

УДК 628.32:27

В. Н. Марцунь, А. В. Лихачева, А. В. Дубина

Белорусский государственный технологический университет

**СТАБИЛИЗАЦИЯ ОСАДКОВ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ КАНАЛИЗАЦИИ
ОТХОДАМИ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ
КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ**

В статье рассмотрены варианты реагентной стабилизации, которая является обязательной стадией обработки осадков очистных сооружений канализации. Известны варианты стабилизации, основанные на минерализации органического вещества, воздействии на микроорганизмы (нагревание, обработка химическими веществами, обладающими бактерицидным действием, регулирование показателя рН и влажности) с целью подавления их жизнедеятельности.

По сравнению с биологическими методами реагентная стабилизация требует минимальных капитальных затрат и обеспечивает проведение процесса в течение небольшого периода времени. При реагентной стабилизации осадков перспективным направлением является использование отходов, содержащих органические вещества, которые обладают микростатическим и микробоцидным действием, и при этом не изменяющих состав осадков.

В работе в качестве реагентов для стабилизации использовали жидкие отходы и сточные воды, образующиеся при производстве и применении карбамидоформальдегидных смол (КФС), которые характеризуются высоким содержанием формальдегида. Расход жидких отходов (содержание формальдегида $14,2 \text{ г/дм}^3$) изменялся в диапазоне от 1 : 100 до 20 : 100, расход сточных вод (содержание формальдегида $0,5\text{--}7,0 \text{ г/дм}^3$) в диапазоне от 1 : 10 до 1 : 2. Исследования проводили на избыточном активном иле (ИАИ) (содержание сухого вещества $18,1\text{--}27,7 \text{ г/дм}^3$). В исследованных диапазонах расход стабилизирующего агента, обеспечивающий долговременную стабилизацию, линейно зависит как от содержания сухого вещества в ИАИ, так и от содержания формальдегида в стабилизирующем агенте. Обработка ИАИ отходами производства и применения карбамидоформальдегидных смол уменьшает удельное сопротивление фильтрования более чем в 7 раз.

Ключевые слова: осадки сточных вод, реагентная стабилизация, отходы производства карбамидоформальдегидных смол.

V. N. Martsul', A. V. Likhacheva, A. V. Dubina

Belarusian State Technological University

**SLUDGE STABILIZATION OF SEWAGE TREATMENT FACILITIES
WITH WASTE FROM PRODUCTION AND APPLICATION
OF UREA-FORMALDEHYDE RESINS**

The article describes the variants of reagent stabilization, which is an essential stage of sludge treatment of sewage treatment facilities. There are many variants of stabilization, which are based on the mineralization of organic matter, the impact on microorganisms (heating, treatment with chemicals, which have a bactericidal effect, adjustment of pH and humidity) to suppress their activity.

In comparison with biological methods reagent stabilization requires minimal capital costs and provides carrying out the process in a short time. Promising method is to be used while stabilizing of waste containing organic substances with microstatic and microbocide action, and which do not change the composition of sediments.

In this paper as reagents to stabilize was used the liquid waste and wastewater generated in the production and application of urea-formaldehyde resins (UFR), which are characterized by high levels of formaldehyde. Flow rate of liquid waste (formaldehyde content of 14.2 g/dm^3) was changed in the ranges from 1 : 100 to 20 : 100, the flow of wastewater (formaldehyde content of $0.5\text{--}7.0 \text{ g/dm}^3$) in the varies from 1 : 10 to 1 : 2. Investigations were carried out on the excess activated sludge (solids content $18.1\text{--}27.7 \text{ g/dm}^3$).

In the investigated ranges the flow of stabilizing agent, that provides long-term stability, depends linearly on both the solids content of the excess activated sludge, as well as on the content of formaldehyde in the stabilizing agent.

Processing of excess activated sludge with waste from production and use of urea-formaldehyde resins reduces the resistivity to filtering more than 7 times.

Key words: sewage sludge, reagent stabilization, wastes from the production of urea-formaldehyde resins.

Введение. Реагентная стабилизация является обязательной стадией обработки осадков, содержащих органические вещества и микроорганизмы. В первую очередь это относится к осадкам очистных сооружений канализации, которые в наибольшей степени подвержены загниванию, сопровождающемуся выделением неприятно пахнущих веществ и увеличением содержания патогенных микроорганизмов. Среди осадков, образующихся в процессе биологической очистки, наибольшее количество приходится на избыточный активный ил (ИАИ) [1, 2].

