

**МИННО-ГЕОЛОЖКИ УНИВЕРСИТЕТ
“СВ. ИВАН РИЛСКИ”**

инж. Петя Генчева Генова

**ОПТИМИЗИРАНЕ НА ПРОЦЕСИТЕ ПРИ ПРЕЧИСТВАНЕ НА
ИНФИЛТРАТИ ОТ ДЕПА ЗА НЕОПАСНИ ОТПАДЪЦИ**

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертационен труд за присъждане на
образователна и научна степен “доктор”

по научна специалност
“Технология за пречистване на води”

НАУЧНИ КОНСУЛТАНТИ:

доц. д-р Анатолий Ангелов
доц. д-р Светлана Браткова

РЕЦЕНЗЕНТИ:

София, 2017

Дисертационният труд съдържа:

- 145 страници текст;
- 70 фигури;
- 36 таблици;
- 175 литературни източници.

Защитата на дисертацията ще се състои на 18.07.2017 г. от 13:30 часа в зала 204Б, МГУ.

Дисертационният труд, авторефератът, рецензиите и становищата на членовете на научното жури се намират в отдел “Следипломна квалификация” на МГУ “Св. Иван Рилски” в сградата на Ректората, етаж 3, стая 79.

Автор: инж. маг. Петя Генчева Генова

Заглавие: ОПТИМИЗИРАНЕ НА ПРОЦЕСИТЕ ПРИ ПРЕЧИСТВАНЕ НА ИНФИЛТРАТИ ОТ ДЕПА ЗА НЕОПАСНИ ОТПАДЪЦИ

Annotation:

The wastes from the landfills are subject mainly to an anaerobic biodegradation, which leads to the formation of intermediate and final products of the transformations into the infiltrates. Therefore the leachate from landfills is classified as a hazardous industrial waste.

The chemical composition and the quantity of leachates formed in the body of a concrete depot depend of many factors, thanks to the synergy of which it is difficult to predict the same.

With a regard to the removal of various pollutants as COD, BOD, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, heavy metals and etc., the concentrations of which are determined by the characteristics of the particular leachate, the advantages and disadvantages of the different treatment methods should be carefully considered. Based on these indicators are selected the most appropriate methods and facilities to achieve the desired treatment effect. The comparison of all the components of the leachate leads to the conclusion that the $\text{NH}_4^+\text{-N}$ is a major and a long-term contaminant and it cause an acute toxicity. The high concentrations of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ enforce the necessity to treat the generated leachate.

The scope of this thesis is to establish the optimal technological parameters for removal of nitrogen compounds of and other pollutants from the leachate from landfills for non-hazardous wastes, deriving from the example of a specific WWTP. Based on the series of the experiments carried out with different technological schemes with synthetic solutions, real leachate and wastewater, there have been identified optimal parameters of the treatment processes of waters with high contents of nitrogen compounds. The obtained results can serve to increase the efficiency of leachate treatment in the WWTP "Sadinata".

Тираж: 25 бр.

Печат: Издателска къща “Св. Иван Рилски” МГУ НИС

Адрес: 1700 София, Студентски град
МГУ “Св. Иван Рилски”

I. УВОД

Нарастването на населението и урбанизацията водят до увеличаване генерирането на твърдите битови отпадъци, което налага тяхното управление.

В днешно време, в много страни, депонирането е най-разпространеният начин за изхвърляне и справяне с твърдите отпадъци. Депата са мястото за обезвреждане на отпадъци. Депонирането е най-старата и най-често срещаната форма на третиране на отпадъците, а също така може да се използва и като място за временно съхранение, укрепване и трансфер.

Отпадъците от депата са подложени главно на анаеробно биологично разграждане, което води до постъпване на междинни и крайни продукти от осъществяваните трансформации в инфилтратата. Поради този факт инфилтратът от депата се класифицира като опасен производствен отпадък.

Инфилтратът от депата представлява течна фаза, която се образува предимно от попадането на атмосферни води върху горната част на депото. Атмосферната вода се инфилтрира в отпадъка, което е предпоставка за протичането на химични реакции и разнообразни биологични процеси. Инфилтратът обикновено съдържа високи концентрации на амоняк, органични вещества, токсични съединения и тежки метали. Рискът от дренране на инфилтрат в подземните води се дължи най-вече на неподходяща геоложка основа в депото. Токсичните съединения и тежки метали в инфилтратата също така могат да причинят здравословни проблеми за хората.

Съставът и количеството на инфилтратата зависят от много фактори, благодарение на синергизма на които е трудно да се прогнозираят същите за даден инфилтрат, формиран в тялото на точно определено депо.

Сравнявайки всички компоненти на инфилтратата може да се направи изводът, че NH_4^+ -N е основен и дългосрочен замърсител, както и причина за остра токсичност. Високата концентрация на NH_4^+ -N налага необходимостта от пречистване на генерирания инфилтрат. Също така третирането му цели и намаляване на стойностите на редица показатели - ХПК, БПК, тежки метали и други вещества, които вследствие на протичащите биологични и химични процеси в депата, присъстват във високи количества в инфилтратата.

В продължение на години са изследвани много методи за третиране на инфилтрати, като по този начин са установени най-подходящите от тях. С оглед на отстраняването на различните замърсители, например ХПК, БПК, NH_4^+ -N, тежки метали, и др., концентрациите на които се определят от характеристиките на конкретния инфилтрат, предимствата и недостатъците на различните методи за третиране, трябва да се разглеждат внимателно. Трябва да бъдат разгледани новите технологии и конвенционални методи, за да бъде екологично и финансово оправдано третирането на инфилтратите. На основата на тези показатели се подбират най-целесъобразните методи и съоръжения за постигане на желания пречиствателен ефект.

Най-използваните в света методи за третиране на инфилтрати с високо съдържание на органични замърсители са методите за биологично пречистване. Третирането на инфилтрати чрез биологични методи се явява една от най-трудните задачи, свързани с пречистване на отпадъчни води. Докато нитрификация обикновено е лесно постижима с повече от 95% отстраняване на амоняка чрез изключителното прилагане на биологично третиране, то отстраняването на ХПК е значително по-голямо предизвикателство. Стойностите на ефективност на отстраняване варират от над 90% до 20%, в зависимост от характеристиките на инфилтратата.

Третирането на инфилтрати в реактори с периодично действие (SBR) изисква оптимизиране на основните технологични фактори, като рН на средата, съотношение на БПК₅/ХПК, биогенните елементи азот и фосфор, концентрация на разтворен кислород, цикъл на работа и продължителност на фазите, концентрация на активната утайка в SBR и др., влияещи върху процесите на отстраняване на замърсителите от третираните води.

II. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Целта на дисертационния труд е да се установят оптималните технологични параметри за отстраняване на съединенията на азота и други замърсители от инфилтрати от депа за неопасни отпадъци, като се изходи от конкретен пример на пречиствателна станция.

За целта е необходимо да бъдат решени следните задачи:

1. Да се направи анализ на химичния състав на инфилтрати, генерирани от депа за неопасни отпадъци и третиранни в пречиствателна станция „Садината”.

2. Да се анализира ефективността на пречиствателните процеси при третиране на инфилтрати в пречиствателна станция “Садината” въз основа на съществуващото технологично решение. Да се направят симулационни изследвания на биологичното третиране на инфилтрати, чрез подходящи софтуерни решения за моделиране на процесите.

3. Да се конфигурират различни технологични варианти на лабораторни инсталации, позволяващи изследване на пречиствателните процеси както в класическа схема с предварителна денитрификация и съоръжения за нитрификация, така и в схема с анокси биореактор и последователно свързани реактори с периодично действие.

4. Да се изследва влиянието на контактното време и различни рециркулационни отношения върху ефективността на пречистване на водите от азотни съединения в класическа схема с предварителна денитрификация.

5. Да се изследва влиянието на различни рециркулационни отношения и контактни времена върху ефективността на пречистване на водите от азотни съединения в модифицирана схема с предварителна денитрификация и последователно свързани реактори с периодично действие. Да се установи влиянието на контролът върху рН и концентрациите на амониев азот върху степента на отстраняването на съединенията на азота от водите.

6. Да се изследва влиянието на технологичните параметри - концентрация на активната утайка и режим на работа на реактор с периодично действие върху отстраняването на съединенията на азота.

7. Да се установи влиянието на различни концентрации инфилтрат от депа за неопасни отпадъци в третиранни отпадъчни води чрез модифицирана схема на лабораторна инсталация с предварителна денитрификация и последователно свързани реактори с периодично действие върху степента на пречистване на водите от съединенията на азота и на други замърсители.

III. МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

3.1. Лабораторни инсталации - Варианти за третиране на инфилтрати от депа за неопасни отпадъци.

3.1.1. Технологична схема на Лабораторна инсталация – Вариант I за активно третиране с активна утайка и предварителна денитрификация, и два нитрифициращи реактора.

Денитрифициращият реактор (ДН) с фиксирана биомаса и възходящ флуиден поток е с обем 850 cm³. Реакторът е запълнен с инертен материал - зеолит със сухо тегло 1100 g, предоставящ повърхност за прикрепяне на биомасата използвания зеолит за запълване на денитрифициращия реактор е от клинцитолитов тип от находище „Бели Пласт“ - Източни Родопи, България, с фракция 2.5 - 5.0 mm. Елементният му състав е както следва в процентно изражение: SiO₂ - 67.96, Al₂O₃ - 11.23, Fe₂O₃ - 0.83, K₂O - 2.85, Na₂O - 0.74, CaO - 3.01, MgO - 0.06, TiO₂ - 0.90. Катионообменният капацитет и обменните йони в meq/100g са съответно: CEC - 112.75, K⁺ - 33.88, Na⁺ - 21.01, Ca²⁺ - 63.48, Mg²⁺ - 2.68. Върху повърхността на зеолита, анаеробните микроорганизми се прикрепят, за да се осъществи контакт на отпадъчните води с голяма активна биологична маса.

Двата аеробни нитрифициращи реактора (Н1 и Н2) са цилиндрични съдове идентични по конструкция и с еднакви обеми от по 1100 cm³ всеки.

Към всеки реактор (ДН, Н1 и Н2) има предвиден утайтел (съответно утайтел У1, У2 и У3). И трите утайтеля представляват затворени плексигласови съдове с обем 540 cm³, от дъното на които активната утайка се припомпва към съответния реактор с помощта на перисталтични помпи. Предвидена е също така рециркулация на част от третираните води от изхода към входа на инсталацията.

На Фигура 1 е показана технологичната схема на Лабораторна инсталация - Вариант I за третиране отпадъчни води, включваща денитрифициращ реактор (ДН) и два аеробни реактора за нитрификация.

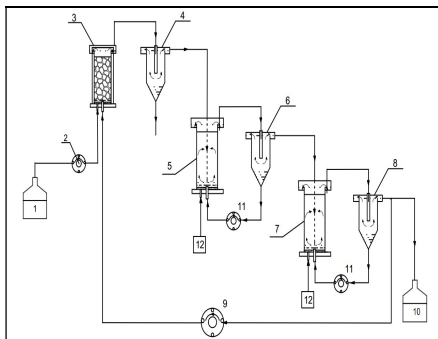
На дъното на реактора за денитрификация с възходящ поток (3 от Фиг. 1) посредством перисталтична помпа (2 от Фиг. 1) е подаван входящ разтвор с контролиран дебит и контактно време (1 от Фиг. 1). Третираният разтвор, преминава през зеолита с прикрепена биомаса, гравитачно преминава в първия утайтел (У1 – след денитрифициращия реактор) (4 от Фиг. 1). След утаяване на неразтворените вещества в У1, разтворът гравитачно преминава в първи нитрифициращ реактор (Н1) (5 от Фиг. 1). Активната утайка се утаява във втория утайтел (У2) (6 от Фиг. 1). От там отдекантираните води гравитачно преминават във втори нитрифициращ реактор (Н2) (7 от Фиг. 1) и съответния утайтел (У3) (8 от Фиг. 1), който се явява изход на системата (10 от Фиг. 1).

С помощта на перисталтична помпа (9 от Фиг. 16) се извършва и рециркулация (Q2) на част от третираните води от изхода на системата (У3) към реактора за денитрификация. Също така бе извършвана и рециркулация на активна утайка от У2 в първи нитрифициращ реактор (Н1) и от У3 към втория нитрифициращ реактор (Н2) (11 от Фиг. 1). Аерацията в двата аеробни реактора Н1 и Н2 е непрекъсната с дебит 0,45 dm³/min. Технологичната схема е представена на Фигура 1, а снимка на инсталацията на Фигура 2.

Първоначално трите реактора са инокулирани с по 250 cm³ АУ от ПС за битови отпадъчни води „Кубратово“ и са запълнени с отпадъчни води от производство на биоетанол, предоставящи източници на въглерод и енергия, с добавени биогенни и микроелементи.

По данни от предприятието „Алмагест“ АД за производство за биоетанол в отпадъчните води присъстват разнообразни органични съединения (мравчена киселина, оцетна киселина, пропионова киселина, маслена киселина, валерианова киселина, хексанова киселина, 2,3 – бутандиол, фурфулиров алкохол, фурфурал, 2-фенил-етиллов алкохол и др.).

Съставът на отпадъчните води от завода за производство на биоетанол е представен на Таблица 1.



Фигура 1. Схема на Лабораторна инсталация - Вариант I за третиране отпадъчни води, включваща денитрифициращ реактор (ДН), и два аеробни реактора за нитрификация



Фигура 2. Лабораторна инсталация - Вариант I за третиране отпадъчни води, включваща денитрифициращ реактор (ДН), и два аеробни реактора за нитрификация

Легенда (Фиг. 16): 1 - входящ разтвор; 2 – перисталтична помпа за входящ разтвор; 3 – денитрифициращ реактор (ДН); 4 – утаител след ДН (У1); 5 – първи нитрифициращ аеробен реактор (Н1); 6 – утаител след Н1 (У2); 7- втори нитрифициращ аеробен реактор (Н2); 8 – утаител след Н2 (У3); 9 – перисталтична помпа за рецикулация от изхода към ДН; 10 – изходящ от инсталацията разтвор; 11- рецикулация на АВ от У2 към Н1 и от У3 към Н2; 12 – аерация в Н1 и Н2.

Съставът на третираните води е посочен в Таблице 1 и 2. Извършвана бе корекция на рН на входящия разтвор в диапазона 7.6 – 7.8, но контрол върху рН в Лабораторната инсталация не бе осъществяван.

Таблица 1. Състав на отпадъчните води от предприятие за производство на биоетанол „Алмагест” АД

Параметър	Мерна единица	Стойност
рН	-	7,28 - 7,46
ХПК	mg/l O ₂	1088 - 2317
Органични киселини	mg/l CH ₃ COOH	262 - 288
NH ₄ ⁺ -N,	mg/l	23,1 - 26,9
N - общ	mg/l	36 - 42
NO ₃ ⁻ -N	mg/l	0,59 - 0,6
NO ₂ ⁻ -N	mg/l	0
PO ₄ ³⁻	mg/l	2,44 - 6,07
Суспендирани вещества	mg/l	6,8 - 40,5
Проводимост	mS/cm	0,283 - 0,352

Таблица 2. Състав на полусинтетичния разтвор, захранващ Лабораторната инсталация – Вариант I за третиране на отпадъчни води с предварителна денитрификация и два нитрифициращи реактора

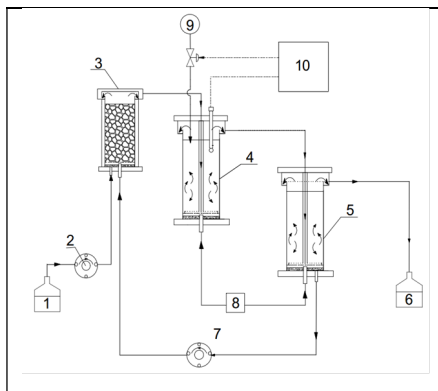
Полусинтетичен разтвор	Мерна единица	Количество
NH_4Cl	g/l	0,3
K_2HPO_4	g/l	0,015
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	g/l	0,01
FeSO_4	-	следи
CaCl_2	-	следи
Отпадъчни води от завод за производство на биоетанол	l	0,5
Дестилирана вода	l	0,5

Проведени бяха серия от експерименти с три различни рециркуляционни отношения ($Q1:Q2$) – 1:1.7, 1:3.5 и 1:6.25, контактното време 6.0 d за цялата лабораторна инсталация.

Измервани са параметрите рН, перманганатна окисляемост, амониев азот и нитрати на входа на инсталацията и на изхода от всяко едно съоръжение.

3.1.2. Модифицирана технологична схема на Лабораторна инсталация – Вариант II с предварителна денитрификация и два последователни свързани реактори с периодично действие

На Фигура 3 е представена схема на Лабораторна инсталация - Варианти II за третиране отпадъчни води, явяваща се модифицирана технологична схема с предварителна денитрификация и два последователно свързани реактори с периодично действие (SBR).



Фигура 3. Схема на Лабораторна инсталация - Варианти II за третиране отпадъчни води с предварителна денитрификация и два последователно свързани реактора с периодично действие



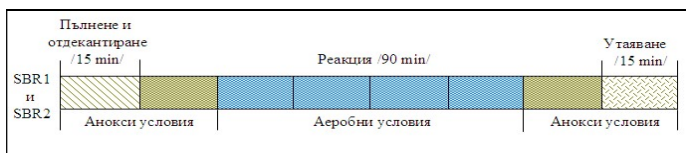
Фигура 4. Модифицирана технологична схема на Лабораторна инсталация - Варианти II, с предварителна денитрификация и два последователно свързани реактора с периодично действие

Легенда (Фиг. 3): 1 - входящ разтвор; 2 – перисталтична помпа за входящ разтвор; 3 – денитрифициращ реактор ДН; 4 - SBR1; 5 – SBR2; 6 – изходящи води от инсталацията; 7 – перисталтична помпа осигуряваща рецикулация от SBR2 към ДН; 8 – аерация в SBR1 и SBR2; 9- автоматичен титратор за корекция на pH; 10 – датчик за измерване на pH.

При този технологичен вариант реакторът за денитрификация с прикрепена биомаса и възходящ поток (ДН) (3 от Фиг. 3) бе запазен със същия обем, както при Вариант I. Аеробните нитрифициращи реактори (Н1 и Н2) бяха модифицирани в два реактора с периодично действие, работещи на принципа непрекъснато запълване (4 и 5 от Фиг. 3). От технологичната схема са изключени утайтели У1, У2 и У3, съответно след всеки един от трите реактора. SBR - те работят в последователен режим на аерация и анокси условия. Реакторите с периодично действие са инокулирани с по 250 cm³ АУ от пречиствателна станция за битови отпадъчни води „Кубратово“. Концентрацията на активна утайка в двата реактора за периодично действие бе съответно 2,5 g/l и 1,9 g/l.

Захранващият разтвор се подава на дъното на анокси реактора за денитрификация (3 от Фиг. 18) с помощта на перисталтична помпа (2 от Фиг. 3), след което водите гравитачно преминават през двата последователно свързани SBR - а (4 и 5 от Фиг. 3), като изходът от SBR2 се явява и изход на системата (6 от Фиг. 3).

При този модифициран вариант е въведен двучасов цикъл на работа на системата, който се повтаря 12 пъти на денонощие (Фигура 5). С помощта на перисталтична помпа, работеща 15 min на всеки два часа ($Q_1=180 \text{ min/d}$), третираният разтвор постъпва на дъното на реактора за денитрификация. В следващите съоръжения на лабораторната инсталация разтворът преминава гравитачно. На 30 min от началото на цикъла в SBR1 и SBR2 се включва системата за аериране с продължителност 60 min. По този начин се поддържа необходимото количество разтворен кислород за протичане на процесите на нитрификация. След изтичането на времето за аерация, аерационната система се изключва. В следващите 30 min се създават анокси условия в средата, като в края на периода активната утайка се утаява. Извършвана бе и рецикулация от SBR2 към входа на реактора за денитрификация (7 от Фиг. 3). Цикличността и продължителността на работа на рецикулационната помпа съвпада с тази на перисталтичната помпа на входа, която работи 15 min на всеки 2 часа.



Фигура 5. Схема на двучасов работен цикъл на SBR1 и SBR2 при Лабораторна инсталация – Вариант II

В лабораторна инсталация – Вариант II са третирани отпадъчни води от производство на биоетанол, богати на органика, с добавени източници на азот, фосфор и микроелементи (виж Таблица 2).

Проведени са серии от експерименти с две контактни времена на Лабораторната инсталация (4.2 d и 6.0 d) и с три рецикулационни отношения ($Q_1:Q_2$) - 1:1.7, 1:3.5 и 1:6.25. pH на входящите води е коригирано предварително в диапазона 7,6 – 7,8 с 30 % разтвор на NaOH при всички експерименти. При първата серия от експерименти контрол върху pH по пътя на третирания разтвор не е извършван. При втората серия от експерименти, проведени при контактното време 6,0 d е извършван контрол на pH в SBR1, чрез добавяне на NaOH, като pH се поддържаше в диапазона 7,6 -7,8.

