55	91,2
рН = 10,5				1,21	93,1
рН = 11				0,70	96,0

Примечание: в исследуемой пробе концентрация хлоридов составляла 87,2 мг/л, сульфатов 22,4 мг/л, железа 0,94 мг/л, ионов кальция 90,5 мг/л, ионов магния 20,1 мг/л, температура 18°C, рН 7,12.

Из таблицы 3 видно, что уже при рН более 9, концентрация фосфора ниже концентрации фосфора исходного потока, поступающего от города. Тем самым, при сбрасывании такого стока в приемную камеру ОСК не будет происходить увеличения концентрации фосфора после смешения потоков.

Далее рассмотрены два опыта с фугатом при более высоких концентрациях фосфора и относительно высоких значениях химического потребления кислорода, азота аммонийного, взвешенных веществ и ионов жесткости. Качественные показатели фугата приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Эффект удаления фосфора из фугата в зависимости от рН

Исследуемый диапазон рН	Начальные концентрации в фугате, мг/л			Остаточные концентрации P-PO ₄ ³⁻ , мг/л	Э _р , %
	P-PO ₄ ³⁻	N-NH ₄ ⁺	ХПК		
рН = 9	42,6	100	411	20,9	50,9
рН = 9,5				15,8	62,9
рН = 10				12,2	71,4
рН = 10,5				10,5	75,4
рН = 11				10,3	75,8

Примечание: в исследуемой пробе концентрация взвешенных веществ составляла 230 мг/л, ионов кальция 97,8 мг/л, ионов магния 30,6 мг/л, температура 20,2°C, рН 6,93.

Высокие концентрации аммонийного азота очевидно объясняются аммонификацией, вызванной длительностью нахождения осадка в уплотнителях. Ход проведения исследований аналогичен предыдущим. Количество NaOH, необходимого для повышения рН составило: для рН = 9 – 193 мг/л; для рН = 9,5 – 290 мг/л; для рН = 10 – 380 мг/л; для рН = 10,5 – 540 мг/л; для

pH=11 – 607 мг/л исследуемой пробы. В зависимости от исходной pH среды и состава сточных вод эти значения могут варьироваться.

В пробе с pH=11 были определены концентрации кальция, магния и азота аммонийного, рассчитаны эффекты снижения данных показателей. Результаты измерений показали, что при pH=11 концентрация ионов кальция в пробе снизилась с 97,8 мг/л до 37,3 мг/л, а ионов магния с 30,6 мг/л до 17 мг/л. Таким образом, эффект удаления ионов кальция составил 61,9%, а магния – 44%. Дополнительно в этой же пробе была определена концентрация азота аммонийного, которая составила 59,4 мг/л (снижение составило 40,6%).

Как видно из представленных данных, в фугате за счёт ввода NaOH удалось связать немногим более 30 мг/л фосфора, однако его остаточная концентрация (10,3 мг/л) остается достаточно высокой даже при сбросе стоков внутриплощадочной канализации в приемную камеру очистных сооружений.

Следующий эксперимент был проведен также с фугатом, но при более высокой концентрации фосфора фосфатов (таблица 5). Количество NaOH, необходимого для повышения pH составило: для pH = 9 – 193 мг/л; для pH = 9,5 – 306 мг/л; для pH = 10 – 373 мг/л; для pH = 10,5 – 495 мг/л; для pH = 11 – 585 мг/л исследуемой пробы.

Таблица 5 – Эффект удаления фосфора из фугата в зависимости от pH

Исследуемый диапазон pH	Начальные концентрации в фугате, мг/л			Остаточные концентрации P-PO ₄ ³⁻ , мг/л	Э _p , %
	P-PO ₄ ³⁻	N-NH ₄ ⁺	XПК		
pH = 9	75	205	676	27,8	62,9
pH = 9,5				25,5	66,0
pH = 10				24,8	66,9
pH = 10,5				23,9	68,1
pH = 11				17,8	76,3

Примечание: в исследуемой пробе концентрация взвешенных веществ составляла 380 мг/л, ионов кальция 101 мг/л, ионов магния 37,3 мг/л, температура 19°C, pH 6,9.

