

## МЕСТА ДЕФОСФАТИРОВАНИЯ ГОРОДСКОЙ СТОЧНОЙ ЖИДКОСТИ И ЭФФЕКТ УДАЛЕНИЯ ФОСФОРА РЕАГЕНТАМИ

Амбросова Г. Т., Матюшенко Е. Н., Синеева Н. В.

## PLACES OF DEPHOSPHORIZATION OF URBAN WASTEWATER AND EFFECT OF REMOVING PHOSPHORUS BY REAGENTS

Ambrosova G. T., Matyushenko E. N., Sineeva N. V.

### Аннотация

Изложена проблема, существующая в области очистки сточных вод, связанная с эвтрофированием водоемов при сбросе в них с очищенными стоками остаточных концентраций фосфора. Перечисляются негативные последствия, включая рост водорослей в водоемах, используемых для хозяйственно-бытовых целей. Указываются места и причины наиболее интенсивного выделения фосфора в ходе очистки сточной жидкости и обработки осадков. Поступающая на очистные сооружения канализации (ОСК) сточная жидкость имеет несколько источников насыщения фосфором: стоки от жилой застройки и промышленных предприятий, иловая вода уплотнителей избыточного активного ила или иловая вода уплотнителей совместного сгущения сырого осадка и избыточного активного ила, иловая вода уплотнителей промытого осадка в схемах с метантенками и вакуум-фильтрами, а также иловая вода иловых площадок, фугат центрифуг и фильтрат фильтр-прессов. Приводится сравнительная оценка реагентов, применяемых в настоящее время для извлечения фосфора, указываются необходимые условия для успешного протекания процесса кристаллизации. Анализируются экспериментальные данные с точки зрения возможного их применения на действующих ОСК.

**Ключевые слова:** эвтрофирование, дефосфатирование, сточная жидкость, фосфор, реагенты.

### Введение

С начала 1960-х до середины 1980-х годов считалось, что исключить загрязнение водоемов можно при сбросе в них сточной жидкости, освобожденной от нерастворимых и растворимых органических загрязнений. Полагали, что достаточно удалить из сточной жидкости взвешенные вещества, снизить биохимическое потребление кислорода (БПК) и будет исключено загрязнение водоемов, сопровождающееся их цветением. К концу 1970-х годов СССР являлся единственным государством в мире, которое обеспечило практически все населенные пункты городского типа комплексами, предусматривающими пол-

### Abstract

This article describes the problem existing in the field of wastewater treatment which is associated with eutrophication of water bodies resulting from the discharge of purified wastewater with residual concentration of phosphorus. Negative consequences, including the growth of algae in water bodies used for domestic purposes, are listed. Places and causes of the most intensive allocation of phosphorus during wastewater and sludge treatment are pointed. Wastewater incoming to a wastewater treatment plant (WWTP) has several sources of phosphorus saturation: wastewater from housing estate and industrial enterprises, sludge water of excessive activated sludge compactors or sludge water of joint compactors of raw sludge and excess activated sludge, sludge water of sludge dewatering basin of combined thickening raw sludge and excessive activated sludge, sludge water of sludge dewatering basin of washed sludge in schemes with sludge digesters and vacuum filters, as well as sludge water from sludge beds, centrifuge effluent of centrifuges and filtrate of filter presses. Comparative evaluation of reagents currently used to extract phosphorus is given, and necessary conditions for a successful crystallization process are shown. Experimental data are analyzed from the point of view of their possible application at functioning WWTPs.

**Keywords:** eutrophication, dephosphorization, wastewater, phosphorus, reagents.

ную биологическую очистку смеси бытовых и производственных стоков. К сожалению, время не оправдало надежды специалистов: водоемы продолжали цвести даже при сбросе очищенной сточной жидкости с концентрацией взвешенных веществ 10–15 мг/л и БПК<sub>пол</sub> 15–20 мг/л. Впоследствии многочисленные исследования ученых показали, что цветение водоемов вызвано присутствием в сбрасываемых в них стоках биогенных элементов (азота и фосфора).

В чем состоит опасность цветения водоемов? Прежде всего в насыщении природной воды канцерогенными веществами (альготоксинами), которые выделяются в окружающую среду

в процессе жизнедеятельности некоторых сине-зеленых водорослей родов *Aphanizommon*, *Microcystis*, *Nostes*, *Anabaena*, *Nodularia*, *Gloeotrichia* и золотистых водорослей вида *Primnesium parvum* [9]. В результате природная вода становится непригодной для питьевых целей, так как при длительном употреблении такой воды у человека развивается цирроз печени или нарушается работа центральной нервной системы. Интенсивное развитие водорослей со временем нарушает и условия обитания флоры и фауны водоемов, так как к концу вегетационного периода они осаждаются на дно водоема, загнивают и обогащают природную воду продуктами анаэробного разложения органических веществ [8]. Ухудшаются органолептические и физико-химические показатели природной воды, нарушается кислородный баланс водоема, да и сам водоем, покрытый в летний период зеленой ряской, не может доставлять эстетического удовольствия (рис. 1).

Первоначально предполагалось проблему эвтрофирования водоемов решить путем удаления из сточной жидкости только одного биогенного элемента, а именно азота, применив нитрификацию и денитрификацию. Удаление только одного биогенного элемента на функционирующих ОСК намного проще технически и экономически. Однако в результате проведения многочисленных отечественных и зарубежных исследований был установлен факт превалирующего воздействия на эвтрофирование водоемов фосфора [7]. Цветение водоема возможно даже при очень низких значениях фосфора (немного более 0,2 мг/л).



Рис. 1. Последствие интенсивного эвтрофирования водоема

### Способы удаления фосфора из городской сточной жидкости

На сегодня существует три принципиально отличных метода удаления фосфора из сточной жидкости: биологический, физико-химический и комбинированный [1]. Из всех перечисленных методов самым привлекательным является биологический, однако его крайне сложно организовать в производственных условиях, особенно при совмещении с процессом нитрификации и денитрификации. Зарубежными исследователями были предприняты попытки совместить биологический метод удаления фосфора с нитрификацией и денитрификацией. С этой целью в состав узла биологической очистки сточной жидкости была включена анаэробная зона, которая, по мнению исследователей, необходима для насыщения сточной жидкости легко окисляемым питательным субстратом, используемом в дальнейшем для успешного протекания денитрификации и удаления фосфора биологическим путем. К сожалению, эти два процесса не совместимы между собой в технологическом отношении. Для биологического метода извлечения фосфора в аэротенке необходимо поддерживать возраст активного ила 0,5–1 сут, в то время как нитрификация и денитрификация протекает при возрасте активного ила 12–16 сут. Этот метод успешно можно реализовать только при очистке производственных стоков, содержащих легко окисляемый питательный субстрат, представленный углеводами (спиртами, глюкозой или кислотами карбонового ряда).

