

CHEMINIO FOSFORO ŠALINIMO ĮTAKA ANAEROBINIAM
DUMBLO PŪDYMO PROCESUISvetlana Ofverstrom¹, Ieva Sapkaitė², Regimantas Dauknyš³*Vilniaus Gedimino technikos universitetas**El. paštas: ¹svetlana.ofverstrom@vgtu.lt; ³rd@vgtu.lt*

Santrauka. Straipsnyje analizuojamas Vilniaus m. nuotekų valykloje susidariusio pirminio ir perteklinio dumblo mišinio anaerobinio pūdyimo efektyvumas, nustatomos dumblo pūdyimo parametrų priklausomybės. Tyrimai atlikti dviem etapais – pūdant nedozuotą dumblą ir dozuoiant $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ druskos minimalią ir maksimalią dozes. Buvo tiriama laboratorinėmis sąlygomis, naudojant anaerobinio dumblo pūdyimo modelį W8 (*Armfield Ltd*, Didžioji Britanija). Tyrimų rezultatai apdoroti matematinės statistikos analizės metodais, pateiktos išvados.

Reikšminiai žodžiai: anaerobinis dumblo pūdyimas, biodujos, cheminis fosforo šalinimas, geležies druska.

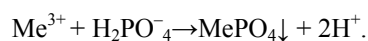
Įvadas

Azoto ir fosforo šalinimas iš nuotekų yra viena iš svarbiausių priemonių, norint sumažinti eutrofikaciją (masinių dumblių susidarymą) vandens telkiniuose (Dauknyš *et al.* 2009).

Pastaruju dešimtmečiu Lietuvoje buvo intensyviai rekonstruojami miestų buitinių nuotekų valymo įrenginiai, įdiegiant biologinį azoto ir fosforo šalinimą. Griežtėjant nuotekų išleidimo į aplinką normoms, neužtenka vien tik biologinio fosforo šalinimo. Nepajėgiant užtikrinti reikiamo išvalymo laipsnio pagal bendrąjį fosforą biologiniu būdu, plačiai taikomas cheminis fosforo šalinimo būdas.

Ištirpęs fosforas nusodinamas į nuotekas įterpiant metalų jonus, kurie sudaro mažai tirpius fosfatus. Šie metalai yra geležis (Fe (II) arba Fe (III)) ir aliuminis (Al(III)) (Dauknyš 2004).

Naudojant trivalentes geležies arba aliuminio druskas cheminės reakcijos yra beveik identiškos ir apibendrintai gali būti apibūdintos tokia lygtimi:



Geležies druskos dozavimas – tai populiarus fosforo šalinimo priemonė, kuri gali negatyviai veikti perteklinio dumblo anaerobinio pūdyimo procesą, nes mažėja išsiskiriančių biodujų kiekis ir kokybė (Johnson *et al.* 2003; Smith, Carliell-Marquet 2008).

Priešingai, pūdant pirminį dumblą, į kurį buvo dozuoama geležies (Fe) druska, nebuvo pastebėta neigiamo efekto anaerobinio dumblo pūdyimo procesui (Malhrota, Parrillo 1971; Ghyoot, Verstraete 1997).

Bepelenių sausų medžiagų (BSM) suskaidymo efektyvumas pagerėjo, didėjant geležies koncentracijai dumble,

bet taip pat sustiprėjo organinės sieros kvapas nusausintame dumble. (Novak *et al.* 2007; Park *et al.* 2006).

Tyrimų tikslas – išanalizuoti cheminio fosforo šalinimo įtaką anaerobiniam pūdyimo procesui pūdant pirminio ir perteklinio dumblo mišinį, numatyti priklausomybę tarp techninių parametrų ir dumblo pūdyimo efektyvumo.

Laboratorinio įrenginio modelis ir tyrimų metodika

Tyrimas atliktas 2010 m. balandžio–gegužės mėnesiais Vilniaus Gedimino technikos universiteto Vandentvarkos mokomojoje laboratorijoje.