При pH=11 концентрация N-NH₄⁺ снизилась с 205 до 39 мг/л (эффект составил 81%), а кальций и магний снизились до 7,3 и 7,1 соответственно (Э_{Ca}=92,8% и Э_{Mg}=81%). Таким образом, в результате химического взаимодействия ион-фосфата с присутствующими в сточных водах ионами кальция и магния при высоких значениях pH происходит образование труднорастворимых двойных солей кальция и магния. При столь высоких концентрациях фосфора представляется возможным его снижение максимум до 10–11 мг/л

при максимальном удалении азота 80–85% и почти полном удалении кальция и магния.

Таким образом данные таблицы 4 и 5 показывают, что при высоких концентрациях фосфора, по сравнению с концентрациями в иловой воде, той концентрации катионов жесткости, что присутствуют в стоках, недостаточно для снижения фосфора фосфатов до концентраций, соизмеримых с потоком, поступающим от населенного пункта. Для достижения концентрации около 1 мг/л достаточно перед вводом NaOH вводить известь в соотношении $P:Ca^{2+} = (1-1,5)$.

При физико-химической очистке стоков внутриплощадочной канализации и их сбросе в приемную камеру ОСК в общем потоке после смешения не будет происходить увеличения не только фосфора, но и других показателей (аммоний, взвешенные вещества, ионы кальция, магния и др.), что повышает эффективность работы ОСК, снижая нагрузку на сооружения механической и биологической очистки.

Новизна и изобретательский уровень подтверждены тремя патентами на изобретение (RU 2593877, дата публикации 27.05.2016, Бюл. № 15; RU 2654969, дата публикации 23.05.2018, Бюл. № 15; RU 2708310, дата публикации 05.12.2019 г., Бюл. №34).

4. Технологическая схема очистки высококонцентрированных стоков внутриплощадочной канализации от фосфора с определением основных технико-экономических показателей.

Все расчёты приведены в ценах 2017 года. Расход сточных вод внутриплощадочной канализации принят на основании расчёта балансовой схемы ОСК г. Новосибирска, и составил 10500 м³/сут.

Для определения технико-экономических показателей было рассмотрено три варианта.

Первый вариант – рассмотрение существующей схемы очистки стоков ОСК г. Новосибирска с определением выплат за водопользование без строительства дополнительных сооружений для удаления фосфора. Сооружения в настоящий момент работают по следующей схеме: сточные воды последовательно проходят сооружения механической очистки (решетки, песколовки, первичные отстойники), блок биологической очистки (аэротенки и вторичные отстойники), обеззараживаются на станции УФО и попадают в р. Обь. В соответствии с принятой схемой обработки осадков ИАИ подается в радиальные уплотнители, а сырой осадок с влажностью 94,5–95% из первичных отстойников поступает в метантенки. Затем уплотненный активный ил подается в метантенки или напрямую на сгустители, после подвергается центри-

фугированию совместно с уплотненным сырым осадком. Для интенсификации мехобезвоживания вводят раствор флокулянта.

В результате обработки осадков образующиеся высококонцентрированные отделившиеся потоки сточной воды (иловая вода уплотнителей, фугат, фильтрат сгустителей, дренажная вода иловых полей) сбрасываются в приемную камеру ОСК. Каждый из видов стоков имеет повышенные, по сравнению со сточной жидкостью, поступающей от населенных пунктов, значения таких показателей как взвешенные вещества, БПК_{полн}, ХПК, азот аммония, фосфор и др.

Для снижения объемов образующегося избыточного активного ила на ОСК были приняты радиальные илоуплотнители. В результате уплотнения в иловую воду происходит высвобождение, прежде всего, азота и фосфора за счет длительного нахождения. Концентрация азота и фосфора может увеличиваться до 30 мг/л в зависимости от сезона года. По проектной схеме иловая вода сбрасывается перед аэротенками.

В метантенках происходит насыщение стоков не только органическими веществами, но азотом и фосфором. Анаэробно сброженный осадок и уплотненный активный ил затем подвергаются обезвоживанию в декантерах. Фугат сбрасывается перед уплотнителями сырого осадка, а уже иловая вода данного сооружения сбрасывается в приемную камеру ОСК. Также в процессе центрифугирования наблюдается увеличение фосфора фосфатов (возможно повышение до 100 мг/л) и азота аммонийного (до 70 мг/л).

