

Увеличение степени доступности фосфора растениям из осадков, полученных при коагуляционной очистке бытовых сточных вод

Л. Васенко^{1*}, Л. Манамперума², А. Хейстад², Х. Ратнавира²

¹ Национальный Технический Университет Украины «Киевский Политехнический Институт», 04056, Киев, Украина

² Норвежский университет естественных наук, PO Box 5003-IMT, 1432 Aas, Norway

lema@nmbu.no, arve.hestad@nmbu.no, harsha@nmbu.no

* Ответственный автор, email: lubavasenko@ukr.net, тел. +3 8063 889 4537

Аннотация

В настоящий момент запасы минерального фосфора уменьшаются и будут исчерпаны в ближайшие 30-50 лет. Таким образом, фосфор становится дефицитным ресурсом. В то же самое время в бытовых сточных водах содержится большое количество фосфатов. Они могут быть удалены с помощью процесса коагуляции. Поэтому, образовавшийся осадок, целесообразно использовать в качестве удобрения. Целью данного исследования является увеличение доступности фосфора в осадке, за счет подбора различных комбинаций органических и неорганических коагулянтов в процессе водоочистки. Был проведен джар-тест с двумя различными алюминиевыми коагулянтами (ALS и PAX-18) и выращивание пшеницы с использованием полученного осадка в качестве удобрения. Так же было исследовано влияние добавления органического полимера одновременно с ALS на доступность фосфора растениям из осадков.

Ключевые слова: очистка сточных вод, коагуляция, осадок, питательные вещества, фосфор, доступность фосфора растениям, распределение биомассы.

Введение в проблему

При очистке воды образуется огромное количество шлама. Благодаря высокому содержанию фосфора в скоагулированном осадке, наиболее выгодным способом его утилизации является использование осадка в качестве удобрения. Концентрация органических веществ в сухом весе играет важную роль для применения осадка в сельском хозяйстве.

Исследования показывают, что гидроксиды Al и Fe являются сильными адсорбентами фосфора из почвы. Например, эксперименты со шлагом, полученным путем коагуляционной очистки воды с применением алюминиевых коагулянтов, проведенные в Харвуд Милл, Ньюпорт, США, показывают, что темп роста газонной травы при использовании шлама – уменьшается. Это происходит за счет связывания фосфора в почве с алюминием или же за счет токсического эффекта алюминия и тяжелых металлов [1].

В свою очередь Майкл Кайл и Самюэль МакКлинтон изучали несколько различных типов осадка: алюминиевый, железный, шлам биологической очистки. Результаты теста показывают, что шлам биологической очистки имел самый высокий уровень доступного фосфора. При этом уровень доступного фосфора увеличивается в ряду Al < Fe < шлам биологической очистки. Значения доступности фосфора в химическом осадке были очень похожи друг на друга и были значительно ниже, чем значение доступности фосфора в безреагентном шламе и удобрении [2].

В Норвегии более 70 % сточных вод очищают с помощью коагуляции и более 85 % образующегося осадка используется в сельском хозяйстве. При этом проблемой использования шлама является то, что не весь фосфор доступен для усвоения растениями. И несмотря на то, что фермеры получают осадок бесплатно, это может уменьшить их желание использовать его. Именно поэтому необходимо улучшить доступность фосфора растениям и таким образом увеличить его значение в качестве удобрения.

Для увеличения доступности фосфора необходимо понимать механизм его удаления при коагуляции. Во время коагуляции частицы предположительно удаляются как по механизму адсорбции - зарядной нейтрализации, так и по механизму слипания частиц. Когда используется коагулянт с низкой основностью, то доминирующим механизмом является механизм слипания, в то время как при добавлении коагулянтов с высокой основностью – доминирующим механизмом является механизм адсорбции - зарядной нейтрализации.