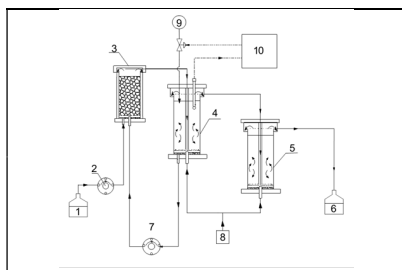
3.1.3. Модифицирана технологична схема Лабораторна инсталация – Вариант III с предварителна денитрификация и два последователно свързани реактори с периодично действие

При този модифициран вариант е изследван втори двучасов цикъл на работа на системата със същата повтаряемост - 12 пъти на денонощие, като при SBR1 – аерацията бе запазена на 60 min, а при вторият SBR продължителността на аерацията е променена от 60 на 30 min. Целта е увеличаване на времето на престой на третираните води в анокси условия и по-ефективно отстраняване на NO_3^- -N. Контактното време на третираните води с всеки един SBR е 2,16 денонощия. Схемата и работният цикъл на реакторите с периодично действие на Лабораторен инсталация - Вариант III са представени на Фигури 6 и 7.

Извършвана е и рецикулацията на третираните води от SBR1 към входа на реактора за денитрификация. Експериментите се провеждоха при 6,0 d контактното време на водите с лабораторната инсталация.

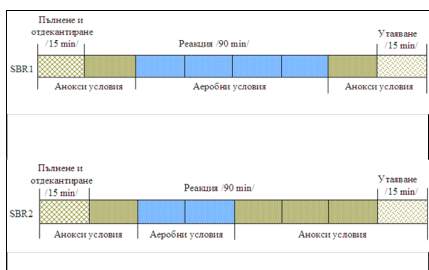
Чрез лабораторна инсталация - Вариант III са третирани води със съдържание на NH_4^+ -N 0.1 g/l и 0.05 g/l, като концентрациите на останалите биогенни елементи бяха същите, като в предходните експерименти (Таблица 2).

Корекция на pH е извършвана както на входящия разтвор, така и в SBR1, като pH се поддържа в диапазона 7,6 – 7,8.



Фигура 6. Схема на модифицирана лабораторна инсталация - Вариант III за третиране отпадъчни води, с предварителна денитрификация, два последователно свързани SBR - а

Легенда (Фиг. 6): 1 - входящ разтвор; 2 – перисталтична помпа за входящ разтвор; 3 – денитрифициращ реактор (ДН); 4 – SBR1; 5 – SBR2; 6 – изходящи от инсталацията води; 7 – перисталтична помпа за рецикулация от SBR1 към ДН; 8 – аерация в SBR1 и SBR2.



Фигура 7. Схема на двучасов работен цикъл на SBR1 и SBR2 при Лабораторна инсталация – Вариант III

Проведените експерименти при Лабораторна инсталация – Вариант III са представени в Таблица 3.

Таблица 3. Проведени експерименти с Лабораторна инсталация – Вариант III, с предварителна денитрификация и два последователни SBR - а

Контактно време, d	Q1:Q2	Концентрация на NH_4^+ -N
6,0	1:3,5	0,05 g NH_4^+ -N/l
6,0	1:3,5	0,1 g NH_4^+ -N/l

3.1.4. Изследвания върху режима на работа на реактор с периодично действие и влияние на концентрацията на активната утайка върху пречистване на води от съединения на азота

С цел по-детайлно изследване работата на реактора с периодично действие е конструиран отделен реактор от прозрачен плексиглас с обем от 2400 cm³. Режимът на работа на реактора е с непрекъснато запълване и периодично отдекантиране (CFID). В изследванията е използвана активна утайка от пречиствателната станция за промишлени отпадъчни води на предприятие за производство на биоетанол «Алмагест» АД. Изследвано е влиянието на режима на работа на реактора върху степента на отстраняване на съединенията на азота. Също така е изследвано влиянието на концентрацията на активната утайка върху пречиствателните процеси.

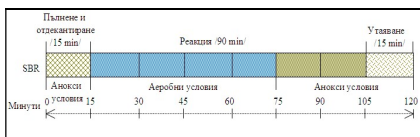
3.1.4.1. Изследвания върху режима на работа на реактор с периодично действие и влияние върху пречистване на води от съединения на азота

Проведени са експерименти при три различни двучасови режима на работа на реактора с периодично действие. Третиран е полусинтетичен разтвор съдържащ 50:50 разредени отпадъчни води от производството на биоетанол с дестилирана вода, с добавени 300 mg NH₄⁺-N/l, 5 mgPO₄⁻³/l, 10 mgMgSO₄/l и 0,1 mg/l микроелементи. Корекция на pH на входящия разтвор и в реактора за периодично действие е извършвана в диапазона 7.6 – 7.8, чрез добавяне на 1M разтвор на NaOH. Експериментът е проведен с концентрация на активната утайка 2,5 g/l при осигурено контактно време 3 денонощия.

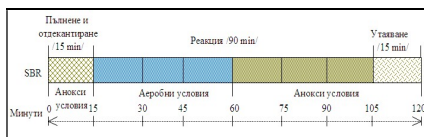
През първите 15 минути работа на SBR, в реактора при всички изследвания постъпват 80 ml от входящия разтвор. След хомогенизиране началната концентрация на амониевите йони в реактора е 10 mg/l. Проби за анализ са взимани на 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 и 120 минута цикъла на работа на реактора.

Първия двучасов цикълът е с продължителност на аерацията 60 min и поддържане на анокси условия - 60 min. Следват 60 минути аерация (от 15 до 75 min). Цикълът завършва с анокси условия от 75 до 120 min. Цикълът на работа на SBR е представен на Фигура 8.

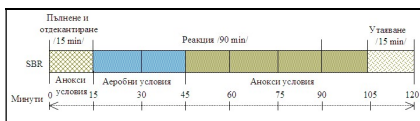
Вторият изследван цикъл е с аерацията 45 min и увеличено време за поддържане на анокси условия (75 min). Цикълът на работа на SBR е представен на Фигура 9.



Фигура 8. Двучасов цикъл на работа на SBR – 60 min аеробни и 60 min анокси условия



Фигура 9. Двучасов цикъл на работа на SBR – 45 min аеробни и 75 min анокси условия



Фигура 10. Двучасов цикъл на работа на SBR – 30 min аеробни и 90 min анокси условия

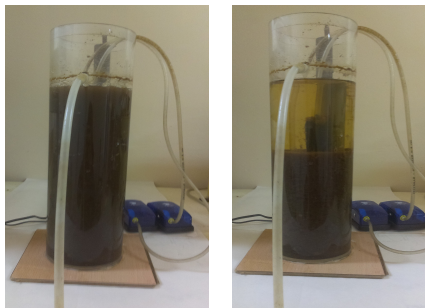
Третият и последен работен двучасов цикъл е с още по-къса фаза на аерация - 30 min и и съответно 90 min за поддържане на анокси условия. Цикълът на работа на SBR е представен на Фигура 10.

3.1.4.2. Изследване на влиянието на концентрацията на активната утайка върху пречистване на води от съединения на азота

Изследвано е влиянието на 2.5, 5.0 и 7.5 g/l активна утайка в SBR-а върху отстраняването на съединенията на азота. В експеримента е използвана активна утайка от SBR, предоставена от „Алмагест” АД. Режимът на работа на реактора с периодично действие е двучасов цикъл от 45 min аеробни условия и 75 min аноксични условия с повтаряемост 12 пъти на денонощие (Фигура 9). Третиран е полусинтетичен разтвор, съдържащ 50:50 разреждени с дестилирана вода отпадъчни води от производството на биоетанол, с добавени 300 mgNH₄⁺-N l, 5 mgPO₄/l, 10 mg MgSO₄/l и 0,1 mg/l микроелементи (Таблица 4) при осигурено контактно време 3 денонощия. Измерени са концентрациите на нитрати, нитрити, амониев азот, фосфати, перманганатна окисляемост, ХПК и БПК₅ на входа и на изхода на съоръжението. Определени са също така следните параметри: обем на утайката, скорост на утаяване, индекс на утайката.

Таблица 4. Състав на разтвора на микроелементи

Съдържание на микроелементи			
H ₃ BO ₃	250, mg/l	Na ₂ SeO ₃	540, mg/l
ZnCl ₂	250, mg/l	FeCl ₂	6340, mg/l
CuCl ₂	150, mg/l	CoCl ₂	250, mg/l
Mn Cl ₂	1590, mg/l	NiCl ₂	250, mg/l
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	310, mg/l	ЕДТА	10, mg/l



Фигура 11. Реактор с периодично действие (SBR) в аеробен режим на работа и фаза на утаяване

3.1.5. Модифицирана технологична схема на Лабораторна инсталация – Вариант IV с предварителна денитрификация и два последователни реактора с периодично действие

При Вариант (Фигура 12), технологичната схема е идентична с тази на Вариант III с изключение на обемите на двата реактора с периодично действие, които са увеличени от 1100 cm³ на 2400 cm³, като съответно контактното време на третираните води с всеки SBR е променено от 2,2 на 4,8 денонощия.

Цикълът на работа отново е двучасов, със същата повтаряемост - 12 пъти на денонощие (180 min/d), с продължителност на аерацията в SBR1 - 45 min, а в SBR2 - 60 min на всеки два часа. Рециркуляцията също както бе запазена - от SBR1 към входа на денитрифициращия реактор.



Фигура 12. Модифицирана лабораторна инсталация - Варианти III за третиране отпадъчни води, с предварителна денитрификация и два последователно свързани реактора с периодично действие

В Лабораторна инсталация – Вариант IV е третиран инфилтрат от пречиствателна станция за отпадъчни води „Садината“, смесен с отпадъчни води от производство на биоетанол, предоставени от „Алмагест“ АД. В експеримента е използван инфилтрат, предоставен от ПС „Садината“ през месец май и месец октомври 2016 г. (съответно Инфилтрат I и Инфилтрат II). Съставът на двата инфилтрата е представен в Таблица 5. Към разтвора са добавени 0,1 ml/l микроелементи (Таблица 4). Проведени са две серии опити, съответно с разредени с вода (50:50) и неразредени отпадъчни води от производство на биоетанол, с добавен инфилтрат в концентрации от 2 до 20%. В експериментите с 2, 3 и 4% е използван инфилтрат I и активна утайка от ПСОВ „Кубратово“ в концентрация 2,5 -2,6 g/l в реакторите с периодично действие. Останалите експерименти (концентрации от 5 до 20%) са проведени с използването на инфилтрат II, като активната утайка в SBR-ите е подменена с нова, предоставена от „Алмагест“ АД, като е запазена същата концентрация. Всички изследвания са проведени при осигурено общо контактно време с всички съоръжения 11 денонощия и рециркуляционно отношение 1:3,5.

Таблица 5. Състав на третираните инфилтрати

Показател	Инфилтрат I (май 2016)	Инфилтрат II (октомври 2016)
Общ-N, mg/l	1610	1520
NH ₄ -N, mg/l	1570	1485
NO ₂ -N, mg/l	0,67	0,54
NO ₃ -N, mg/l	4,5	2,3
Общ-P, mg/l	64,2	29,2
XПК, mg/l	2356	2298
БПК _s , mg/l	289	268
SO ₄ ²⁻ , mg/l	154	143
Cl ⁻ , mg/l	1648	1587
Cd, mg/l	<0,01	<0,01
Cr, mg/l	0,75	0,85
Cu, mg/l	0,03	0,02
Fe, mg/l	4,01	3,07
Mn, mg/l	0,22	0,24
Ni, mg/l	0,20	0,24
Pb, mg/l	<0,01	<0,01
Zn, mg/l	0,43	0,37

Съставът на отпадъчните води, пречиствани чрез Лабораторна инсталация – Вариант IV са представени представени в Таблица 6.

Таблица 6. Състав на третираните реални отпадъчни води чрез Лабораторна инсталация – Вариант IV

Отпадъчни води от „Алмагест”	Концентрация на инфилтрат
50:50 разредени с дестилирана вода ОВ	2% инфилтрат I
Неразредени отпадъчни води	2% инфилтрат I
50:50 разредени с дестилирана вода ОВ	3% инфилтрат I
Неразредени отпадъчни води	3% инфилтрат I
50:50 разредени с дестилирана вода ОВ	4% инфилтрат I
Неразредени отпадъчни води	4% инфилтрат I
50:50 разредени с дестилирана вода ОВ	5% инфилтрат II
Неразредени отпадъчни води	5% инфилтрат II
50:50 разредени с дестилирана вода ОВ	7% инфилтрат II
Неразредени отпадъчни води	7% инфилтрат II
50:50 разредени с дестилирана вода ОВ	8% инфилтрат II
Неразредени отпадъчни води	8% инфилтрат II
50:50 разредени с дестилирана вода ОВ	10% инфилтрат II
Неразредени отпадъчни води	10% инфилтрат II
50:50 разредени с дестилирана вода ОВ	12% инфилтрат II
Неразредени отпадъчни води	12% инфилтрат II
50:50 разредени с дестилирана вода ОВ	14% инфилтрат II
Неразредени отпадъчни води	14% инфилтрат II
50:50 разредени с дестилирана вода ОВ	16% инфилтрат II
Неразредени отпадъчни води	16% инфилтрат II
50:50 разредени с дестилирана вода ОВ	20% инфилтрат II
Неразредени отпадъчни води	20% инфилтрат II

Измервани са параметрите рН, амониев азот, нитрати, нитрити, фосфати, перманганатна окисляемост, ХПК и БПК₅.

3.2 Аналитични методи

- Количествено определяне на нитрати - спектрофотометрично със SPEKOL 11 при дължина на вълната 410 nm с използване на реактив натриев салицилат [8];
- Количествено определяне на нитрити - спектрофотометрично със SPEKOL 11 при дължина на вълната 543 nm с използване на реактив N-(1-нафтил) етилен диамин дихидрохлорид [8];
- Количествено определяне на амониеви йони - спектрофотометрично със SPEKOL 11 при дължина на вълната 420 nm по метода на Неслер;
- Количествено определяне на фосфати - спектрофотометрично със SPEKOL 11 при дължина на вълната при 590 nm с използване на реактиви амониев молибдат и хидразин сулфат;
- Определяне на перманганатна окисляемост - титриметричен метод с използван реактив калиев перманганат [8];
- Определяне на ХПК - фотометрично чрез Spectroquant на Merck;
- Определяне на общ сух остатък – анализът е направен съгласно стандарта EN 12880:2000;
- Определяне на БПК₅ – съгласно ISO 5815-1:2003;
- Определяне на рН – потенциометрично чрез HANNA instruments модел HI9021;

- Измерване концентрацията на активната утайка в реакторите с периодично действие (SV) [7];
- Измерване скоростта на утаяване (vs) на активната утайка [7];
- Определяне концентрацията на активната утайка в реакторите с периодично действие (TS_{ВВ}) [7];
- Определяне индекс на утайката (ISV) [7].

IV. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

4.1. Анализ на химичния състав на инфилтратите, генерирани от депа за неопасни отпадъци и стратегии за ефективното им третиране.

Инфилтратът, използван за изследвания в работата е предоставен от пречиствателна станция за отпадъчни води, изградена в непосредствена близост до Депо за неопасни отпадъци „Садината“, което се намира на 19,5 км. североизточно от центъра на гр. София, в село Яна, район Кремиковци. Депото за неопасни отпадъци се простира на площ от 232 дка, а общият му обем е 3 млн. m³. Депото е проектирано и изпълнено, съгласно българските и европейски стандарти за изграждане на такива съоръжения. Депото е разделено на четири клетки със следния капацитет и срокове за експлоатация (Таблица 7).

Трябва да се има в предвид, че от края на 2015 година започна работа и Инсталацията за биологично третиране „Хан Богров“ с производство на RDF-гориво, намиращ се в непосредствена близост до станцията, поради което от края на 2015 г., към потока на инфилтратни води от ДНО „Суходол“ се добавя и този поток.

Таблица 7. Капацитет и срокове на експлоатация на ДНО „Садината“

№ на клетка	Площ, дка	Срок на експлоатация, години	Капацитет, m ³	Капацитет, t
1.	36, 604	3	390 000	444 600
2.	25, 823	4	515 000	587 100
3.	39, 865	6	660 000	752 400
4 .	35, 366	8	1 260 000	1 449 900
Общо:	137, 658	21	2 825 000	3 234 000



Фигура 13. Схема на депо за неопасни отпадъци „Садината“

Количеството на депонираните отпадъци за периода 01.01 - 31.12.2014 г. е 32 619,42 t. В депото е предвидено да бъдат депонирани до 154 000 т/год. неопасни отпадъци. Отпадъците за депониране ще бъдат получени след механично и биологичното третиране от Завода за МБТ (механично биологично третиране) с производство на RDF - гориво. Към момента са изградени и се експлоатират клетки 1 и 2 на депото (Фигура 13).

През 2013 г. след пускане в експлоатация на пречиствателната станция за отпадъчни води “Садината”, същата работи със смесен поток отпадъчни води, формиран от различни източници, като за периода на експлоатация на пречиствателната станция от 2013 г. до момента, източници на отпадъчни води са: инфилтратни отпадъчни води от клетките на депо „Садината“, битово-фекални отпадъчни води от санитарните възли на станцията, отпадъчни води от Инсталацията за биологично третиране „Хан Богров“ и инфилтратни води от депо за неопасни отпадъци „Суходол“.

Тези потоци се събират в три захранващи резервоара, от които в смесен поток се подават към пречиствателната станция за третиране. Освен тези потоци в района на обекта се формират и повърхностни води които се заустват директно във водоприемника р. Янешица (дере “Янешки валог”), която е част от водосбора на р. Лесновска. Общият поток за 2014 г. отпадъчни води е 55950 m³, от тях - 20145,4 m³ са води, пречистени в ПСОВ и 35804,6 m³ са повърхностните води, които се заустват в р. Янешица. Обемът на инфилтратата от Клетка 1 (ДНО “Садината”) за 2013 г. е 3227m³, като общия обем на инфилтратата постъпил за третиране в станцията за 2014 г. е 9604 m³. Пречистените отпадъчни води от пречиствателна станция „Садината“ преди заустването им в река Янешица трябва да отговарят на всички показатели и норми за повърхностни води, определени от Наредба Н-4/2013 г.

Анализът на данните за трите отпадъчни потока показва типични стойности на критичните показатели, имащи отношение към подхода при пречистване на тези води, а именно - БПК₅, ХПК, NH₄⁺-N, NO₃⁻-N. Потокът на инфилтратата от ДНО “Суходол” се характеризира с високи стойности на ХПК и ниски стойности на БПК₅ (съотношение БПК:ХПК в диапазона 0.2 - 0.3), при високи концентрации на амониев азот до 0.6 - 0.8 g/l. Тези стойности на параметрите на инфилтратите са обичайни за “по-стари” депа, каквото е ДНО “Суходол”. ДНО “Садината” е в началото на жизнения си цикъл, с предвиден срок за експлоатация 21 години, поради което може да се класифицира като “младо” депо. Последното се потвърждава и от химичния състав на, където се установява – съотношение БПК:ХПК в диапазона 0.2 - 0.5 и високи стойности на концентрациите на амониев азот до 0.5 - 1.4 g/l.

По отношение на третия отпадъчен поток - води от ИБТ “Хан Богров” може да се каже, че тези води коренно се различава от предходно разгледаните инфилтрати от депа за неопасни отпадъци. Тези отпадъчни води са генерирани от инсталация за получаване на биогаз при обезводняване на субстрата след анаеробна метаногенеза, към този поток са смесени и битови отпадъчни води от санитарните възли на станцията и води от дезинфекционната яма за измиване на колелата и гумите на сметовозните машини. Съставът на този трети смесен поток се доближава до типичния състав на битовите отпадъчни води. Този поток представлява едва 4 - 6% от общия поток, постъпващ в пречиствателната станция, поради което влиянието му върху химичния състав на общия поток води не е съществено. За усреднения състав на постъпващите отпадъчни води в ПСОВ „Садината” може да се каже, че е типичен за инфилтрати, отделени от битови отпадъци.

На Таблица 8 са представени данни за химичния състав на водите, постъпващи в станция “Садината” през различни периоди от време. При това става ясно, че същият е повлиян и от промените в метеорологичните условия през различните сезони и години. След едногодишна експлоатация (пречиствателната станция е пусната в експлоатация в началото на 2013 г.), са установени следните усреднени стойности за химичния състав на постъпващите води в станцията посочени в Таблица 8.

Таблица 8. Усреднен химичен състав на инфилтратата постъпващ на вход на пречиствателна станция за отпадъчни води “Садината” за периода 2014 – 2016 г.