На случай остановки цеха обезвоживания осадка или отсутствия в требуемом количестве флокулянта предусмотрены аварийные иловые площадки на естественном основании каскадного типа. Общая площадь иловых полей составляет 110 га, осадок накапливается с момента ввода ОСК в эксплуатацию. Образующиеся дренажные сточные воды также сбрасываются в приемную камеру. Так как по условиям Сибири работа иловых полей сезонная, то и поступление этих стоков оказывает сезонное влияние на работу станции. В весенне-летний период при большом разбавлении тальми и дождевыми водами концентрация взвешенных веществ составляет 100–200 мг/л, азота аммонийного до 85 мг/л, фосфора фосфатов до 35 мг/л.

Таким образом, поступление возвратных потоков от сооружений по обработке и обезвоживанию осадков будет приводить к увеличению нагрузки на сооружения биологической и механической очистки за счет концентрации взвешенных веществ (возможно увеличение до 70 мг/л), азота аммонийного (до 10 мг/л) и фосфора (до 1,5 мг/л).

По второму варианту удаление фосфора происходит на существующих канализационных очистных сооружениях на стадии биологической очистки в аэротенках с вводом реагента в поток циркулирующего активного ила.

В данной схеме в циркулирующий поток осуществляется ввод хлорного железа в соотношении $P:Fe^{3+}=1:4$, то есть на один грамм фосфора вводится 4 грамма железа (III). Расход сточной жидкости принят на основании расчёта балансовой схемы ОСК г. Новосибирска, и составил $157470,5 \text{ м}^3/\text{сут}$. Для расчётов принимаем расход сточной жидкости $157500 \text{ м}^3/\text{сут}$.

В результате расчета второй вариант позволяет снизить концентрацию фосфора до $0,7 \text{ мг/л}$ или ниже, при этом общее увеличение себестоимости очистки стоков составит примерно $2,2 \text{ руб./м}^3$ сточной жидкости.

Третий вариант предусматривает удаление фосфора на стадии очистки высококонцентрированных стоков внутриплощадочной канализации (рисунок 5).

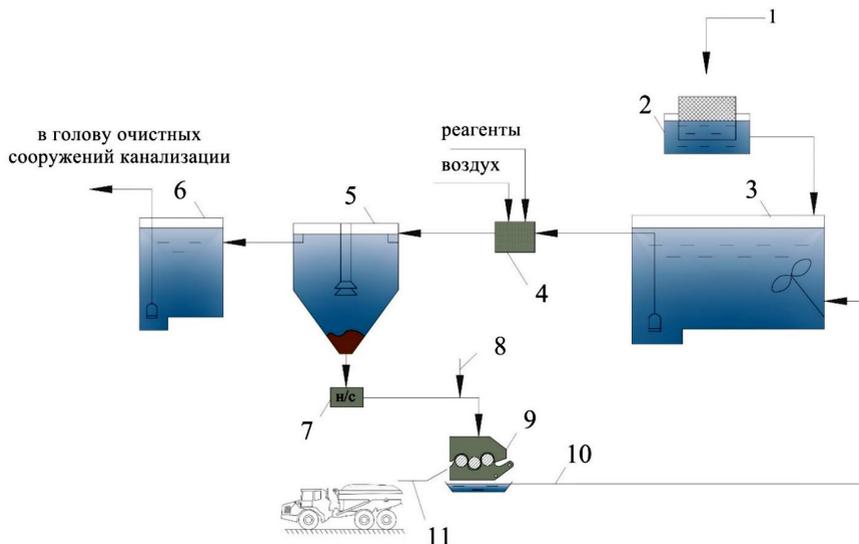


Рисунок 5 – Схема узла физико-химической очистки возвратных потоков:

- 1 – поступающие на физико-химическую очистку возвратные потоки;
- 2 – барабанное сито; 3 – резервуар-усреднитель; 4 – камера реакции;
- 5 – отстойник физико-химической очистки; 6 – резервуар сбора очищенной сточной жидкости внутриплощадочной канализации; 7 – насосная станция;
- 8 – флокулянт; 9 – фильтр-пресс; 10 – фильтрат; 11 – кек

Производственные стоки, отделяющиеся в результате обработки осадков (уплотнения, сгущения, обезвоживания избыточного активного ила и сырого осадка) площадки ОСК, процеживаются через барабанное сито для снятия крупных включений и поступают в резервуар-усреднитель для усреднения; затем усреднённый по расходу и составу сток поступает в камеру реакции, куда последовательно вводится раствор извести в соотношении $P:Ca^{2+}=1:1,5$,