Увеличение отношения OH/Al алюминиевых коагулянтов позитивно влияет на удаление взвешенных веществ при очистке бытовых сточных вод. Это соотношение так же влияет на механизм удаления фосфатов. Когда отношение OH/Al в коагулянтах низкое, то фосфаты в основном удаляются благодаря начальному образованию отрицательно заряженных алюмо-гидроксо-фосфатных комплексов. Когда же отношение OH/Al в коагулянтах высокое, то степень удаления фосфатов уменьшается и удаляются они в основном благодаря адсорбции фосфат-ионов на продуктах гидролиза [3].

Что до доступности фосфора растениям, то фосфор адсорбируется корнями растений из почвенного раствора. Именно поэтому, при использовании скоагулированного осадка в качестве удобрения доступность фосфора зависит от растворимости фосфатов. Такой фактор как фиксация фосфора также сильно влияет на его доступность. Фиксация фосфора – это термин, которым можно описать как адсорбцию фосфора, так и его осаждение (минерализацию при реакции с другими веществами). Так как и адсорбция фосфора, и минерализация фосфора уменьшают доступность фосфора, то осадок с большой возможностью к фиксации фосфора имеет малую доступность его для растений и наоборот.

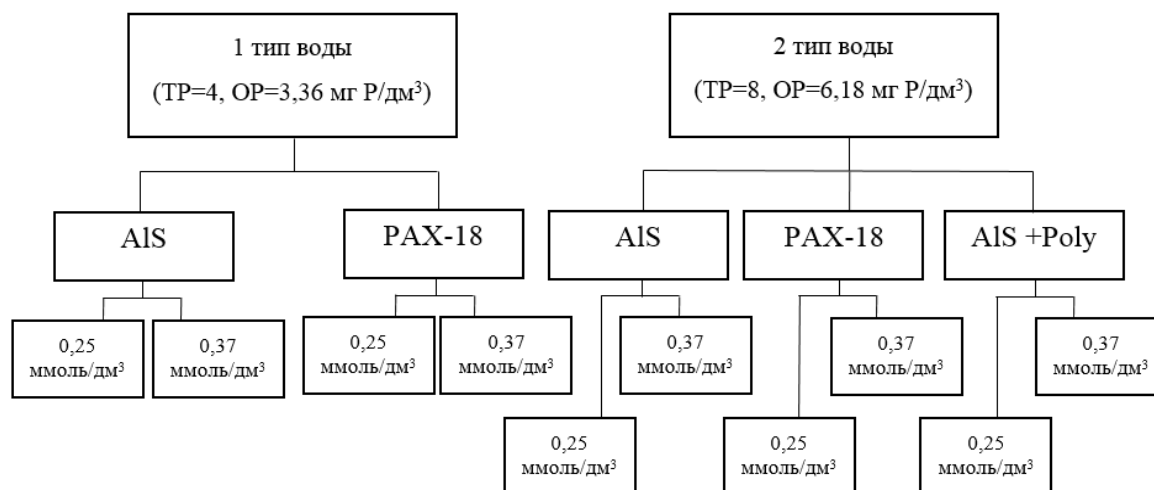
План эксперимента

Различные типы сточных вод были проанализированы на стадии планирования эксперимента. Было решено работать с реальной сточной водой со станции очистки сточных вод города Дрёбак. При этом на ее основе приготавливалось два типа воды с разным содержанием фосфатов.

Было выбрано два алюминиевых коагулянта с различными OH/Al отношениями – AIS и PAX-18. Опробованы две разные дозы коагулянтов. Также был спланирован эксперимент для проверки влияния добавления полимера одновременно с коагулянтом на доступность фосфора. Для этого был проведен эксперимент с AIS (с двумя дозами) на одном типе воды с добавлением полимера SNF FO 4350 ($1\text{г}/\text{дм}^3$).

Дозы коагулянта были выбраны отталкиваясь от оптимальной дозы ($d1 = 0,25$ ммоль $Al/\text{дм}^3$) и избыточной дозы ($d2 = 0,37$ ммоль $Al/\text{дм}^3$). В экспериментах с полимером использовались те же самые дозы коагулянта, а полимер SNF FO 4350 добавлялся из расчета $1\text{ см}^3/\text{дм}^3$.