Показател	Инфилтрат				
	05.2014 г.	10.2014 г.	01.2015 г.	06.2015 г.	05.2016 г.
	Стойност				
NH ₄ ⁺ -N, mg/l	552,1	824,9	712,6	808,1	1515,3
NO ₃ ⁻ -N, mg/l	4,70	6,46	5,13	5,78	2,7
NO ₂ ⁻ -N, mg/l	< 0,003	0,037	0,0031	< 0,003	< 0,003
Cl ⁻ , mg/l	967, 2	1255	1105	989	0,51
PO ₄ ³⁻ , mg/l	16,1	3,12	5,42	4,81	17,02
SO ₄ ²⁻ , mg/l	78,0	130	84	91	138
БПК ₃ , mgO ₂ /l	270	240	375	498	271
ХПК, mgO ₂ /l	598	550	968	1052	2272
P – общ, mg/l	20,87	8,47	14,5	12,1	28,6
БПК:ХПК	0,45	0,43	0,39	0,47	0,12
Неразтворени вещества, mg/l	950	1050	890	780	1012

Основен критерий при избора на технология за третиране на отпадъчни води с разглеждания химичен състав са вида на замърсяващите вещества, съотношението БПК:ХПК, общата минерализация и съдържанието на азота и фосфора. Класическите схеми за третиране на разглежданите отпадъчни води тип “инфилтрат”, генериран от депа за неопасни отпадъци, прилагани в ГПСОВ, не дават задоволителни резултати при съотношение БПК: ХПК $\leq 0,5$. От друга страна високите стойности на амониев азот, задължително налагат предвиждане в биологичното третиране за отстраняване на азота. Стратегиите за третиране на отпадъчни води с подобен състав и характеристики, в световен мащаб са разнообразни.

Като се изходи от конкретния случай на пречиствателна станция “Садината”, като вариант за третиране на такива води е предложена схема на биологично третиране с предварителна денитрификация в комбинация с реактори с периодично действие (SBR). Като извод от представените данни за състава и дебита на постъпващите инфилтрати в станцията, може да се каже, че разглежданата технологична схема вероятно е подходящо технологично решение в конкретния случай.

4.2. Анализ ефективността на пречиствателните процеси при третиране на инфилтрати в пречиствателната станция “Садината”

Пречиствателна станция за отпадъчни води “Садината” включва няколко подобекта:

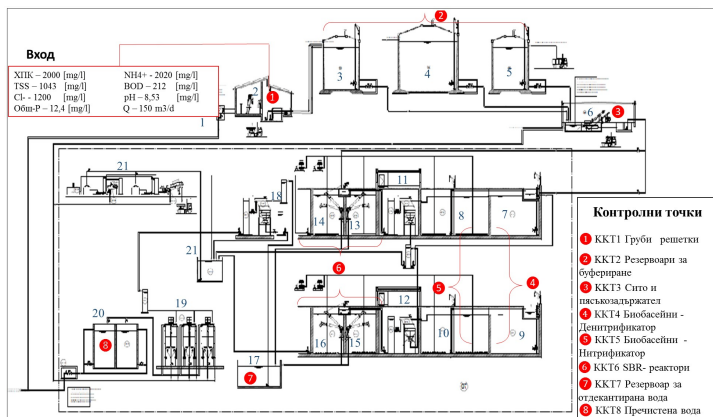
- Разпределителна шахта, през която постъпва инфилтратът от депото за неопасни отпадъци.
- Сграда решетки и помпена станция, където се извършва грубо механично третиране на инфилтратата, постъпващ от депото за неопасни отпадъци „Садината“.
- Сграда на пречиствателната станция, в която основно място заема биологичното третиране включващо предварителна денитрификация и реактори с периодично действие (SBR).

Технологичния процес в ПСОВ е автоматизиран и включва контрол на технологичните параметри в цялата пречиствателна станция.

Пречистването на отпадъчните води преминава през два етапа - механична и биологична обработка на водите.

Механичната обработка включва процеси на прецеждане през решетки, сита и утаяване във пясъкозадържатели. Следва биологично пречистване, което включва два биобасейна за денитрификация, два биобасейна за нитрификация и реактори с периодично действие (SBR). След това пречистената (отдекантирана) вода се извежда от инсталацията, като се използва за напояване, оросяване на депото, а излишната се зауства в р. Янешица.

На Фигури 14 е показана технологичната схема и етапите на пречистване на отпадъчните води в станцията.



Фигура 14. Етапи на пречистване на отпадъчни води в ПСОВ „Садината“

Съгласно технологичната схема на пречиствателната станция (Фигура 14), съоръженията са в следната последователност: 1 - Разпределителна шахта; 2 - Сграда с груби решетки; 3,4,5 - Балансиращи резервоари за инфилтрат от депо, завод за МБТ, ИБТ „Хан Богров“; 6 - Сито и пясъкозадържател; 7,9 - Денитрифициращи биобасейни 1 и 2; 8,10 - Нитрифициращи биобасейни 1 и 2; 11,12 - Ламелни утайки към биобасейните; 13, 14, 15, 16 - SBR - реактори; 17 - резервоар за отдекантирана вода; 18 - Ламелен утайки към резервоар за отдекантирана вода; 19 - Пясъчни филтри; 20 - Резервоар за пречистена вода; 21 - Утайково стопанство. По проекто-задание на входа на пречиствателната станция, отпадъчната вода постъпва със следните параметри: ХПК – 1500 mg/l; БПК – 212 mg/l; Неразтворени вещества - 1042 mg/l; Cl⁻ - 120 mg/l; P (общ) - 12,4 mg/l; NH₄⁺-N-1100 mg/l; pH – 8.53; Q – 150 m³/d.

4.3. Моделиране на процесите при работа на пречиствателните станции на база на Hydromantis GPS-X

4.3.1. Задание за въвеждане в симулационния модел

Поради спецификата в химичния състав на отпадъчните води от инфилтрати, генерирани от депа за неопасни отпадъци, при работата на пречиствателната станция в етапа биологичното третиране на водите са предвидени: биореактор за предварителна денитрификация, аеробен биореактор за нитрификация и комбинирани реактори с периодично действие. Тази специфика се състои във високи стойности на ХПК, при сравнително ниски стойности на БПК, съотношение БПК/ХПК = 0.2-0.4, а също така и

високи концентрации на амониеви йони. Освен това са установени съществени сезонни колебания по отношение на тези параметри в постъпващите инфилтрати.

Денитрификацията е процес на превръщане на NO_3^- -N до молекулен азот (N_2) в анокси условия. Резултатът е отстраняване до 90% от първоначалната концентрация на NO_3^- -N от отпадъчната вода. Утаените механични примеси се отстраняват по пътя на потока на водата при преминаване през ламелните утайтели към биобасейните (№ 11 и 12 от Фиг. 14).

Следващ етап на пречистване са реактори с периодично действие (SBR) (№ 13, 14, 15 и 16 от Фиг. 14). В тях се осъществява отстраняване на органичните вещества от отпадъчната вода. При аериране в реактора протичат аеробни биологични процеси, което води до снижаване на БПК и окисляване на амониевия азот до нитрати. След протичане на денитрификация в анокси условия се постига 90% отстраняване на азота. Пречистената (отдекантирана) вода се събира в резервоар (№ 17 от Фиг. 14), от там чрез ламелен утайтел към резервоара за отдекантирана вода (№ 18 от Фиг. 14) се събира и отстранява утайката. Следва преминаване на водата през пясъчни филтри (№ 19 от Фиг. 14), с цел отстраняване на оцветяването на водата. Пречистената вода постъпва в резервоара за вода (№ 20 от Фиг. 14). Отстранената утайка се извежда към утайково стопанство (№ 21 от Фиг. 14) и се обезводнява с утайкоуплатнители.

За периода 04.2013 - 06.2015 г. в работата на пречиствателната станция може да се отчетат различни състояния по отношение ефективността на отстраняване на замърсителите. През началния пусков период от 04.2013 - 12.2013 г. преди установяване на стабилни стойности на технологичните параметри ефективността на работата на станцията е била незадоволителна, като в следващия период от началото на 2014 г. до 06.2015 г. е констатирано значително подобрение на контролираните показатели. В подкрепа на това са данните представени в Таблица 9, където е показана динамиката на ХПК, рН, TSS (неразтворени вещества), NO_3^- -N и NH_4^+ -N на изходната точка на пречиствателната станция. Въпреки това обаче, за някои показатели за качествата на повърхностни води, не могат да се достигнат нормативните изисквания (Наредба Н-4 от 2013 г.). Това се отнася основно за параметрите ХПК и NO_3^- -N. Тези данни показват, че съществува риск за водоприемника - р.Янещица, която е класифицирана като равнинна река тип R13.

Таблица 9. Динамика на основните технологични параметри на изход на пречиствателна станция "Садината" за периода 04.2013 - 06.2015 г.

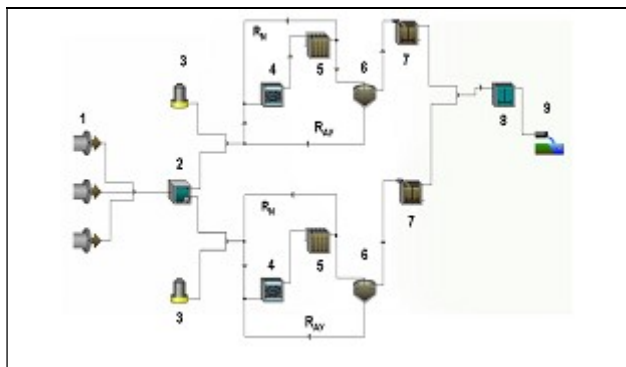
Параметър	04.2013 г.	08.2013 г.	12.2013 г.	06.2014 г.	09.2014 г.	12.2014 г.	03.2015 г.	06.2015 г.
pH	7,5-8,2	7,6-8,3	7,6-8,2	7,5-8,1	7,4-8,7	7,6-8,5	7,2-8,8	7,6-8,3
$Q, \text{m}^3/\text{d}$	10-35	45-57	-	-	-	-	-	-
ХПК, mgO_2/l	75-120	65-105	54-87	45-76	56-84	45-77	43-80	35-61
Нераз. в-ва, mg/l	5-11	2-8	-	-	4-7	8-15	3-8	-
P(общ), mg/l	0,5-3	1-3	2-8	2-4	1,5-2	0,5-2	0-1	-
NO_3^- -N, mg/l	45-85	25-71	35-64	25-55	15-39	24-42	16-29	14-27
NH_4^+ -N, mg/l	5-11	4-1	2-8	2-9	1,5-7	0,5-2	0-2	1-2

4.3. Моделиране на процесите при работа на пречиствателните станции на база на Hydromantis GPS-X

4.3.1. Задание за въвеждане в симулационния модел

Поради спецификата в химичния състав на отпадъчните води от инфилтрати, генерирани от депа за неопасни отпадъци, при работата на пречиствателната станция в етапа биологичното третиране на водите са предвидени биореактори за предварителна денитрификация, аеробен биореактор за нитрификация и комбинирани реактори с периодично действие. Най-общо казано тази специфика се състои във високи стойности на ХПК, при сравнително ниски стойности на БПК, съотношение БПК/ХПК = 0.2-0.4, а също така и високи концентрации на амониеви йони. Установиха се и съществени сезонни колебания на тези параметри в постъпващите инфилтрати.

Симулационните изследвания, които могат да се направят с продукта “Hydromantis GPS-X”, в настоящата работа имат за основна цел да се прогнозира различни крайни (пикови) натоварвания на работата в етапа на биологичното пречистване на водите. За въвеждане в симулационния модел е зададен типичен състав на води, инфилтрирани от депо за неопасни отпадъци, и е въведена идентична технологична схема на използваната в пречиствателната станция “Садината” (Фигура 15). Използван е модел на технологичната схема на биологично пречистване с предварителна денитрификация и последователно свързани реактори с периодично действие (SBR), които са максимално близки до действителната схема на станцията (Фигура 15).



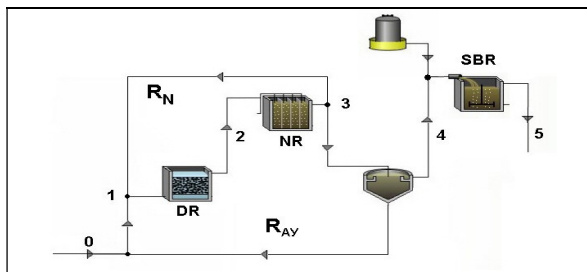
Легенда (Фиг.15): 1 - Три входящи потока на инфилтрата; 2 - смесителна камера; 3 - Съдове за дозиране на лесно усвоима органика; 4 - Биореактори за денитрификация; 5- Биореактори за нитрификация и въглеродно окисление; 6- Утаители; 7 - SBRs, 8- Смесител/контактор; 9- Зауставане във водоприемник.

Фигура 15. Модел на технологична схема използвана за симулационни изследвания чрез “Hydromantis GPS-X”

Симулационните изследвания са направени в два варианта за двете специфични зони на биологичното третиране на отпадъчните води в пречиствателната станция. Съответно, симулационни изследвания за етапа с предварителна денитрификация и симулационни изследвания за реакторите с периодично действие (SBR). За симулациите за подбрани два типични състава на отпадъчните води, постъпващи в станцията - съответно Вариант 1 и Вариант 2. Химичният състав на тези два варианта на инфилтрата е посочен в Таблица 10.

Таблица 10. *Варианти на химичен състав на инфилтратата използвани за симулация в модела на „Hydromantis GPS-X”*

Параметър	Вариант 1	Вариант 2
pH	8,0- 8,5	7,9- 8,2
$Q_{\max,h}$, m ³ /d	150	95
ХПК, mg/l	598	1052
БПК, mg/l	270	498
Общо неразтворени вещества, mg/l	780	550
P (общ), mg/l	12	5
NO ₃ ⁻ -N, mg/l	4,7	5,8
NH ₄ ⁺ -N, mg/l	552	808



Фигура 16. *Контролни точки в симулационния модел с предварителна денитрификация и последователно свързани реактори с периодично действие (SBR)*

За целите на реализация на моделните изследвания, са приети следните стойности на параметрите посочени в Таблица 16.

При проведените симулационни изследвания с Hydromantis GPS-X с двата варианта са получени резултати по отношение динамиката на параметрите ХПК, БПК, NO₃⁻-N и NH₄⁺-N.

Получените резултати показват ефективна работа на биологичното третиране с предварителна денитрификация, при което се установява значително намаляване на концентрациите на целевите замърсители (ХПК, БПК, NO₃⁻-N и NH₄⁺-N), но в недостатъчна степен да се спазят индивидуалните емисионни ограничения за заустването на води във водоприемника р. Янещица. Последното се дължи на специфичния химичен състав на водите – високи стойности на ХПК (598 - 1052 mg/l), амониев йони (552-808 mg/l) и неблагоприятно съотношение БПК/ХПК (0,25-0,45), което в значителна степен е неподходящо за конвенционално биологично третиране в ПСОВ.

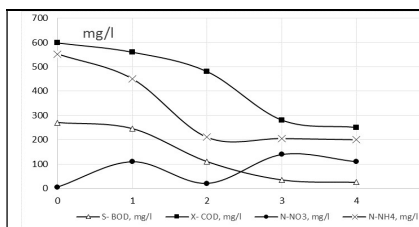
Като се има в предвид гореизложеното, за достигане на необходимата степен на пречистване на водите е предвидено към последователно свързаните SBR-и възможност за добавяне на допълнителна, лесно усвояима органика. Реакторите с периодично действие (SBR) са нов тип биореактори за третиране на отпадъчни води, в които през различни времеви цикли се редуват различни процеси – денитрификация, въглеродно окисление, нитрификация, утаяване и т.н. По този начин в един и същи обем без допълнителен транспорт на водите се извършва тяхното третиране. Използването на този вид реактори е особено подходящо при малки пречиствателни станции и за води с високи концентрации на азотни съединения.

Друга група симулационни изследвания са направени на двата паралелно свързани SBR-а. Като входни данни за модела са заложили данните, получени при симулационния анализ с предварителна денитрификация. Характерна особеност на получените резултати в точка 4 от моделната схема (Фигура 16) е достигането на ниски стойности по отношение на БПК (25-35 mg/l) и непълно пречистване по отношение съединения на азота и ХПК.

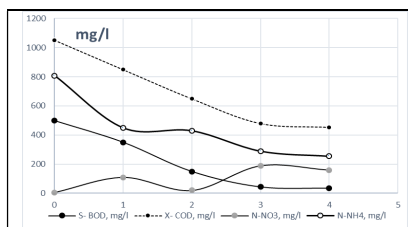
В тази насока в технологичната схема на пречиствателната станция “Садината” е предвидена възможност за подаване на лесно усвояима органика (Фигура 15 позиция 3 и Фигура 16), като за целта се използва метанол (CH_3OH). По този начин е възможно да се промени съотношението БПК/ХПК, което да достигне стойности в диапазона 0,5 - 0,85. Поради това в разглеждания симулационен модел са въведени още два варианта – съответно с подаване на допълнителна органика и без подаване на такава към потока на водите (варианти 1, 1А, 2 и 2А). Различните варианти на вход на SBR - ите са представени в Таблица 11.

Таблица № 11. Въведени входни данни на технологични параметри в модела на SBR

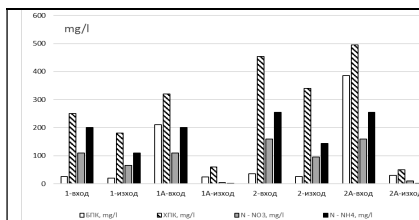
Основни параметри	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 1А	Вариант 2А
$Q_{\text{max},h}$, m^3/d	150	95	150	95
БПК, mg/l	25	35	210	385
ХПК, mg/l	250	454	320	495
$\text{NO}_3^- \text{-N}$, mg/l	110	160	110	160
$\text{NH}_4^+ \text{-N}$, mg/l	200	255	200	255



Фигура 17. Резултати от симулационните изследвания с предварителна денитрификация при “Вариант 1”



Фигура 18. Резултати от симулационните изследвания с предварителна денитрификация при “Вариант 2”



Фигура 19. Резултати от симулационните изследвания при всички варианти в реакторите с периодично действие

Получените при симулацията данни показват значително по-добри резултати при вариантите с добавяне на допълнителна лесно усвояима органика (варианти 1А и 2А) в сравнение без добавяне на такава (варианти 1 и 2). При тези варианти се достигат до значително по-ниски концентрации на съединенията на азота във водите, а също така и по отношение на параметъра ХПК (Фигура 35). Постигнатите резултати се потвърждават и от практическия опит от работата на станцията.

Получените резултати биха могли да се ползват за подобряване на ефективността на пречистване по отношение на целевите замърсители и за корекции в технологичната схема на биологичното третиране на водите в пречиствателната станция.

4.4. Изследване влиянието на рециркуляционното отношение върху пречистване на водите от азотни съединения (Лабораторна инсталация - Вариант I, Фигура 1).

При тази технологична схема, чрез перисталтична помпа (осигуряваща входящ дебит Q1) водите постъпват в първото съоръжение – реактора за денитрификация (ДН). От този реактор третираните водите преминават през два последователно свързани аеробни реактора за нитрификация (Н1 и Н2). При експеримента е поддържано контактното време на третираните води 6,0 d.

Концентрацията на активната утайка в първия аеробен реактор бе 2.2 g/l, а във втория 1.6 g/l. Посредством перисталтична помпа е осигурена рецикулация на водите (Q2) от втория реактор за нитрификация към анаеробния денитрифициращ реактор, като е изследвано влиянието на три рециркуляционни отношения (Q1:Q2), съответно 1:1.7, 1:3.5 и 1:6.25.

Изследванията са проведени с полусинтетичен разтвор, съдържащ лесно разградима органика (отпадъчни води от предприятие за биоетанол) и добавени биогенни елементи (Таблица 1). Началната концентрация на азота (под формата на $\text{NH}_4^+\text{-N}$) е 100 mg/l, ХПК е 1088 - 1097 mg/l, а перманганатната окисляемост е в диапазона 105 – 107 mg/l. По време на експеримента не е осъществявана корекция на рН. Данни за стойностите на основни параметри при трите режима на работа са представени в Таблица 12.

Таблица 12. Стойности на основни параметри на водите в точките на опробване на Лабораторна инсталация – Вариант I при контактното време 6.0 d и различни рециркуляционни отношения.