Физико-химические методы предполагают связывание фосфора в трудно растворимую соль ортофосфорной кислоты путем введения в сточную жидкость химических реагентов. Самыми распространенными реагентами при физико-химическом методе являются соли алюминия и железа, а также известь. Этот метод позволяет снизить фосфор вплоть до нуля при любых исходных значениях фосфора. Реагентные методы удаления фосфора были основательно изучены в нашей стране в конце 1960-х и начале 1970-х годов [13], что-то было заимствовано из химической и азотно-туковой промышленности. На первый взгляд реагентный метод прост в реализации и эффективен по степени удаления фосфора, однако ему присущ ряд существенных недостатков.

ков, основным из которых является образование больших объемов органоминерального осадка, содержащего ионы железа или алюминия и относящегося к химическим осадкам, подлежащим размещению на специальных полигонах.

Комбинированные методы предполагают сочетание биологических и физико-химических методов, к существенному недостатку которых относится дополнительное строительство сооружений, соизмеримых, а иногда и превышающих объемы вторичных отстойников, что значительно увеличивает капитальные и эксплуатационные затраты.

#### **Описание схем функционирующих очистных сооружений канализации и узлы интенсивного дефосфатирования сточных вод**

Цель настоящих исследований состоит в изучении мест интенсивного обогащения сточной жидкости фосфором на функционирующих ОСК и разработке простых и эффективных способов его снижения.

На сегодня в Российской Федерации ОСК, возведенные по проектам 1960–70-х годов прошлого столетия, работают по устаревшим технологиям. С позиций сегодняшнего дня в этих проектах были непреднамеренно включены узлы, являющиеся местом интенсивного дефосфатирования, т. е. обогащения сточной жидкости фосфором. К таким местам относятся первичные отстойники с подачей в них избыточного активного ила для его уплотнения, преаэраторы или биокоагуляторы в сочетании с первичными отстойниками, регенераторы аэротенков, работающих при низкой нагрузке по органическим загрязнениям, илоуплотнители избыточного активного ила, уплотнители, сгустители или накопители сырого осадка и избыточного активного ила, метантенки, аэробные стабилизаторы, иловые площадки с системой отвода дренажной воды, центрифуги и фильтр-прессы. Ниже приводятся конкретные примеры технологических схем и фактические значения фосфора в иловых или дренажных водах, в фугате или фильтрате. На рис. 2 изображена технологическая схема ОСК г. Искитима.

На данном объекте первичным местом дефосфатирования считаются преаэраторы, в которые подается весь избыточный активный ил, илоуплотнители на этой станции отсутствуют. В 1960-е годы преаэраторы применялись исклю-

чительно для повышения качества осветленной сточной жидкости, т. е. снижения концентрации органических загрязнений, поступающих в аэротенки. Такая технология в то время действительно была передовой, так как не только сокращала размеры аэротенков, но и значительно уменьшала затраты на электроэнергию, расходуемую на подачу воздуха в аэротенки.

На этом объекте процесс дефосфатирования получает дальнейшее развитие в первичных отстойниках, так как активный ил и сырой осадок находятся в контакте в анаэробных условиях в течение 8 ч. (в радиальных отстойниках) или 24 ч. (в вертикальных отстойниках). Наиболее интенсивно процесс дефосфатирования протекает в теплый период года при высокой температуре сточной жидкости. По данным эксплуатации за счет дефосфатирования концентрация фосфатов после первичных отстойников постоянно увеличивается примерно на 1–2,5 мг/л.

Другим местом дефосфатирования на данном объекте является регенератор аэротенка. На этой стадии дефосфатирование происходит из-за низкой фактической нагрузки на активный ил по органическим загрязнениям, способствующей самоокислению активного ила; при этом сточная жидкость обогащается фосфатами на 0,2–0,7 мг/л.

Следующим местом дефосфатирования являются метантенки, в которых в результате распада органических веществ иловая вода сброженного осадка насыщается не только азотом (в среднем до 600–650 мг/л), но и фосфором. Его концентрация может увеличиваться до 50–60 мг/л (по Р) в зависимости от глубины распада органических веществ. Ориентировочно только за счет сброса фугата, образующегося при обезвоживании анаэробно сброженного осадка и сбрасываемого в голову сооружений, концентрация фосфатов в поступающей на очистку сточной жидкости может увеличиваться примерно на 1–1,5 мг/л.

На Новосибирской станции аэрации (рис. 3) существует несколько мест обогащения иловой воды фосфатами: уплотнители избыточного активного ила, метантенки, уплотнители промывного осадка, центрифуги, фильтр-прессы и иловые площадки. На этом объекте избыточный активный ил уплотняется в радиальных илоуплотнителях в течение 13–16 ч. в зависимости от времени года. Особенно высока степень обогащения