В качестве контрольных опытов было принято решение выращивать растения с использованием раствора нутриентов с фосфором; раствора нутриентов без фосфора и без добавления каких-либо нутриентов. При выращивании растений было проведено по три параллельных эксперимента для каждого типа осадка и контрольных опытов, для получения адекватных результатов. Полученный план эксперимента приведен на рисунке 1.



TP – общее содержание фосфора; OP – содержание ортофосфатов.

Рисунок 1. План эксперимента.

Методология проведения исследований

Общее содержание фосфора в воде с станции водоочистки города Дрёбак составляло 1,4 мг P/дм³. Для получения двух разных типов воды с общим содержанием фосфора 4 мг P/дм³ и 8 мг P/дм³ использовался K₂HPO₄.

Накопление осадка и его анализ. Процесс коагуляции проводился с использованием джар-теста со следующими условиями: режим быстрого перемешивания – 30 с., медленное перемешивание – 10 мин., седиментация – 30 мин. После коагуляции осадок отделился путем декантирования. Затем осадок анализировался на общее содержание фосфора с помощью Phosphate (ortho / total) cuvette test 2.0 – 20.0 mg/l PO₄-P Nach Lange.

Важно отметить, что для равных условий роста растений в каждую коробку необходимо добавить одинаковое количество всех питательных веществ. Количество фосфора, добавляемого в каждую коробку, составляло 3 мг. Таким образом, исходя из общего содержания фосфора в осадках, рассчитывалось необходимое количество каждого осадка, которое необходимо внести в коробку.

Содержание алюминия в осадках, полученных с и без добавления полимера определялось с помощью Aluminum, Aluminon Method 8012-Powder Pillows - Nach Lange.

Приготовление растворов питательных веществ. Для проведения контрольных опытов был приготовлен раствор питательных веществ с фосфором с соотношением нутриентов в нем N: P: K: Mg: Ca = 1 : 2 : 4 : 0.65 : 0.8. Для этого были использованы соли K₂HPO₄, (NH₄)₂SO₄, MgCl₂ · 6H₂O и CaCl₂ · 6H₂O. Так же был приготовлен раствор питательных веществ без фосфора, в котором соотношение всех остальных

элементов оставалось прежним, с использованием следующих солей KI, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. pH раствором поддерживался на уровне 6.5.

Выращивание растений. В качестве исследуемого растения была выбрана пшеница. Перед выращиванием её семена были стерилизованы с помощью 1 % раствора хлора на протяжении 5 минут, а затем тщательно промыты автоклавированной водой. Проращивание семян проводилось на протяжении 24 часов в автоклавированной воде. В то же время скоагулированный осадок был обработан с помощью микроволновки на протяжении 4 минут (900 W). Такие меры по стерилизации были приняты для предотвращения грибкового роста.

Растения выращивались по методу гидропоники в пластиковых коробках размером 10 x 10 см, в дне которых были проделаны отверстия для дренажа.

После проращивания семян, в каждую коробку было помещено бумагу для задерживания воды и по 40 г семян. Затем туда же добавлялось необходимое количество осадка и раствор питательных веществ без фосфора. При этом измерялось значение проводимости смеси осадка и раствора нутриентов. Это значение поддерживалось на уровне 1000 – 1100 мкСм/см. Если проводимость раствора превышала это значение, то смесь разбавлялась автоклавированной водой.

Что до образцов сравнения, то после добавления семян в коробку к ним добавлялся раствор нутриентов с фосфором / раствор нутриентов без фосфора / автоклавированная вода.

Таким образом было достигнуто добавление одинакового количества всех нутриентов в каждую коробку (кроме двух последних опытов сравнения), где единственным различием является источник фосфора.

Выращивание растений проводилось на протяжении 12 дней со следующими условиями: освещенный период с 8:00 до 22:00 (температура 22 °C), неосвещенный период с 22:00 до 8:00 (температура 16 °C). Поливались растения автоклавированной водой с помощью спрея три раза в день каждые 4,5 часов в первые пять дней, затем 4 раза в день каждые 3,5 часов в последующие семь дней. При этом в каждую коробку добавлялось одинаковое количество воды.