Darbai atlikti buvo naudojamas anaerobinio pūdyimo modelis W8 (*Armfield Ltd*, Didžioji Britanija). Keletas mokslinių tyrimų buvo atlikta naudojant šį įrenginį (Blonskaja *et al.* 2003; Čarkauskaitė 2008; Menert *et al.* 2001; Plotnikovienė 2008). Tai modelis, susidedantis iš dviejų vienu metu veikiančių anaerobinių reaktorių (pūdytuvų). Kiekvieno anaerobinio reaktoriaus darbinis tūris – 4,8l. Reaktoriai apšiltinti kilimėliais su integruotomis elektrinėmis plokštelėmis. Temperatūros matuoklis, nuolat panardintas į pūdomą dumblą, perduoda jo vidinę temperatūrą į skaitmeninį kompiuterį, kuris automatiškai tiekia elektros energiją į plokštelę, kad būtų palaikoma pastovi darbinė temperatūra. Dujos, gautos pūdant, kaupiamos 330 ml kalibruotuose dujų surinkimo induose. Šis įrenginys buvo tobulinamas, kiekviename iš reaktorių įrengiant po mechaninę maišyklę, o dujų surinkimo induose – dujų paėmimo ir vandens pripildymo sklendes.

Laboratoriniame įrenginyje tyrimų metų buvo anaerobiškai pūdomas Vilniaus m. nuotekų valykloje susidaręs pirminio ir perteklinio dumblo mišinys. Pirminis dumblas buvo imamas iš pirminio dumblo siurblinės

prieš sutankinimą, perteklinis veiklusis dumblas – iš paskirstymo kameros prie antrinių nusodintuvų. Dumblas buvo vežamas iš valyklos kas 5 dienas ir laikomas šaldytuve esant +4 °C temperatūrai. Ilgesnis tiriamojo dumblo laikymas gali neigiamai veikti biodujų susidarymą dėl organinių medžiagų suskaidymo laikymo metu. (Gosset, Belser 1982).

Tyrimų pradžioje anaerobiniai reaktoriai buvo pripildyti anksčiau tame pačiame reaktoriuje pūdyto dumblo. Palaikant mezofilines sąlygas, t. y. 35 °C temperatūrą anaerobiniame reaktoriuje, buvo pradėtas tiekti Vilniaus miesto nuotekų valyklos pirminio ir perteklinio dumblo mišinys santykiu 1:2. Šis santykis buvo parinktas pagal 2008 m. Goteborgo (Švedija) valymo įrenginiuose pūdimo pirminio ir perteklinio dumblo kiekių santykį.

Tyrimams atlikti pirminio ir perteklinio dumblo mišinys, prieš tiekiant į anaerobinį reaktorių buvo iškoštas per sietą, kad būtų sulaikytos stambesnės dalelės ir neužsikimštų dumblo tiekimo siurblio žarnelės. Tuomet tiekiamojo dumblo mišinys supiltas į indą ir nuolat maišomas, kad nenusėstų ir nepūtų ir ilgiau išlaikytų pradinę dumblo būseną. Pūdomas dumblas reaktoriuje taip pat buvo maišomas, kad nesisluoksniuotų.

Kadangi numatyta palyginti dumblo pūdymo rezultatus dozuojant geležies (Fe (III)) druską laboratorinėmis sąlygomis su rezultatais, kai druska nedozuojama, (Smith, Carliell-Marquet 2009), atliktas išsistinis eksperimentas, susidedantis iš dviejų etapų, kurių kiekvienas tęsiasi po 20 parų. Pirmuoju etapu buvo pūdomas nuotekų dumblo mišinys nedozuojant druskų, antru – nuotekų dumblo mišinys, dozuojant FeCl₃·6H₂O druską. Druska buvo tirpinama 30 ml distiliuoto vandens.

Geležies (Fe (III)) druskos kiekiai nustatyti pagal Goteborgo m. (Švedija) nuotekų valyklos pūdytame dumble Fe kiekį mgFe/g SM: minimalus geležies kiekis yra 52 mgFe/g SM, o maksimalus – 81mgFe/g SM. Pasirinktos druskos molinė masė M (FeCl₃·6H₂O) = 270 mg. Tyrimams nustatytas Fe (III) kiekis yra 50mgFe/g SM (min) ir 100 mgFe/g SM (max) (1 lentelė).

