



УНИВЕРСИТЕТ „ПРОФ. Д-Р АСЕН ЗЛАТАРОВ“ гр. БУРГАС
ФАКУЛТЕТ ПО ТЕХНИЧЕСКИ НАУКИ
КАТЕДРА : „ТЕХНОЛОГИЯ НА ВОДАТА, НЕОРГАНИЧНИТЕ
ВЕЩЕСТВА И СИЛИКАТИТЕ.“

**НОВИ ПОДХОДИ В ХИМИЧНОТО И
БИОЕЛЕКТРОХИМИЧНОТО ПОЛУЧАВАНЕ НА СТРУВИТ ОТ
ОТПАДЪЧНИ ВОДИ**

Гергана Петкова Пеева

АВТОРЕФЕРАТ

**по научен труд за придобиване на образователна и научна степен
„доктор“ по научна специалност „Технологии за пречистване на
водите“, шифър 02.22.02**

**Научен ръководител:
Проф. д-р Валентин Ненов**

Бургас, 2016

Дисертационният труд е обсъден на заседание на катедра Технология на водата, неорганичните вещества и силикатите при Факултет по Технически науки, Университет „Проф. д-р Асен Златаров“, гр. Бургас на 26.01.2016 год. и е насрочен за публична защита на.....

Научен ръководител:

Проф. д-р Валентин Ненов

Научно жури:

Материалите по защитата са на разположение в отдел Международно сътрудничество и СДК в Университет „Проф. д-р Асен Златаров - гр. Бургас, бул. Яким Якимов №1.

Данни за дисертационния труд:

- страници – 122;
- фигури – 53;
- таблици – 26;
- цитирани литературни източници – 175;
- публикации, свързани с темата на дисертацията – 3.

I. ВЪВЕДЕНИЕ

Отпадъчните води, в зависимост от характера си, се разделят на битови, производствени и атмосферни (дъждовни) (Иван Добревски и др, 1987). Формираните потоци съдържат високи нива на органични вещества, азот и фосфор (Deng et al., 2006), в зависимост от произхода си - значително количество магнезий (Suzuki et al. , 2007), макро - и микроелементи (Ali, 2005), както и тежки метали (Liu et al., 2011a,b,c). Счита се, че отпадъчните води са един от най-големите замърсители на околната среда. Замърсяващите вещества в тях са от различен произход – от домакинства, животновъдство, природни бедствия, както и от промишлени източници (Panizza and Cerisola, 2001).

Високата концентрация на фосфор (P) и азот (N) във водите увеличава риска от еутрофикация. При този процес се наблюдава интензивен растеж на водорасли във водните обекти (реки, езера и морета). Когато отпадъчните води не се пречистват до съответни норми и директно зауствени, това може да доведе до пагубни последици за водния свят, като намаляване на разтворения кислород във водните басейни и ограничаване на светлината в тях (Khan and Ansari, 2005; Lee et al., 2003). Наличието на амоняк, нитрити, нитрати и фосфор под формата на ортофосфати и монофосфати, са токсични. Заустването на отпадъчни води е регламентирано със Закона за водите (обн. ДВ, бр. 67 от 27.07.1999 г., в сила от 28.01.2000 г.), като са определени емисионни норми, изразени като ПДК или масови товари (Закон за водите, чл. 121).

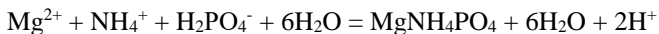
Най-важните източници на замърсяване, като градските отпадъчни води и тези от селското стопанство, са предмет на специфични директиви на Европейския съюз, които предвиждат контрол при източника. В законодателството на много страни присъстват норми и стандарти по отношение изпускането на отпадъчни потоци.

Азотът и фосфорът са важни макроелементи за растенията (ICM, 2000). В световен мащаб ежегодно се използват големи количества

торове. Употребата на фосфор (като фосфатни скали) е над 1 милиона тона годишно (Rahman et al. , 2011), докато използването на азотни торове може да достигне 3 пъти повече.

Отпадъчни води, съдържащи висока концентрация на N и P, могат да бъдат използвани като алтернативен източник на биогеенни вещества за растенията. Големите количества утайки от ПСОВ могат да се използват директно за наторяване и рекултивация на земеделски площи. За да се прилагат пряко върху земи, е нужно да отговарят на съответни изисквания, описани в законодателството на всяка държава.

Алтернативен метод за оползотворяване на отпадъчни води е утаяване на магнезиево-амониев фосфат хексахидрат (МАФ) или струвит. МАФ, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, е кристално вещество, съдържащо магнезиев, амониев и фосфатен йон в равни молни съотношения. Кристалите се формират в алкална среда по следната реакция (Bouropoulos and Koutsoukos, 2000):



Като източници на азот и фосфор са използвани отпадъчни води от свинеферми (Nelson et al., 2003; Deng et al., 2006; Suzuki et al., 2005, 2007; Rahman et al., 2011), от обработка на кожи (Tunay et al., 1997), животинска тор (Schuiling and Andrade, 1999), излишни утайки (Munch and Barr, 2001), отпадъчни води от млекопреработването (Massey et al., 2007), супернатанти след изгнивател (Battistoni et al., 2000; Pastor et al., 2010), промишлени (Diwani et al., 2007), лагунни отпадъчни води (Westerman et al., 2009), инфилтрати (Kim et al., 2007), формираните от прилагане на птичи тор (Yetilmezsoy and Zengin, 2009), аграрно-промишлени отпадъци (Moerman et al., 2009), от анаеробни биореактори (Celen and Turker, 2001), от кланици (Kabdasli et al., 2003), синтетични отпадъчни води (Adnan et al., 2003), такива от торова промишленост (Yu et al., 2013), урина (Etter et al., 2011).

Нов метод за утаяване на струвит е прилагането на микробиологични горивни клетки. С тези биоелектрохимични системи се постига едновременно разграждане на органични вещества до газ CO_2 , протони и електрони, и генериране на енергия (електрическа или получаване на газ водород). В изследване на Fisher (Fisher et al, 2011), микробиологичната горивна клетка е била използвана за освобождаване на ортофосфатни йони от ферифосфатен разтвор. След добавяне на магнезиев и амониев източник, се е наблюдавало утаяване на струвит. Локално повишаване на рН, в следствие на получаване на водород при катода, също е било изследвано. Биоелектрохимичните системи са алтернативен метод за отстраняване на фосфор (Hirooka et al., 2011; Ichihashi et al., 2012).

Настоящият дисертационен труд разглежда възможностите за утилизация на фосфати и амониев йони от битови отпадъчни води чрез утаяване на струвит. Подробно са разгледани основните параметри, оказващи влияние на процеса на кристализация, както и прилагане на биоелектрохимични системи за мобилизация на ортофосфати, безреагентно алкализирание чрез електролизна клетка и чрез процес на аерация. Конструирана е и пилотна инсталация за утаяване на струвит.

Полученият продукт се охарактеризира чрез няколко метода - диференциален термичен анализ (DTA), рентгенов дифракционен анализ, микроскопски снимки на получените кристали, оптико-емисионна спектроскопия с индуктивно свързана плазма (ICP-OES). Прави се икономическа оценка на процесите по утаяване.

Ш. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Целта на настоящият дисертационен труд е изследване възможността за утаяване на струвит от калова вода, получена от обезводняване на утайки от битови фекални води.