С 4 дня выращивания, каждый день в одно и то же время проводились замеры высоты растений и рассчитывалась интенсивность роста:

$$GR = H_{\text{plant}}/H_{\text{reference}} \cdot 100,$$

где GR – интенсивность роста, %;

H_{plant} – высота исследуемого растения, см;

$H_{\text{reference}}$ – средняя высота между тремя главными растениями сравнения (на растворе нутриентов с фосфором), см.

Определение распределения биомассы. В дополнение к расчету интенсивности роста растений было проведено определение распределения биомассы между корнем и стеблем растений. С этой целью, по окончании эксперимента, из каждой коробки было отобрано по 20 ростков, сохраняя целостность их корней и стеблей. Затем корни отделялись от стеблей и были высушены в сушильном шкафу до постоянной массы. Распределение биомассы рассчитывалось по формуле:

$$R: S = m_{\text{roots}}/m_{\text{shoots}},$$

где R: S – распределение биомассы между корнем и стеблем;

m_{roots} – сухая масса корней, г;

m_{shoots} – сухая масса стеблей, г.

Анализ полученных значений позволяет определить, как источник фосфора влияет на развитие корней и стеблей пшеницы.

Результаты и их анализ

В соответствии с выше приведенным планом эксперимента были выращены и проанализированы образцы растений. На рисунке 2 приведена зависимость интенсивности роста пшеницы от дозы алюминия, типа коагулянта и типа воды на двенадцатый день эксперимента.

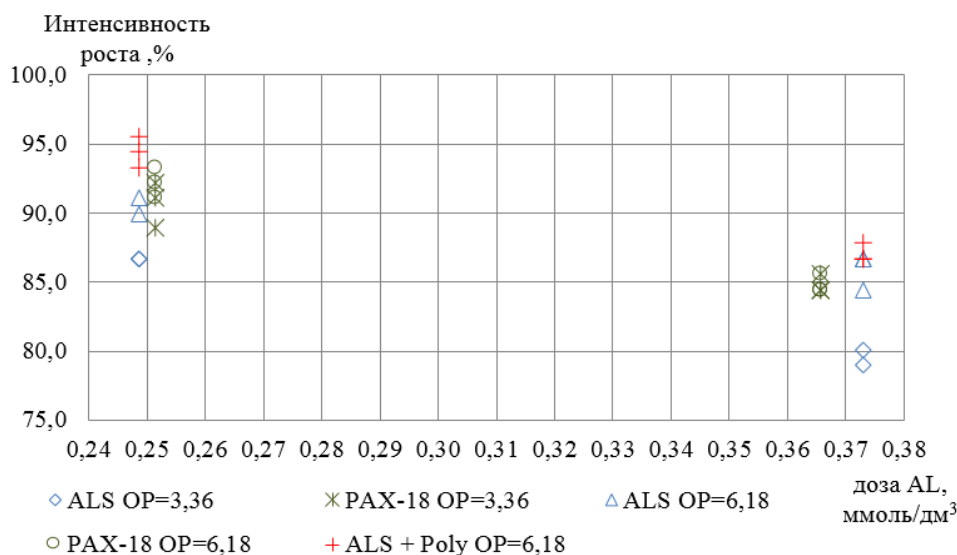
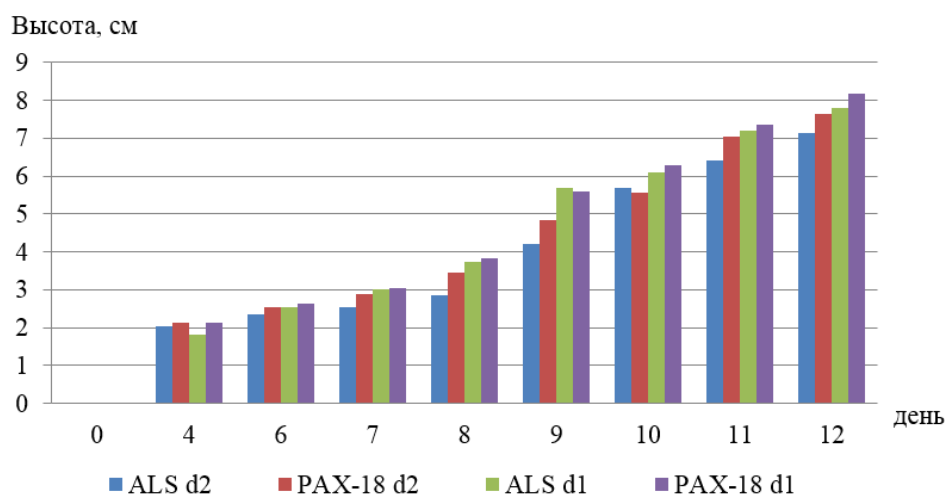