и раствор гидроксида натрия для повышения pH до 10,5–11 и воздух для перемешивания реагента и сточной жидкости, а также для ускорения образования зародышей и дозародышей кристаллов CaNH_4PO_4 , MgNH_4PO_4 . В отстойниках физико-химической очистки происходит осаждение кристаллов и взвешенных частиц, присутствующих в производственных стоках. Освобожденная от фосфора сточная жидкость направляется в резервуар для сбора сточной жидкости и далее насосом перекачивается в приемную камеру площадки ОСК, а образовавшийся в отстойниках осадок обезвоживается на фильтр-прессах и может использоваться в качестве органоминерального удобрения. Расчёты показали, что при внедрении второго варианта можно достичь существенного снижения концентрации фосфора в очищенной сточной жидкости, сбрасываемой в водоем (до 0,7 мг/л) при строительных (65 млн. руб.) и эксплуатационных затратах (121,7 млн. руб./год). Увеличение себестоимости очистки будет незначительным – 0,74 руб./м³ сточной жидкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе выполнения исследований были получены следующие результаты:

1. В результате производственных испытаний выявлены места наибольшего обогащения сточных вод фосфором ОСК, а именно: цех механического обезвоживания осадков и сооружения по обработке осадков.

2. Для подтверждения производственных данных проведены лабораторные испытания с уплотненным активным илом и сырым осадком, которые показали, что увеличение концентрации фосфора практически не зависит от времени центрифугирования, а зависит от скорости вращения ротора: чем выше скорость вращения ротора, тем выше степень высвобождения фосфора из живой клетки.

3. Для удаления фосфора физико-химическим методом использованы соли кальция и магния, что позволяет получить осадок, не содержащий ионов тяжелых металлов.

4. Эксперименты по удалению фосфора из сточных вод подщелачиванием NaOH показали возможность использования этого реагента для эффективного удаления фосфора за счёт присутствия в сточной жидкости ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Использование NaOH в сочетании с CaO позволяет не только сократить объёмы осадка, но и добиться высокого эффекта удаления фосфора.

5. Получены математические зависимости, описывающие изменение концентрации фосфора от pH и объёма вводимого реагента.

6. Технико-экономическое сравнение вариантов показало, что по капитальным и эксплуатационным затратам, срокам окупаемости и себестоимости наиболее приемлемым вариантом является схема удаления фосфора из стоков внутриплощадочной канализации. Согласно этой схеме, снижение фосфора в исходной сточной жидкости на 30–50 % позволяет получить в очищенной сточной жидкости концентрацию фосфора до 0,7 мг/л с учетом его использования на стадии биологической очистки.

III ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Научные статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных Высшей аттестационной комиссией Министерства науки и высшего образования Российской Федерации:

1. Матюшенко Е. Н. Способ очистки сточной жидкости от фосфатов и сульфатов / Г. Т. Амбросова, Е. Н. Матюшенко // Известия вузов. Строительство – 2017. – №7 – С.110. (0,06 п. л. /0,03 п. л.)

2. Матюшенко Е. Н. Компактная установка для очистки стоков предприятий пищевой промышленности / Г. Т. Амбросова, Е. Н. Матюшенко, Н. В. Синеева // Строительство и техногенная безопасность. – 2017. – №8 (60). – С. 115–122. (0,5 п. л. /0,17 п. л.)

3. Матюшенко Е. Н. Места дефосфотирования городской сточной жидкости и эффект удаления фосфора реагентами / Г. Т. Амбросова, Е. Н. Матюшенко, Н.В. Синеева // Вода и экология: проблемы и решения. – 2017. – №4 (72). – С. 13–25. (0,81 п. л. /0,27 п. л.)

4. Матюшенко Е. Н. Удаление фосфора из стоков внутриплощадочной канализации / Г. Т. Амбросова, Е. Н. Матюшенко, Т. А. Купницкая, Н. В. Синеева // Известия вузов. Строительство. – 2018. – №10. – С. 60–70 (0,69 п. л. /0,17 п. л.)