Контактно време, d	Q1:Q2	Точка на опробване	pH	ПО, mg/l	$\text{NO}_3^-\text{-N}$, mg/l	$\text{NH}_4^+\text{-N}$, mg/l
6,0	1:1,7	BX	7,65±0,14	107,39	0,64	98,04
		ДН	6,9±0,03	17,1	0,83	46,3
		Н1	6,3±0,07	16,2	43,38	24,03
		Н2	5,8±0,08	9,64	70,53	18,5
6,0	1:3,5	BX	7,78±0,03	105,57	0,40	99,5
		ДН	7,1±0,11	16,36	0,12	53,02
		Н1	6,45±0,04	12,48	32,07	39,04
		Н2	5,89±0,09	7,9	58,29	30,3
6,0	1:6,5	BX	7,71±0,1	106,23	0,66	98,23
		ДН	6,77±0,06	18,4	0,73	61,3
		Н1	6,23±0,08	18,8	64,35	42,05
		Н2	5,64±0,04	9,22	82,13	38,01

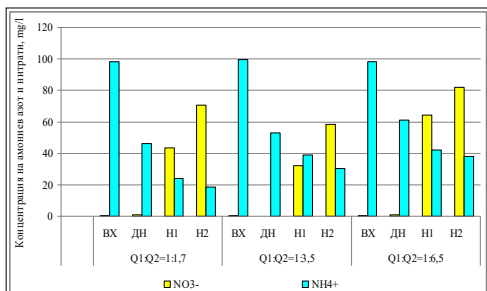
От представените на Таблица 12 данни се вижда, че рН на водите и при трите режима спада до неблагоприятни стойности за микробната ценоза (5,64 – 5,8), поради образуването на крайния продукт на процеса нитрификация – азотна киселина. Вследствие на окислението на органичните съединения от хетеротрофните бактерии, присъстващи в активната утайка, стойностите на перманганатната окисляемост спадат от 105 – 107 mg/l до 8 – 10 mg/l и при трите режима на работа.

Намаляването на перманганатната окисляемост за рециркуляционни отношения 1:1.7, 1:3.5 и 1:6.25 е съответно 91.02, 92.52 и 91.32%, от където се вижда, че

рециркуляционното отношение не оказва особено влияние върху снижаването на перманганатната окисляемост.

Изходящите от инсталацията води съдържат високи концентрации азот, както в амониева, така и в нитратна форма. С повишаване на рециркуляционното отношение нараства концентрацията на амониев азот, като при отношение 1:6.25 достига до 38,01 mg/l.

Концентрацията на нитратите в изходящите води бе най-ниска (58,29 mg/l) при осигурено рециркуляционно отношение 1:3,5 (Фигура 20).



Фигура 20. Концентрация на амониев и нитратни йони в точките на опробване на Лабораторна инсталация – Вариант I при различни рециркуляционни отношения

От направения експеримент се установи, че най-висока степен на отстраняване на азота (60,2%) се постигна при рециркуляционно отношение 1:1.7. При рециркуляционно отношение 1:3,5 степента на отстраняването на азота е 52,6%, а при отношение 1:6,25 е едва 36,9%.

Отстраняването на съединенията на азота от водите не се лимитира от процеса денитрификация. И при трите режима концентрацията на нитратите на изхода от анаеробния реактор е ниска (в диапазона 0,12 - 0,83 mg/l).

Скоростта на процеса денитрификация се повишава с увеличаване на рециркуляционното отношение и за трите режима на работа (съответно 4.03, 5.66 и 12.51 mg/(l.h)). Тези резултати показват, че върху зеолитът, използван като носител е формиран добре развит микробен биофилм и концентрацията на органичните вещества в третираните води не лимитира процеса денитрификация.

Скоростта на процеса нитрификация бе значително по-ниска, което се дължи на особеностите на нитрифициращите бактерии, които са хемолитотрофи. В първият аеробен реактор при изследваните рециркуляционни отношения 1:1.7, 1:3.5 и 1:6.25 скоростта на процеса бе съответно 0.99, 1.04 и 2.29 mg/(l.h). Във втория реактор скоростта на нитрификацията при трите режима бе по-ниска – съответно 0.25, 0.65 и 0.48 mg/(l.h).

От получените резултати от тези първоначални експерименти за третиране на води, съдържащи високи концентрации NH_4^+ -N могат да се направят следните изводи:

1. Изборът на технологична схема не е подходящ за пречистване на води с такъв състав. В изходящите води и при трите режима се установяват високи концентрации NO_3^- -N и NH_4^+ -N.

2. Скоростта на процеса нитрификация е много ниска, което се дължи както на малкото количество на активната утайка в двата аеробни реактора (2.2 g/l и 1.6 g/l), така и на факта, че утайката не е адаптирана към състава на третираните води.

3. Поради това, че не е извършвана корекция на pH в лабораторната инсталация, протичането на нитрификацията води до снижаване на pH до неблагоприятни стойности, при които активността на микроорганизмите намалява.

Поради гореспоменатите причини е направена модификация на Лабораторната инсталация – Вариант I (наречена по-долу Лабораторна инсталация – Вариант II), като аеробните реактори с прилежащите утайтели са сменени с два реактора с периодично действие (SBR).

4.5. Изследване влиянието на основни технологични параметри върху пречистване на водите от азотни съединения при биологично третиране включващо предварителна денитрификация и последователно свързани реактори с периодично действие (Лабораторна инсталация - Вариант II, Фигура 3)

При тази технологична схема денитрифициращият реактор бе запазен със същия обем и режим на работа. Всички утайтели от Лабораторна инсталация – Вариант I, бяха изведени от схемата, двата аеробни биореактора за нитрификация бяха модифицирани в два реактора с периодично действие (SBR). При този вид реактори отпада нуждата от утайтели, защото утаяване на АУ се постига в самият обем на реактора във фазата на утаяване. Изходящите от анокси реактора води постъпват в двата последователно свързани реактора с периодично действие (SBR1 и SBR2). Концентрацията на активната утайка в двата SBR - реактора бе 1,5g/l.

При тези изследвания основно е установено влиянието на контактното време и рециркуляционното отношение върху пречистване на водите от азотни съединения, при наличие на реактори с периодично действие в схемата.

В Лабораторната инсталацията е изследвано влиянието на две контактни времена - 4,2 d и 6,0 d. Поддържането на желаното контактното време е осъществено с помощта на перисталтична помпа, осигуряваща нужните входящи дебити (Q1) на третираните води. Изследвано е и влиянието на три рециркуляционни отношения (Q1:Q2), съответно 1:1,7, 1:3,5 и 1:6,25, като за целта посредством перисталтична помпа е осигурена рециркулация на водите (Q2) от изхода на втория SBR към реактора за денитрификация.

За изследванията е използван полусинтетичен разтвор (виж Таблица 1). Началната концентрация на азота под формата на $\text{NH}_4^+\text{-N}$ е 100 mg/l, ХПК е 1088 - 1097 mg/l, а перманганатната окисляемост е в диапазона 106 – 111 mg/l. pH на входящия разтвор бе коригиран до 7,6 – 7,8. По време на експеримента не е осъществявана корекция на pH в съоръженията на лабораторната инсталация. Данни за стойностите на основни параметри от проведените експерименти са представени в Таблицы 13 и 14.

От представените в Таблицы 13 и 14, и Фигура 21 данни при рециркуляционно отношение 1:1,7 и при двете контактни времена (4,2 и 6,0 d) се вижда, че изходящите от инсталацията води съдържат високи концентрации азот, както в амониева, така и в нитратна форма.

Таблица 13. Стойности на изследваните параметри на водите в точките на опробване на Лабораторна инсталация – Вариант II, при контактното време 4,2 d, без контрол върху pH

(Q1:Q2)	Точка на опробване	pH	ПО, mg/l	$\text{NO}_3^- \text{- N}$, mg/l	$\text{NH}_4^+ \text{- N}$, mg/l
1:1,7	BX	7,61±0,1	110,32	0,35	101,21
	ДН	6,89±0,14	28,8	2,38	51,42
	SBR1	6,42±0,08	33,8	4,02	41,7
	SBR2	5,77±0,11	17,97	17,86	32,04
1:3,5	BX	7,68±0,1	107,65	1,69	99,98
	ДН	7,1±0,09	29,38	1,59	43,4
	SBR1	6,39±0,1	15,5	3,46	38,8
	SBR2	5,75±0,14	11,81	9,64	24,02
1:6,25	BX	7,7±0,12	107,6	1,317	102,04
	ДН	6,79±0,1	28,2	1,29	55,63
	SBR1	6,5±0,1	15,7	1,75	44,37
	SBR2	5,7±0,13	18,64	5,69	41,44

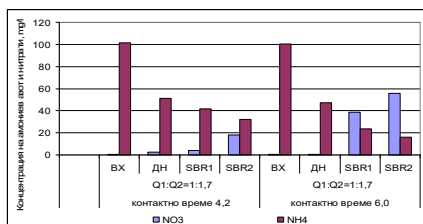
Таблица 14. Стойности на изследваните параметри на водите в точките на опробване на Лабораторна инсталация – Вариант II, при контактното време 6.0 d, без контрол върху pH

Q1:Q2	Точка на опробване	pH	ПО, mg/l	NO ₃ ⁻ - N, mg/l	NH ₄ ⁺ - N, mg/l
1:1,7	BX	7,64±0,14	109,71	0,52	100,33
	ДН	6,94±0,12	49,68	0,32	46,95
	SBR1	6,2±0,1	11,81	38,48	23,57
	SBR2	5,74±0,15	10,94	55,79	16,0
1:3,5	BX	7,53±0,1	106,63	0,27	99,7
	ДН	7,33±0,09	40,13	2,84	53,94
	SBR1	6,33±0,1	9,12	13,19	20,35
	SBR2	5,71±0,07	7,91	24,24	13,15
1:6,25	BX	7,61±0,13	111,06	0,26	100,15
	ДН	6,85±0,1	14,48	1,27	57,67
	SBR1	6,15±0,06	8,31	40,64	38,66
	SBR2	5,48±0,1	7,76	50,5	24,31

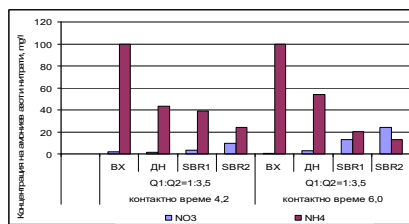
Докато при контактното време 6.0 d концентрацията на амониев азот на изхода е 16,0 mg/ l, при намаляване на контактното време на 4.2 d концентрацията на тази форма на азота достига до 32,014 mg/ l (Таблицы 13 и 14, и Фигура 21). Концентрацията на нитратите в изходящите води бе по-ниска (17,86 mg/l) при осигурено контактното време 4.2 d, а при контактното време 6.0 d – 55,24 mg/l. От тези данни може да бъде направен извода, че поради ниската скорост на процеса нитрификация при дадените условия на експеримента (концентрация на активната утайка в SBR - те 1,5 g/l) е необходимо поддържането на по-голямо контактното време за нитрифициране на амониевия азот.

Този извод се потвърждава и от направените изчисления за степента на отстраняване на азота от водите. От направения експеримент се установи, че по-висока степен на отстраняване на азота (67,92 %) се постигна при контактното време 6.0 d. При контактното време 4.2 d степента на отстраняването на азота е 63,21 %.

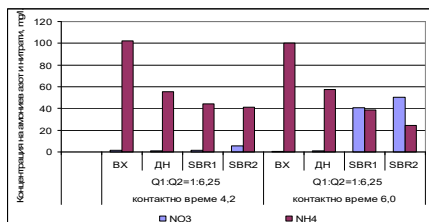
Вследствие на окислението на органичните съединения от хетеротрофните бактерии, присъстващи в активната утайка стойностите на перманганатната окисляемост за контактното време 4.2 d спадат от 110 до 18 mg/l (редукция на ПО - 83.71%), а при контактното време 6.0 d от 110 до 10 mg/l (редукция на ПО - 90.03%).



Фигура 21. Влияние на контактното време върху пречистването на водите от азот при контактното време 4.2 d и 6.0 d, и рециркуляционно отношение 1:1.7, без корекция на pH



Фигура 22. Влияние на контактното време върху пречистването на водите от азот при контактното време 4.3 d и 6.0 d, и рециркуляционно отношение 1:3.5, без корекция на pH



Фигура 23. Влияние на контактното време върху пречистването на водите от азот при контактното време 4.2 d и 6.0 d, и рециркуляционно отношение 1:6.25, без корекция на pH

От Таблицы 13 и 14 се вижда, че при рециркуляционно отношение 1:3.5, отстраняването на съединенията на азота от водите не се лимитира от процеса денитрификация. Скоростта на процеса денитрификация се повишава с увеличаване на контактното време (3.72 mg/(l.h)), а при контактното време 4.2 d бе 1.47 mg/(l.h). При намаляване на контактното време от 6.0 на 4.2 d процесът денитрификация протичат с по-ниска скорост.

Тези резултати показват, че активността на формирания микробен биофилм върху зеолита е висока, в него присъстват многочислени популации денитрифициращи бактерии и концентрацията на органичните вещества в третираните води не лимитира процеса.

Скоростта на нитрификацията бе значително по-ниска в сравнение с тази на процеса денитрификация, което се дължи на особеностите на жизнената дейност на нитрифициращите бактерии. В SBR1 и SBR2 при изследваното рециркуляционно отношение 1:1.7, контактното време 4.2 d, скоростта на процеса и в двата SBR-a бе 0.72 mg/(l.h), докато при контактното време 6.0 d изчислената скорост бе съответно 1.2 mg/(l.h) и 0.38 mg/(l.h) за първия и втория реактор. Установената по-ниска скорост на процеса във втория SBR най-вероятно е свързана с по-ниските начални концентрации на амониевия азот във водите, постъпващи във втория реактор.

При рециркуляционно отношение 1:3.5, отново е установено, че с намаляване на контактното време (4.2 d) концентрацията на амониев азот на изхода е по-висока (24.02 mg/l), в сравнение с тази при поддържане на контактното време 6.0 d (13.15 mg/l) (виж Таблицы 13 и 14, и Фигура 22). Концентрацията на нитратите в изходящите води бе по-ниска (9.64 mg/l) при осигурено контактното време (4.2 d) и съответно по-висока - 24.24 mg/l при контактното време 6.0 d, поради нитрифицирането на по-големи количества амониев азот.

От направения експеримент се установи, че по-висока степен на отстраняване на азота (79.77 %) се постигна при контактното време 6.0 d. При контактното време 4.2 d степента на отстраняването на азота е 73.17 %.

Стойностите на перманганатната окисляемост за контактното време 4.2 d спадат от 107.65 до 11.81 mg/l (редукция на ПО - 89.03%), а при контактното време 6.0 d от 106.63 до 7.91 mg/l (редукция на ПО - 92.65 %), което е свързано с окислението на органичните съединения в отпадъчните води от хетеротрофните бактерии, присъстващи в активната утайка.

В експеримента с изследваното рециркуляционно отношение 1:3.5 (Таблицы 13 и 14) скоростта на процеса денитрификация се повишава с увеличаване на контактното време (2.6 mg/(l.h)). При контактното време 4.2 d изчислената скорост на процеса бе 1.29 mg/(l.h).

Скоростта на процеса нитрификация при изследваните контактни времена бе в диапазона 0.54 – 2.92 mg/(l.h), като по-висока скорост на процеса се установи при контактното време 6.0 d.

При изследваното най-високо рециркуляционно отношение 1:6.25 и при поддържане на контактни времена 4.2 и 6.0 d се установи отново, че с намаляване на контактното време (4.2 d) нараства концентрацията на амониев азот на изхода на 41.44 mg/l, докато при контактното време 6.0 d концентрацията на амониев азот на изхода е 24.31 mg/l (виж Таблицы 13 и 14 и Фигура 23). Концентрацията на нитратите в изходящите води при контактното

време 4.3 d бе 9,64 mg/l, а при повишаване на контактното време на 6.0 d нарастна на 24,24 mg/l поради нитрифицирането на по-големи количества амониев азот.

Установи се, че по-висока степен на отстраняване на азота (61,09 %) се постигна при контактното време 6.0 d. При контактното време 4.2 d степента на отстраняването на азота бе 55,25 %.

Стойностите на перманганатната окисляемост за контактното време 4.2 d спадат от 107,6 до 18,64 mg/l (82.67 %), а при контактното време 6.0 d от 111,06 – 7,76 mg/l (92.79 %).

И при това рециркуляционно отношение, както и при 1:1.7 и 1:3.5, скоростта на процеса денитрификация се повишава с увеличаване на контактното време (8.92 mg/(l.h) за 6,0 d). При контактното време 4.2 d скоростта на процеса е 1,15 mg/(l.h).

Скоростта на процеса нитрификация в SBR1 и SBR2 при рециркуляционно отношение 1:6.25 за контактното време 4.2 d е в диапазона от 0.58 до 2.23 mg/(l.h), докато при контактното време 6.0 d е в интервала 1.99 - 2.62 mg/(l.h).

От получените резултати при трите рециркуляционни отношения (1:1.7, 1:3.5 и 1:6,25) и изследваните контактни времена (4.2 и 6.0 d) могат да се направят следните изводи:

1. С увеличаване на контактното време от 4.2 d на 6.0 d нараства степента на отстраняване на амониевия азот и при трите разглеждани рециркуляционни отношения.

2. При рециркуляционно отношение 1:3.5 и при двете изследвани контактни времена степента на отстраняване на азот е най-висока – съответно 79.77 и 73,17% за контактното време 6,0 и 4,2 d.

3. Високите концентрации на NO_3^- -N и NH_4^+ -N в изходящите води показват, че не се постига необходимото пречистване на отпадъчните води от азотни съединения.

4. Скоростта на процеса нитрификация при всички изследвания е много ниска, което се дължи главно на малкото количество активната утайка (около 1,5 g/l) в двата реактора с периодично действие.

5. Протичането на нитрификацията води до снижаване на рН до неблагоприятни стойности (5.74 – 5.78), при които активността на микроорганизмите намалява и е необходимо коригиране на рН на водите при третирането им чрез лабораторната инсталация.

С цел оптимизиране работата на лабораторната инсталация – Вариант II е проведена втора серия от експерименти, при които се извършва контрол на рН в първия реактор с периодично действие (SBR1) при поддържане на контактното време 6.0 d.

4.6. Влияние на контрола върху рН върху степента на пречистване на водите от азотни съединения - Лабораторна инсталация - Вариант II

Опитите са проведени в лабораторна инсталация - Вариант II, включваща реактор за денитрификация и два реактора с периодично действие (Фигури 3 и 4). При това изследване са проведени серия от експерименти при осигурено контактното време 6.0 d и рециркуляционни отношения съответно - 1:1.7, 1:3.5 и 1:6.25. Поддържането на рН в диапазона 7,6 – 7,8 по време на експеримента е автоматизирано, чрез използването на титратор и корекция на активната реакция с 10% разтвор на NaOH в първия SBR. Корекция на рН в реактора за денитрификация не е извършвана.

Данните от проведените експерименти са представени в Таблица 15.

Таблица 15. Стойности на основни параметри на водите в точките на опробване на Лабораторна инсталация – Вариант II, при контактено време 6,0 d с различни рециркуляционни отношения 1:1.7, 1:3.5 и 1:6.25, с корекция на рН.

Q1:Q2	Точка на опробване	рН	ПО, mg/l	NO ₃ ⁻ N, mg/l	NH ₄ ⁺ N, mg/l
1:1,7	BX	7,78±0,2	104,03	0,22	101,65
	ДН	7,69±0,1	19,15	10,93	35,64
	SBR1	7,7±0,09	8,51	35,159	20,34
	SBR2	7,67±0,1	9,55	58,55	14,16
1:3,5	BX	7,8±0,1	110,22	0,79	100,02
	ДН	7,69±0,07	19,14	1,18	35,73
	SBR1	7,72±0,1	7,9	8,19	16,03
	SBR2	7,75±0,04	7,8	20,3	9,34
1:6,25	BX	7,72±0,1	103,39	0,23	100,63
	ДН	7,79±0,04	14,49	6,15	49,43
	SBR1	7,72±0,1	8,28	27,18	31,06
	SBR2	7,68±0,13	7,19	38,14	22,15

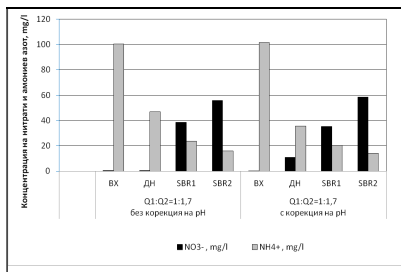
Стойностите на перманганатната окисляемост спадат от 106.63 до 7.91 mg/l (92.52%) без корекция на рН и от 110.22 до 7.8 mg/l с корекция на рН (92.95 %). Това показва че, отстраняването на органичните замърсители не е повлияно от контрола на рН.

При рециркуляционно отношение 1:1.7 и контактено време 6.0 d, съответно без или с корекция на рН се вижда, че концентрациите на изходящите води от инсталацията съдържат високи концентрации азот, както в амониева, така и в нитратна форма (виж Таблицы 14 и 15 и Фигура 24). С корекция на рН концентрацията на NH₄⁺-N на изхода намалява до 14,16 mg /l, докато без корекция на рН, концентрацията на амониев азот е 16,00 mg NH₄⁺-N /l. В изходящите води концентрацията на нитратите без корекция на рН също бе по-висока (58,55 mg/l), докато при автоматизиран контрол на рН спада до 55,79 mg NO₃⁻-N/l.