Основная часть. В процессе стабилизации осадков подавляется жизнедеятельность гнилостных бактерий и бактерий кислотного брожения, и изменяются их физико-химические характеристики. Известно множество вариантов стабилизации, которые основаны на минерализации органического вещества, воздействии на микроорганизмы (нагревание, обработка химическими веществами, обладающими бактерицидным действием, регулирование их pH и влажности) с целью подавления их жизнедеятельности. Минерализация органического вещества осуществляется биологическими методами (аэробная, анаэробная стабилизация, биокомпостирование). Для уплотненных осадков наибольшее распространение получили анаэробное сбраживание и аэробная стабилизация; для обезвоженных осадков – биокомпостирование, обработка реагентами.

Биологические методы стабилизации позволяют обрабатывать большие объемы осадков и получать продукты, удовлетворяющие достаточно жестким требованиям по содержанию патогенных микроорганизмов. Однако необходимы значительные капитальные и эксплуатационные затраты. Реагентная обработка требует минимальных капитальных затрат и может быть как дополнением к биологической стабилизации, так и в качестве основного процесса, обеспечивающего достижения требуемого эффекта.

Для уплотненных осадков использование реагентов оправдано в том случае, когда наряду со стабилизацией они выступают в качестве кондиционирующей добавки, ускоряющей последующее механическое обезвоживание.

Среди стабилизирующих реагентов наибольшее распространение получила негашеная известь, действие которой основано на повышении pH (до 12) и температуры (до 60°C), что достигается при расходе извести 12–30% от массы сухого вещества в зависимости от состава осадков.

В качестве стабилизирующих реагентов известно также использование аммиака, хлора и хлорсодержащих реагентов, озона и ряда других [1, 2].

Надежную стабилизацию и обеззараживание обеспечивает обработка осадков пестицидами. Так, установлена возможность использования карбатиона, тиазона и препарата кальциевая соль дитиокарбаминовой кислоты (КСДК) для обеззараживания осадков. При этом их расход изменяется от 0,25 до 5,00% в зависимости от вида обеззараживающего агента [3].

В качестве стабилизирующих реагентов испытаны отходы металлургических производств, другие отходы минерального состава. Однако при этом, наряду со стабилизацией, существенно изменяется состав минеральной части осадков, что существенно затрудняет или делает невозможным их последующее использование [4].

При реагентной стабилизации осадков перспективным направлением может быть использование отходов, содержащих органические вещества, которые обладают микростатическим и микробоцидным действием, и не изменяют состав осадков. Примером таких отходов являются жидкие отходы и сточные воды, образующиеся при производстве и применении карбамидоформальдегидных смол (КФС), которые характеризуются высоким содержанием формальдегида, обладающим сильным антимикробным действием и рядом других свойств.

Жидкие отходы (ЖО) представляют собой конденсат парогазовой смеси, удаляемой при вакуум-сушке на последней стадии получения КФС из карбамида и формалина. Сточные воды (СВ) образуются после промывки технологического оборудования, используемого для приготовления клеевых составов на основе КФС.

Цель настоящей работы заключалась в определении возможности использования отходов производства и применения КФС для стабилизации осадков очистных сооружений канализации г. Минска.

Материалы и методы. Исследования проводили на избыточном активном иле (ИАИ) Минской очистной станции, отобранном после илоуплотнителей. Содержание сухого вещества составляло 18,1–27,7 г/дм³, содержание минеральных веществ в сухом остатке – 27,5–28,4%. Для стабилизации использовали жидкие отходы с содержанием формальдегида 14,2 г/дм³ и метанола 40,0 г/дм³, промывные сточные воды с концентрацией формальдегида – 0,5–7,0 г/дм³ и компонентов КФС – 50–80 г/дм³.

Эффективность действия используемых отходов нами оценивалась по общему микробному числу (ОМЧ), которое определялось как общее число колоний (КОЕ/см³) гетеротрофных бактерий, выращенных на питательном мясопептонном агаре в течение 24 ч инкубации при температуре (37 ± 0,5)°C [5].