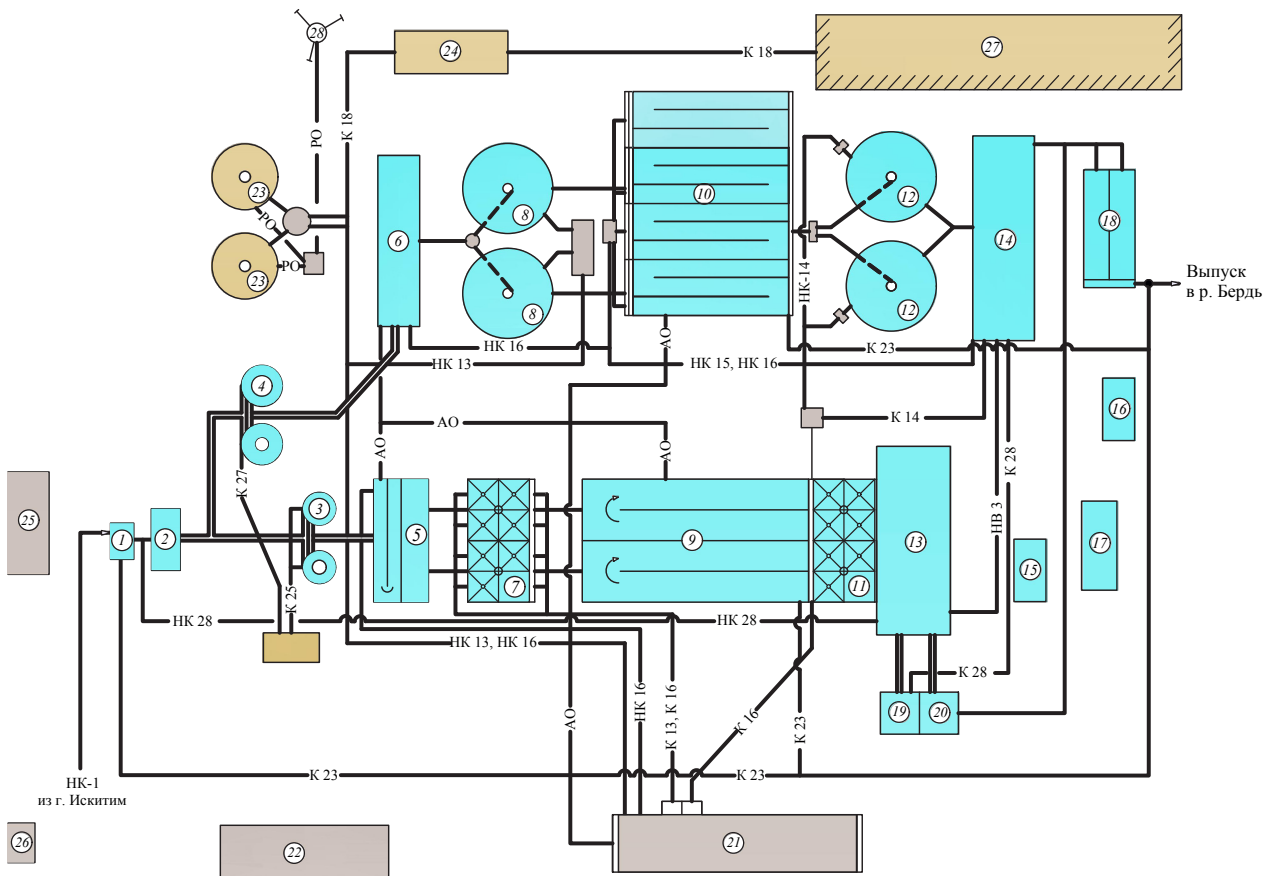


Рис. 2. Технологическая схема ОСК г. Искитима (Новосибирская обл.):

- 1 — камера гашения напора; 2 — здание комминаторов; 3 — песколовки горизонтальные с круговым движением воды (I очередь); 4 — песколовки горизонтальные с круговым движением воды (II очередь); 5 — преаэратор (I очередь); 6 — преаэратор (II очередь); 7 — первичный вертикальный отстойник (I очередь); 8 — первичный радиальный отстойник (II очередь); 9 — азотенки двухкоридорные с регенераторами (50 %) (I очередь); 10 — азотенки трехкоридорные с регенераторами (33%) (II очередь); 11 — вторичные вертикальные отстойники (I очередь); 12 — вторичные радиальные отстойники (II очередь); 13 — фильтры щебеночные (I очередь); 14 — фильтры песчаные (II очередь); 15 — хлораторная (I очередь); 16 — хлораторная (II очередь); 17 — контактный резервуар (I очередь); 18 — контактный резервуар (II очередь); 19 — резервуар грязной воды; 20 — резервуар чистой воды; 21 — воздуходувная станция; 22 — метантенки; 23 — цех механического обезвоживания осадка; 24 — иловые площадки на естественном основании без дренажа

иловой воды фосфором в теплый период, когда загружаемый активный ил очень быстро погружается в анаэробные условия, в результате чего и происходит дефосфатирование. Согласно производственным данным концентрация фосфора в иловой воде после уплотнителей возрастает с 4–6 мг/л до 20–25 мг/л (по Р).

В метантенках иловая вода сброженного осадка обогащается фосфатами в первую очередь за счет распада органических веществ и разрушения макро- и микронуклеусов, состоящих на 80–95 % из ортофосфорной кислоты. Иловая вода сброженного осадка при этом имеет концентрацию фосфора примерно 30–40 мг/л (по Р).

Согласно проектной схеме на Новосибирской станции аэрации для обезвоживания осадка были приняты вакуум-фильтры, которые через несколько лет их эксплуатации были заменены на более современное оборудование: центрифуги и фильтр-прессы. В настоящее время центрифуги используются для обезвоживания сгущенного избыточного активного ила, а сброженный осадок или смесь сырого осадка и части избыточного активного ила подается на фильтр-прессы. В проектной схеме в состав узла механического обезвоживания осадка входили резервуар для промывки анаэробно сброженного осадка и уплотнители для сгущения промытого осадка перед его подачей на вакуум-фильтры. Продолжитель-



концентрация фосфора в фугате достигает 35–60 мг/л, а в фильтрате 45–70 мг/л. Таким образом, с учетом иловых и дренажных вод, фугата и фильтрата концентрация фосфора на входе Новосибирской станции аэрации увеличивается примерно на 1–3 мг/л и составляет 4–8 мг/л (по Р).

На ОСК города Якутска (рис. 4) местом дефосфатирования является анаэробная зона биореактора, в которой иловая смесь в зависимости от времени суток находится примерно 1–4 ч. В ночной период, при минимальном притоке сточной жидкости, продолжительность нахождения активного ила в анаэробных и бескислородных условиях резко возрастает. На этом объекте для биологической очистки сточной жидкости принято два семизонных биореактора, каждый состоящий из двух анаэробных, трех бескислородных (денитрификатор) и двух аэробных (нитрификатор) зон. Практика эксплуатации этого объекта показала, что в анаэробных и бескислородных зонах сточная жидкость обогащается фосфором на 2–3 мг/л.

Следующим местом дефосфатирования на этом объекте является резервуар-накопитель сырого осадка и избыточного активного ила, предусмотренный для равномерной подачи осад-

ка в барабанные гравитационные сгустители, работающие с флокулянтom. Согласно данным эксплуатации в фильтрате после барабанных сгустителей концентрация фосфора находится на уровне 30–60 мг/л в зависимости от времени года и продолжительности нахождения смеси в накопителе. В летний период при повышении температуры смеси осадка процессы дефосфатирования интенсифицируются.