1 lentelė. Reikalingos reagentų dozės skaičiavimas

Table 1. Estimation of reagent doses needed

| Reikšmės apibūdinimas | Fe (III) dozė, mg/g SM | FeCl ₃ ·6H ₂ O, g/d |
|-----------------------|------------------------|---|
| Minimali dozė | 50 | 1,0 |
| Maksimali dozė | 100 | 2,0 |

Po pirmojo Vilniaus m. nuotekų valyklos pirminio ir perteklinio dumblo mišinio anaerobinio pūdymo etapo paaiškėjo, kad vidutinė pūdyto dumblo sausų medžiagų (SM) koncentracija yra 16,8 g SM/l.

Buvo parinkti šie dumblo pūdymo parametrai:

- tiekiamo dumblo mišinio kiekis 0,24l/d;
- dumblo amžius – vidutinis laikas, kurį organinės medžiagos yra laikomos stabilizavimo procese, – 20 parų;
- hidraulinė išbuvimo trukmė – vidutinis laikas, kurį dumblo mišinys laikomas stabilizavimo procese, – 20 parų.

Tyrimų rezultatai

Eksperimento metu kasdien buvo tiriami ir kontroliuojami šie pagrindiniai rodikliai ir parametrai:

- tiekiamojo ir pūdyto dumblo pH ir temperatūra, °C;
- lakiųjų riebiųjų rūgščių koncentracija (LRR) mg/l, šarmingumas (H), mg/l ir jų santykis;
- sausų medžiagų (SM) koncentracija g SM/l;
- bepelenių sausų medžiagų (BSM) koncentracija, g BSM/l;
- susidarančių dujų (L) kiekis ml/d.

Statistiškai apdoroti tyrimų rezultatai pateikti 2 lentelėje.

2 lentelė. Tyrimų rezultatai

Table 2. Experiment results

| Reikšmė | Kontrolinis pūdytuvas | Minimali dozė Fe druskos | Maksimali dozė Fe druskos |
|-------------------------------|-----------------------|--------------------------|---------------------------|
| Apkrova, g BSM/l/d | 0,67–1,01 | 0,70–0,75 | 0,70–0,75 |
| Pr-PDM SM, g/l | 15,8–23,8 | 18,2–25,5 | 18,2–25,2 |
| Pr-PDM BSM, g/l | 11,6–15,4 | 12,2–17,4 | 12,2–17,4 |
| SD SM, g/l | 17,8–23,8 | 17,6–23,2 | 24,4–32,2 |
| SD BSM, g/l | 12,2–19,4 | 12,2–14,4 | 18,0–19,8 |
| BSM suskaidymo efektyvumas, % | 20,8–31,51 | 13,00–25,61 | 12,61–15,10 |
| pH | 6,80–7,07 | 6,52–6,72 | 6,25–6,32 |
| T, °C | 34,6–35,4 | 34,8–35,5 | 34,9–35,5 |
| LRR, mg/l | 120–300 | 60–240 | 60–120 |
| Šarmingumas, mg/l | 1250–1750 | 900–1350 | 250–650 |
| LRR/H | 0,10–0,23 | 0,07–0,30 | 0,15–0,48 |
| L, ml/d | 90–160 | 60–125 | 45–95 |

Pastaba: Pr-PDM SM – pirminio ir perteklinio dumblo mišinio sausų medžiagų kiekis, Pr-PDM BSM – pirminio ir perteklinio dumblo mišinio bepelenių sausų medžiagų kiekis, SD SM – pūdyto dumblo sausų medžiagų kiekis, SD BSM – pūdyto dumblo sausų medžiagų kiekis, LRR – lakiųjų riebiųjų rūgščių koncentracija, L – susidariusios dujos.