С цел изследване възможностите за утилизация на фосфати от отпадъчни води и получаването на магнезиево-амониев фосфат хексахидрат, са формулирани следните задачи:

- Прилагане на утайки, взети след изгнивател от ПСОВ-Поморие и ПСОВ- Бургас, в процесите на утаяване на струвит, както и тяхното оптимизиране.
- Изследване влиянието на наличната органика в отпадъчните води върху утаяването на МАФ.
- Изследване на процеси на безреагентно повишаване на рН.
- Мобилизация на фосфатни йони чрез микробиологична горивна клетка.
- Агломерация на струвитни кристали с помощта на природни коагуланти/флокуланти.
- Реализиране на полупромишлена инсталация за утаяване на струвит.
- Икономическа оценка, ефективност на процеса и характеристика на продукта.

Утаяването на струвит зависи основно от наличието на фосфатни, амониеви и магнезиеви йони в разтвора, в алкална среда. Параметрите на процеса са подробно описани в литературния обзор. МАФ представлява бавноразграждащ се тор, осигуряващ необходимите за развитието на растенията елементи за дълъг период от време.

Отпадъчните води от ПСОВ са богати на амониеви и фосфатни йони, което ги прави подходящ източник за утаяване на магнезиево-

амониев фосфат хексахидрат, след добавянето на магнезий и коригиране на рН.

Част от проведените експерименти имат за цел установяване на устойчиви условия за протичане на процеса на кристализация на струвит –оптимални стойности на рН и молно съотношение между $Mg^{2+} : PO_4^{3-}$. По литературни данни, съотношение от 1:1 е достатъчно, за да се извърши утаяването, а за оптимално рН са дадени различни стойности (диапазон 7.5-9). Някои автори твърдят, че рН=7.5 е минималното, за да се инициира кристализация, но с по-бавна скорост. Изследвано е, че съдържанието на МАФ намалява до около 30-70% при рН=8.0-9.0, а над рН 9.5 рязко намалява до <30%. По-високи нива на рН (> 10.5) водят до пълно изчезване на струвита в получения преципитат. Високата алкалност на разтвора води и до намаляване нивото на амониеви йони, заради превръщането им в газообразен амоняк. (Нао, 2013).

Съгласно литературните данни, се изследват 3 различни молни съотношения между $Mg:PO_4$ (1:1; 2:1; 3:1), при различни стойности на рН = 8; 9; 10.

Възможността за утаяване, с използване на природни коагуланти/флокуланти като хитозан (хитин), пектин, агар, желатин и зеолит, също се изследва. В литературния обзор хитозанът е посочен като един добър утаител. Пектинът свързва металните катиони (Wiedemer et al., 2000). Друг природен продукт, който се използва за експериментите, е желатина. Той е прост белтък, получаващ се при хидролизата на колагена от животински кости или хрущяли, варени във вода. Желатинът в сухо тегло съдържа 98-99% протеин. Агар-агар също се прилага в изследванията. Получава се при екстракция на червени и кафяви водорасли. Друг използван природен продукт, в процесите на флокулация, е зеолит. Той улавя металните катиони от разтвора и има висок амфинитет към тежки метали.

Безреагентно повишаване на рН, чрез използване на аерационен реактор, също се изследва. При този процес става отстраняване на

въглеродния диоксид от водната фаза. Това води до увеличаване на рН. Утайката, получена в процеса на изгниване (след изгнивател) от ПСОВ, е наситена с CO_2 . Съществува равновесие между разтворения CO_2 (течност) ($\text{CO}_2(\text{aq})$) и въглероден диоксид в атмосферата ($\text{CO}_2(\text{g})$). Превръщането на $\text{CO}_2(\text{aq})$ до $\text{CO}_2(\text{g})$ и обратно може да се осъществи само в контактната повърхност между течна и газова фаза чрез въздушни мехурчета. Концентрацията на $\text{CO}_2(\text{aq})$ намалява (заради преминаването в газовата фаза), HCO_3^- се превръщат в $\text{CO}_2(\text{aq})$, а CO_3^{2-} в HCO_3^- (отново с цел да се запази равновесието). По време на тези процеси, H^+ от разтвора влизат в реакциите и рН се повишава. Електрохимично повишаване на рН чрез електролизна клетка, както и мобилизация на фосфати с микробиологична горивна клетка, също са предмет на изследвания.

Важен етап от научната разработка е реализирането на инсталация за утаяване на струвит с използване на отпадъчни води.

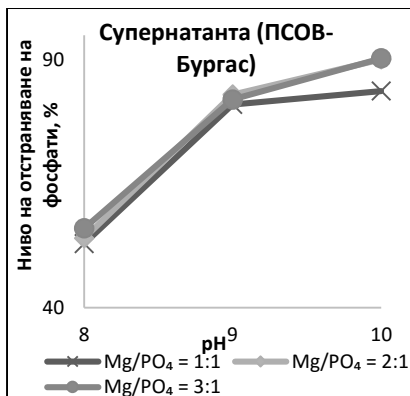
След процесите на утаяване, полученият продукт се характеризира с диференциален термичен анализ (DTA), рентгенов дифракционен анализ, микроскопски снимки на получените кристали, оптико-емисионна спектроскопия с индуктивно свързана плазма (ICP-OES). Прави се икономическа оценка на процесите по утаяване.

IV. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

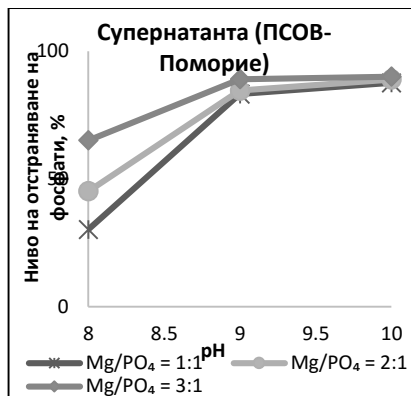
1. Оптимизиране на процеса по утаяване на струвит.

Молното съотношение $Mg^{2+} : PO_4^{3-}$ и рН на разтвора, са едни от най-важните параметри, влияещи върху утаяването на струвит, кристализация и свръхнасищане. Много проучвания са посочили оптимален рН-диапазон 9-9.5 (Miles and Elis, 2001). За да се оптимизира процеса на утаяване, е изследвано влиянието на тези два параметъра върху ефективността на отстраняване на фосфатни йони. В първата серия от експерименти се използват супернатантите, получени от обезводняване на утайки след изгнивател от ПСОВ (Поморие, Бургас), луга и добавяне на NaOH за корекция на рН.

Експериментите показват, че фосфатните и амониевите нива в супернатантите са значителни за струвитна кристализация при използване на луга - до 250 mgPO₄/L и 600 mgNH₄/L. Магнезиев хлорид и морски концентрат се сравняват като източници на Mg^{2+} в процеса на утаяване на струвит (при рН=9.5 и молно съотношение 2:1). Резултатите от този експеримент показват, че лугата е по-добър утайтел от магнезиевия хлорид, тъй като се получават нива на отстраняване на фосфати от 92.1 % с луга, за сравнение – само 69.6 % с химическия реагент. Освен това, магнезиевия хлорид хексахидрат е търговски продукт и съответно, неговото използване ще оскъпи процеса. Затова, като източник на магнезий за превежданите експерименти, се избира морски концентрат (луга), добит от солниците край Бургас.



Фиг. 26. Ниво на отстраняване на фосфати при вариране на рН и молно съотношение $Mg:PO_4$ (супернатната, ПСОВ-Бургас).