Значительная доля фосфатов поступает в голову сооружений от фильтр-прессов, обезвоживающих анаэробно сброженный осадок. Согласно данным эксплуатации в фильтрате содержание фосфора увеличивается до 50–80 мг/л.

В 2013 г. на ОСК г. Якутска в эксплуатацию введен резервуар-усреднитель, принимающий в основном стоки выгребных ям. Сегодня это сооружение является местом максимального обогащения сточной жидкости фосфором, его концентрация может возрастать в зависимости от качества содержимого выгребных ям до 60–120 мг/л (по Р). При этом доля стоков из выгребных ям составляет 1–2 % по отношению к общему количеству сточной жидкости, поступающей на ОСК.

На рис. 5 приведена схема локальных очистных сооружений канализации (ЛОСК) неболь-

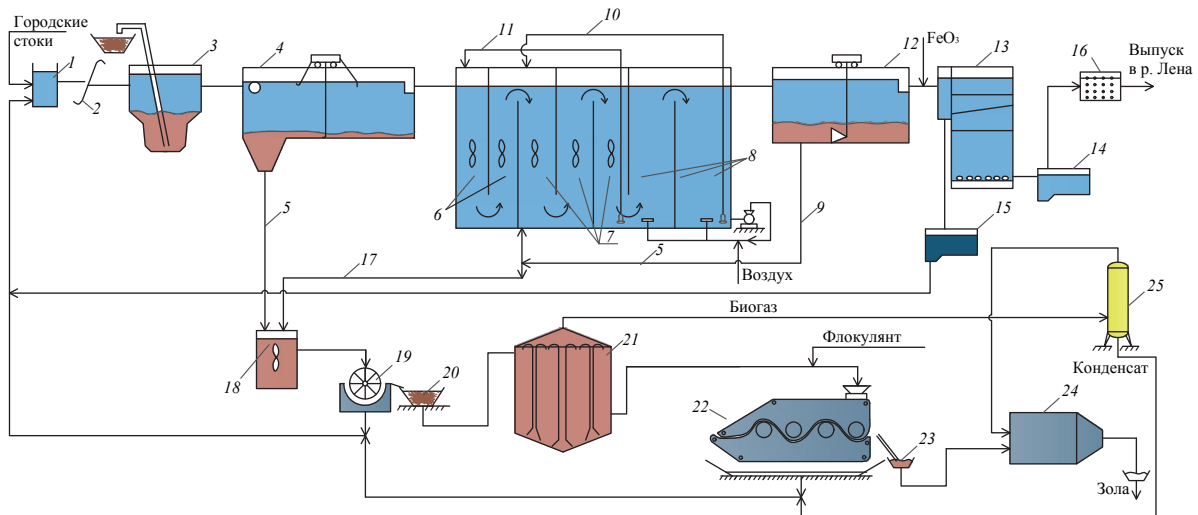


Рис. 4. Технологическая схема ОСК г. Якутска (республика Саха (Якутия)):

- 1 — камера гашения напора; 2 — решетка; 3 — тангенциальная песколовка; 4 — горизонтальный первичный отстойник;
- 5 — сырой осадок; 6 — анаэробные зоны семизонного биореактора; 7 — бескислородные зоны (денитрификатор);
- 8 — нитрификатор; 9 — внешний контур циркуляции активного ила; 10, 11 — внутренние контуры циркуляции активного ила; 12 — вторичный горизонтальный отстойник; 13 — песчаный фильтр; 14 — резервуар чистой воды; 15 — резервуар грязной воды; 16 — УФО; 17 — избыточный активный ил; 18 — сборный резервуар сырого осадка и активного ила; 19 — барабанный гравитационный сгуститель; 20 — сборник сгущенного осадка; 21 — метантенк; 22 — фильтр-пресс; 23 — обезвоженный осадок; 24 — барабанная сушилка; 25 — осушение биогаза

шого мясокомбината, где также были выявлены места интенсивного обогащения сточной жидкости фосфором. На этом объекте дефосфатирование происходит в основном на стадии денитрификации в биореакторе, работающем в режиме контактной стабилизации. В период денитрификации, а он продолжается 4–5 ч в биореакторе поддерживается режим острого дефицита кислорода ( $O_2$  равен 0–0,1 мг/л), благоприятного для протекания процесса дефосфатирования. Фактическая же степень дефосфатирования при денитрификации еще выше, так как на данном объекте часть выделившегося на стадии денитрификации фосфора расходуется на синтез биомассы избыточного активного ила.

Биохимическое окисление активного ила и пены в аэробном стабилизаторе также является причиной дефосфатирования за счет их глубокой минерализации. Если активный ил и пена, загружаемые в аэробный стабилизатор, имеет ориентировочно концентрацию фосфора 2–4 мг/л, то после стабилизатора она возрастает до 16–35 мг/л.

На этом объекте в фильтрате после фильтр-пресса концентрация фосфора повышается на

1–2 мг/л, хотя абсолютные значения фосфора в фильтрате ниже, чем в аэробном стабилизаторе из-за его разбавления в 2–3 раза промывной водой, используемой для регенерации фильтровальной ленты.

На основании ряда исследований, проведенных авторами настоящей статьи, на данном объекте предложен способ очистки сточных вод от фосфатов и сульфатов (патент на изобретение № 2593877).

Дефосфатирование может происходить даже на стадии доочистки стоков, если загрузка фильтров промывается некачественно. Скапливающийся в загрузке активный ил выделяет в окружающую среду фосфор и может увеличивать его концентрацию на 0,5–2,5 мг/л. Степень дефосфатирования зависит не только от количества накопившегося ила, но и времени его нахождения в загрузке. Положение усугубляется тем, что на данном объекте фильтры работают в периодическом режиме, интервалы между включением их в работу составляет 6–8 ч. Контроль за качеством промывки фильтра осуществляется по разнице фосфора до и после фильтра. При увеличении концентрации фосфора в фильтрате на величину