Tūrinės anaerobinio reaktoriaus apkrovos (A) dumblo bepelenėmis sausomis medžiagomis skaičiavimas:

$$A = \frac{BSM \cdot Q_d}{V}, \quad (1)$$

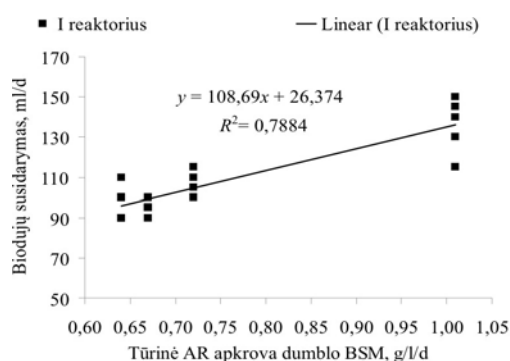
čia BSM – bepelenės sausos medžiagos, g BSM/l; Q_d – tiekiamo dumblo mišinio paros debitas, l/d; V – anaerobinio reaktoriaus tūris, l.

Bepelenių sausų medžiagų skaidymo efektyvumo E skaičiavimas:

$$E = \frac{BSM_T - BSM_S}{BSM_T} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

čia BSM_T – tiekiamo pirminio ir perteklinio dumblo bepelenės sausos medžiagos, g BSM/l ; BSM_S – pūdyto dumblo bepelenės sausos medžiagos, g BSM/l .

Pagal tyrimo metu gautus duomenis pūdam nedozuoto dumblo mišinį buvo nustatytas priklausomumas tarp išsiskiriančių dujų ml/d ir tūrinės dumblo apkrovos g $BSM/l/d$ (1 pav.). Regresinės analizės metu gautas $R = 0,79$, parodantis ryšį tarp nagrinėjamų parametrų. Didėjant tūrinei anaerobinio reaktoriaus apkrovai nuo 0,64 iki 1,01 g $BSM/l/d$, išsiskiriančių dujų tūris padidėjo nuo 90 ml/d iki 140–160 ml/d.



1 pav. Biodujų susidarymo priklausomybė nuo tūrinės anaerobinio reaktoriaus apkrovos dumblo bepelenėmis sausomis medžiagomis, g/l/d

Fig. 1. Dependence of biogas formation on anaerobic digester volatile solids loading, g/l/d

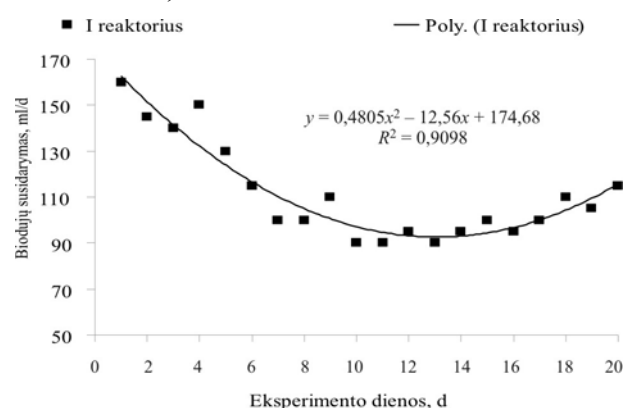
Biodujų susidarymas pūdam nedozuotą pirminio ir perteklinio dumblo mišinį buvo nuo 90 ml/d iki 160 ml/d (2 pav.). Pūdam nedozuotą dumblo mišinį 1–5 eksperimento dienomis buvo tiekiamas dumblas, kurio dumblo apkrova pagal BSM siekė 1,01 g $BSM/l/d$, o pūdomo dumblo pH buvo apie 7,0, tada užfiksuotas didžiausias biodujų išsiskyrimas – iki 160 ml/d.

Dozuojant $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ druskos minimalią dozę biodujų susidarymas buvo 60–125 ml/d, o dozuojant $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ druskos maksimalią dozę – tik 45–95 ml/d (3 pav.). Dozuojant $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ druską tiekiamo pirminio ir perteklinio dumblo mišinio apkrova buvo 0,70–0,75 BSM , g/l/d, tai galėjo turėti įtakos biodujoms susidaryti. Pagal nustatytą priklausomybę susidarančių biodujų kiekis turėjo būti 95–115 ml/d.