Фиг. 27. Ниво на отстраняване на фосфати при вариране на рН и молно съотношение $Mg:PO_4$ (супернатната, ПСОВ-Поморие)

Фиури 26 и 27 представят осреднените резултати, получени при вариране на двата основни параметъра. Правят се следните заключения: нивото на отстраняване на фосфати е по-високо при всички молни отношения $Mg^{2+} : PO_4^{3-}$ при $pH > 9$. Ефективност от над 90 % се получава при съотношение 3:1 и $pH = 10$. Но много автори съобщават, че $pH > 9.5$ ограничава струвитното утаяване, заради получаването на други съединения. Например $pH > 10$ благоприятства утаяването на $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ (Le Corre et al 2007). Освен това стойности на $pH > 9.5$ изискват и големи разходи за алкализирание на разтвора. Получените резултати от сериите експерименти показват сравнително близки ефекти по отстраняване на фосфати при различни молни съотношения $Mg^{2+} : PO_4^{3-}$ (1:1; 2:1; 3:1) и $pH > 9$ (ефективност от 80-90 %).

На базата на горните обобщения, е избран оптимален рН-диапазон 9–9.5 и молно съотношение 2:1 (като се има в предвид, че

амониевите йони са в излишък), при използване на морска луга като магнезиев източник.

2. Кинетика на струвита

Кинетиката на струвит се състои в определяне на константата на разтворимост (k_{sp}) и йонна сила (I) на синтетичен и реален разтвор (супернатанта) по начина, описан в Материали и методи. Изчислени са моларните концентрации на амониеви, фосфатни и магнезиеви йони. Получените резултати при 25 °C са дадени в Таблица 16, а при 10 °C - в Табл. 17.

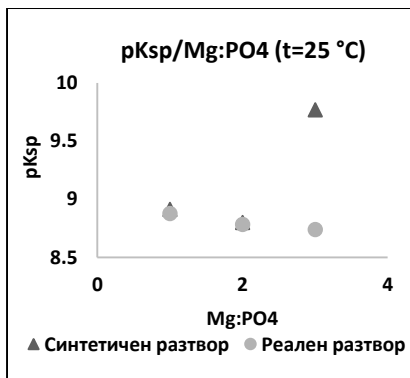
Табл. 16. Моларни концентрации на PO_4^{3-} , NH_4^+ и Mg^{2+} (mol/L), k_{sp} и I (mol/L) при 25 °C

	$[PO_4^{3-}]$.10 ⁻⁵ , mol/L	$[NH_4^+]$, mol/L	$[Mg^{2+}]$, mol/L	$k_{sp} \cdot 10^{-10}$	I, mol/L
Синтетичен разтвор ($Mg^{2+} : PO_4^{3-} 1:1$)	2.42	0.00265	0.0019	12.79	0,006
Синтетичен разтвор ($Mg^{2+} : PO_4^{3-} 2:1$)	1.47	0.00269	0.004	15.8	0.01
Синтетичен разтвор ($Mg^{2+} : PO_4^{3-} 3:1$)	1.1	0.0027	0.0057	17.06	0.013
Отпадъчна вода ($Mg^{2+} : PO_4^{3-} 1:1$)	11.6	0.0046	0.0025	13.26	0.0078
Отпадъчна вода ($Mg^{2+} : PO_4^{3-} 2:1$)	9.92	0.0037	0.0044	16.47	0.011
Отпадъчна вода ($Mg^{2+} : PO_4^{3-} 3:1$)	7.46	0.0031	0.0073	16.92	0.016

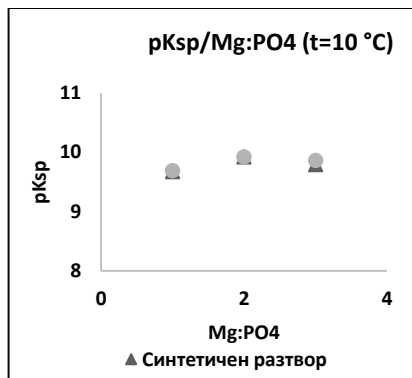
Табл. 17. Моларни концентрации на PO_4^{3-} , NH_4^+ и Mg^{2+} (mol/L), k_{sp} и I (mol/L) при 10 °C

	$[PO_4^{3-}] \cdot 10^{-5}$, mol/L	$[NH_4^+]$, mol/L	$[Mg^{2+}]$, mol/L	$k_{sp} \cdot 10^{-10}$	I , mol/L
Синтетичен разтвор ($Mg^{2+} : PO_4^{3-} 1:1$)	4.17	0.0027	0,0019	2.12	0.005298
Синтетичен разтвор ($Mg^{2+} : PO_4^{3-} 2:1$)	1.1	0.0027	0,004	1.19	0.009399
Синтетичен разтвор ($Mg^{2+} : PO_4^{3-} 3:1$)	1.1	0.0026	0,0056	1.6	0.012549
Отпадъчна вода ($Mg^{2+} : PO_4^{3-} 1:1$)	4.17	0.0027	0.0018	2.02	0.005138
Отпадъчна вода ($Mg^{2+} : PO_4^{3-} 2:1$)	1.1	0.0027	0.004	1.19	0.009399
Отпадъчна вода ($Mg^{2+} : PO_4^{3-} 3:1$)	1	0.0025	0.0055	1.37	0.012295

С цел да установи влиянието на молното съотношение и температурата върху разтворимостта на продукта, е изведена зависимост $pK_{sp}/Mg:PO_4$ при 25 °C (Фиг. 28) и 10 °C (Фиг. 29) за синтетичен и реален разтвор. Показателят pK_{sp} се определя по следният начин: $pK_{sp} = -\log(k_{sp})$, т.е по-висока стойност означава и по-ниска разтворимост на продукта.



Фиг. 28. Промяна на pK_{sp} при вариране на $Mg^{2+} : PO_4^{3-}$ за синтетичен и реален флуид при 25 °C.



Фиг. 29 Промяна на pK_{sp} при вариране на $Mg^{2+} : PO_4^{3-}$ за синтетичен и реален флуид при 10 °C.

От фиг. 28 се вижда, че струвит, получен от синтетичен разтвор, има най-ниска разтворимост при молно съотношение 3:1. Докато при използване на реален флуид, получените стойности са почти еднакви, както и резултатите, представени във фиг. 29. Получените стойности са почти еднакви за синтетичен и реален флуид. Може да се заключи, че молното съотношение между Mg/PO_4 , не оказва съществено влияние върху разтворимостта на продукта.

От направените експерименти се доказва, че температурата оказва влияние върху разтворимостта на продукта, с повишаването ѝ, се увеличават и стойностите, получени за константа на разтворимост. Може да се заключи, че температурата е важен параметър, влияещ върху разтворимостта, за разлика от молното съотношение.

3. Влияние на органичните вещества върху процеса на утаяване

Направени са предположения, че високото съдържание на органика в отпадъчните води, влияе на процеса на утаяване на струвит. За да се установи дали има връзка между степента на отстраняване на фосфати и наличните органични вещества, се правят експерименти с мембранна филтрация за тяхното намаляване.