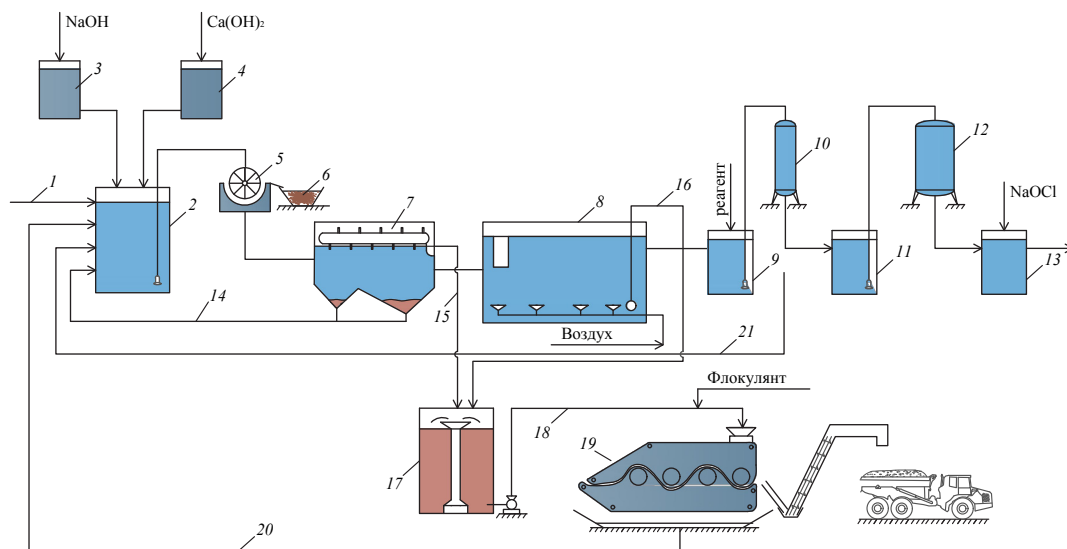


Рис. 5. Технологическая схема ЛОСК мясокомбината:

- 1 — подача производственных и бытовых стоков предприятия; 2 — резервуар-усреднитель; 3 — емкость рабочего раствора щелочи; 4 — емкость рабочего раствора извести; 5 — барабанное сито; 6 — сборник крупных отбросов; 7 — флотатор; 8 — биореактор, работающий в режиме контактной стабилизации; 9 — резервуар биологически очищенных стоков; 10 — песчаный фильтр; 11 — резервуар профильтрованной воды; 12 — фильтр, загруженный реагентом для удаления фосфора; 13 — узел обеззараживания стоков; 14 — возврат осевшего осадка; 15 — пена; 16 — избыточный ил; 17 — аэробный стабилизатор; 18 — стабилизированный осадок; 19 — фильтр-пресс; 20 — фильтрат; 21 — промывная вода песчаного фильтра

более 0,5 мг/л промывку фильтра временно переводят на ручной режим. При выравнивании концентрации фосфора до и после песчаного фильтра эксплуатация переходит на автоматический режим промывки.

На сооружениях биологической очистки часть фосфора расходуется на синтез биомассы, причем абсолютные значения расходуемого фосфора зависят от прироста избыточного активного ила. Так, например, при приросте активного ила 100–1500 мг/л фосфор на стадии биологической очистки может снижаться примерно на 0,7–10 мг/л.

### Исследования различных реагентов для удаления фосфора

В настоящей работе будет дан краткий анализ по применяемым реагентам с указанием их достоинств и недостатков, а также приведены результаты исследований, на основании которых разработаны методы удаления фосфора, позволяющие использовать полученный осадок в качестве органоминерального удобрения.

На сегодня в отечественной и зарубежной практике очистки сточной жидкости для удаления фосфора используются следующие виды реагентов:  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ,  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ , оксихлорид алюминия (ОХА),  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , CaO. Наиболее часто в отечественной практике используют нормальные и основные сульфаты и хлориды алюминия, а также соли железа: сульфат железа (II) и хлорид железа (III) [10, 11]. Возможно использование для очистки сточных вод от фосфора природных материалов (глины, известняк, цеолит, доломит, воллостонит, клиноптилолит и др.), отходов производства (доменный шлак, осадок водопроводных очистных сооружений), а также промышленных сорбентов (Alumas 320, Polonite, Filtra и др.) [14, 15].

Содержание магния (9,9–12 %) и алюминия (6,8–7,9 %) в сравниваемых реагентах примерно одинаковое. Из всех перечисленных реагентов самым агрессивным в отношении железобетонных конструкций и металла является хлорное железо, а самыми дорогими считаются алюминийсодержащие реагенты и соли хлорного и сернокислого железа. Согласно имеющимся данным применение извести приводит к образованию максимального количества осадка. При исполь-

зовании в качестве реагента солей алюминия или железа образуется химический осадок, который необходимо утилизировать на специальных полигонах. Реагенты, содержащие ионы кальция и магния образуют кристаллический осадок, относящийся к низкосортным органоминеральным удобрениям [5].

Влияние дозы вводимого реагента на эффект удаления фосфора, а также предельно допустимая концентрация [13] ионов вводимого реагента представлено в табл. 1.

Интенсивность процессов, протекающих при введении реагента в сточную жидкость, зависит от многих факторов: температуры и pH среды, концентрации реагирующих веществ, интенсивности перемешивания, наличия пузырьков воздуха в растворе, продолжительности контакта сточной жидкости с реагентом и присутствия веществ, ускоряющих или затормаживающих процесс кристаллизации. Время, необходимое для образования кристаллов труднорастворимой соли, называется индукционным периодом. Так, например, для солей ортофосфорной кислоты в зависимости от условий кристаллизации индукционный период составляет от 0,5 до 24 ч. Кристаллизация протекает только в пересыщенных растворах, а их можно создать концентрацией реагирующих веществ, pH или температурой.

Для солей железа и алюминия, как указывается в литературном источнике [13], благоприятны низкие значения pH, кристаллы ортофосфорной кислоты образуются при pH от 4 до 5,5, хотя возможно образование этих кристаллов и при более высоких значениях [1]. Для солей щелочноземельных металлов (кальция и магния) благоприятна щелочная среда (pH от 10,5 до 11) [6, 12]. При pH более 11 происходит растворение ранее образовавшихся кристаллов осадка.

Для большинства кристаллизующихся веществ наиболее благоприятна низкая температура. Кристаллизация некоторых веществ, например, солей кальция и магния ( $CaCO_3$  и  $MgCO_3$ ) начинается при высокой температуре, которая может составлять 100 °C.