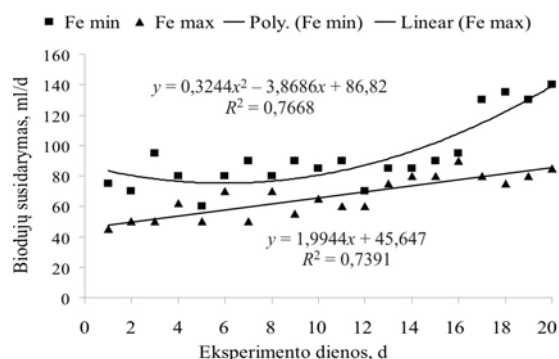
Pastebėta, kad didėjant $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ druskos koncentracijai anaerobiniuose reaktoriuose, biodujų išsiskyrimas

taip pat pradėjo didėti, tai gali reikšti metanogeninių bakterijų gebėjimą adaptuotis dozuojant $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ druską.

Anaerobiškai pūdam nedozuotą pirminio ir perteklinio dumblo mišinį bepelenių sausų medžiagų (BSM) suskaidymo efektyvumas buvo 20,80–31,51 %, dozuojant minimalią $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ druskos dozę BSM suskaidymo efektyvumas buvo 13,00–25,61 %, o dozuojant maksimalią $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ druskos dozę BSM suskaidymo efektyvumas – tik 15,10 %.



2 pav. Biodujų susidarymas pūdam nedozuotą dumblo mišinį
Fig. 2. Formation of biogas during un-dosed sludge digestion



3 pav. Biodujų susidarymas dozuojant $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ druską
Fig. 3. Formation of biogas from Fe-dosed sludge

Įvairioms metanogeninių mikroorganizmų rūšių pH rodiklis svyruoja nuo 6 iki 8, o daugumos jų optimali reikšmė 6,5–7,5. Pūdyto nedozuoto dumblo pH kito nuo 6,8 iki 7,07, dozuojant $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ minimalią dozę pH nukrito nuo 6,72 iki 6,52, o dozuojant $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ maksimalią dozę pH buvo 6,32–6,25.

Išvados

1. Didėjant tūrinei anaerobinio reaktoriaus apkrovai nuo 0,64 iki 1,01 g $BSM/l/d$, išsiskiriančių dujų tūris padidėjo nuo 90 ml/d iki 140–160 ml/d.
2. Minimalios ir maksimalios geležies druskos $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ druskos dozės dozavimas sumažino BSM suskaidymą efektyvumą atitinkamai 6 % ir 15 %.

3. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ druskos dozavimas neigiamai veikė biodujų susidarymą. Biodujų susidarymas pūdant nedozuotą pirminio ir perteklinio dumblo mišinį buvo 90–160 ml/d, dozuoiant $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ druskos minimalią dozę biodujų susidarymas buvo 60–125 ml/d, o dozuoiant $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ druskos maksimalią dozę – tik 45–95 ml/d.
4. Pūdyto nedozuoto dumblo pH kito nuo 6,8 iki 7,07, dozuoiant $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ druskos minimalią dozę pH nukrito nuo 6,72 iki 6,52, o dozuoiant $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ druskos maksimalią dozę pH buvo 6,32–6,25.

Autoriai nuoširdžiai dėkoja doc. dr. Juozui Jankauskui už konsultavimą ir Vandentvarkos laboratorijos vedėjui Tomui Žemaičiui už pagalbą atliekant tyrimus.