Изводи от експериментите с мембранни процеси:

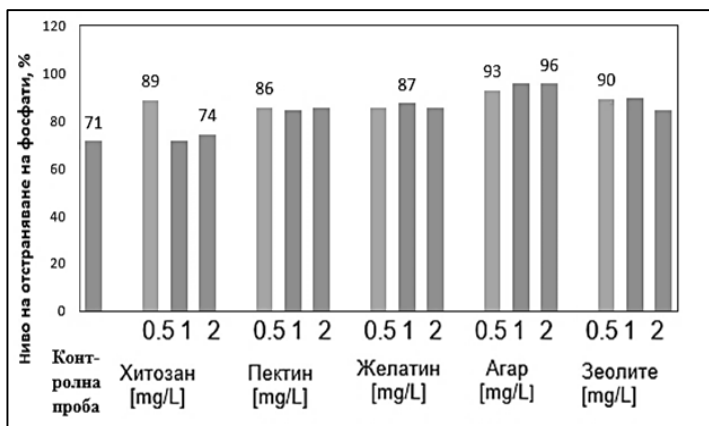
Резултатите показват, че нивото на отстраняване на фосфати във филтрат, получен след УФ-система и използван за утаяване на струвит, е по-високо в сравнение с останалите два експеримента. По отношение на органиката се установява, че ХПК във филтрата след ултрафилтрационната система е 414 mgO₂/L (при 50 nm) и 642 mgO₂/L (при 200 nm). Като това съдържание не оказва съществено влияние върху степента на отстраняване на фосфати от филтрата при използването му за утаяване на струвит. Докато супернатантата, получена след центрофугиране на утайка, има съдържание на органика над 1000 mgO₂/L (1084 - 2015 mgO₂/L – ПСОВ Поморие; 1834 - 2500 mgO₂/L – ПСОВ Бургас). Като при най-високото съдържание на органика, нивото на отстраняване на фосфати е най-ниско (81,7%).

От направените експерименти се прави заключение, че при ХПК до 642 mgO₂/L, нивото на отстраняване на фосфати, при процеса на утаяване на струвит, е 97 %. При съдържание на органика над 1000 mgO₂/L, нивото на отстраняване на фосфати е до 90 %. От друга страна, органичните и суспендирани вещества служат кат център на кристализация.

4. Агломерация на струвитни кристали с използване на природни флокуланти/коагуланти

Експериментите имат за цел да се установи влиянието на добавяне на природен флокулант върху процесите на утаяване. Избрани са 5 продукта - агар, пектин, желатин, зеолит и хитозан. Не се прилагат типичните коагуланти Fe^{3+} - и Al^{3+} - соли, поради утаяването на съответните железни и алуминиеви фосфати, а не струвит.

Определя се степен на отстраняване на фосфати в течната фаза, като резултатите са сравнени с контролна проба (без прибавяне на природни продукти). Фиг.35 показва получените резултати:



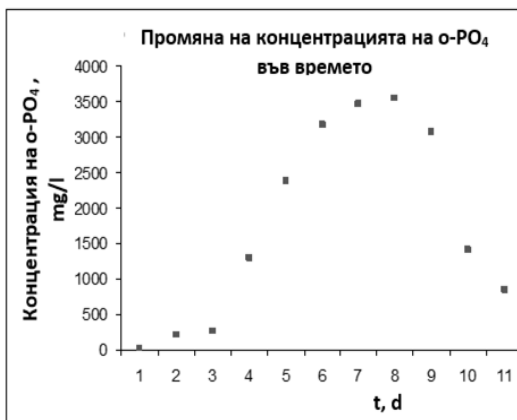
Фиг. 35 Степен на отстраняване на фосфати при използване на флокуланти в различни дози.

Установява се, че всички използвани флокуланти показват високо ниво на утаяване в сравнение с контролна проба (71.4 %). Най-добри резултати се получават при използването на агар като флокулант. Достигната е ефективност от 95.7 % при концентрация на агар от 1 mg/L.

5. Биоелектрохимични процеси

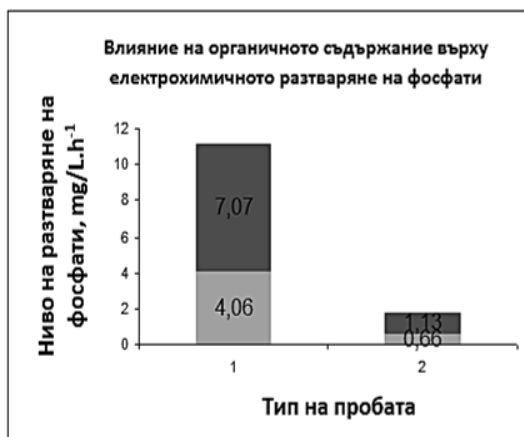
В предварителния етап на проучванията бяха изследвани ситеми с два различни мембранни сепаратора - протообменни мембрани Nafion® и значително по-евтините и по-неспецифични катионообменни мембрани Ralex®. Получените резултати бяха напълно сравними, което ни позволи в следващите етапи на работата да заменим скъпите протонообменни мембрани с катионообменни.

Степента на мобилизация на фосфати се установява по отношение на моделна суспензия от FePO_4 с различни концентрации при реактори с различни обеми. При експериментите с МГК с работен обем от 1500 ml и концентрация на суспендирани субстрати в третирания флуид от 5000 mg/L се наблюдава интересен ефект (Фиг.36). След бързото повишение на разтворени фосфати в първите етапи на процеса се наблюдава обратно утаяване на свободните орто-фосфати. Това вероятно се дължи на промяната в електрохимичните условия в реактора и изчерпването на електронните донори в анодната камера (изчерпване на органичните субстрати). При този дефицит на електрони в катодната камера започва обратно окисление на железните йони до Fe^{3+} и коагулация на фосфатите.



Фиг. 36. Концентрация на разтворени фосфати в катодната камера при електрохимичната мобилизация на $FePO_4$.

Реалните флуиди, получавани от излишни активни утайки, се характеризират с високо съдържание на органични вещества. Наличието им може значително да повлияе и влоши електрохимичните условия в МГК чрез създаване на „паразитни” редукционни реакции и намаляване на ефективността на процеса на мобилизация. Тази вероятност се доказва в експерименти с моделна суспензия на фери фосфат във филтрати от излишни активни утайки. ХПК на подготвената суспензия е $1500 \text{ mgO}_2/\text{L}$ (Фиг. 37).



Фиг. 37. Скорост на електрохимично разтваряне на фосфати в отсъствие (1) и присъствие (2) на органични вещества. Максимална скорост на разтваряне (тъмно

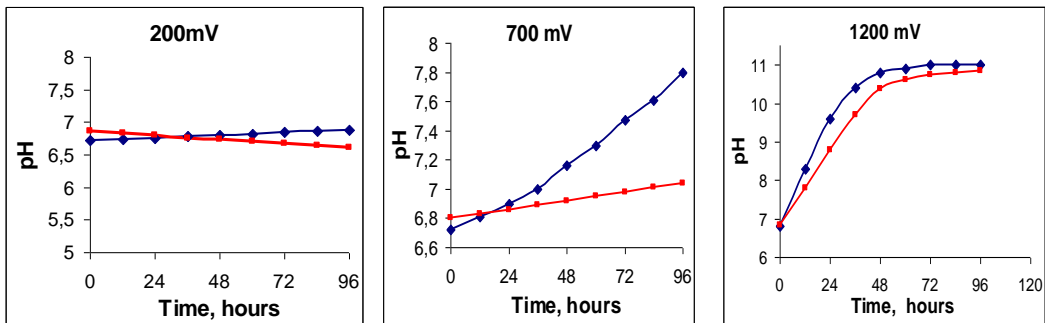
сиво); Средна скорост на разтваряне (светло сиво).