Влияние расхода стабилизирующего реагента на удельное сопротивление фильтрации осадка

	Необработанный осадок	Обработка осадка СВ и ЖО при объемном отношении			
		осадок : СВ			осадок : ЖО
		1 : 10	1 : 5	1 : 2	12 : 100
Расход стабилизирующего агента (по формальдегиду), мг/г сухого вещества осадка	–	2,5	5,0	12,5	60,0
Удельное сопротивление фильтрации, м/кг	$2,73 \cdot 10^{13}$	$2,41 \cdot 10^{13}$	$1,36 \cdot 10^{13}$	$9,71 \cdot 10^{12}$	$3,91 \cdot 10^{12}$

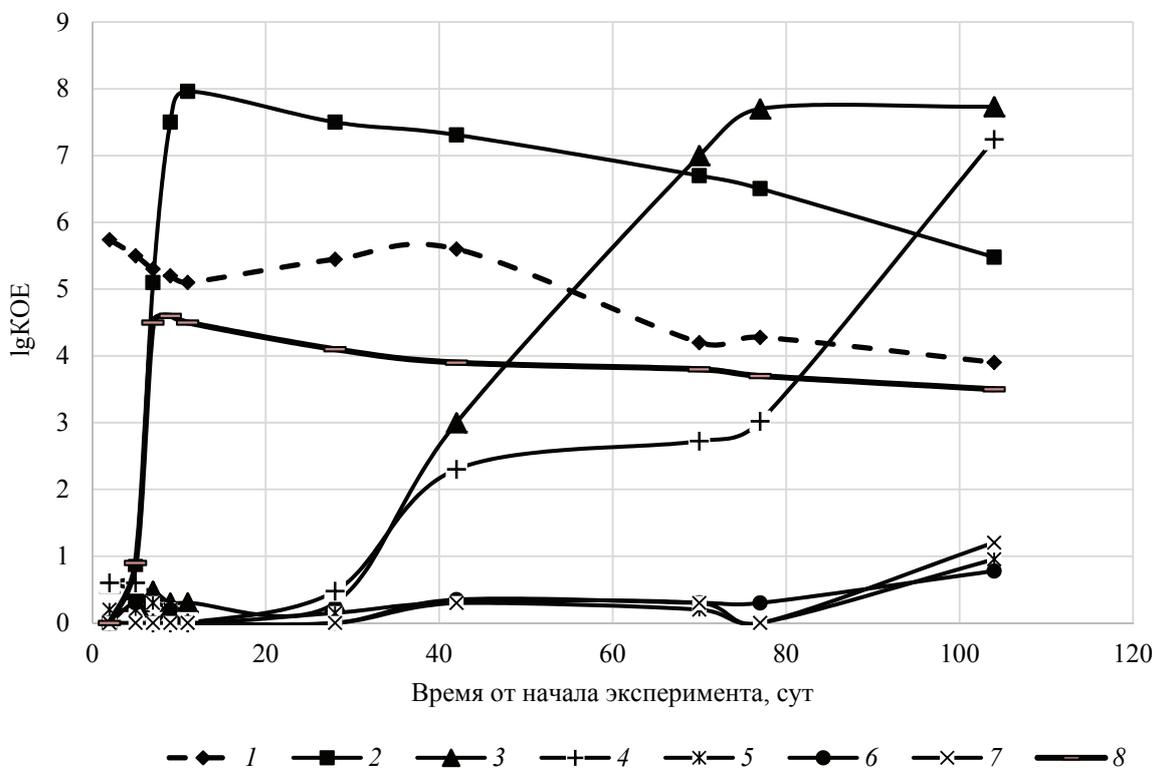
Содержание формальдегида устанавливали сульфитным методом с использованием БАТ-15 [6]. Влияние исследуемых реагентов на водоотдающую способность осадков определяли по показателю удельного сопротивления фильтрации [2].

При использовании жидких отходов содержание метанола находили методом газовой хроматографии на хроматографе НР 4890D с детектором ионизации в пламени, капиллярной колонкой НР-INNOWAX длиной 30 м (полиэтиленгликоль).

Результаты и обсуждение. При проведении исследований в осадки сточных вод при перемешивании в течение 5 мин вводили жидкие отходы или сточные воды в определенном соотношении к объему осадков и выдерживали 30 мин. Обработанные пробы использовали для

определения удельного сопротивления фильтрации. Фугат после центрифугирования обработанных осадков (3000 мин^{-1} , 5 мин) применяли для определения общего микробного числа, содержания метанола (для жидких отходов) и формальдегида. Для обработанных осадков ОМЧ контролировали в течение 110 сут после обработки.