Literatūra

- APHA. 2000. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 18th ed. Washington DC, USA: American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation.
- Blonskaja, V.; Menert, A.; Vilu, R. 2003. Use of two-stage anaerobic treatment for distillery waste, *Advances in Environmental Research* 7: 671–678.
- Carliell, C. M.; Wheatley, A. D. 2007. Metal and phosphate speciation during anaerobic digestion of phosphorus rich sludge, *Water Science Technology* 36(6–7): 191–200.
- Castro, H.; Queirolo, M.; Quevedo, M.; Muxí, L. 2002. Preservation methods for the storage of anaerobic sludges, *Bio-technology Letters* 24: 329–333. doi:10.1023/A:1014080526608
- Čarkauskaitė, I. 2008. *Perteklinio dumblo anaerobinio stabilizavimo įtakos fosforo išsiskyrimui į dumblo vandenį tyrimai*: baigiamasis magistro darbas. Vilnius. 53 p.
- Dauknys, R. 2006. *Nuotekų valymas*: laboratorinių darbų metodikos nurodymai. Vilnius: Technika. 74 p.
- Dauknys, R.; Vaboliienė, G.; Valentukevičienė, M.; Rimeka, M. 2009. Influence of substrate on biological removal of phosphorus, *Ekologija* 55(3–4): 220–225.
- Dentel, S. K.; Gosset, J. M. 1982. Effect of chemical coagulation on anaerobic digestibility of organic materials, *Water Resources* 16: 707–718. doi:10.1016/0043-1354(82)90095-1
- Ghyoot, W.; Verstraete, W. 1997. Anaerobic digestion of primary sludge from chemical pre-precipitation, *Water Science and Technology* 36(6–7): 357–365. doi:10.1016/S0273-1223(97)00543-X
- Johnson, D.; Carliell-Marquet, C.; Forster, C. 2003. An examination of the treatment of iron-dosed waste activated sludge by anaerobic digestion, *Environmental Technology* 24: 937–945. doi:10.1080/09593330309385632
- Kindziński, W.; Hruđey, S. 1986. Effects of phosphorus removal chemicals upon methane production during anaerobic sludge digestion, *Canadian Journal of Civil Engineering* 13: 33–38. doi:10.1139/l86-005
- Malhrota, S.; Parrillo, T. 1971. Anaerobic digestion of sludges containing iron phosphates, *Journal of the Sanitary Engineering Division*. Proceedings of the American Society of Civil Engineers, 629–645.
- Menert, A.; Liiders, M.; Kurissoo, T.; Vilu, R. 2001. Microcalorimetric monitoring of anaerobic digestion processes, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 64: 281–291. doi:10.1023/A:1011513819091
- Novak, J. T.; Verma, N.; Muller, C. D. 2007. The role of iron and aluminium in digestion and odor formation, *Water Science and Technology* 56(9): 59–65. doi:10.2166/wst.2007.705
- Park, C. 2002. *Cations and activated sludge floc structure*: baigiamasis magistro darbas. Blacksburg, Virginia. 100 p.
- Plotnikovienė, A. 2008. *Perteklinio dumblo anaerobinio stabilizavimo įrenginių nuo apkrovos organinėmis medžiagomis įtakos jų skaidymui*: baigiamasis magistro darbas. Vilnius. 53 p.
- Smith, J. A.; Carliell-Marquet, C. M. 2008. The digestibility of iron-dosed activated sludge, *Bioresource Technology* 99: 8585–8592. doi:10.1016/j.biortech.2008.04.005

THE IMPACT OF CHEMICAL PHOSPHORUS REMOVAL ON THE PROCESS OF ANAEROBIC SLUDGE DIGESTION

S. Ofverstrom, I. Sapkaitė, R. Dauknys

Abstract

The paper investigates the efficiency of the mixture of primary sludge and excess activated sludge in Vilnius WWTP with reference to the anaerobic digestion process. Sludge digestion was carried out under laboratory conditions using anaerobic sludge digestion model W8 (Armfield Ltd., UK). Laboratory analyses consist of two periods – the anaerobic digestion of the un-dosed and Fe-dosed sludge mixture. The results of digestion were processed using the methods of statistical analysis. The findings showed reduction in volatile solids approx. by 6% when dosing min $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 15% when dosing max $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ into feed sludge. Gas volume produced during the digestion of the un-dosed sludge was 90–160 ml/d and 60–125 ml/d in min Fe-dosed sludge and 45–95 ml/d. Also, correlation between VS loadings and biogas production was found. A rise in VS loading from 0,64 g/l/d to 1,01 g/l/d increased biogas production from 90 ml/d to 140–160 ml/d.

Keywords: anaerobic digestion, chemical phosphorus removal, biogas, iron salt.