Дори при тези неблагоприятни условия се отчита известна степен на мобилизация - общо 111 mg/L фосфати за 168 часа.

Установява се повишаване на концентрацията на фосфати в средата, в следствие на електрохимичния процес. Данните са сравнени с

контролна проба, извън МГК, за да се оцени биохимичната мобилизация като ко-процес.

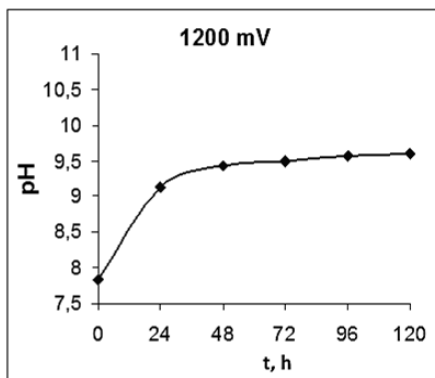
От експеримента за безреагентно повишаване на рН с микробиологична горивна клетка се установява, че процесът протича по-добре при прилагане на по-високо външно напрежение. Само по този начин се осигуряват достатъчно количество електрони за редукция на наличните и постоянно постъпващите от анодните процеси протони. Отново, както и при фосфатната мобилизация, е възможна замената на протон обменните мембрани с по-евтините и по-неспецифични катионобемни мембрани (Фиг. 39). С повишаването на алкалността в изследваните флуиди и достигане на рН стойности от 9 до 9.5 се наблюдава редукция в съдържанието на фосфати (от 470 mg/L на 11.2 mg/L) вследствие на утаяването им под формата на струвит.



Фиг. 39: Изменение на рН в експериментите по електрохимична алкализация на разтвори, съдържащи $MgCl_2$ и $(NH_4)_2HPO_4$. ■ – Протон обменна мембрана (Nafion®); ■ - катион обменна мембрана (Ralex® CM PES).

В последната серия експерименти, процесът се прилага по отношение на реална реакционна смес от луга и филтрат от активна утайка като източници на амониеви, фосфатни и магнезиеви йони за

утаяването на струвит. Резултатите демонстрират потенциала на този метод за безреагентно алкализиране при обработка на реални флуиди, които евентуално биха се използвали при една пилотна или промишлена инсталация. Фиг. 40 илюстрира получените резултати. рН се повишава до стойности от 9.2-9.5 след 24 часа при прилагане на външно напрежение 1200 mV.



Фиг. 40: Повишение на рН при обработка на реална реакцияна смес от луга и филтрат от активна утайка в биоелектрохимична клетка.

Отново при достигане на оптималните стойности на рН се наблюдава редукция на фосфатите и амониевите йони в средата и утаяване на струвит.

6. Безреагентно повишаване на рН чрез аерация

6.1 Влияние на скорост на подаваният въздух за аерация

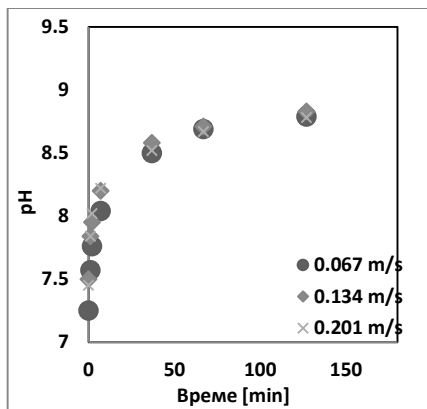
Стойностите на рН и концентрация на кислород (mgO_2/L) при подаване на въздух с различен дебит (100, 200, 300 L/h или 0.067, 0.134 и 0.201 m/s), са показани на фигури 41 и 42. Наблюдава се бързо повишаване

на концентрацията на кислород на отпадъчния поток до 5-тата минута, при увеличаване на подавания дебит. След това време, получените стойности са почти еднакви. рН достига нива от 8.3-8.4 (при начално рН=7.5) за 20 минути, а рН=9 - след 250 минути. След достигане на стойности от 8.3-8.4 (до 20-та минута), скоростта на повишаване на рН значително намалява. Всъщност, някои автори съобщават, че рН от 8.3-8.5 е достатъчно за утаяване на струвит чрез аерация (CO₂-stripping процес). Данни за кристализация на магнезиево-амониев фосфат хексахидрат при такива нива се съобщават и в нашите изследвания (експерименти при рН=8 и рН=9). Много проучвания са показали, че оптималната стойност за утаяване, е в диапазона 9-9.5 (Fattah et al., 2008; Uysala, 2010).

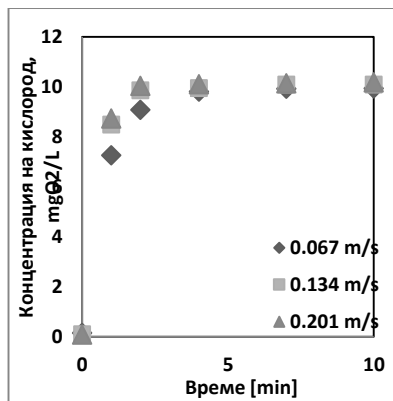
Стойност на рН от 9 се достига след 4 часа на аерация. Предимство на CO₂-stripping процеса е, че скоростта на повишаване на рН е по-ниска след 20-тата минута на аерация, при което ще се избегне бързото насищане на разтвора и кристализацията на струвит ще бъде доминиращ процес (Zeng and Li, 2006).

6.2 Влияние на масообменната повърхност

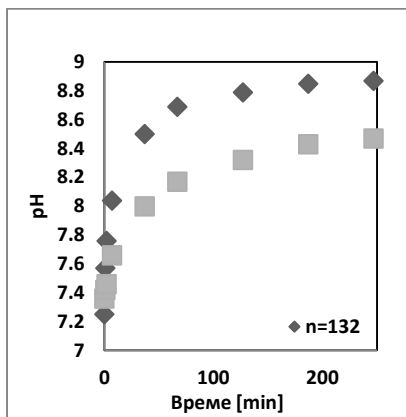
Експериментът се провежда с използване на разпределително устройство за подаване на въздух с различен брой на отвори – 1 и 132, което създава по-малко или по-развита контактна повърхност между газовата фаза и течността. Резултатите показват, че съществува корелация между рН и масообменната повърхност. На фиг. 43 е представено изменението на рН във времето. Степента на повишение на този показател е по-висока при по-развитата повърхност (брой на отвори = 132), в сравнение с използване на разпределително устройство с 1 отвор, където рН се увеличава до 8.4 за 120 минути. При по-развитата масообменна повърхност, рН достига стойност от 8.8 за 120 минути. Изменението концентрацията на кислород е показано на Фиг.44. Резултатът от направения експеримент демонстрира, че по-развитата масообменна повърхност, между течност и газова фаза, води и до по-бързо насищане с кислород и повишаване на рН.