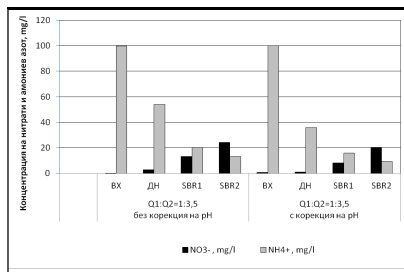
От направения експеримент се установи, че степента на отстраняване на азота се повишава от 63.21 на 69.35%, при поддържане на оптимални стойности на рН за жизнената дейност на нитрифициращите и денитрифициращите бактерии. Изследванията показаха (Таблицы 14 и 15) обаче, че скоростта на окисление на органичните вещества се запазва, тъй като не се наблюдава значителна промяна в стойностите на перманганатната окисляемост на изходящите води (без корекция на рН, ПО намалява с 90.02 %, а с корекция на рН, ПО намалява с 90.44 %). Този резултат е свързан с факта, че при осъществяване на денитрификацията, поради консумация на протони, рН на средата в анаеробния реактор се повишава до благоприятни стойности за денитрифициращите бактерии. Теза микроорганизми са факултативни анаеробни хетеротрофи, които използват като източник на въглерод широка гама органични вещества и извършват като дисимилативна, така и асимилативна редукция на нитратите.

При рециркуляционно отношение 1:1.7 (Фиг. 24), скоростта на процеса денитрификация бе в диапазона 3,2 – 3,72 mgNO₃/l.h. Резултатите показаха, че концентрацията на нитратите в изходящите води при осигурена корекция на рН нараства с 16% в сравнение с варианта без корекция на рН.

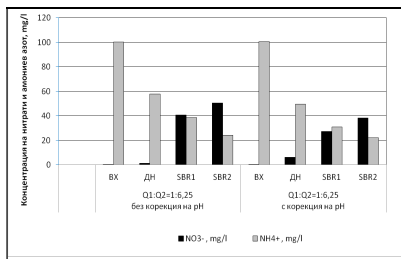
При експеримента без корекция на активната реакция, стойностите на рН на изхода на системата спадат до 5.74, което се явява лимитиращ фактор за процеса нитрификация. Скоростта на процеса нитрификация в SBR1 и SBR2 нараства от 0.32 - 0.79 mg/(l.h) до 0.38 - 1.2 mg/(l.h), когато в системата е осигурен автоматизиран контрол на рН. При коригиране на рН, ефективността на отстраняване на амониев азот нараства с 29%, в сравнение с варианта без корекция на рН.



Фигура 24. Влияние на контрола на рН върху пречистването на води от съединения на азота при контактното време 6.0 d и рециркуляционно отношение 1:1.7



Фигура 25. Влияние на контрола на рН върху пречистването на води от съединения на азота при контактното време 6.0 d и рециркуляционно отношение 1:3.5



Фигура 26. Влияние на корекцията на рН върху пречистването на води от съединения на азота при контактното време 6.0 d и рециркуляционно отношение 1:6.25

От направените изчисления се установи че, по-висока степен на отстраняване на съединения на азота се постигна при експеримента с корекция на рН (85,1%), докато при липса на корекция се достига до 79,8 %.

При рециркуляционно отношение 1:3.5 (Фиг. 25), скоростта на процеса денитрификация е почти еднаква и при двата експеримента, съответно 2,34 mg/(l.h) с корекция на рН и 2,6 mg/(l.h) без корекция. Независимо от това, степента на пречистване на водите по нитрати се повишава до 24% при корекция на рН.

Установи се също така че, скоростта на нитрификацията в SBR1 и SBR2, нараства от 0.58 - 1.71 mg/(l.h) до 0.63 - 2.92 mg/(l.h), когато в системата се извършва корекция на рН, в сравнение с варианта когато не се прави такава. При изследваното рециркуляционно отношение степента на пречистване на водите от амониев азот бе с 8,8% по-висока при осъществен контрол върху рН.

От направения експеримент се установи, че по-висока степен на отстраняване на азота (66,98 %) се постигна с коригирано рН, докато при експеримента без корекция на рН се достига до 61,09 %.

От представените на Таблицы 14 и 15 данни се вижда, че стойностите на перманганатната окисляемост намалява от 103,4 до 7,2 mg/l при извършван контрол върху рН в инсталацията и съответно от 111,1 до 7,8 mg/l без корекция на рН. Понижаването на перманганатната окисляемост без извършвана корекция на рН е 93.01 % и съответно 93.04% с корекция на рН, откъдето отново се вижда, че контролът върху рН не оказва съществено върху скоростта на окисление на органичните съединения.

При рециркуляционно отношение 1:6.25 (Фиг. 26), концентрацията на нитратите на изхода от анокси реактора е 0,32 mg/l при корекция рН и 1,24 mg/l, без да е извършвана корекция на рН. Скоростта на процеса денитрификация с осъществен контрол върху рН бе 5,8 mg/(l.h) и съответно 1,15 mg/(l.h) без корекция на рН.

Скоростта на процеса нитрификация в SBR1 и SBR2 нараства от 1.23- 2.55 mg/(l.h) до 1.99 - 2.62 mg/(l.h), когато в системата се поддържат оптимални стойности на pH. Скоростта на процеса нитрификация обаче не е висока, което вероятно се дължи на ниската концентрация на активната утайка в двата SBR – реактора съответно - 2,5 g/l и 1,9 g/l.

От получените резултати при трите рециркуляционни отношения (1:1.7, 1:3.5 и 1:6.25) и изследваното контактно време 6.0 d, с и без контрол на pH могат да се направят следните изводи:

1. Понижаването на стойностите на перманганатната окисляемост не зависи съществено от контрола върху pH в системата.
2. С коригиране на pH нараства степента на отстраняване на амониевия азот и при трите разглеждани рециркуляционни отношения.
3. При рециркуляционно отношение 1:3.5, контактно време 6,0 d и корекция на pH отстраняването на амониевия азот е най-голямо (85.07 %).
4. Концентрациите на NO_3^- -N и NH_4^+ -N в изходящите води остават високи и при трите рециркуляционни отношения.
5. При всички изследвани варианти, концентрацията на нитрати във водите са по-високи след SBR2, отколкото след SBR1.

С цел оптимизиране на процесите на отстраняване на азота е предложен Вариант III на Лабораторната инсталация, където рециркуляцията към анокси реактора е преместена от SBR2 в SBR1. Това решение има за цел както увеличаване на скоростта на денитрификация в анаеробния реактор, така и повишаване на времепрестоя на водите във SBR2, в който роля в отстраняването на азота има и т. нар. анамокс процес (окисляване на амониевия азот за сметка на редукцията на нитратите).

4.7. Изследвания проведени в Лабораторна инсталация - Вариант III, включваща денитрифициращ реактор и два последователно свързани реактора с периодично действие (Фигура 6)

При този модифициран вариант е направена промяна в цикъла на втория SBR реактор, съгласно Фигура 6, при запазена повтаряемост на цикъла - 12 пъти на денонощие (180 min/d), но с променена продължителност на аерацията в SBR2 (от 60 min на 30 min). Друга съществена промяна е преместването на рециркуляционния поток от SBR2 в SBR1 към входа на биореактора за денитрификация (Фигура 6). Експериментите са проведени при контактно време 6,0 d и рециркуляционно отношение 1:3.5. Корекция на pH в диапазона 7,6 – 7,8 е извършвана както на входящия разтвор, така и в SBR1.

Тези изследвания са проведени с цел установяване влиянието концентрацията на амониев азот във входящите води по отношение на степента на отстраняване на азота.

4.7.1. Изследване на влиянието на началната концентрация на амониев азот по отношение на степента на отстраняване на азота (Лабораторна инсталация – Вариант III)

При този експеримент са изследвани две начални стойности на концентрацията NH_4^+ - N във входящия разтвор - 0.05 g/l и 0.1 g/l. Химичният състав на входящите води е представен в Таблица 16.

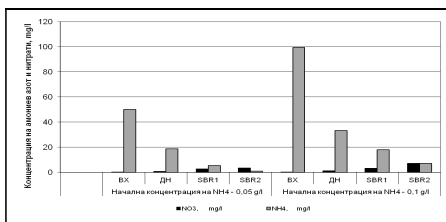
Стойностите на перманганатната окисляемост спадат от 217,06 до 16,11 mg/l (редукция на ПО - 92.6 %) при концентрация на амониев азот на вход 0,05 g/l. При концентрация на NH_4^+ -N 0,1 g/l перманганатната окисляемост намалява от 201,66 до 14,14 (редукция на ПО - 93.0%).

От Таблица 16 и Фигура 27 се вижда, че при начална концентрация на $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 0.05g/l степента на отстраняване на $\text{NH}_4^+\text{-N}$ достига до 96,3 %, докато при двойно по-висока концентрация (0,1 g/l) пречистването на азота е 90,8%. Същата тенденция се забелязва и в концентрацията на нитратите в изходящите води, които са 3.3 mg/l (при начална концентрация 0.05g $\text{NH}_4^+\text{-N/l}$) и 6,98 mg/l, при концентрация 0.1g $\text{NH}_4^+\text{-N/l}$). От направения експеримент се установи, че по-висока степен на отстраняване на съединения на азота (96,3 %) се постигва при ниска начална концентрация на амониев азот, докато при по-високата концентрация степента на отстраняване бе 90,81 %.

Скоростта на процеса денитрификация бе по-висока при експеримента с водите, съдържащи по-голямо количество амониев азот, съответно 0,72 mg/(l.h) и 0.33 mg/(l.h) при 0.05g $\text{NH}_4^+\text{-N/l}$.

Таблица 16. Основни параметри на водите в точките на опробване на Лабораторна инсталация – Вариант III, при контактено време 6.0 d, рециркуляционно отношение 1:3.5 и концентрация на $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 0.05 и 0.1 g/l във входящите води

Концентрация на $\text{NH}_4^+\text{-N}$, g/l във входящите води	Точки на опробване	pH	ПО	$\text{NO}_3^-\text{-N}$, mg/l	$\text{NH}_4^+\text{-N}$, mg/l
Начална концентрация на $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 0,05 g/l	BX	7,69±0,08	217,06	< 0,001	50,09
	ДН	7,65±0,11	16,72	0,6	18,75
	SBR1	7,69±0,09	18,85	2,5	5,4
	SBR2	7,68±0,1	16,11	3,3	0,87
Начална концентрация на $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 0,1 g/l	BX	7,68±0,07	201,66	0,001	99,6
	ДН	7,68±0,09	81,02	1,11	33,14
	SBR1	7,75±0,03	15,42	3,03	18,02
	SBR2	7,65±0,07	14,14	6,98	7,12



Фигура 27. Концентрация на съединенията на азота, при контактено време 6.0 d, рециркуляционно отношение 1:3.5 и различни концентрации на амониев азот във входящите води

Скоростта на процеса нитрификация при изследваните начални концентрации на амониев азот бе в диапазона 1.16 – 1.31 и 0.39 – 0.95 mg/(l.h) съответно за двата реактора с периодично действие.

Изводите, които могат да се направят от получените резултати и изчисления при този експеримент са:

Съдържанието на амониев азот на изходящите води при начална концентрация на вход - 0,1 g/l остава висока (7,12 mg/l) съгласно нормативните изисквания.

При по-високата концентрация на амониев азот на вход степента на отстраняване на азота намалява от 96,3 % (при 0,05g/l начална концентрация на $\text{NH}_4^+\text{-N}$) до 90,81 % (при 0,1g/l начална концентрация на $\text{NH}_4^+\text{-N}$). Това показва, че технологичният режим на работа на лабораторна инсталация Вариант III позволява ефективно пречистване на води, съдържащи амониев азот в по-ниски концентрации (под 0,05 g/l).

От направените заключения се вижда, че осигуреният времепрестрой в съоръженията на лабораторната инсталация – Вариант III е недостатъчен за пречистване на води с високо съдържание на амониеви йони, поради което контактното време на водите с всеки един от реакторите за периодично действие е увеличено от 2,2 на 4,8 денонощия, чрез увеличаване на обема им.

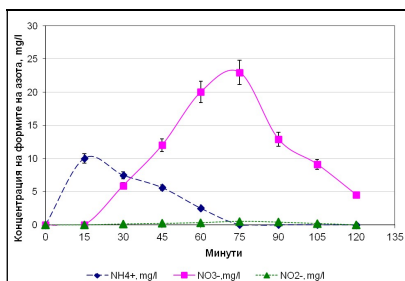
Установи се и необходимостта от провеждане на допълнителни изследвания върху влиянието на различни технологични параметри на работа на SBR с използването на АУ от промишлен реактор с периодично действие.

4.8. Влияние на различни технологични параметри върху отстраняване на съединенията на азота чрез реактор с периодично действие

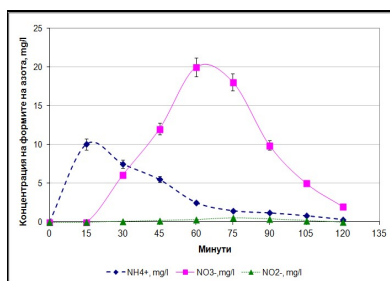
4.8.1. Влияние на режима на работа на SBR върху отстраняване на съединенията на азота.

В експеримента за третиранни води чрез реактор за периодично действие с осигурено контактено време 3 денонощия. В изследванията е използвана активна утайка от SBR за пречистване на промишлени отпадъчни води, формирани на територията на «Алмагест» АД. При проведения експеримент през 15 минути са определяни концентрациите на амониевия азот, нитратите и нитритите при три изследвани двучасови цикли на работа на реактора с периодично действие.

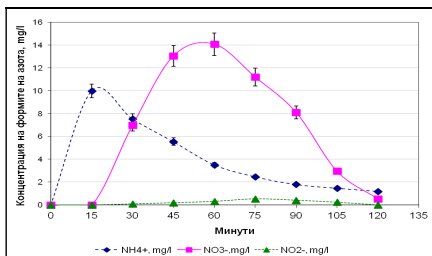
При първия работен цикъл (60 min аеробни условия и 60 min анокси условия), концентрацията на амониев азот след хомогенизиране на постъпилите води в реактора бе 10,02 mg/l (Фигура 28). След приключване на аерацията (75 min), амониевият азот спадна на 0,02 mg/l. Изчислената скорост на нитрификация в 30, 45, 60 и 75 min бе съответно 10.6, 7.48, 12.48 и 9.88 mg/(l.h). Средната скорост на нитрификация за едночасовия аеробен режим от 15 до 75 min бе 10 mg/(l.h).



Фигура 28. Концентрация на формите на азота в реактор с периодично действие при двучасов цикъл на работа – 60 min аеробни условия и 60 min анокси режим



Фигура 29. Концентрация на формите на азота в реактор с периодично действие при двучасов цикъл на работа – 45 min аеробни условия и 75 min анокси режим



Фигура 30. Концентрация на формите на азота в реактор с периодически действие при двучасов цикъл на работа – 30 min аеробни условия, 90 min анокси режим

Вторият изследван работен цикъл бе 45 min аеробни условия и 75 min анокси режим. Измерената концентрация на амониев азот в 15 min бе 10.03 mg/l, а в 120 min – 0.33 mg/l (Фигура 29). Скоростта на нитрификация в 30, 45 и 60 min (при създаване на аеробни условия) бе съответно 10.08, 8.08, 12.28 mg/(l.h). Средната скорост на нитрификация за 45 - те минути аеробни условия бе 10,15 mg/(l.h). В последващите 75 min анокси условия амониевия азот бавно намаляваше от 1,47 до 0,33 mg/l вследствие протичане на анамокс процес.

Нитратите в 15 min бяха 0,001 mg/l, а в края на аеробния режим достигнаха до 22,98 mg/l (75 min). Последва плавното им намаляване в анокси условия, съответно 12.89, 9.11 и 4.54 mg/l на 90, 105 и 120 минута. Скоростта на денитрификация в анокси режима в 90, 105 и 120 min бе 40.36, 15.12, и 18.32 mg/(l.h). Средната скорост на денитрификация за целия анокси цикъл достигна 18,45 mg/(l.h).

Стойностите на нитритен азот бяха ниски, в диапазона от 0,001 до 0,49 mg/l, като се забелязва плавно повишаване на тяхната концентрацията в аеробни условия и снижаване до 0,001 mg/l в анокси условия.

Изчислената степен на отстраняване на азота за разглеждания двучасов цикъл на работа бе 86,77%.

Концентрацията на нитрати в началото и края на аеробния режим се покачиха от 0,001 и 19,98 mg/l.h (15 min и 60 min). Последва намаляването им, чрез процесите на денитрификация в анокси условия до 1,99 mg/l в 120 min. Изчислената скорост на денитрификация в 75, 90, 105 и 120 минути, бе съответно 7.72, 32.6, 19.56 и 12.08 mg/(l.h).

Средната скорост на денитрификация за 75 min анокси условия бе 14,39 mg/(l.h).

Нитритите бавно се увеличаваха от 0,001 до 0,52 mg/l от 15 до 75 минута, след което в края на двучасовия цикъл спаднаха до стойност 0,001 mg/l.

Изчислената степен на отстраняване на азота при разглеждания цикъл на работа на реактора с периодически действие достигна 90,0 %.

Третия и последен изследван двучасов цикъл на работа на реактора с периодически действие бе с 30 min аерация и 90 min анокси условия.

Получените резултати за стойностите на амониевия азот, нитратите и нитритите са показани на Фигура 30.

Измерената концентрация на $\text{NH}_4^+\text{-N}$ през 15 min бе 9,99 mg/l. При създаване на аеробни условия, концентрацията на амониевия азот през 30 и 45 минути се снижи съответно на 7,54 и 5,54 mg/l. Скоростта на нитрификация в горе посочените периоди бе съответно 9,84 и 7,92 mg/(l.h). Средната скорост на нитрификация бе 8,9 mg/(l.h). Амониевия азот в следващите 90 min анаеробни условия намаля бавно от 3,51 до 1,19 mg/l през 120 минута вследствие протичането на анамокс процес.

Концентрацията на нитрати се увеличаваше от 0,001 до 14,08 mg/l съответно през 15 и 60 минута от разглеждания цикъл. В анокси режим на работа концентрацията на нитратите спадна до 0,52 mg/l през 120 min. Изчислената скорост на денитрификация през 75, 90, 105 и 120 минута бе съответно 11.52, 6.2, 10.3 и 9.72 mg/(l.h), а средната скорост на денитрификация за анаеробни условия (90 min) бе 8,35 mg/(l.h).

Измерените стойности на нитритите и при този цикъл бавно се увеличаваха от 0,001 до 0,53 mg/l (от 15 до 75 минута), след което през 120 min бяха измерени 0,001 mg NO_2^-/l .

Изчислената степен на отстраняване на азота при разглеждания цикъл на работа на реактора с периодично действие достига 86,52 %.

От направените експерименти могат да се направят следните изводи:

1. С удължаване на периода на аерация се постига най-пълно окисление на амониевия азот, но концентрацията на нитрати в края на цикъла е най-висока.
2. Удължаването на фазата на анокси условия води до пълна редукция на нитратите до молекулен азот, но във водите остават сравнително високи концентрации амониеви йони.
3. Най-висока ефективност (90%) на отстраняване на съединенията на азота се постига при режим на работа 45min аерация и 75min поддържане на анокси условия.

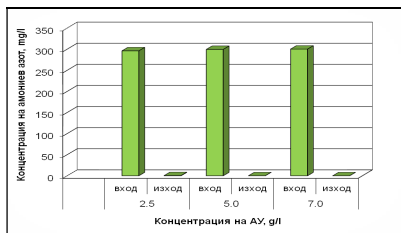
4.8.2. Влияние на концентрацията на активната утайка в реактор с периодично действие върху пречистване на води от съединения на азота

В проведения експеримент е изследвано влиянието на 2,5, 5,0 и 7,0 g/l активна утайка в SBR-а върху отстраняването на съединенията на азота. Режимът на работа на реактора с периодично действие е двучасов цикъл от 45 min аеробни условия и 75 min анокисни условия с повтаряемост 12 пъти на денонощие, при осигурено контактно време 3 денонощия. Данни за концентрациите на амониевите йони, нитратите, нитритите и фосфатите във входящите и изходящите води от SBR-а са представени в Таблица 17.