Рисунок 2. Зависимость интенсивности роста пшеницы от дозы алюминия, типа коагулянта и типа воды.

Как видно с приведенного графика, девиации значений между каждым тремя параллельными опытами для всех типов осадка являются незначительными. Это свидетельствует об адекватности полученных результатов. Поэтому для построения следующих графиков используются средние значения высоты опытных образцов между тремя параллельными опытами.

Влияния природы коагулянта на доступность фосфора растениям представлено на графиках 3а и 3б.



а)

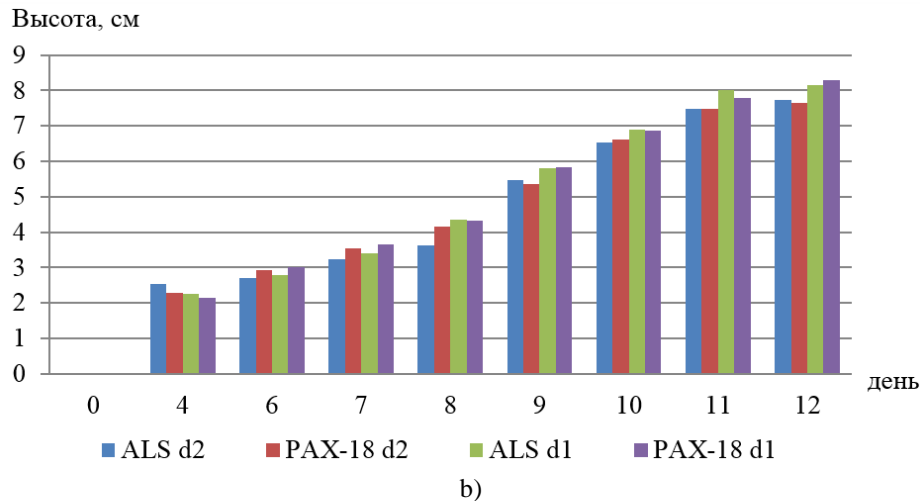


Рисунок 3. Динамика роста пшеницы в зависимости от природы и дозы коагулянта:

- а) содержание ортофосфатов в воде 3,36 мг P/дм³;
- б) содержание ортофосфатов в воде 6,18 мг P/дм³.

Из приведенных графиков можно сделать вывод, что при использовании PAX-18 при коагуляции, происходит более интенсивный рост пшеницы. Кроме того, при добавлении меньшей дозы коагулянта в процессе водоочистки, интенсивность роста также выше. Это полностью соответствует ожидаемым результатам.

Такой результат можно объяснить различными значениями соотношений ОН/А1 у этих коагулянтов. Для ALS это значение составляет 0, а то время как для PAX-18– 0,75–2,1.

Для изучения влияния добавления полимера одновременно с AIS при очистке воды, построен график, показанный на рисунке 4.