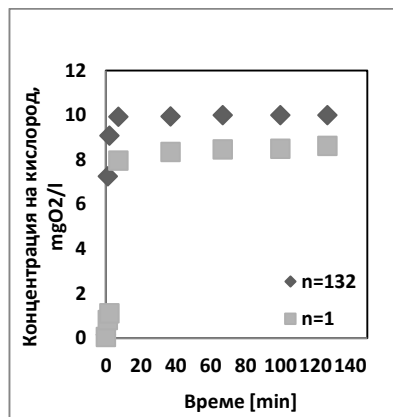
Фиг. 41. Повишаване на рН при прилагане на различни скорости на аерация



Фиг. 42 Концентрация на кислород при прилагане на различни скорости на аерация



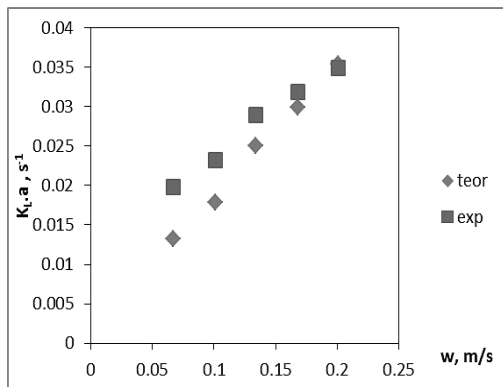
Фиг. 43 Изменение на рН, при прилагане на различна масообменна повърхност.



Фиг. 44 Концентрация на кислород, при прилагане на различна масообменна повърхност.

6.4 Коэффициенти на масопренасяне

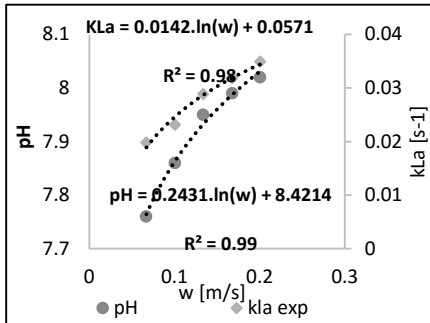
Теоретичните и експериментално получени коефициенти на масопренос са сравнени при различни скорости на подавания въздух (w , m/s) (Фиг. 46). Резултатите показват, че при по-високи нива на аерирание, експерименталните са близки до теоретичните стойности.



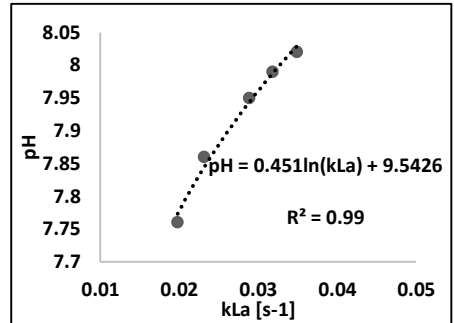
Фиг. 46. Коефициента на масопренасяне като функция от скоростта на подавания въздух (m/s).

Изведени са логаритмични функции, които отразяват връзката между pH , w [m/s] и K_{La} [s⁻¹]: $pH = f(w)$, $K_{La} = f(w)$ и $pH = f(K_{La})$, при постоянно време на аерация ($t = 2$ min). Функциите pH/w и k_{La}/w са представени на Фиг. 47. При по-високата скорост на подавания въздух, се повишават k_{La} и pH . Влиянието на скоростта на аерация е незначителна при стойности над 0.2 m/s. Пряката връзка между pH и k_{La} са дадени на Фиг. 48. За трите криви, показани на Фиг. 47 и 48,

корелационните коефициенти са над 0.98. Такава връзка може да бъде приложена за предсказване на рН в реактора за утаяване на струвит.



Фиг. 47. Връзка между рН и w (m/s), K_{La} и w (m/s).



Фиг. 48. Връзка между рН и K_{La}

7. Полупромишлена инсталация за получаване на струвит

За целите на дистертационния труд, се прилагат реални утайки от ПСОВ в пилотната инсталация. Експериментите се провеждат с използване на фугати след изгнивател от ПСОВ-Поморие и ПСОВ-Бургас. При анализ на отпадъчните води се установява високо съдържание на фосфатни йони – 268 mg/L (ПСОВ-Бургас) и 183 mg/L (ПСОВ-Поморие). След прилагането им в процеса на утаяване, се определя степента на отстраняване на фосфати. Ефекти от 91 % (с фугат ПСОВ-Поморие) и 82 % (с фугат от ПСОВ-Бургас), се постигат.

Тези резултати се сравняват с получените в експериментални условия, където се установи, че при молно съотношение 2:1 $Mg^{2+} : PO_4^{3-}$ и рН=9, се достигат ефекти от около 85 %. Получените резултати са близки, с тези, постигнати с полупромишлената инсталация.

Реализиран е експеримент с прилагане на природен коагулант. Избран е пектин, който от една страна е сравнително евтин продукт, а от друга – както той, така и останалите флокуланти, се проявиха като добри

утаители. При прилагането на пектин в лабораторните експерименти, се достигна степен на отстраняване на фосфати около 86 %. В полупромишлената инсталация той се използва в доза от 2 mg/L, като се добавя в реакционната колона към другите флуиди (супернатанта и морска луга). Разликата е незначителна – 80.8 % и 82 % за експеримента без и този с прилагане на пектин.

При прилагане на фугат от ПСОВ-Бургас, степента на отстраняване на фосфати в крайния флуид е значителна (91%). Установено е, че от 17 L флуид, се получава 0.02 kg струвит (изсушен продукт), т.е от 1 L ще се утаи 1 g продукт.

Тази инсталация би могла да намери приложение в практиката на пречистване на отпадъчни води, като се захранва с фугатите, получени след изгнивател в ПСОВ, които са богати на фосфатни и амониеви йони. Като евтин източник на магнезий може да бъде приложена морската луга. След процес на утаяване в реакционната колона, отпадъчната вода ще съдържа по-ниско ниво на фосфати. В експеримента с пилотната инсталация се установяват крайни нива от 24 mg/L и 35 mg/L за фугатите от ПСОВ-Бургас и ПСОВ-Поморие, съответно. Този поток би могъл да се смесва с началният на вход на станцията. Като по този начин биха се намалили високите концентрации на фосфати, а от друга – получава се полезен продукт, който може да намери приложение в торовата промишленост.

8. Икономическа оценка

Икономическата оценка на процесите включва изчисления за себестойността на продукта, при прилагане на различни процеси, като утаяване на струвит от отпадъчни води, с прилагане на различни магнезиеви източника, алкализиране с NaOH, както и прилагане на коагулант. В сметките се включват транспортни разходи за реагенти, техните цени, посочени са и техните предимства и недостатъци. Себестойността се определя в зависимост от специфичния разход на реагенти за всеки един процес ($kg NaOH/kgP_{утаен}$; $L_{луга}/kgP_{утаен}$). При

изчисленията се взема предвид, че от 1 L отпадъчна вода се получава 1 g продукт.

Първоначалните направени изчисления не включват разходи за оборудване, поддръжка, заплати, които са около 36 %, според Рафие (Rafie et al., 2013), т.е в този случай цената на получавания продукт ще има приблизително себестойностите, описани в табл. 23.