5. Матюшенко Е. Н. Повышение эффективности работы очистных сооружений канализации при реагентной очистке возвратных потоков от фосфора / Е. Н. Матюшенко, Т. М. Гундырева // Водоснабжение и санитарная техника. – 2019. – №4. – С. 60–67 (0,5 п. л. /0,25 п. л.)

6. Матюшенко Е.Н. Повышение эффективности работы узла обработки осадков городских очистных сооружений канализации / Е.Н. Матюшенко // Известия вузов. Строительство. – 2019. – №6. – С. 42–52 (0,69 п. л.)

7. Матюшенко Е. Н. Удаление фосфора из возвратных потоков площадки очистных сооружений канализации / Е.Н. Матюшенко // Вода и экология: проблемы и решения. – 2019. – Т.24. – №2 (78). – С. 40–49 (0,62 п. л.)

Публикации в других изданиях

8. Матюшенко Е. Н. Методы удаления фосфора из сточных вод / Е. Н. Матюшенко, Е. С. Белозерова, Т. И. Гейсадинов, Т. В. Нагорная // Сб. науч. тр.: Научный потенциал студентов и молодых ученых Новосибирской области. – Новосибирск: НГТУ. – 2016. – С. 124–127. (0,12 п. л./0,03 п. л.)

9. Матюшенко Е. Н. Реагентное удаление фосфатов из сточных вод / Е. Н. Матюшенко, Е. С. Белозерова, Т. И. Гейсадинов, Т. В. Нагорная // Материалы XVII Всеросс. науч.-техн. конф. для студентов, аспирантов и молодых учёных: Наука. Промышленность. Оборона. – 2016. – Новосибирск: НГТУ. – 2016. – Т.3. – С. 253–258. (0,19 п. л./0,05 п. л.)

10. Матюшенко Е. Н. Методы удаления фосфора из сточных вод / Е. Н. Матюшенко, Е. С. Белозерова // Сб. тр. VI Всеросс. науч.-прак. конф.: Неразрушающий контроль: электронное приборостроение, технологии, безопасность. – Томск: ТПУ. – 2016. – Т. 3. – С. 209–212. (0,25 п. л./0,13 п. л.)

11. Матюшенко Е. Н. Фосфор в сточных водах – анализ методов удаления / Г. Т. Амбросова, А. А. Функ, Е. Н. Матюшенко // ВодаMagazine. – 2016. – №7 (107). – С.32–35. (0,25 п. л./0,08 п. л.)

12. Матюшенко, Е. Н. Возможные способы удаления фосфора из сточных вод / Е. Н. Матюшенко, Е. С. Белозерова, Т. В. Нагорная, Т. И. Гейсадинов // Материалы 72-ой науч. конф. профессоров, преподавателей, научных работников, инженеров и аспирантов ун-та: Архитектура – строительство – транспорт. – 2016. – Санкт-Петербург: СПбГАСУ. – 2016. – Ч.2. – С. 183–186. (0,25 п. л./0,06 п. л.)

13. Ambrosova Galina, Matyushenko Evgeny, Funk Anna. On the question of reduction of phosphates. Proceeding of 8th International Conference Contemporary Problems of Architecture and Construction. Yerevan, Armenia, October 26-28, 2016. – pp. 7–9. (0,19 п. л./0,06 п. л.)

14. Матюшенко, Е. Н. Источники повышения концентрации фосфора в сточной жидкости, поступающей на очистные сооружения канализации, и способы их устранения / Г. Т. Амбросова, Е. Н. Матюшенко, А. А. Функ, Н. В. Синеева // Сб. науч. тр. III Крымской Международ. науч.-прак. конф. «Строительство и техногенная безопасность»: Безопасность среды жизнедеятельности. – Симферополь: КФУ им. В.И. Вернадского. – 2016. – №5 (57). – С. 24–31. (0,5 п. л. /0,13 п. л.)

15. Матюшенко, Е. Н. Удаление фосфатов из сточных вод методом фильтрования / Е. Н. Матюшенко, Т. И. Гейсадинов // Материалы XVIII Всеросс. науч.-техн. конф. для студентов, аспирантов и молодых учёных: Наука.

Промышленность. Оборона. – 2017. – Новосибирск: НГТУ. – 2017. – Т. 3. – С. 247–252. (0,19 п. л./0,09 п. л.).