Основным условием успешного протекания процесса кристаллизации является интенсивное перемешивание с наличием большего количества пузырьков газа в растворе. Пузырьки воздуха являются определяющими при кристаллизации

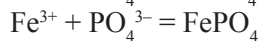
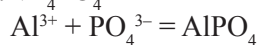
Допустимая остаточная концентрация  $Me^+$  в очищенных стоках при сбросе в водоем

№ п/п	Ион металла	Доза вводимого реагента $Me^+:P$	Эффект удаления фосфора, %	Допустимая остаточная концентрация $Me^+$ в очищенных стоках при сбросе в водоем рыб.-хоз. /ком.-быт. назначения, мг/л
1.	$Al^{3+}$	1:1	75	0,04/0,2
		1,5:1	85	
		2:1	95	
2.	$Fe^{3+}$	1:1	75	0,1/0,3
		1,25:1	85	
		1,5:1	95	
3.	$Ca^{2+}$	71,5:1	60	180/–
		143:1	75	
		214,5:1	99,5–99,7	
		286:1	около 100	
4.	$Mg^{2+}$	2:1	75	40/50
		5:1	85	
		6:1	95	
		10:1	около 100	

Примечание:  $Me^+$  — ион металла реагента.

любого вещества, так как они необходимы для зарождения кристаллов. Способ перемешивания также является важнейшим фактором, влияющим на процесс кристаллизации; при перемешивании увеличивается количество соударений реагирующих веществ, что интенсифицирует процесс кристаллизации. Присутствие в растворе некоторых веществ ускоряет или затормаживает процесс кристаллизации. Например, высокая концентрация хлоридов ускоряет образование многих кристаллов [2].

Механизм процесса удаления фосфора состоит в химическом взаимодействии вводимых ионов алюминия, железа, кальция или магния со свободными ион-фосфатами ( $PO_4^{3-}$ ), присутствующими в сточной жидкости, с образованием труднорастворимых солей ортофосфорной кислоты  $AlPO_4$ ,  $FePO_4$ ,  $Ca_5OH(PO_4)_3$ ,  $MgNH_4PO_4$ ,  $CaNH_4PO_4$



Практически все соли ортофосфорной кислоты, кроме  $K_3PO_4$ ,  $Na_3PO_4$ ,  $(NH_4)_3PO_4$ , имеют малую растворимость. При достаточно высоком содержании в сточной жидкости ионов аммония и высоком значении pH щелочноземельные металлы (кальций и магний) в растворе образуют труд-

норастворимые двухосновные соли кальция или магния: ортофосфат магния аммония  $MgNH_4PO_4$ , ортофосфат кальция аммония  $CaNH_4PO_4$ . Основной для образования  $MgNH_4PO_4$  в щелочной среде является соединение  $MgHPO_4$ , а присутствующий в щелочной среде аммиак  $NH_3$  внедряется в структуру  $MgHPO_4$  с образованием двухосновной соли  $MgNH_4PO_4$ . По аналогичной схеме происходит образование двухосновной соли кальция  $CaNH_4PO_4$ . При наличии в сточной жидкости двух реагирующих веществ (ионов кальция и магния) в первую очередь образуется двухосновная соль магния, так как магний, в сравнении с кальцием, стоит первым в ряду активности. Если в сточную жидкость реагент вводится в избытке, то помимо труднорастворимой соли в растворе образуются гидроксиды алюминия, железа, кальция или магния, которые придают полученной смеси белесый цвет и увеличивают общую массу и объем химического осадка, ухудшают его способность к осаждению и фильтрации.

В задачи настоящих исследований входило изучение влияния дозы вводимых реагентов на эффект удаления фосфора при разных значениях pH. Опыты проведены на натуральной сточной жидкости ОСК г. Новосибирска и г. Искитима с концентрацией фосфора от 2 до 28,5 мг/л (по P). Средняя температура и pH сточной жидкости в период проведения опытов составляли соответственно 15,5–21 °С и 7,1–7,4 единицы, ХПК

90–260 мг/л, концентрация азота аммонийного 8,6–42 мг/л, нитритов 0,04–0,23 мг/л, нитратов 0,4–4,8 мг/л, хлоридов 10–100 мг/л, сульфатов 22–52 мг/л; общая жесткость равна 13,2–17,1 °dH. Азот всех форм приведен в пересчете на N.

При проведении эксперимента для измерения активной реакции среды и температуры использовался переносной рН-метр «НИТРОН» с датчиком комбинированного типа. Определение значений концентраций фосфора и других химических показателей осуществлялось с использованием тестов (LCK) на спектрофотометре DR3900 немецкой фирмы Lange. При выполнении некоторых анализов (например, ХПК и общий фосфор) использовался терморектор LT200. Погрешность определения на этих приборах составляет не более 0,1 %.

Во всех опытах после введения реагента и доведения рН до требуемых значений пробы перемешивались в течение 20 минут на перемешивающем устройстве ПЭ–6500 (РФ) при 350 колебаний в минуту, фильтровались через фильтр «синяя» лента. После перемешивания замерялась температура и рН сточной жидкости. Затем

в профильтрованной пробе определялась остаточная концентрация фосфора.

В табл. 2 представлены результаты исследований с хлорным железом, которое вводилось в сточную жидкость с концентрацией 17,5 мг/л из расчета по массе P:Fe<sup>3+</sup> (1:0,8; 1:1,3; 1:1,8).

Исследования показали, что в области рекомендуемых значений рН 4–8 и дозе вводимого реагента обеспечивается удаление фосфора лишь на 21,6–77,6 %. Увеличение значений рН до 9,5–10,5 повышает эффект извлечения фосфора до 92,8–97,2 %. По мнению авторов, увеличение эффекта объясняется связыванием свободных ион-фосфатов в трудно растворимые соли щелочноземельных металлов (Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>), присутствующих в сточной жидкости и поступающих в городскую канализацию в основном с жидкими выделениями человека и животных. К сожалению, процесс возможного растворения кристаллов FePO<sub>4</sub> при повышении рН авторами не изучен.