Исследование влияния жидких отходов на характеристики осадков проводили для соотношений ЖО : ИАИ, которые изменялись в диапазоне от 1 : 100 до 20 : 100 по объему. Сточные воды вводили в количествах, составляющих от 1 : 10 до 1 : 2 по объему. На рисунке представлена зависимость КОЕ от расхода стабилизирующих агентов и времени выдержки обработанных осадков.



Зависимость КОЕ от расхода стабилизирующего агента и времени выдержки обработанных осадков:
 1 – исходный ИАИ. Доза жидких отходов по объемному соотношению ЖО : осадок:
 2 – 2 : 100; 3 – 5 : 100; 4 – 10 : 100; 5 – 12 : 100; 6 – 17 : 100; 7 – 20 : 100. Доза сточной воды
 по объемному соотношению СВ : осадок – 8 – 1 : 2

При дозе жидких отходов от 2 : 100 и выше наблюдалось значительное снижение общего микробного числа. Однако долговременная стабилизация осадков достигается при расходах жидких отходов, составляющих 12 : 100. При меньших расходах первоначальное значительное снижение общего микробного числа после выдержки в течение 30 сут сменяется значительным увеличением этого показателя, что, по нашему мнению, объясняется высоким содержанием легкоокисляющихся органических веществ (например, метанола), вводимых вместе со стабилизирующим агентом. Для сточных вод даже при их максимальном расходе долговременной стабилизации достичь не удалось.

Установлено, что в исследованном диапазоне расход стабилизирующего агента, обеспечивающего долговременную стабилизацию, линейно зависит как от содержания сухого вещества в ИАИ, так и от содержания формальдегида в стабилизирующем агенте.

Стабилизация осадков жидкими отходами и сточными водами производства и применения КФС является сложным физико-химическим процессом, в основе которого лежит взаимодействие живого и неживого органического вещества ИАИ прежде всего с формальдегидом [7].

Формальдегид, являясь высоко реакционно-способным веществом, вступает в реакции присоединения и замещения. Остаточное его содержание оказывает микробиостатическое действие. Он образует с белками прочные химические соединения [8] и производит «дубящее» действие, которое всегда обусловлено появлением дополнительных межмолекулярных связей в белковой структуре. Дубящее действие формальдегида в основном обусловлено появлением мостиков – CH_2 –, посредством которых связываются аминогруппы и группы –CO-NH– полипептидных участков. Эти процессы изменяют гидрофильно-липофильный баланс, что сказывается на способности осадков к обезвоживанию.

Исследование содержания формальдегида в жидкой фазе осадков, обработанных жидкими отходами и сточными водами, позволило установить, что максимальная сорбционная емкость сухого вещества осадков по формальдегиду составила 0,039 г/г, а в пересчете на органическое вещество осадков 0,052 г/г. При введении стабилизирующего агента в количествах, при

которых указанные величины емкости по формальдегиду не превышаются, его содержание в жидкой фазе ниже предела чувствительности метода (менее 0,5 мг/дм³). Долговременная стабилизация осадков обеспечивается в том случае, когда концентрация свободного формальдегида в жидкой фазе составляет не менее 500 мг/дм³.

Метанол, содержащийся в ЖО, также участвует в перечисленных выше процессах и способствует гидрофобизации белков. Сопоставление количества метанола, вводимого с ЖО и его концентрации в жидкой фазе и газовой фазе, находящейся в равновесии с осадком, обработанным ЖО, показало, что сорбционная емкость осадка по метанолу составила 0,038 г/г.

Выявлено, что обработка ЖО и СВ уменьшает удельное сопротивление фильтрации осадка (таблица). Максимальное снижение удельного сопротивления (более чем в 7 раз) достигнуто при дозировании в осадок ЖО. Изменение удельного сопротивления фильтрации закономерно изменяется с увеличением содержания формальдегида в стабилизирующем агенте.

Уменьшение удельного сопротивления фильтрации обеспечивает снижение расходов реагентов, используемых для кондиционирования осадков перед обезвоживанием и ускоряет подсушку осадков в естественных условиях (например, на иловых площадках).

Учитывая то, что сточные воды, использованные для стабилизации, включают компоненты карбамидоформальдегидных смол, содержащие более 30% азота, стабилизированный осадок, при условии соответствия установленным требованиям по содержанию в нем тяжелых металлов, может рассматриваться в качестве азотсодержащих удобрений.