16. Матюшенко, Е.Н. Комбинированный метод удаления соединений азота и фосфора из сточных вод / Е.Н. Матюшенко, Е.С. Белозерова, Т.В. Нагорная // Материалы XVIII Всеросс. науч.-техн. конф. для студентов, аспирантов и молодых учёных: Наука. Промышленность. Оборона. – 2017. – Новосибирск: НГТУ. – 2017. – Т. 3. – С. 253–258. (0,19 п. л./0,06 п. л.)

17. Ambrosova Galina, Matyushenko Evgeny, Funk Anna. The combined method of phosphorus removal from municipal wastewater. Collection of abstracts of 9th International Conference Contemporary Problems of Architecture and Construction. Batumi, Georgia, September 13–18, 2017. – pp. 112–113. (0,13 п. л./0,04 п. л.)

18. Матюшенко, Е. Н. Компактная установка для очистки стоков предприятия пищевой промышленности // Г. Т. Амбросова, Е. Н. Матюшенко, Н. В. Синеева // Прогр. и тезисы IV Крымской Международ. науч.-практ. конф.: Методология безопасности среды жизнедеятельности. –Симферополь: КФУ им. В.И. Вернадского. – 2017. – С. 14. (0,06 п. л./0,02 п. л.)

19. Матюшенко, Е. Н. Исследования мест обогащения внутриплощадочных сточных вод фосфором и способы его удаления / Е. Н. Матюшенко, Г. Т. Амбросова / Материалы XI Международного водно-химического форума, Минск: Ковчег, – 2018. – С. 98 – 105. (0,5 п. л. /0,25 п. л.)

20. Матюшенко, Е. Н. Очистка возвратных потоков площадки очистных сооружений канализации от биогенных элементов / Е. Н. Матюшенко / Сборник трудов Международной науч.-практ. конф.: Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность, Севастополь: СевГУ, – 2019. – С. 1004 – 1009. (0,37 п. л.)

Патенты

21. Пат. 2593877 Российская Федерация МПК C02F 9/04, C02F 1/58, C02F 101/10, C02F 103/28, C02F 103/22. Способ очистки сточной жидкости от фосфатов и сульфатов / Амбросова Г. Т., Матюшенко Е. Н., Гавриленко К. П., Немшилова М. Ю., Разгоняева К. А.; заявитель и патентообладатель НГАСУ (Сибстрин), Амбросова Г. Т., Матюшенко Е. Н., Гавриленко К. П., Немшилова М. Ю., Разгоняева К. А. – №2014144829; заявл. 05.11.2014; опубл. 10.08.16, Бюл. № 22. – 9 с. (0,56 п. л. / 0,1 п. л.)

22. Пат. 2654969 Российская Федерация МПК C02F 9/04, C02F 3/02, C02F 1/58, C02F 103/20, C02F 103/22. Способ удаления фосфора из сточных вод / Амбросова Г. Т., Матюшенко Е. Н., Белозерова Е. С., Гейсадинов Т. И.,

Нагорная Т. В., Функ А. А.; заявитель и патентообладатель НГАСУ (Сибстрин), Амбросова Г. Т., Матюшенко Е. Н., Белозерова Е. С., Гейсаддинов Т. И., Нагорная Т. В., Функ А. А. – №20171109034; заявл. 17.03.2017; опубл. 23.05.18, Бюл. № 15. – 8 с. (0,5 п. л. / 0,08 п. л.)

23. Пат. 2708310 Российская Федерация МПК C02F 9/14, C02F 11/143, C02F 1/58, C02F 101/10, C02F 103/20. Способ удаления фосфора из сточных вод внутриплощадочной канализации канализационных очистных сооружений / Матюшенко Е. Н., Возный В. А.; заявитель и патентообладатель НГАСУ (Сибстрин). – №2018144928; заявл. 17.12.2018; опубл. 05.12.19, Бюл. № 34. – 8 с. (0,5 п. л. / 0,25 п. л.)

Компьютерная верстка *В. С. Весниной*

Подписано к печати 06.04.2021. Формат 60×84 ¹/₁₆. Бум. офсетная.

Усл. печ. л. 1,3. Тираж 120 экз. Заказ 16.

Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет.
190005, Санкт-Петербург, 2-я Красноармейская, д. 4.

Отпечатано на МФУ. 198095, Санкт-Петербург, ул. Розенштейна, д. 32, лит. А.