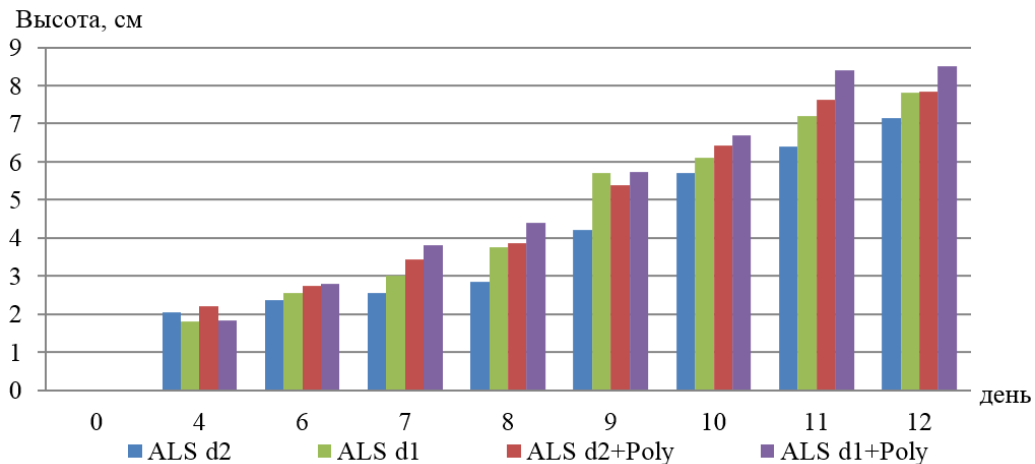


Рисунок 4. Динамика роста пшеницы при использовании в качестве удобрения осадка, полученного при коагуляции с и без добавления полимера SNF FO 4350.

Можно сделать вывод, что при добавлении полимера рост пшеницы увеличивается по сравнению с использованием только коагулянта. Кроме того, при добавлении полимера SNF FO 4350 одновременно с AIS, рост растений происходит даже лучше, чем при использовании PAX-18 но без полимера. Такой вывод можно сделать, сравнивая графики 3б и 4. Соответственно, добавление полимера значительно улучшает доступность фосфора для растений.

Нельзя судить о доступности фосфора растениям только по высоте растений, так как при этом растения могут иметь слабо развитый корень, что конечно же влияет на их

общее состояния. Именно поэтому было проведено определение распределение биомассы полученных образцов. На рисунке 5 показаны результаты данного анализа.

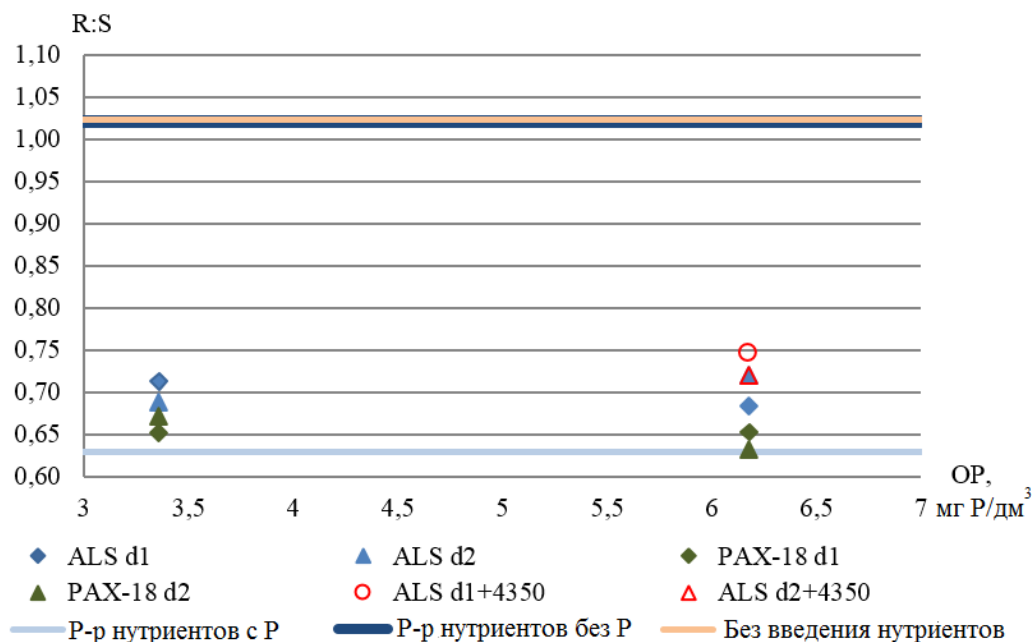


Рисунок 5. Распределение биомассы между корнем и стеблем в зависимости от условий проведения процесса коагуляции.