В табл. 3 сведены результаты исследований с хлоридом магния, который вводился в сточную

Таблица 2

**Влияние рН и дозы вводимого реагента (Fe<sup>3+</sup>) на эффект удаления фосфора**

Изучаемый диапазон рН	Остаточная концентрация фосфора (C <sub>p</sub> ) и эффект (Э <sub>p</sub> ) его удаления при соотношении к фосфору вводимого реагента P:Fe <sup>3+</sup> по массе					
	1:0,8		1:1,3		1:1,8	
	C <sub>p</sub> , мг/л	Э <sub>p</sub> , %	C <sub>p</sub> , мг/л	Э <sub>p</sub> , %	C <sub>p</sub> , мг/л	Э <sub>p</sub> , %
4	14,10	19,9	15,4	12,5	13,80	21,6
5	12,40	29,5	13,7	22,2	12,80	27,3
6	11,10	36,9	7,97	54,7	6,96	60,5
7	9,10	48,3	6,87	61,0	3,99	77,3
8	8,24	53,2	6,22	64,7	3,94	77,6
9,5	2,71	84,6	1,56	91,1	1,27	92,8
10,5	1,27	92,8	0,587	96,7	0,489	97,2

Таблица 3

**Влияние рН и дозы вводимого реагента (Mg<sup>2+</sup>) на эффект удаления фосфора**

Изучаемый диапазон рН	Остаточная концентрация фосфора (C <sub>p</sub> ) и эффект (Э <sub>p</sub> ) его удаления при соотношении к фосфору вводимого реагента P: Mg <sup>2+</sup> по массе					
	1:1,3		1:3		1:6	
	C <sub>p</sub> , мг/л	Э <sub>p</sub> , %	C <sub>p</sub> , мг/л	Э <sub>p</sub> , %	C <sub>p</sub> , мг/л	Э <sub>p</sub> , %
9	1,44	28,0	1,35	32,5	1,35	32,5
9,5	1,2	40,0	1,196	40,2	1,137	43,1
10	0,6	70,0	0,639	68,5	0,689	65,6
10,5	0,709	64,6	0,842	57,9	0,542	72,9
11	0,23	88,5	0,23	88,4	0,14	92,8

Таблица 4

**Влияние pH и дозы вводимых реагентов ( $Mg^{2+}$ ) и ( $NH_4^+$ ) на эффект удаления фосфора**

Изучаемый диапазон pH	Остаточная концентрация фосфора ( $C_p$ ) и эффект ( $\mathcal{E}_p$ ) его удаления при соотношении к фосфору вводимых реагентов P:Mg:NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> по массе					
	1:2:2		1:5:5		1:10:10	
	$C_p$ , мг/л	$\mathcal{E}_p$ , %	$C_p$ , мг/л	$\mathcal{E}_p$ , %	$C_p$ , мг/л	$\mathcal{E}_p$ , %
10	0,088	99,1	–	–	–	–
10,5	–	–	0,121	98,8	–	–
11	–	–	–	–	0,3	97,1

Таблица 5

**Влияние pH среды на эффект удаления фосфора при использовании извести**

Номер пробы	pH	Значение показателя при pH 11–11,5		
		$C_p^{исх}$	$C_p^{кон}$	$\mathcal{E}_p$ , %
1	10,5	10	0	100
2	10,5	100	0,16	99,84
3	11	10	0,027	99,73
4	11	100	0,067	99,93

жидкость с концентрацией фосфора 2 мг/л из расчета по массе P:Mg<sup>2+</sup> (1:1,3; 1:3; 1:6).

Исследования показали, что при использовании MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O можно достичь значения, близкого к 0,2 мг/л, при pH 11 и дозе вводимого реагента, начиная с соотношения P:Mg<sup>2+</sup> = 1:1,3.

В табл. 4 сведены результаты исследований с сульфатом магния и аммонием, которые вводились в сточную жидкость с концентрацией фосфора 10,2 мг/л из расчета по массе P:Mg:NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (1:2:2; 1:5:5; 1:10:10).

В результате химического взаимодействия сернокислого магния и свободных ион-фосфатов образовывалась в присутствии ионов аммония труднорастворимая соль ортофосфорной кислоты MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O. Это подтверждено микроскопией и рентгенофазовым анализом образовавшегося кристаллического осадка.

При использовании реагента MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O достигается высокий эффект (97,1–99,1 %) удаления ион-фосфатов при избыточном количестве в сточной жидкости ионов магния и аммония и высоких значениях pH (10–11). Оптимальным вариантом является соотношение P:Mg:NH<sub>4</sub> = 1:2:2, в котором остаточная концентрация фосфора соответствует ПДК (0,2 мг/л). При высоких значениях pH, по-видимому, происходит растворение ранее образовавшихся кристаллов ортофосфорной кислоты.

В табл. 5 сведены результаты исследований с известью, которая вводилась в количестве, позволяющем повысить pH до 10,5–11.

**Выводы**

Хлорное железо может обеспечить снижение фосфора в сточной жидкости до ПДК (0,2 мг/л) при соответствующей дозе вводимого реагента. Однако осадок, содержащий ионы железа, придется размещать на специализированных полигонах.

При использовании извести достигается почти 100 %-ное удаление фосфора при pH раствора 10,5–11; близкий к этому эффект наблюдается при использовании сернокислого магния или хлорида магния, образующийся при этом осадок можно использовать в качестве низкосортного органоминерального удобрения.

**Литература**

1. Алексеев, М. И., Фокичева, Е. А. (2014). Анализ протекания процессов дефосфотации сточных вод при использовании минеральных реагентов. *Вестник гражданских инженеров*, № 3 (44), с. 168.
2. Амбросова, Г. Т., Ксенофонтова, О. В., Санников, В. А. (2004). *Причины образования твердых отложений в системах водоотведения свинокомплексов и способы их устранения*. Новосибирск: НГАСУ, 200 с.
3. Амбросова, Г. Т., Гвоздев, В. А. (2005). Возможные варианты интенсификации очистных сооружений канализации. *Известия вузов. Строительство*, № 4, с. 101.
4. Амбросова, Г. Т., Магюшенко, Е. Н. (2016). Пат. №2593877. *Способ очистки сточной жидкости от фосфатов и сульфатов*.

5. Амбросова, Г. Т., Меркель, О. М., Бойко, Т. А. (2003). Закономерности процесса дефосфатизации активного ила в анаэробных условиях. *Известия вузов. Строительство*, № 6, с. 75.

6. Ambrosova, G. T., Matyushenko, E. N., Funk, A. A. (2016). On the question of reduction of phosphates. *Proceeding of 8th International Conference Contemporary Problems of Architecture and Construction*. Yerevan, pp. 7–9.

7. Долина, Л. Ф. (2011). *Очистка сточных вод от биогенных элементов*. Днепропетровск: Континент, 198 с.

8. Залетова, Н. А. (2011). Особенности химического удаления фосфора при биологической очистке сточных вод. *Водоснабжение и санитарная техника*, № 11, с. 40.

9. Зилов, Е. А. (2009). *Гидробиология и водная экология (организация, функционирование и загрязнение водных экосистем)*. Иркутский государственный университет, сс. 77–78.

10. Ивчатов, А. Л., Малов, В. И. (2014). Химия воды и микробиология. М.: ИНФРА-М, 218 с.