Таблица 17. Концентрация на формите на азота и фосфатите на входа и изхода на реактора с периодично действие (SBR)

Концентрация на АУ, g/l	Точка на опробване	$\text{NH}_4^+\text{-N}$, mg/l	$\text{NO}_3^-\text{-N}$, mg/l	$\text{NO}_2^-\text{-N}$, mg/l	PO_4^{3-} , mg/l
2,5	Вход	296,05	<0.001	<0.001	4,75
	Изход	0,41	1,64	0,12	4,03
5,0	Вход	299,44	<0.001	<0.001	5,12
	Изход	0,03	0,9	0,06	2,05
7,0	Вход	300,2	<0.001	<0.001	4,9
	Изход	0,01	0,14	0,03	1,6

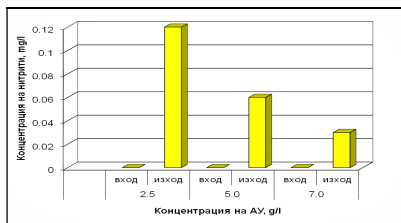
При всички проведени експерименти е постигнато ефективно отстраняване на съединенията на азота. Високата ефективност се дължи основно на използваната активна утайка, която е адаптирана както към състава на отпадъчните води, така и към режима на работа на реактора с периодично действие. При концентрация на активната утайка 2,5 g/l в реактора, съдържанието на амониеви йони и нитрати в изходящите води е най-високо, съответно 0,41 и 1,64 mg/l. Отстраняването на азота от водите е 99,7%. С увеличаване концентрацията на активната утайка в SBR-а на 5,0 и 7,0 g/l се наблюдава намаляване на концентрациите на формите на азота (Таблица 17). Степента на отстраняване на азота при 5,0 и 7,0 g/l активна утайка е съответно 99,9 и 99,95%. При всички проведени експерименти в изходящите води са установени нитрити, явяващи се междинни продукти както на процеса нитрификации, така и на денитрификацията. Важна роля в тяхното отстраняване има и протичането на анамокс процес, който е характерен за реакторите с периодично действие. На Фигури 31, 32 и 33 са представени данни относно концентрацията на амониевите йони, нитратите и нитритите на входа и на изхода на SBR-а при използването на активна утайка в концентрации 2,5, 5,0 и 7,0 g/l.



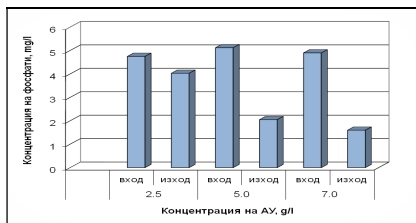
Фигура 31. Концентрация на амониев азот при 2.5, 5. и 7.0 g/l активна утайка



Фигура 32. Концентрация на нитрати при 2.5, 5.0 и 7.0 g/l активна утайка



Фигура 33. Концентрация на нитрити при 2.5, 5.0 и 7.0 g/l активна утайка



Фигура 34. Концентрация на фосфати при 2.5, 5.0 и 7.0 g/l активна утайка

При проведените експерименти бяха измервани и концентрациите на фосфати на вход и изход на реактора с периодично действие Фигура 34. С увеличаване на количеството на биомасата в SBR-а се благоприятства акумулирането на фосфора в активната утайка. Тъй като в проведените експерименти не са използвани Fe и Al хидроксиди, в изходящите от реактора води се измерват сравнително високи концентрации фосфати. Ефективността на отстраняване на фосфора при използването на активна утайка в концентрации 2.5, 5.0 и 7.0 g/l бе съответно 15.16, 59.96 и 67.35%.

В Таблица 18 са представени данни за перманганатната окисляемост, ХПК, БПК₅ и концентрацията на суспендирани вещества на входа и изхода от реактора с периодично действие.

Таблица 18. Основни показатели на входящите и изходящите води от реактор с периодично действие при използването на различни концентрации АУ

Концентрация на АУ, g/l	Точка на опробване	ПО, mg/l	ХПК, mg/l	БПК ₅ , mg/l	Концентрация на суспендирани вещества, mg/l
2,5	Вход	165	596	208	22
	Изход	14,5	35,4	13,5	5,5
5,0	Вход	170	600	210	21
	Изход	9,4	25,2	9,6	6,0
7,0	Вход	168	598	236	20
	Изход	7,6	18,7	8,2	5

От таблицата се вижда, че третираните отпадъчни води се характеризират с перманганатна окисляемост в диапазона 165 – 170 mg/l , ХПК - 596 – 600 mg/l и БПК₅- 208-

236 mg/l . Суспендираните вещества на вход са в концентрации от 20 до 22 mg/l. Редукцията на ХПК при използването на активна утайка в концентрации 2.5, 5.0 и 7.0 g/l бе съответно 94.06, 95.8 и 96.87%. Отстраняването на БПК₅ при изследваните концентрации активна утайка бе 92.51, 95.43 и 96.53%.

В Таблица 19 са представени основните параметри, характеризиращи активната утайка в реактора с периодично действие. При проведените експерименти бе установено, че използваната утайка се характеризира със сравнително ниска скорост на утаяване (3,31 – 3,53 m/h) и висок индекс на утайката (135 – 153,85 ml/g). Въпреки това, след 30 min утаяване, при всички изследвани концентрации активната утайка бе добре уплътнена, с добре изразени флокули, а над нея се наблюдаваше бистър горен слой. Въз основа на отчитания дневен прираст по Формула (1) бе изчислена възрастта на активната утайка (Таблица 33), от която се вижда, че с нарастване на концентрацията на активната утайка от 2.5 на 7.0 g/l възрастта намалява от 34.1 на 23.5 денонощия.

$$t_{TS} = \frac{\text{сухо вещество на АУ. обем на биобасейна [kg]}}{\text{дневен прираст на сухо вещество на АУ [kg / d]}}, d \quad (1)$$

Изчислен бе и прирастта на биомасата съгласно Формула (12). При изследваните концентрации активна утайка прирастта бе в диапазона 0,218 – 0,252 kg/m³.d.

Таблица 19. Основни параметри, характеризиращи активната утайка в реактора с периодично действие

Концентрация на АУ, g/l	Възраст на активната утайка, d	Обем на АУ след 30 min утаяване, ml	Скорост на утаяване, m/h	Индекс на утайката, ml/g	Прираст на биомасата /USB/ (по Kaiser), kg/m ³ .d
2,5	34,1	400	3,53	153,85	0,218
5,0	28,2	720	3,42	138,46	0,235
7,0	23,5	1000	3,31	135	0,252

$$US_B = q_R [0.6(TS_0 + BSB_5) - TS_E] - 0,072.1,072^{(T^0-15^0)}.TS_{BB} \quad (2)$$

където:

US_B - прираст на биомасата (по Kaiser), kg/m³.d;

q_R – обемно хидравлично натоварване, m³/m³.d;

TS₀ – концентрация на суспендираните вещества на входа на биобасейна, kg/m³;

BSB₅ – концентрация на БПК₅ на входа на биобасейна, kg/m³;

TS_E – концентрация на суспендираните вещества на изхода на биобасейна, kg/m³;

TS_{BB} - концентрация на суспендираните вещества (биомасата) в биобасейна, kg/m³;

T° – температура на водата в биобасейна, °C;

От получените данни могат да бъдат направени следните заключения:

1. Използваната активна утайка от реактор с периодично действие (съоръжение от ПС за отпадъчни води, на територията на „Алмагест” АД) притежава висока окислителна мощност и видов състав, благоприятстващ процесите нитрификация, денитрификация и анамокс процес (редукция на нитрити до молекулен азот за сметка на окисление на амониев азот).

2. При всички изследвани концентрации на активната утайка и избрания режим на работа на SBR се постига ефективно отстраняване на съединенията на азота (над 99%).

3. Висока степен на редукция на ХПК и БПК, съответно 94 и 93.5% се постигат при използване на активна утайка в концентрация 2.5 g/l. С увеличаване на концентрацията ефективността на отстраняване на ХПК и БПК се увеличава незначително.

4. При използването на активна утайка във високи концентрации е установено повишаване до неблагоприятни стойности на обема на активната утайка след 30 min утаяване. Установи се, че оптималната концентрация на активната утайка за реактор с периодично действие е 2.5 g/l.

4.9. Изследвания върху ефективността на пречистване на азотни съединения от инфилтрат от депо за неопасни отпадъци (Лабораторна инсталация - Вариант IV)

В изследванията, проведени с Лабораторна инсталация Вариант IV, контактното време бе увеличено от 6,0 d (Вариант III) на 11,0 d. Това се наложи поради включване на инфилтрат във входящите води.

Използваните два инфилтрата са с високо съдържание на амониев азот (1485– 1570 mg/l). В първата серия експерименти е третиран инфилтрат I, добавян в нарастваща концентрация (2, 3 и 4%) към отпадъчни води от производство на биоетанол, като съответно за всяко процентно съдържание инфилтрат са направени тестове с разреждени 50:50 и с неразредени отпадъчни води. Целта на етапното повишаване на концентрацията на инфилтрата бе също така и адаптиране на микроорганизмите в активната утайка от ПСОВ „Кубратово“ към особеностите в химичния му състав.

Изследванията с инфилтрат II в нарастващи концентрации от 5 до 20% също са проведени с разреждени 50:50 и с неразредени отпадъчни води. В тези експерименти е използването на нова активна утайка от реактор с периодично действие, намирайки се на територията на «Алмагест» АД.

Концентрацията на активна утайка в двата реактора с периодично действие при всички опити бе поддържана в диапазона от 2,5 до 2,6 g/l.

Към всички разтвори допълнително са внасяни микроелементи, необходими за оптималното развитие на микроорганизмите в активната утайка. Извършвана е корекция на рН на входящите води и в SBR1 до стойности в диапазона 7.6 – 7.8 чрез добавяне на 10% разтвор на NaOH.

В изследванията са проследени измененията в рН, перманганатна окисляемост, ХПК, концентрациите на амониев азот, нитрати, нитрити и фосфати след всяко съоръжение.

4.9.1. Отстраняване на съединенията на азота от инфилтрат в концентрации 2, 3 и 4%

За установяване влиянието на концентрацията на органичните вещества върху пречистването на съединенията на азота от инфилтрат в концентрации 2, 3 и 4 % бяха използвани разреждени с дестилирана вода в отношение 50:50 и неразредени отпадъчни води от производството на биоетанол. Стойностите на измерените параметри на водите в точките на опробване, получени от първата серия от експерименти с инфилтрат I са представени в Таблица 20.

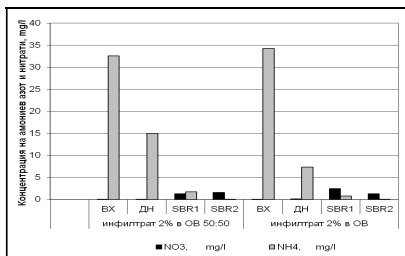
При разглежданите съдържание на инфилтрат 2% в 50:50 или неразредени отпадъчни води от биоетанол (Таблица 20) могат да се направят следните заключения:

Стойностите на перманганатната окисляемост и ХПК на изхода на инсталацията са много близки, както при използването на разредени 50:50 отпадъчни води, така и при третирането на неразредени води. Тези резултати показват, че концентрацията на активната утайка в SBR - те и технологичният режим позволяват постигането на ефективно окисление на големи количества лесно разградима органика.

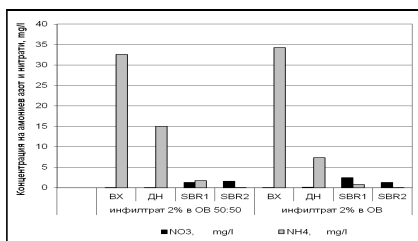
От Таблица 20 и Фигура 35 се вижда, че повишената концентрация на органичните съединения не оказва влияние върху протичането на нитрификацията. И при двата експеримента концентрацията на амониев азот на изхода на лабораторната инсталация намалява до 0,002 – 0,012 mg/l.

Таблица 20. Стойности на измерваните параметри на водите в Лабораторна инсталация – Вариант IV със съдържание на инфилтрат 2,3 и 4% в разредени 50:50 и неразредени отпадъчни води от биоетанол

Състав входящи води	Точки на опробване	pH	ПО	ХПК	NO ₃ ⁻ -N, mg/l	NH ₄ ⁺ -N, mg/l	NO ₂ ⁻ -N, mg/l	PO ₄ ³⁻ , mg/l
инфилтрат 2% 50:50 ОБ	BX	7,64±0,07	174,72	852,6	0,001	32,6	< 0,001	9,19
	ДН	7,68±0,1	31,92	87,78	0,071	15,01	0,17	9,79
	SBR1	7,60±0,09	13,16	25,98	1,25	1,69	0,94	8,11
	SBR2	7,67±0,1	12,72	33,91	1,602	0,002	< 0,001	6,04
инфилтрат 2% в ОБ	BX	7,68±0,02	245,44	1225,27	0,01	34,26	0,06	9,11
	ДН	7,66±0,1	22,68	62,37	0,11	7,37	0,29	10,02
	SBR1	7,62±0,07	12,88	24,6	2,46	0,8	0,5	9,67
	SBR2	7,6±0,1	10,08	26,8	1,31	0,012	0,38	9,08
инфилтрат 3% 50:50 ОБ	BX	7,7±0,07	177,66	881,3	< 0,001	49,22	< 0,001	10,39
	ДН	7,65±0,08	21,63	60,98	< 0,001	15,7	0,04	10,27
	SBR1	7,71±0,03	7,27	13,89	2,29	3,28	0,167	10,14
	SBR2	7,66±0,08	5,11	13,51	2,43	1,43	0,04	9,07
инфилтрат 3% в ОБ	BX	7,71±0,08	260,78	1203,9	0,003	49,45	< 0,001	10,9
	ДН	7,67±0,05	21,82	57,01	0,077	14,08	< 0,001	10,03
	SBR1	7,73±0,02	13,47	25,73	1,98	1,75	0,039	9,12
	SBR2	7,68±0,05	13,2	34,98	2,03	1,19	< 0,001	8,52
инфилтрат 4% 50:50 ОБ	BX	7,65±0,08	187,14	932,7	< 0,001	65,46	< 0,001	12,01
	ДН	7,65±0,09	26,16	75,66	0,03	14,85	0,79	11,67
	SBR1	7,75±0,05	15,77	30,57	3,74	3,51	0,36	9,69
	SBR2	7,64±0,05	14,89	40,11	2,38	1,74	0,07	8,57
инфилтрат 4% в ОБ	BX	7,67±0,1	279,94	1284,7	0,039	68,42	< 0,001	12,54
	ДН	7,63±0,08	34,74	95,54	< 0,001	20,95	< 0,001	10,83
	SBR1	7,77±0,05	18,85	36,78	2,61	5,29	0,06	9,54
	SBR2	7,67±0,08	15,89	39,11	2,08	1,66	0,099	9,5

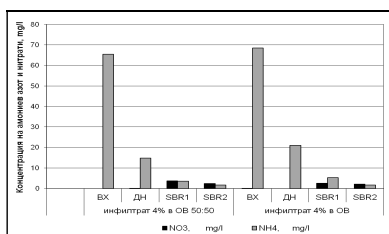


Фигура 35. Концентрации на амониев азот и нитрати при 2% инфилтрат в разредени 50:50 или неразредени отпадъчни води от биоетанол



Фигура 36. Концентрации на амониев азот и нитрати при 3% инфилтрат в разредени 50:50 или неразредени отпадъчни води от биоетанол

При третото изследвано количество инфилтрат (4%) в разредени 50:50 или неразредени отпадъчни води се установи същата зависимост както и при предходните експерименти (Таблица 20 и Фигура 37).



Фигура 37. Концентрации на амониев азот и нитрати при 4% инфилтрат в разредени 50:50 или неразредени отпадъчни води от биоетанол

На Фигура 35 са представени получените резултати за концентрацииите на амониев азот и нитрати в точките на опробване при третиране на 2% инфилтрат.

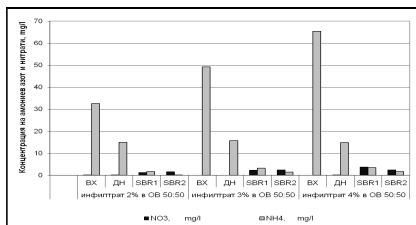
Същото заключение може да се направи и за процеса денитрификация. Концентрацията на нитратите на изхода са в диапазона 1,602- 1,31 mg/l, като получените стойности са много близки и са в рамките на грешката на използваната методика.

Амониевият азот на вход бе с концентрации в интервала 49,22 – 49,45 mg/l, а на изхода от 1,43 – 1,19 mg/l (Фигура 36). И тук се вижда, че увеличаването количеството на отпадъчни води от производството на биоетанол не влияе негативно върху процеса нитрификация.

Концентрацията на нитрати в изходящите води бе в диапазона 2,43 – 2,03 mg/l при горепосочените съдържания на инфилтрат I в отпадъчни води (Фигура 36).

Повишаването на количеството на органичните вещества на вход (перманганатната окисляемост 187,14 – 259,94 mg/l и ХПК 932,7 - 1284,7 mg/l) не оказва влияние върху пречиштането на водите от органични съединения.

Процесът нитрификация не бе затруднен и концентрацията на амониев азот спадна от 65,46 - 68,42 mg/l на 1,74 - 1,66 mg/l. Измерените концентрации на азот под формата на нитрати в изходящите води от лабораторната инсталация също бяха много ниски.



Фигура 38. Концентрации на амониев азот и нитрати при 2,3 и 4% инфилтрат в разредени 50:50 отпадъчни води от производството на биоетанол

Концентрацията на нитратите в изходящите води при третирането на 2, 3 и 4% инфилтрат бе в диапазона 1,60 - 2,38 mg/l, като най-ниски стойности са измерени във варианта с 2% инфилтрат. Скоростта на процеса денитрификация бе 0.17, 0.27 и 0.26 mg/(l.h) съответно за 2, 3 и 4% инфилтрат във входящите води. От тези резултати може да се съди, че процеса на денитрификация не е лимитиран.

От направените експерименти се установи, че най-висока степен на отстраняване на азота (98,58 %) се постигна при 2% инфилтрат във входящите води. При 3% - степента на отстраняването на азота е 95,59%, а при 4% инфилтрат - 92,67% .

Входящият разтвор и при трите процентни съдържания на инфилтрат не съдържахше нитрити. По-високи концентрации нитрити в някои от експериментите бяха измерени след реактора за денитрификация или след първия SBR реактор (0,36 – 0,94 mg/l). На изхода концентрацията на нитритите бе от 0 – 0,07 mg/l. Този резултат показва, че при избрания технологичен режим на работа във втория SBR оптимално протича също така анамокс процес, при който окислението на амониевия азот става за сметка на нитрит, вследствие на което крайни продукти на процеса са молекулен азот и вода. ($\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$).

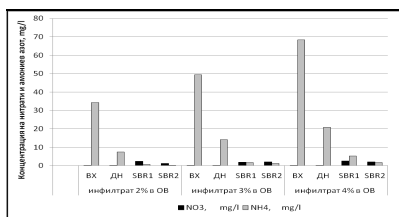
От данните в Таблица 20 се вижда, че стойностите на перманганатната окисляемост спадат от 174,72– 187,14 mg/l до 5,11– 12,72 mg/l и при трите добавени количества инфилтрат. Съответно ХПК се снижава от 852,6 - 932,7 mg/l до стойности в интервала 13,51 – 33,91 mg/l.

При всички проведени експерименти с инфилтрат I концентрацията на фосфатите на вход бе в интервала от 9,19 до 12,01, а в изходящите води от 6,04 до 9,07 mg/l. От тези резултати може да се съди, че отстраняването на фосфора в третираните води не се постига.

Сравнени са също така и получените резултати при третирането на инфилтрат I с неразредени отпадъчни води от производството на биоетанол (Фигура 39).

В експериментите с по-високо съдържание на органични вещества, изходящите води от лабораторната инсталация при третиране на 2, 3 и 4% инфилтрат I съдържат амониев азот в концентрации съответно 0.012, 1.19 и 1.66 mg/l. От получените резултати може да се съди, че отново с увеличаване количеството на инфилтрат на входа, нараства амониевия азот на изхода. Изчислена е и скоростта на процеса нитрификация в SBR – ите, която за първия SBR бе 0.48, 0.89 и 1.32 mg/(l.h) - съответно за 2, 3 и 4% инфилтрат. При SBR2 скоростта на нитрификация бе 0.07, 1.66 и 0.23 mg/(l.h) за изследваните проценти инфилтрат.

С увеличаване на количеството на инфилтрат на входа, нарастват и нитратите в изходящите води (1.33 mg/l за 2%, 2.03 mg/l за 3% и 2,08 mg/l за 4% инфилтрат). Концентрацията на нитратите на изхода от анокси реактора е сравнително ниска. Установи се, че скоростта на процеса денитрификация нараства с увеличаване на концентрацията на органичните съединения и на съдържанието на инфилтрат. При 2% бе 0,14 mg/(l.h), а при 3 и 4 % съответно 0,23 и 2,23 mg/(l.h).



Фигура 39. Концентрации на амониев азот и нитрати при 2, 3 и 4% инфилтрат, без разреждане на отпадъчните води от производството на биоетанол

Концентрацията на нитритите на изхода на лабораторната инсталация и при този експеримент бяха в диапазона от < 0,001 до 0,38 mg/l (Фигура 39).