Таким образом, образцы пшеницы, которые были выращены без добавления каких-либо питательных веществ и те, которые были выращены с использованием раствора нутриентов с фосфором имеют самое большое значение распределения биомассы. Во-первых, это свидетельствует о том, что раствор нутриентов является хорошо сбалансированным. Во-вторых – эти образцы имеют нормальный, хорошо развитый корень. Те же образцы, которые были выращены с раствором нутриентов без фосфора имеют самое низкое значение распределения биомассы между корнем и стеблем в связи с недостатком фосфора.

Что до тех образцов, которые были выращены с использованием осадка в качестве источника фосфора, то значение распределения биомассы у них является ниже нормального значения. Это свидетельствует о том, что не весь фосфор является доступным для растений. Более того, при добавлении полимера одновременно с коагулянтном, значение распределения биомассы заметно увеличивается.

Дополнительный анализ содержания алюминия в осадке, полученном при коагуляции с и без добавления полимера, показывает, что:

- с добавлением полимера соотношение Al/P (мг/мг) в осадке составляет 0,1367;
- без добавления полимера соотношение Al/P (мг/мг) в осадке составляет 0,1067.

С учетом приведенных выше данных можно предположить, что полимер связывает больше алюминия при коагуляции. Затем, на образовавшиеся хлопья может адсорбироваться больше фосфора, который при этом не будет связан с алюминием и таким образом будет доступен для растений. Вот почему, доступность фосфора растениям в осадке, полученном, при добавлении полимера, является выше.

Выводы

Был спланирован и проведен эксперимент по улучшению доступности фосфора растениям в скоагулированном осадке с помощью подбора разных доз AIS и PAX-18. Влияние соотношения OH/Al этих коагулянтов на доступность фосфора также было изучено. Можно сделать вывод что при использовании коагулянтов с большим значением соотношения OH/Al – доступность фосфора растениям у осадка увеличивается.

В то же время, было проведено исследование влияния добавления полимера 4350 одновременно с AIS при проведении процесса водоочистки на доступность фосфора. Добавление полимера так же улучшает доступность фосфора. Результаты показывают, что в ряду ranked AIS < PAX-18 < AIS+Poly доступность фосфора растениям увеличивается.

Так же заметна зависимость между дозой коагулянта и доступностью фосфора растениям: чем меньше доза, тем выше доступность фосфора. Это объясняется тем, что меньше алюминия связывается с фосфатами крепкой P-Al связью, которую тяжело разорвать.

Рекомендации к последующим исследованиям

Необходимо разработать более тщательный план эксперимента с учетом проблем, которые возникали при проведении данного исследования. А также – исследования с большим количеством алюминиевых коагулянтов с различными значениями соотношения OH/Al в них, так же, как и с железными коагулянтами, и попробовать их различные комбинации с полимерами. Следует также провести дополнительный анализ полученных образцов пшеницы на содержание в них основных нутриентов (N, P, K).

Кроме того, проведение более длительного эксперимента (до нескольких месяцев позволит изучить влияние осадка на рост растений, при длительном его использовании. Кроме того, необходимо исследовать влияние различных типов обработки осадков (обезвоживание, сушка и т.д.) на доступность фосфора растениям.

Список источников

1. Lucas, J.B., Dillaha, T.A., Reneau, R.B., Novak, J.T., Knocke, W.R. (1994), Alum sludge land application and its effect on plant growth. *JAWWA*, 86 (11), 75-83.
2. Kyle, M.A., McClintock, S.A. (1995) The availability of phosphorous in municipal wastewater sludge as a function of the phosphorus removal process and sludge treatment method. *Water Environment Research*, 67 (3), 282-289.
3. Ratnaweera, H., Fettig J., Ødegaard, H. (1992) Particle and Phosphate Removal Mechanisms with Prepolymerized Coagulants. *Chemical Water and Wastewater Treatment II*, pp. 3-17.

Благодарность Мелессе Могенсу и Микаэлю Вэнделлу.