11. Камышникова, Е. В. (2015). Обзор методов очистки сточных вод для их применения в орошении сельскохозяйственных культур. *Строительство и техногенная безопасность*, № 1 (53), сс. 100–114.

12. Колова, А. Ф., Пазенко, Т. Я., Чудинова, Е. М. (2013). *Реагентное удаление фосфатов из сливных вод*. Вестник ИрГТУ, № 10 (81), сс. 161–163.

13. Самохин, В. Н. (ред.) (1981). *Канализация населенных мест и промышленных предприятий. Справочник проектировщика*. М.: Стройиздат, 639 с.

14. Сапон, Е. Г., Марцуль, В. Н. (2015). Исследование очистки сточных вод от фосфатов материалами, полученными из природного сырья и отходов. *Труды БГТУ*, № 3, сс. 20–28.

15. Петухова, Е. А., Ручникова, О. И. (2017). Дефосфотация сточных вод. *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика*, № 2, с. 136.

## References

1. Alekseev, M. I., Fokicheva, E. A. (2014). Analiz protekaniya processov defosfotacii stochnyh vod pri ispol'zovanii mineral'nyh reagentov, [Analysis of the processes of deportazii sewage by using of mineral reagents]. *Vestnik grazhdanskih inzhenerov*, no. 3 (44), p. 168. (in Russian)

2. Ambrosova, G. T., Ksenofontova, O. V., Sannikov, V. A. (2004). *Prichiny obrazovaniya tverdyh otlozhenij v sistemah vodootvedeniya svinokompleksov i sposoby ih ustraneniya*, [Reasons for the formation of solid deposits in sewer systems of pig farms and ways for their elimination]. Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering Publ., Novosibirsk, 200 p. (in Russian)

3. Ambrosova, G. T., Gvozdev, V. A., Cvetkova, O. P. (2005). *Vozможные варианты интенсификации очистных сооружений канализации*, [Possible intensification of sewage treatment facilities] *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo*, no. 4, p. 101. (in Russian)

4. Ambrosova, G. T., Merkel', O. M., Boyko, T. A. (2003). *Zakonomernosti processa defosfatizacii aktivnogo iла v anaerobnyh usloviyah* [Regularities of the process of dephosphotization activated sludge under anaerobic conditions], *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo*, no. 6, p. 75. (in Russian)

5. Ambrosova, G. T., Matyushenko, E. N., Funk, A. A. (2016). On the question of reduction of phosphates. *Proceeding*

*of 8th International Conference Contemporary Problems of Architecture and Construction*, Yerevan, pp. 7–9.

6. Dolona, L. F. (2011). *Ochistka stochnyh vod ot biogennyh ehlementov* [Wastewater treatment from biogenic elements], Kontinent Publ., Dnepropetrovsk, 198 p. (in Russian)

7. Zaletova, N. A. (2011), *Osobennosti himicheskogo udaleniya fosfora pri biologicheskoy ochistke stochnyh vod* [Features of chemical phosphorus removal in biological wastewater treatment], *Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika*, no. 11, p. 40. (in Russian)

8. Zilov, E. A. (2009). *Gidrobiologiya i vodnaya ehkologiya (organizaciya, funkcionirovanie i zagryaznenie vodnyh ehkossistem)* [Hydrobiology and aquatic ecology (organization, operation, and pollution of aquatic ecosystems)]. Irkutsk, pp. 77–78. (in Russian)

9. Ivchatov, A. L., Malov, V. I. (2014). *Himiya vody i mikrobiologiya* [Chemistry of water and Microbiology] INFRA-M Publ., Moscow, 218 p. (in Russian)

10. Kamyshnikova, E. V. (2015). *Obzor metodov ochistki stochnyh vod dlya ih primeneniya v oroshenii sel'skohozyajstvennyh kul'tur* [Review of wastewater treatment methods for agricultural irrigation needs], *Stroitel'stvo i tekhnogennaya bezopasnost'*, no. 1 (53), pp. 100–114. (in Russian)

11. Kolova, A. F., Pazenko, T. Y., Chudinova, E. M. (2013). *Reagentnoe udalenie fosfatov iz slivnyh vod* [Phosphate reagent removal from waste water]. Vestnik IrGTU, no.10 (81), pp. 161–163. (in Russian)

12. Petukhova, E. A., Ruchkinova, O. I. (2017). *Defosfotaciya stochnyh vod* [Dephosphorization of wastewater]. *Vestnik Permskogo nacional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Prikladnaya ehkologiya. Urbanistika*, no.2, p. 136. (in Russian)

13. Samohin, V. N. (ed.) (1981). *Kanalizaciya naseleennyh mest i promyshlennyh predpriyatij. Spravochnik projektirovshchika* [Sewage of populated places and industrial enterprises. Directory of designer], Stroyizdat Publ., Moscow, 639 p. (in Russian)

14. Sapon, E. G., Марцуль, В. Н. (2015), *Issledovanie ochistki stochnyh vod ot fosfatov materialami, poluchennymi iz prirodnogo syr'ya i othodov* [Study of waste waters from phosphate materials obtained from natural raw materials and waste]. Trudy BGTU, no. 3, pp. 20–28. (in Russian)

15. Ambrosova, G. T., Matyushenko, E. N. Gavrilenko, K. P., Nemshilova, M. Y., Razgonyaeva, K. A., Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering (Sibstrin) (2016), *Sposob ochistki stochnoj zhidkosti ot fosfatov i sul'fatov*, [Method of phosphates and sulfates removal from wastewater], *Invention. Utility model*, vol. 22, Moscow, RU, no. 2593877. (in Russian)

## Авторы

**Амбросова Галина Тарасовна**, канд. техн. наук, профессор  
Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин)  
E-mail: galina-ambrosova@yandex.ru

**Матюшенко Евгений Николаевич**, аспирант, ассистент  
Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин)  
E-mail: ematyushenko1991@mail.ru

**Синева Наталья Валерьевна**, канд. техн. наук, доцент  
Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин)  
E-mail: sineva\_nata@mail.ru

**Authors**

**Ambrosova Galina Tarasovna**, Ph. D. in Engineering,  
Professor  
Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering  
E-mail: galina-ambrosova@yandex.ru

**Matyushenko Evgeny Nikolaevich**, Post-graduate Student  
Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering  
E-mail: ematyushenko1991@mail.ru

**Sineva Natalya Valer'evna**, Ph. D. in Engineering,  
Associated Professor  
Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering  
E-mail: sineva\_nata@mail.ru