Табл. 23 *Калкулирани цени на полученият продукт от основните процеси без и с включване на допълнителни разходи.*

Основни процеси по утаяване на струвит	*EUR/kg струвит	**EUR/kg струвит
Отпадъчна вода + морска луга + NaOH	0.20	0.27
Отпадъчна вода + морска луга + NaOH + коагулант (пектин)	0.21	0.29
MgCl ₂ .6 H ₂ O + NaOH	0.61	0.83
Безреагентно повишаване на рН (аерационна колона (рН 8.3))	0.02	0.03
Безреагентно повишаване на рН (чрез МЕК)	0.82	1.12
Полупромишлена инсталация	0.12	0.16

* Цената не включва разходи за оборудване, заплати, поддръжка

**В цената на крайния продукт са включени разходите по поддръжка, оборудване, заплати (36 % от първоначалната цена).

В литературата е посочена, че фирма Unitika LTD, Япония, е продала струвит, получен от отпадъчни води, за около 276 \$/t (~ 0.25 €/kg). (Scope Newsletter №41, 2001), която цена е близка, до получаваната от нас (0.27 €/kg при използване на луга като магнезиев източник). Продуктът, получен от полупромишлената инсталация, има и значително по-ниска цена от 0.16 €/kg.

9. Характеристика на получения продукт

Утаеният и изсушен продукт се анализира чрез следните методи – диференциален термичен анализ /термогравиметричен анализ; ренгенова дифрактометрия; ICP-OES метод и микроскопски снимки на кристалите.

Диференциален термичен (DTA) и термогравиметричен анализ (TG)

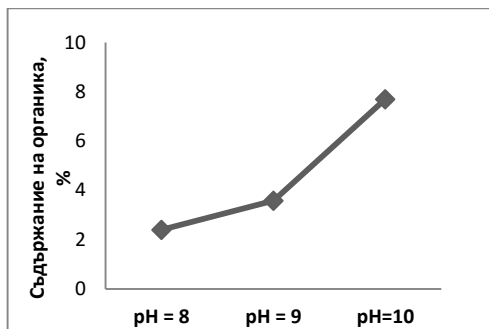
Двата анализа се извършват едновременно, използвайки термичен анализатор (Thermal Analyzer Netzsch), в атмосфера на въздух от 25 ° C до 900 ° C при скорост на нагряване 15 ° C / min и α -Al₂O₃ като стандартен референт.

Анализираните се преципитати, получени при смесване на утайки от ПСОВ-Поморие или ПСОВ-Бургас и луга при различни молни съотношения между Mg и PO₄ (1:1, 2:1, 3:1) и различно рН (8; 9; 10) (рН се коригира с NaOH).

Изсушен струвит, получен след кристализация при използване на флокуланти, също се анализира с DTA-TG. Резултатите се обобщават по отношение на органичното съдържание в пробата (табл. 24; 25). Органичната материя в утайката се определя от DTA- диаграми, като е пресметната загубата на маса (%) в температурния диапазон 380-550 °C (в който се разпада органиката).

Прави се анализ на контролната проба, като се установява, че загубата на маса в температурния диапазон 380-550 °C е 1.3 %. За сравнение, при струвит, получен от утайки, в този температурен диапазон, загубата на маса е 2-8 %. Фиг. 50 показва, че при увеличаване стойността на рН (при

едно й също молно съотношение 2:1), съдържанието на органика се повишава:



Фиг. 50. Промяна на съдържанието на органика в зависимост от pH.

На диференциален термичен анализ се подлагат и пробите, получени след експеримента на агломерация на струвитни кристали с използване на флокуланти (природни продукти). От получените резултати се вижда, че съдържанието на органика в пробите е малко по-високо от тези, получени без използване на флокуланти. Природните продукти подобряват процеса на утаяване на крайния продукт, нивото на отстраняване на фосфати в течната фаза е по-високо в сравнение с контролна проба. От друга страна, при внасянето на флокулантите, се увеличава и органичното съдържание в крайния продукт.

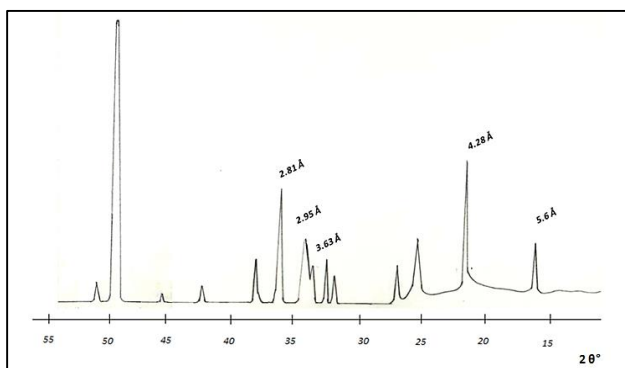
Направени са следните обобщения за съдържанието на органика в пробите в зависимост от условията на утаяване (молно съотношение, pH):

- Органичното съдържание в крайния продукт се увеличава, с повишаване на pH.
- Полученият преципитат служи като колектор за органиката.

Дифракционен рентгенов анализ

На дифракционен рентгенов анализ се подлага изсушена проба, получена от утайка от ПСОВ-Поморие (като условията за утаяване са следните – $\text{Mg}:\text{PO}_4$ 2:1, $\text{pH}=9$). При характеризирането на продукта се установява наличието на типични пикове за струвит (отбелязани на фиг. 51, като пиковите са в съответните ангстромии – 2.81 Å, 2.95 Å, 3.63 Å, 4.28 Å, 5.6 Å), както и присъствието на примеси.

Най-големият пик се дължи на наличието на калциеви фосфати.



Фиг. 51: Рентгенограма на изследвания продукт – отбелязаните пикове (Å) са типични за струвит.

ICP – OES метод

Полученият продукт (струвит) се анализира с ICP-OES метод. Основните резултати са показани в табл. 25. Утаеният продукт съдържа сравнително висока концентрация на калций (~199 g/kg) в сравнение с магнезия (~35 g/kg) и фосфора (~ 44.4 g/kg). Съдържанието на Ca^{2+} в лугата е сравнително високо (близо 1 g/L), а в утайката, установено чрез ICP-OES, е 30-33 g/kg. Вероятно калциевите фосфати се утаяват в по-голяма степен от струвита. Калциевите йони ограничават кристализацията на магнезиево-аминиев фосфат хексахидрат при pH над 8.5 и се откриват съединения като $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и CaHP_4 (Hao et al. 2009).

Всъщност, полученият продукт съдържа всички важни биогенни елементи за растенията – фосфор, калий, калций, магнезий, сяра, азот. Незначителни количества на тежки метали като арсен и кадмий са открити, но те са под ПДК. Според Българското законодателство, кадмият трябва да бъде в диапазона 0.4-1.5 mg/kg сухо вещество, в зависимост от рН на почвата, докато нивото на Сd в получения преципитат е 0.4 mg/kg. По отношение на живака, нормата е до 1 mg/kg, като концентрацията му в продукта е 0.9 mg/kg. Арсенът трябва да бъде под 25 mg/kg, съгласно Българското законодателство, като е установено съдържание на As от 2.3 mg/kg сухо вещество.

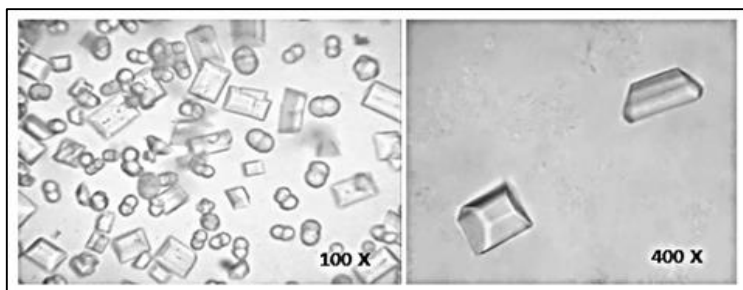
От направените изследвания се установява наличието на струвит, калциеви фосфати, незначителни количества на тежки метали, като това прави полученият продукт подходящ като тор.