Изчислената степен на отстраняване на азота при използването на неразредени отпадъчни води бе съответно за 2% инфилтрат - 99.89%, а при 3% и 4% - 96.39 и 96.69 %.

При използване на неразредени отпадъчни води (Таблица 20) се вижда, че стойностите на перманганатната окисляемост на входящия разтвор намаляват от 245,44 - 279,94 mg/l на 10,08 - 15,89 mg/l за трите добавени количества инфилтрат (редукция 95.6-94.3%), а тези на ХПК спадат от 1225,27- 1284,7 mg/l на 33,91 - 26,8 mg/l (редукция 97,2 97,9 %).

Концентрацията на фосфатите във входящите води при третирането на инфилтрат I бяха 9.11, 10.9 и 12.54 за 2, 3 и 4% инфилтрат. В изходящите води тяхната концентрация се намалява незначително и е в диапазона (8,52 – 9,5 mg/l).

4.9.2. Отстраняване на съединенията на азота от инфилтрат в концентрации от 5 до 20%

Изследванията са проведени с инфилтрат II в нарастващи концентрации 5, 7, 8, 10, 12, 14, 16 и 20 %, като съответно за всяко процентно съдържание инфилтрат са направени експерименти с разредени 50:50 и с неразредени отпадъчни води.

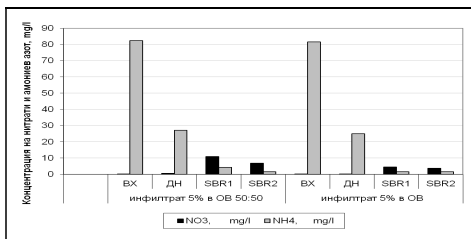
В Таблица 35 са представени стойностите на перманганатната окисляемост, ХПК, амониев азот, нитрати, нитрити и фосфати в точките на опробване на лабораторната инсталация при третиране на инфилтрат в концентрации от 5 до 10%.

При съдържание на инфилтрат 5% (Таблица 21) стойностите на перманганатната окисляемост на вход при използване на разредени 50:50 отпадъчни води бе 188,8 mg/l, а при неразредени – 308,8mg/l. Стойностите на параметъра на изхода на лабораторната инсталация бяха съответно 16,9 и 17,07 mg/l. Получените данни показват, че при третиране на ниски концентрации инфилтрат II отново се постига ефективно окисление на големи количества лесно разграждима органика. Данните за ХПК в различните точки на опробване (Таблица 21) корелират с получените стойности за перманганатна окисляемост.

И при двата експеримента с 5% инфилтрат началната концентрация на амониев азот бе в интервала от 81,59 - 82,32 mg/l (Фигура 40). Концентрацията на амониевите йони на изхода на лабораторната инсталация намалява до 1,52 – 1,67 mg/l. От тези резултати се вижда, че съдържанието на по-голямо количество лесно усвояема органика във входящите води не оказва влияние върху противчането на нитрификацията, тъй се използва като източник на въглерод и енергия от денитрифициращите бактерии в анокси биореактора.

Таблица 21. Стойности на измерваните параметри на водите в точките на опробване на Лабораторна инсталация – Вариант IV със съдържание на инфилтрат 5, 7, 8 и 10% в разредени 50:50 и неразредени отпадъчни води от биоетанол

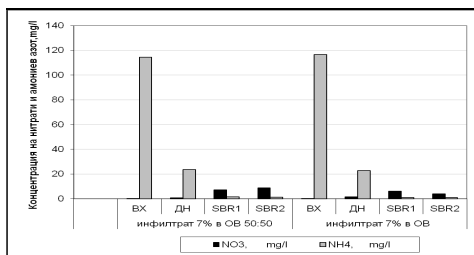
Състав входящи води	Точки на опробване	pH	ПО, mg/l	ХПК, mg/l	NO ₃ ⁻ -N, mg/l	NH ₄ ⁺ -N, mg/l	NO ₂ ⁻ -N, mg/l	PO ₄ ³⁻ , mg/l
инфилтрат 5% в ОВ 50:50	BX	7,69±0,04	188,8	940,55	0,09	82,32	< 0,001	1,51
	ДН	7,68±0,07	21,7	45,95	0,63	27,08	0,34	1,43
	SBR1	7,71±0,04	18,1	41,4	11	4,4	0,08	1,51
	SBR2	7,72±0,03	16,9	34,27	6,83	1,67	< 0,001	1,32
инфилтрат 5% в ОВ	BX	7,63±0,08	308,8	1520,12	0,12	81,59	< 0,001	1,63
	ДН	7,67±0,09	28,44	61,3	0,14	25,08	0,28	1,32
	SBR1	7,70±0,03	20,5	45,76	4,57	1,66	0,32	1,12
	SBR2	7,69±0,08	17,07	36,54	3,66	1,52	< 0,001	1,06
инфилтрат 7% в ОВ 50:50	BX	7,77±0,04	205,15	1025,56	0,16	114,5	< 0,001	2,74
	ДН	7,69±0,1	30,6	66,4	0,62	23,69	1,8	2,67
	SBR1	7,62±0,07	18,18	39,39	7,08	1,5	0,42	2,77
	SBR2	7,68±0,09	17,5	38,81	8,81	1,32	< 0,001	2,24
инфилтрат 7% в ОВ	BX	7,75±0,03	375,73	1854,47	0,14	116,74	< 0,001	2,61
	ДН	7,68±0,1	34,13	75,7	1,41	22,76	1,29	2,2
	SBR1	7,67±0,08	21,9	50,86	5,99	1,08	0,46	1,89
	SBR2	7,67±0,1	18,9	39,83	4,07	0,98	< 0,001	1,43
инфилтрат 8% в ОВ 50:50	BX	7,69±0,08	215,88	1070,76	0,099	130,46	< 0,001	2,87
	ДН	7,67±0,04	37,07	82,64	0,93	11,27	1,95	2,23
	SBR1	7,71±0,04	26,07	55,57	8,78	0,66	1,74	2,85
	SBR2	7,69±0,06	25,4	54,98	9,78	0,41	0,01	2,4
инфилтрат 8% в ОВ	BX	7,64±0,09	424,2	2120,52	0,15	132,18	< 0,001	2,91
	ДН	7,69±0,07	39,2	85,5	1,6	28,2	1,55	2,54
	SBR1	7,68±0,08	28,01	62,36	9,76	0,74	0,53	2,11
	SBR2	7,68±0,05	25,9	56,24	9,57	0,58	< 0,001	1,66
инфилтрат 10% в ОВ 50:50	BX	7,69±0,11	232,35	1157,57	0,6	168,5	< 0,001	3,1
	ДН	7,68±0,09	49,8	106,95	3,4	40,8	1,9	3,0
	SBR1	7,74±0,05	41,5	88,39	7,74	1,4	2,4	3,2
	SBR2	7,66±0,09	28,3	59,27	11,4	0,56	< 0,001	2,8
инфилтрат 10% в ОВ	BX	7,67±0,08	452,5	2263,18	0,3	169,9	< 0,001	2,9
	ДН	7,71±0,07	57,2	127,3	1,75	28,8	1,95	2,76
	SBR1	7,68±0,04	51,2	115,76	5,8	6,8	1,86	2,55
	SBR2	7,69±0,07	36,48	76,54	10,1	0,25	< 0,001	1,8



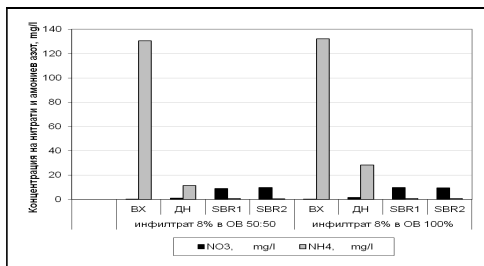
Фигура 40. Концентрации на амониев азот и нитрати при 5% инфилтрат в разредени 50:50 или неразредени отпадъчни води от биоетанол

При третирането на 7 % инфилтрат се установи (Таблица 21) редукция на органични вещества съответно 91,5% при използване на разредени отпадъчни води и 95,0% при неразредени. Перманганатната окисляемост на входящите води намалява от 205,15 – 375,73 mg/l до 17,5 – 18,9 mg/l. Стойностите на ХПК във входящия разтвор за разредени 50:50 и неразредени отпадъчни води намаляват от 1025,56 - 1854,47 mg/l до 38,81 - 39,83 mg/l на изхода от лабораторната инсталация.

Концентрацията на амониевия азот на вход бе в интервала 114,5 – 116,74 mg/l, а на изхода от 1,32 до 0,98 mg/l (Фигура 41).



Фигура 41. Концентрации на амониев азот и нитрати при 7% инфилтрат в разредени 50:50 или неразредени отпадъчни води от биоетанол



Фигура 42. Концентрации на амониев азот и нитрати при 8% инфилтрат в разредени 50:50 или неразредени отпадъчни води от биоетанол.

Концентрацията на нитратите на изхода при третиране на 5% инфилтрат в разредени и неразредени отпадъчни води бяха съответно 6,83 и 3,66 mg/l (Фигура 40). Получените резултати са логични, тъй като с увеличаване на количеството на лесно усвояема органика скоростта на денитрификация нараства.

И тук се вижда, че при третирането на 7% инфилтрат увеличеното съдържание на органични вещества в отпадъчните води от производството на биоетанол не влияе негативно върху процеса нитрификация.

Концентрацията на нитрати в изхода на инсталацията при използване на разредени отпадъчни води бе 8,81 mg/l, а при неразредени – 4,07 mg/l.

При експеримента с инфилтрат в концентрации 8% в разредени 50:50 и неразредени отпадъчни води се установи същата зависимост както в предходните изследвания (Таблица 21 и Фигура 42).

По-ниското съдържание на амониєви йони при третирането на 8% инфилтрат в сравнение с предходния експеримент с индикация за адаптиране на активната утайка както към особеностите в състава на инфилтрат II, така и към увеличеното съдържание на амониев азот на входа.

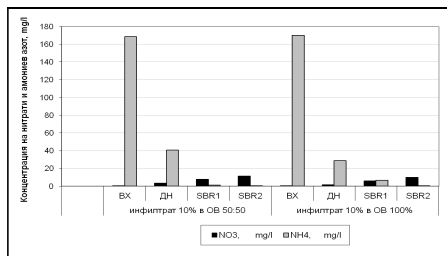
Повишаването на количеството на органичните вещества на вход (перманганатната окисляемост в диапазона 215,88 – 424,2 mg/l) не оказва влияние върху пречиштането на водите от органични съединения. Стойностите на перманганатната окисляемост на изхода бяха 25,4 и 25,9 mg/l. ХПК се редуцира от 1070,76 - 2120,52 mg/l във входящите води до 56,98 - 56,24 mg/l в изходящите води.

Протичането на процесът нитрификация не бе затруднен и концентрацията на амониев азот спадна от 130,46 - 132,18 mg/l на 0,41 и 0,58 mg/l съответно при разредени и неразредени води (Таблица 21 и Фигура 42).

Концентрацията на азот под формата на нитрати в изходящите води от лабораторната инсталация бяха много близки (9,78 mg/l при използване на 50:50 разредени води и 9,57 mg/l при неразредени).

В Таблица 21 и на Фигура 43 са представени получените резултати при третиране на 10% инфилтрат в разредени 50:50 или неразредени отпадъчни води от производството на биоетанол.

Стойностите на перманганатната окисляемост намаляват от 232,35 - 452,5 mg/l във входящите води до 28,3 и 36,48 mg/l при експериментите с разредени и неразредени води. Изчислената редукция на перманганатната окисляемост е 87,82% и 91,94 %. Получените резултати показват, че с повишаването на количеството на третирания инфилтрат се снижава редукцията на перманганатната окисляемост, което може да е свързано както с наличие на биологично неразградими органични вещества в инфилтратта, така и с инхибиращ ефект върху хетеротрофните бактерии. ХПК във входящия разтвор бе в диапазона 1157,57 - 2263,18 mg/l, а в изходящия от 59,27 до 76,54 mg/l, съответно при третиране на 50:50 разредени и неразредени отпадъчни води.



Фигура 43. Концентрации на амониев азот и нитрати при 10% инфилтрат в разредени 50:50 или неразредени отпадъчни води от биоетанол

При съдържание на инфилтрат 10% концентрацията на амониев азот на входа на инсталацията бе в диапазона 168,5 - 169,9 mg/l.

На изхода измерените стойности на амониени йони са ниски - съответно 0,56 и 0,25 mg/l при използването на разредени и неразредени води (Таблица 21 и Фигура 43).

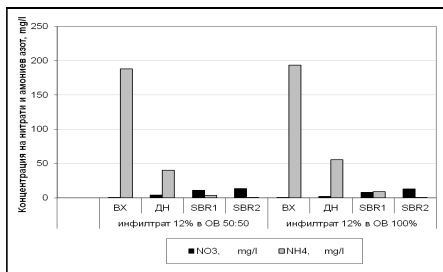
От тези резултати може да бъде направено заключението, че инфилтрат II в концентрации 10% не оказва инхибиращ ефект върху нитрифициращите бактерии.

Концентрацията на NO₃⁻-N на изхода при двата експеримента бяха близки - 11,4 и 10,1 mg/l. От Таблица 21 се вижда, че с увеличаване на количеството на добавения инфилтрат, концентрациите на нитрати на изхода се увеличават.

В Таблица 22 са представени стойностите на перманганатната окисляемост, ХПК, амониев азот, нитрати, нитрити и фосфати в точките на опробване на лабораторната инсталация при третиране на инфилтрат в концентрации от 12 до 20%.

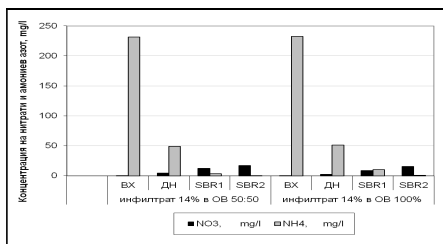
Таблица 22. Стойности на измерваните параметри на водите в точките на опробване на Лабораторна инсталация – Вариант IV със съдържание на инфилтрат 12, 14, 16 и 20 % в разредени 50:50 и неразредени отпадъчни води от биоетанол.

Състав входящи води	Точки на опробване	pH	ПО, mg/l	ХПК, mg/l	NO ₃ ⁻ -N, mg/l	NH ₄ ⁺ -N, mg/l	NO ₂ ⁻ -N, mg/l	PO ₄ ³⁻ , mg/l
инфилтрат 12% в ОВ 50:50	BX	7,72±0,03	248,1	1247,54	0,43	188,08	< 0,001	3,42
	ДН	7,69±0,05	77,6	173,4	3,79	40,12	1,27	3,37
	SBR1	7,78±0,01	73,2	168,7	11,06	3,32	2,69	2,89
	SBR2	7,71±0,09	64,5	139,81	13,24	0,52	0,16	2,74
инфилтрат 12% в ОВ	BX	7,71±0,08	492,7	2465,84	0,54	193,48	< 0,001	3,49
	ДН	7,67±0,08	88,6	193,7	2,05	55,67	2,07	3,24
	SBR1	7,73±0,07	76,13	167,86	8,19	8,83	2,18	3,16
	SBR2	7,69±0,1	70,5	155,83	12,89	0,45	< 0,001	2,85
инфилтрат 14% в ОВ 50:50	BX	7,7±0,05	257,2	1286,33	0,43	231,4	0,03	3,77
	ДН	7,71±0,01	92,51	165,55	4,45	49	0,39	3,64
	SBR1	7,63±0,07	84,9	186,57	12,3	3,28	4,11	3,55
	SBR2	7,7±0,08	77,6	172,64	17,01	0,49	< 0,001	2,96
инфилтрат 14% в ОВ	BX	7,68±0,09	513,2	2531,45	0,4	232,68	< 0,001	3,65
	ДН	7,74±0,08	95,1	208,5	2,4	51,43	1,16	3,59
	SBR1	7,72±0,06	90,7	196,36	8,62	10,32	4,64	2,96
	SBR2	7,74±0,05	88,26	193,24	15,45	0,58	0,002	3,16
инфилтрат 16% в ОВ 50:50	BX	7,69±0,08	261,6	1317,15	0,5	260,23	< 0,001	4,39
	ДН	7,67±0,05	107,3	235,08	5,56	56,05	1,21	4,03
	SBR1	7,77±0,03	103,8	277,19	12,63	2,81	5,54	3,74
	SBR2	7,68±0,09	97,23	228,26	18,67	0,65	< 0,001	3,05
инфилтрат 16% в ОВ	BX	7,68±0,06	529,36	2648,38	0,59	258,03	< 0,001	4,16
	ДН	7,69±0,08	128,3	285,68	2,44	67,67	0,45	3,98
	SBR1	7,71±0,05	122,11	268,23	10,03	11,97	8,24	3,81
	SBR2	7,73±0,04	113,3	249,29	16,54	0,73	< 0,001	3,56
инфилтрат 20% в ОВ 50:50	BX	7,64±0,07	288,32	1471,5	0,7	320,51	< 0,001	5,73
	ДН	7,69±0,09	137,3	461,73	6,02	64,1	1,02	5,35
	SBR1	7,73±0,07	132,5	341,59	15,82	6,96	5,48	5,89
	SBR2	7,69±0,06	121,7	281,82	22,04	0,59	< 0,001	5,08
инфилтрат 20% в ОВ	BX	7,64±0,07	576,64	2821,5	0,67	318,8	0,006	5,63
	ДН	7,69±0,09	143,4	310,16	2,56	51,62	0,7	5,24
	SBR1	7,73±0,07	131,3	305,62	10,24	14,06	9,9	5,15
	SBR2	7,69±0,06	127,1	293,4	18,09	0,63	< 0,001	4,54

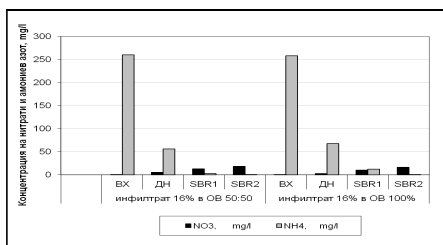


Фигура 44. Концентрации на амониев азот и нитрати при 12% инфилтрат в разредени 50:50 или неразредени отпадъчни води от биоетанол

При повишаване на концентрацията на третируания инфилтрат от 12 на 14% амониевият азот в изходящите води бе съответно 0,49 и 0,58 mg/l при добавени разредени и неразредени отпадъчни води.



Фигура 45. Концентрации на амониев азот и нитрати при 14% инфилтрат в разредени 50:50 или неразредени отпадъчни води от биоетанол



Фигура 46. Концентрации на амониев азот и нитрати при 16% инфилтрат в разредени 50:50 или неразредени отпадъчни води от биоетанол

Концентрацията на нитрати на изхода също нарастна и бе съответно 18.67 mg/l в експеримента с разредени 50:50 води и 16.54 mg/l с неразредени ОБ.

При третиране на инфилтрат в концентрация 12% съдържанието на $\text{NH}_4^+\text{-N}$ на вход бе в интервала 188,08 и 193,48 mg/l (Таблица 22 и Фигура 44).

Концентрацията на амониеви йони в изходящите води от инсталацията бе отново ниска, съответно 0,52 mg/l и 0,45 mg/l при използване на разредени 50:50 и неразредени води, което е индикация за добре адаптирана нитрифицираща микрофлора в активната утайка.

Концентрацията на нитратите на изхода се повишава достигайки до 13,24 mg/l при разредени води и 12,89 mg/l при неразредени води.

Данните показват ефективно отстраняване на амониевите йони, тъй като тяхната концентрация на вход е в диапазона 231,4 - 232,68 mg/l (Таблица 22 Фигура 45).

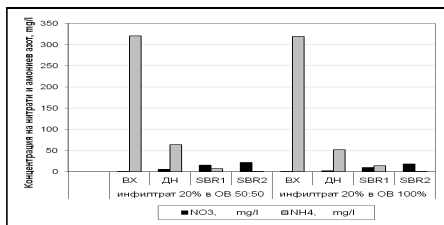
Изходящите води съдържаха нитрати в концентрации 17,01 и 15,45 mg/l, като по-ниски стойности са получени при използването на неразредени отпадъчни води. Запази се зависимостта за увеличаване на нитратите на изхода на инсталацията с увеличаване съдържанието на инфилтрат.

При третиране на 16% инфилтрат в разредени 50:50 или неразредени отпадъчни води от биоетанол, концентрацията на амониев азот на вход се повиши на 260.23 и 258.03 mg/l (Таблица 22 и Фигура 46).

С повишаване на количеството на третируания инфилтрат се установи слабо повишаване на концентрацията на амониев азот в изходящите води (0.65 и 0.73 mg/l).

Последният експеримент е проведен с най-високо съдържание на инфилтрат – 20%. От Таблица 22 и Фигура 47 се вижда, че с увеличаване на количеството на добавения инфилтрат на 20%, концентрацията на амониев азот във входящия разтвор нараства до 320,51 mg/l.