Выводы. Результаты исследований свидетельствуют о возможности использования жидких отходов и сточных вод производства и применения карбамидоформальдегидных смол для стабилизации осадков городских очистных сооружений. При дозах стабилизирующих агентов, при которых расход формальдегида не превышает 0,039 г/г сухого вещества осадков, он практически полностью связывается твердой фазой осадков. Стабилизация сопровождается снижением удельного сопротивления фильтрации избыточного активного ила.

Литература

1. Аграноник Р. Я. Технология обработки осадков сточных вод с применением центрифуг и ленточных фильтр-прессов. М.: Стройиздат, 1985. 144 с.
2. Туровский И. С. Обработка осадков сточных вод. М.: Стройиздат, 1988. 256 с.
3. Серпокровлов Н. С., Долженко Л. В., Гримайло Л. В. Паразитологические аспекты обеззараживания сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника. 1999. № 12. С. 20–22.
4. Прошкин В. С., Колобов Г. А. Применение отходов металлургических производств для обез-

воживания осадков сточных вод центрифугированием // Ресурсосберегающие технологии. 1999. № 21. С. 30–33.

5. Лабинская А. С. Микробиология с техникой микробиологических исследований. М.: Медицина, 1978. 394 с.

6. Огородников С. К. Формальдегид. Л.: Химия. 1984. 277 с.

7. Красильников А. П. Справочник по антисептике. Минск: Высшая школа, 1995. 367 с.

8. Михайлов А. И. Химия дубящих веществ и процессов дубления. М.: Государственное научно-техническое издательство Министерства промышленности товаров широкого потребления, 1953. 794 с.

References

1. Agranonik R. Ya. *Tekhnologiya obrabotki osadkov stochnykh vod s primeneniem tsentrifug i lentochnykh fil'tr-pressov* [Processing technology of sewage sludge using centrifuges and belt filter presses]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1985. 144 p.

2. Turovskiy I. S. *Obrabotka osadkov stochnykh vod* [Treatment of sewage sludge]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1988. 256 p.

3. Serpokrylov N. S., Dolzhenko L. V., Grimaylo L. V. Parasitological aspects of wastewater disinfection. *Vodosnabzheniye i sanitarnaya tekhnika* [Water supply and sanitary equipment], 1999, no. 12, pp. 20–22 (in Russian)

4. Proshkin V. S., Kolobov G. A. The use of metallurgical wastes for dewatering sewage sludge by centrifugation. *Resursosberegayushchiye tekhnologii* [Resource saving technologies], 1999, no. 21, pp. 30–33 (in Russian)

5. Labinskaya A. S. *Mikrobiologiya s tekhnikoy mikrobiologicheskikh issledovaniy* [Microbiology with the technique of microbiological tests]. Moscow, Meditsina Publ., 1978. 394 p.

6. Ogorodnikov S. K. *Formal'degid* [Formaldehyde]. Leningrad, Khimiya Publ., 1984. 277 p.

7. Krasil'nikov A. P. *Spravochnik po antiseptike* [Handbook of antiseptics]. Minsk: Vysshaya shkola Publ., 1995. 367 p.

8. Mikhaylov A. I. *Khimiya dubyashchikh veshchestv i protsessov dubleniya* [Chemistry of tanning agents and tanning process.]. Moscow, Gosudarstvennoye nauchno-tekhnicheskoye izdatel'stvo Ministerstva promyshlennykh tovarov shirokogo potrebleniya Publ., 1953. 794 p.

Информация об авторах

Марцуль Владимир Николаевич – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой промышленной экологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: martsul@belstu.by

Лихачева Анна Владимировна – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: likhacheva@belstu.by

Дубина Александр Валентинович – ассистент кафедры промышленной экологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dubina@belstu.by

Information about the authors

Martsul' Vladimir Nikolaevich – Ph. D. Engineering, associate professor, Head of the Department of Industrial Ecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: martsul@belstu.by

Likhacheva Anna Vladimirovna – Ph. D. Engineering, associate professor, Department of Industrial Ecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: likhacheva@belstu.by

Dubina Aleksandr Valentinovich – assistant, Department of Industrial Ecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dubina@belstu.by

Поступила 23.02.2014