Табл. 26. Елементен състав на продукта

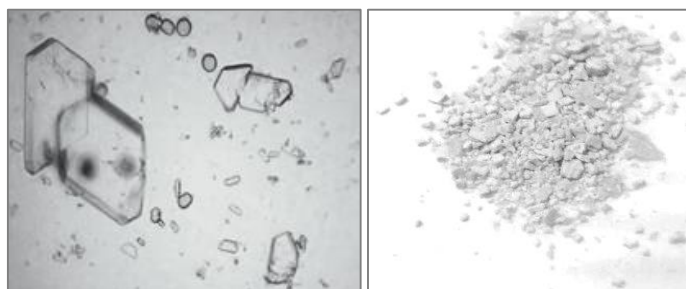
Елемент	Ca	Mg	P	Fe	S	K	A s	C d	H g
Концентрация, mg/kg	19858 2	3466 3	4445 8	429 4	398 2	111 1	2. 3	0. 4	0. 9

Снимки на изследвания продукт:

Продуктът се наблюдават под микроскоп (Optika B-150) при 100 X и 400 X увеличение. От микроскопските снимки се виждат кристалите на утаения струвит – с увеличение 400 X се наблюдава трапецовидната им форма. При увеличение от 100 X се виждат кристалите на струвит (трапецовидна форма) и вероятно наличието на органика (със сферична форма) (Фиг.52). Фиг. 53 показва типичните за струвит орторомбични кристали, както и снимка на изсушения продукт.



Фиг. 52. Микроскопски снимки на струвитни кристали при 100X и 400X увеличение.



Фиг. 53. Микроскопска снимка на струвитни кристали (X400) (вляво) и на изсушения продукт (вдясно).

VI. ОСНОВНИ ИЗВОДИ

1. Установени са оптималните условия за утаяване на струвит от калова вода, получена при обезводняване на утайки от битови фекални води:
 - рН = 9-9.5;
 - Молно съотношение $Mg^{2+} : PO_4^{3-} = 2:1$.
2. Установено е, че морска луга, добита от солниците край гр. Бургас, с концентрация $[Mg^{2+}] = 51.5 \text{ g/L}$, е подходящ източник на магнезий, с висок ефект на утаяване на струвит, в сравнение с магнезиев хлорид хексахидрат.
3. Установено е, че повишеното съдържание на органика в супернатантата от каловата вода влияе върху утаяването на струвит. При стойности на ХПК над $1000 \text{ mgO}_2/\text{L}$, ефектът на отстраняване на фосфати е до 90 %, докато при ХПК до $642 \text{ mgO}_2/\text{L}$, ефективността е 97 %.
4. Установено е, че използването на природни продукти, като флокуланти, подобряват ефективността на утайелния процес. Най-висок ефект от 96 % е постигнат с прилагане на агар в концентрация 1 mg/L .
5. Установено е, че безреагентното повишаване на рН чрез аерация е икономически привлекателна алтернатива на алкализирането с химически реагенти.
6. Установена е мобилизация на ортофосфатни йони от суспензия на ферифосфат с използване на синтетична и реална калова вода в микробиологична горивна клетка.
7. Установено е наличието на струвит в преципитата, както и на калциеви фосфати в утайката, което е доказано чрез направените анализи като ICP-OES, TG-DTA, рентгенова дифрактометрия, микроскопски снимки на кристалите.

8. Установено е, че преципитатът съдържа тежки метали под ПДК за торове, като концентрацията на кадмий е 0.4 mg/kg, на живак е 0.9 mg/kg, на арсен е 2.3 mg/kg сухо вещество. Продуктът може да бъде приложен като висококачествен тор, съдържащ важни биогенни елементи като фосфор, калций, азот, магнезий.
9. Високо ефективно утаяване на струвит от калова вода е доказано и чрез реализираната от нас полупромишлена инсталация. Такава система може да бъде интегрирана в схемата на ПСОВ за битови фекални води с цел намаляване на нивата на ортофосфатни и амониеви йони в отпадъчните фугати след аеробни и анаеробни изгниватели.

ПРИНОСИ

1. Определени са оптималните условия за процеса на утаяване на струвит от калова вода, получена при обезводняване на утайки от битови фекални води.
2. Определено е, че повишеното съдържание на органични вещества в каловата вода от ПСОВ понижава ефективността на процеса на утаяване на струвит.
3. Приложени са 5 различни природни продукта (агар, пектин, желатин, зеолит, хитозан) за агломерация на струвитни кристали. Ефективността е с над 20 % по-висока при използване на агар в сравнение с контролна проба.
4. Стойностите на рН в реактора за утаяване на струвит, могат да бъдат предсказвани с изведената връзка между експериментално определеният коефициент на масопренасяне (k_{La}), скорост на подаван въздух (m/s) и рН.
5. Установено е, че при мобилизацията на ортофосфатни йони от суспензия на ферифосфат чрез микробиологични горивни клетки, след определен период от време електронните донори се изчерпват, поради което в катодната камера започва обратно окисление на железните йони до Fe^{3+} и коагулация на фосфатите, при което се намалява съдържанието им в разтвора.
6. Реализирана е комплексна инсталация за утаяване на струвит, включваща както утаителен реактор, така и съоръжения, като УФ-система за излишни утайки, звена за безреагентно повишение на рН (чрез аерация и чрез микробиологична електролизна клетка) и за мобилизация на ортофосфатни йони чрез биоелектрохимична система.

НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ, СВЪРЗАНИ С ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД:

G. Peeva, H. Yemendzhiev, B. Bonev, F.Zerouq, V.Nenov, Anaerobic organic matter degradation in Microbial fuel cell, J. Mater. Environ. Sci. 5 (S1) (2014) 2350-2354, ISSN: 2028-2508, CODEN: JMESCN

D. Radev, G. Peeva, V. Nenov, pH Control during the Struvite Precipitation Process of Wastewaters, Journal of Water Resource and Protection, 2015, Vol. 7, No. 16, pp. 1291-1308.

V. Nenov, H. Jemendjiev, G. Peeva, B. Bonev, F. Zerrouq, Struvite recovery options in conventional wastewater treatment plants (WWTPs), J. Mater. Environ. Sci. 7 (1) (2016) 113-122, ISSN: 2028-2508, CODEN: JMESCN.

УЧАСТИЕ В НАУЧНИ КОНФЕРЕНЦИИ:

Утаяване на струвит от отпадъчни потоци, Гергана Пеева, Валентин Ненов (Научна сесия за студенти, докторанти, млади научни работници - 2015, ФТН при Университет „Проф. д-р Ас. Златаров“).

Възстановяване на фосфор от отпадъчни води, Гергана Пеева, Валентин Ненов (Четвърта национална конференция с международно участие и младежка научна сесия „Екологично инженерство и опазване на околната среда, 2015).

Struvite recovery options in conventional wastewater treatment plants (WWTPS) (Nenov V., Yemendzhiev H., Peeva G., Bonev B., F. Zerrouq, Struvite recovery options in conventional wastewater treatment plants (WWTPS), Colloque Interntaional, Eau, Recyclage et Déchets, ERVD'3, Faculté de Médecine et de Pharmacie de Fès, 28-29 Octobre 2015).

УЧАСТИЕ В ПРОЕКТ:

Bulgarian-Swiss Research Program under project № IZEBZO_143004/1.