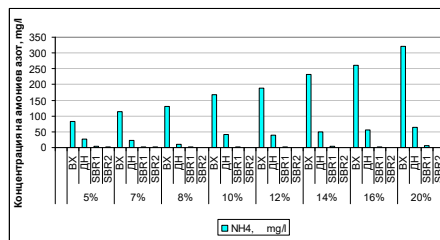
Отново се установи, че процеса на нитрификация не се влияе от съдържанието на инфилтрат и от концентрацията на постъпващите органични вещества в третираните води. Концентрациите на амониев азот в изходящите води са много близки (0.59 и 0.63 mg/l съответно за разредени и неразредени води).



Фигура 47. Концентрации на амониев азот и нитрати при 20% инфилтрат в разредени 50:50 или неразредени отпадъчни води от биоетанол

На Фигури 48 и 49 са обобщени получените резултати за концентрацията амониев азот и нитрати в точките на опробване при третиране на инфилтрат II в концентрации от 5 до 20% и използване като допълнителен източник на органични вещества 50:50 разредени отпадъчни води от производството биоетанол.

Изчислената скорост на нитрификация за SBR2 бе значително по-ниска, съответно за съдържание на инфилтрат 5% - 0.24 mg/(l.h), за 7% - 0.02 mg/(l.h), за 8% - 0.02 mg/(l.h), за 10% - 0.07 mg/(l.h), за 12% - 0.24 mg/(l.h), за 14% - 0.24 mg/(l.h), за 16% - 0.19 mg/(l.h) и за 20% - 0.55 mg/(l.h), което е свързано с постъпването на води с по-ниски концентрации амониев азот в него.



Фигура 48. Концентрации на амониев азот при съдържание на инфилтрат 5, 7, 8, 10, 12, 14, 16 и 20 % в разредени 50:50 отпадъчни води

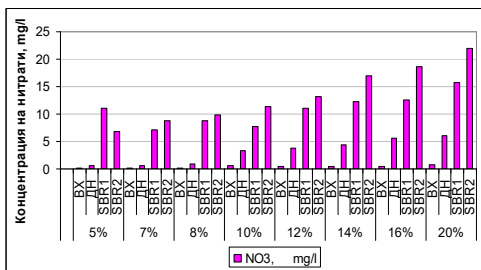
От получения резултат се вижда, че при всички изследвания (съдържание на инфилтрат 8, 10, 12, 14, 16 и 20 %) в разредени и неразредени води амониевия азот на изхода е в диапазона от 0.41 до 0.73 mg/l).

Концентрацията на нитрати във изходящите води при това последно изследвано процентно съдържание на инфилтрат се повиши до стойности 22,04 и 18,09 mg/l.

От получените резултати може да бъде направен извода, че новата активна утайка се характеризира с високо активни популации нитрифициращи бактерии и избраните двучасови цикли на работа на SBR-ите са подходящи за третиране на води с такъв състав. Скоростта на нитрификация при съдържание на инфилтрат 5, 7, 8, 10, 12, 14, 16 и 20 % в SBR1 бе съответно 1.97 mg/(l.h), 1.93 mg/(l.h), 0.92 mg/(l.h), 3.42 mg/(l.h), 3.19 mg/(l.h), 3.97 mg/(l.h), 4.62 mg/(l.h) и 4.96 mg/(l.h).

Независимо, че се използваха разредени 50:50 отпадъчни води, концентрацията на нитратите във входящите води е много ниска (Фигура 49), варираща в диапазона от 0,09 до 0,67 mg/l. В изходящите води с увеличаване съдържанието на инфилтрат от 5 до 20%, концентрацията на нитрати нараства от 6,83 до 22,04 mg/l. Възможно е с леки корекции в

режима на работа на втория SBR да се постигнат по-ниски концентрации на нитратите на изхода от лабораторната инсталация, тъй като във водите има необходимите количества органични вещества.



Фигура 49. Концентрации на нитрати при съдържание на инфилтрат 5, 7, 8, 10, 12, 14, 16 и 20 % в разредени 50:50 отпадъчни води от биоетанол

Изчислената скорост на денитрификация е 0.76 mg/(l.h) при 5% инфилтрат, 1.0 mg/(l.h) при 7% инфилтрат, 1.08 mg/(l.h) при 8% инфилтрат, 0.98 mg/(l.h) при 10% инфилтрат, 1.16 mg/(l.h) при 12% инфилтрат, 1.54 mg/(l.h) при 14% инфилтрат, 1.6 mg/(l.h) при 16% инфилтрат и 1.96 mg/(l.h) при 20%.

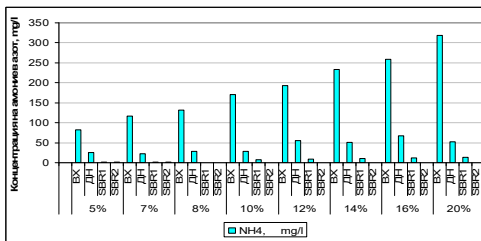
Чрез Лабораторна инсталация – Вариант IV и използване на разредени 50:50 отпадъчни води е постигната висока ефективност на отстраняване на амониев азот от инфилтрат II.

Степента на отстраняването на азота при 5 % - е 95.6%, при 7 % инфилтрат – 96.6%, при 8 % инфилтрат – 97.5%, при 10 % инфилтрат – 97.7%, при 12% инфилтрат – 96.7%, при 14 % инфилтрат – 97.7%, при 16 % инфилтрат – 97.7% и при 20 % инфилтрат – 97.8%

Входящият разтвор при разглежданите процентни съдържания на инфилтрат не съдържаше нитрити (<0,001 mg/l). По-високи концентрации нитрити в някои от експериментите бяха измерени след денитрификация реактора или след SBR1 (0,7 – 9,9 mg/l). На изхода концентрацията на нитритите бе от <0,001 mg/l до 0,16 mg/l.

На вход концентрацията на фосфатите нараства от 1,51 до 5,73 mg/l с нарастване процентното съдържание на инфилтрат II. В изходящите води концентрацията на фосфатите също нараства от 1,32 до 5,08 mg/l при изследваните процентни съдържания на инфилтрат. Отстраняване на фосфатите не се постига, тъй като с течение на времето способността на активната утайка да акумулира фосфати намалява и в проведените експерименти не са използвани Fe и Al, които формират нискоразтворими съединения с фосфора.

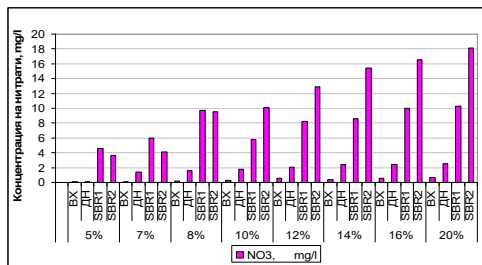
На Фигура 50 и 51 са обобщени получените резултати за концентрацията амониев азот и нитрати в точките на опробване при третиране на инфилтрат II в концентрации от 5 до 20% и използване като допълнителен източник на органични вещества неразредени отпадъчни води от производството биоетанол.



Фигура 50. Концентрации на амониев азот при съдържание на инфилтрат 5, 7, 8, 10, 12, 14, 16 и 20 % в неразредени отпадъчни води от биоетанол

Изчислената скорост на процеса нитрификация в SBR1 е 2.03, 1.88, 2.38, 1.91, 4.07, 3.57, 4.84 и 3.26 mg/(l.h) - съответно за 5, 7, 8, 10, 12, 14, 16 и 20 % инфилтрат. При SBR2 скоростта на нитрификация бе значително по-ниска: за 5, 7 и 8 % инфилтрат - 0.01 mg/(l.h), а за 10, 12, 14, 16 и 20 % инфилтрат, съответно 0.57, 0.73, 0.85, 0.98 и 1.17 mg/(l.h), което се дължи на по-ниските концентрации амониев азот в третираните води.

Измерените концентрации на нитрати в изходящите води (Таблица 22 и Фигура 51) нарастват с увеличаване на количеството на инфилтрат на входа (3.66 mg/l за 5%, 4.07 mg/l за 7%, 9.57 mg/l за 8%, 10.1 mg/l за 10%, 12.89 mg/l за 12%, 15.45 mg/l за 14%, 16.54 mg/l за 16% и 18.09 mg/l за 20% инфилтрат). При използването на неразредени отпадъчни води концентрацията на нитратите на изхода от анокси реактора се запазва сравнително ниска.



Фигура 51. Концентрации на нитрати при съдържание на инфилтрат 5, 7, 8, 10, 12, 14, 16 и 20 % в неразредени отпадъчни води от биоетанол

Скоростта на процеса денитрификация нараства с увеличаване съдържанието на инфилтрат.

При 5% бе 0.43 mg/(l.h), 7% бе 0.33 mg/(l.h), 8% бе 0.98 mg/(l.h), 10% бе 1.02 mg/(l.h), 12% бе 1.33 mg/(l.h), 14% бе 1.6 mg/(l.h), 16% бе 1.73 mg/(l.h), а при 20 % - 2.0 mg/(l.h).

Концентрацията на нитритите на входа и при изследваните концентрации инфилтрат на изхода от лабораторната инсталация бяха под 0,001 mg/l.

Степента на отстраняване на азота при пречистване на инфилтрат II в концентрации 5, 7, 8, 10, 12, 14, 16 и 20 % бе съответно - 96.84, 98.15, 97.46, 98.13, 97.83, 97.82, 97.85 и 98.16%.

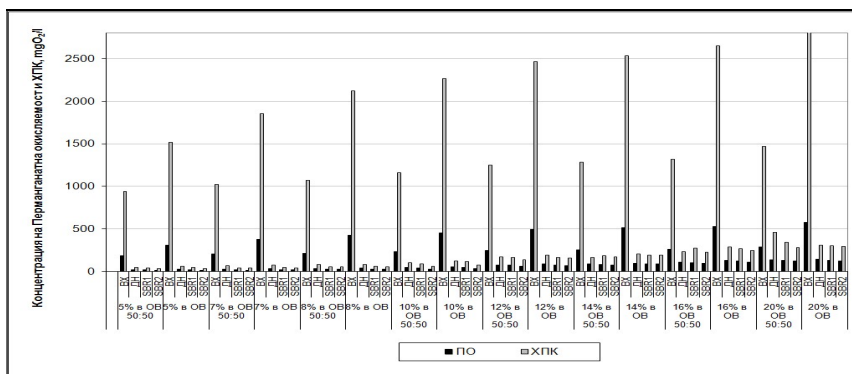
От получените резултати се вижда, че ефективността на пречистване на водите от азотни съединения при използване на неразредени отпадъчни води незначително се повишава.

Данните, представени в Таблица 22 показват, че концентрацията на фосфатите във входящите води нарастват с увеличаване на количеството на добавения инфилтрат. Концентрацията им в изходящия разтвор се запазва или намалява незначително.

Обобщени резултати от проведените експерименти за промените в стойностите на перманганатната окисляемост и ХПК са представени на Фигура 52. От Таблица 21 и 22, и Фигура 52 се вижда, че с увеличаване на количеството инфилтрат II от 5 до 20% във входящия разтвор при използването на 50:50 разредени отпадъчни води, перманганатната окисляемост се увеличава от 188,8 mg/l (при 5%) до 576,64 mg/l (при 20%). При смесването на инфилтрат с неразредени отпадъчни води от производството на биоетанол стойностите на перманганатната окисляемост във входящите води са съответно 308,8 (при 5%) и 576,64 mg/l (при 20%).

От направените експерименти се установи, че стойностите на измерваните параметри на изхода на лабораторната инсталация нарастват с увеличаване на количеството на третирания инфилтрат. При смесване на инфилтрат с разредени 50:50 отпадъчни води, стойностите на перманганатната окисляемост на изхода са съответно 16,9 и 121,7 mg/l при третирането на 5 и 20% инфилтрат. С увеличаване съдържанието на инфилтрат редукцията на перманганатната окисляемост спада от 91,05% (при 5% инфилтрат) на 78,9 % (при 20%)

При използването на неразредени отпадъчни води от производството на биоетанол е установено, че стойностите на перманганатната окисляемост изходящите води бяха респективно 17,07 и 127,1 mg/l за 5 и 20% инфилтрат. И тук се установи, че с увеличаване на съдържанието на инфилтрат намалява редукцията на перманганатната окисляемост (96,4% при 5% добавен инфилтрат и 77,96% при съдържание на инфилтрат 20%).



Фигура 52. Концентрации на Перманганатна окисляемост и ХПК при съдържание на инфилтрат 5, 7, 8, 10, 12, 14, 16 и 20 % в разредени 50:50 и неразредени отпадъчни води от биоетанол

От Таблици 21 и 22 се вижда, че ХПК при използване на 50:50 разредени отпадъчни води и съдържание на инфилтрат 5 и 20% на входа на инсталацията бе съответно 940,55 и 1471,5 mg/l. Въз основа на стойностите на изследвания параметър на изхода на инсталацията е изчислено, че ХПК намалява с 96,4 % (при 5% инфилтрат) и с 80,8% (при 20%).

При използване на неразредени води от производството на биоетанол, ХПК на вход за 5% и 20% третиран инфилтрат бе 1520,12 и 2821,5 mg/l, а на изход 36,54 и 262,4 mg/l. Сnižаването на ХПК при третиране на 5 и 20 % инфилтрат бе съответно 97.6 и 89.6%.

От проведения експеримент за третиране на води с нарастващо процентно съдържание на инфилтрат в разредени 50:50 и неразредени отпадъчни води от производството на биоетанол, могат да се направят следните изводи:

1. Съставът на биоценозата в новата активната утайка е подходящ за третиране на инфилтрати от депа за БО, като се постига висока степен на отстраняване на азота от водите. При постепенно увеличаване на съдържанието на инфилтрат във входящия разтвор се наблюдава адаптиране на активната утайка в SBR – те към нарастващите концентрации на амониев азот (82,32 mg/l - 5% инфилтрат до 320,51 mg/l при 20% инфилтрат). При всички проведени експерименти концентрацията на амониевия азот на изхода на инсталацията е в диапазона от 0,25 до 1,67 mg/l.

2. Концентрацията на нитрати в изходящия разтвор нараства с увеличаване на инфилтрата във входящите води, което вероятно се дължи на кратка фаза на поддържане на анокси условия. Скоростта на процеса денитрификация се увеличава с нарастване съдържанието на органичните вещества и на инфилтрата в третираните води. Високите концентрации на нитрити след денитрифициращия реактор и SBR1 (0,7 – 9,9 mg/l) и ниските концентрации в изходящите от инсталацията води (< 0.001 mg/l) показват, че при избрания технологичен режим на работа във втория SBR протича също така анамокс процес.

3. С увеличаване на количеството добавен инфилтрат, редуцията на органичните вещества намалява вероятно поради съдържание на вещества, инхибиращи окислителната активност на хетеротрофните бактерии в активната утайка. С увеличаване количеството на инфилтрата във входящия разтвор степента на отстраняване на азота намалява.

4. При проведените експерименти не се установи ефективно биологично отстраняване на фосфора.

V. ИЗВОДИ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Направено е задълбочено проучване относно химичния състав на третираните в пречиствателна станция „Садината“ инфилтрати, генерирани от депа за неопасни отпадъци.

2. От анализа на данните за химичния състав на постъпващите инфилтрати и на пречистените води в ПСОВ „Садината“ се установи, че избраната технологична схема вероятно е подходящо решение в конкретния случай, но са необходими допълнителни изследвания за оптимизиране на пречиствателните процеси. Проведени са симулационни изследвания чрез продукта “Hydromantis GPS-X”, при които са тествани различни варианти на химичен състав на постъпващи води за биологично третиране. Получените резултати от симулацията показват по-висока ефективност на отстраняване на азота и ХПК от водите при добавяне на лесно усвояема органика към постъпващия инфилтрат.

3. Конструирани са четири варианта на лабораторни инсталации с предварителна денитрификация в класическа схема и последователно свързани SBR-и, позволяващи изследване на пречиствателните процеси при различни технологични параметри.

4. Изследвано е влиянието на осигуреното контактно време и различни рециркуляционни отношения в класическа схема с предварителна денитрификация върху ефективността на пречистване на водите от азотни съединения, като е установена най-висока степен на отстраняване на азота - 60,2% при контактно време 6,0 d и рециркуляционно отношение 1:1,7. На база на получените резултати се достига до извода, че тази класическа технологична схема не е подходяща за пречистване на отпадъчни води с високо съдържание на амониев азот.

5. Установено е влиянието на различни рециркуляционни отношения и контактни времена в модифицирана схема с предварителна денитрификация и два последователно свързани SBR-а. С увеличаване на контактното време от 4,3 d на 6,0 d се установи по-висока степен на отстраняване на амониевия азот при всички изследвани рециркуляционни отношения. При липса на контрол върху pH се отчете неблагоприятно снижаване на активната реакция до стойности в диапазона 5,7 – 5,8 в двата SBR-а. При рециркуляционно отношение 1:3.5, контактно време 6,0 d и регулиране на pH пречистването на водите от съединения на азота достига до 85.07 %. С повишаване на началната концентрация на амониев азот намалява степента на неговото отстраняване.

6. Установи се, че при режим на работа 45min аерация и 75min поддържане на анокси условия в SBR, и концентрация на активната утайка 2.5 g/l се постига най-висока степен на отстраняване на съединенията на азота (над 99%). Използването на активна утайка във високи концентрации (5,0 и 7,0 g/l) оказва негативно влияние върху процеса на утаяване и от там върху работата на SBR-а.

7. Установи се, че чрез постепенно увеличаване на съдържанието на инфилтрат (от 5 до 20%) във входящите води се наблюдава адаптиране на активната утайка в SBR – те към нарастващите концентрации на амониев азот. При всички проведени експерименти концентрацията на амониевия азот спада от 82,3 - 320,5 mg/l до 0,2 - 1,7 mg/l. С увеличаване количеството на инфилтрата във входящия разтвор степента на отстраняване на азота се запазва в диапазона 96 – 98%. Повишеното съдържание на третиран инфилтрат води до снижаване на редукцията на органичните вещества вероятно поради наличие на вещества, инхибиращи окислителната активност на хетеротрофните бактерии в активната утайка.

Въз основа на направените серии изследвания в четири технологични схеми със синтетични разтвори, реални инфилтрати и отпадъчни води са установени оптималните параметри на пречиствателните процеси и е постигнато ефективно пречистване на води, характеризиращи се с високо съдържание на съединенията на азота. Получените резултати могат да послужат за повишаване на ефикасността на третиране на инфилтрати в пречиствателна станция „Садината“.

VI. НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ И ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

1. Посредством симулационни изследвания чрез продукта “Hydromantis GPS-X” са получени нови резултати за възможностите за оптимизиране на пречиствателните процеси в ПСОВ „Садината”.
2. Конструирани са четири лабораторни инсталации, позволяващи изследвания на влиянието на технологичния режим на работа върху процеси, участващи в отстраняването на съединенията на азота от отпадъчни води.
3. Получени са нови данни относно влиянието на различни технологични параметри върху работата на лабораторна инсталация с предварително денитрифициращо стъпало и последователно свързани реактори с периодично действие.

ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

1. Предложена е оптимизирана технологична схема и режим на работа на съоръжения за ефективно биологично пречистване на инфилтрати от депа за неопасни отпадъци.
2. Получени са нови бази данни за степента на пречистване на органичните вещества и съединенията на азота при третирането на реални инфилтрати и отпадъчни води от производството на биоетанол.
3. Получените резултати могат да бъдат приложени в пречиствателна станция „Садината” с цел повишаване на ефективността на отстраняване на съединенията на азота от инфилтрати от депа за неопасни отпадъци.

VII. ПУБЛИКАЦИИ ПО ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

П. Генова, А. Ангелов, Р. Иванов, С. Плочев „Актуални проблеми при третиране на инфилтрати от депа за твърди битови отпадъци”, Национална научно техническа конференция с международно участие “Автоматизация в минната индустрия и металургията”, БУЛКАМК`14, 06 – 07 ноември 2014, стр. 139 – 143, ISSN 1314-4537

Petya Genova, Anatoliy Angelov, Svetlana Bratkovand Katerina Nikolova, Removal of nitrogen compounds from leachate from landfills for non-hazardous waste, Annals of the „Constantin Brancusi” University of Targu Jiu, Engineering Series , No. 3/2016

ГЕНОВА Петя, БРАТКОВА Светлана, АНГЕЛОВ Анатолий, НИКОЛОВА Катерина и ИВАНОВ Росен , Влияние на концентрацията на амониевите йони и количеството на активната утайка в биореактори с периодично действие върху степента на отстраняване на азота, Юбилейна международна научно-практическа конференция „Устойчиво развитие-2017“, посветена на 55 години ТУ-Варна, 10-12.06. 2017 г. (под печат).