



МІНІСТЕРСТВО  
ЕКОНОМІЧНОГО  
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **133504** (13) **U**  
(51) МПК (2019.01)  
C05F 11/00

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

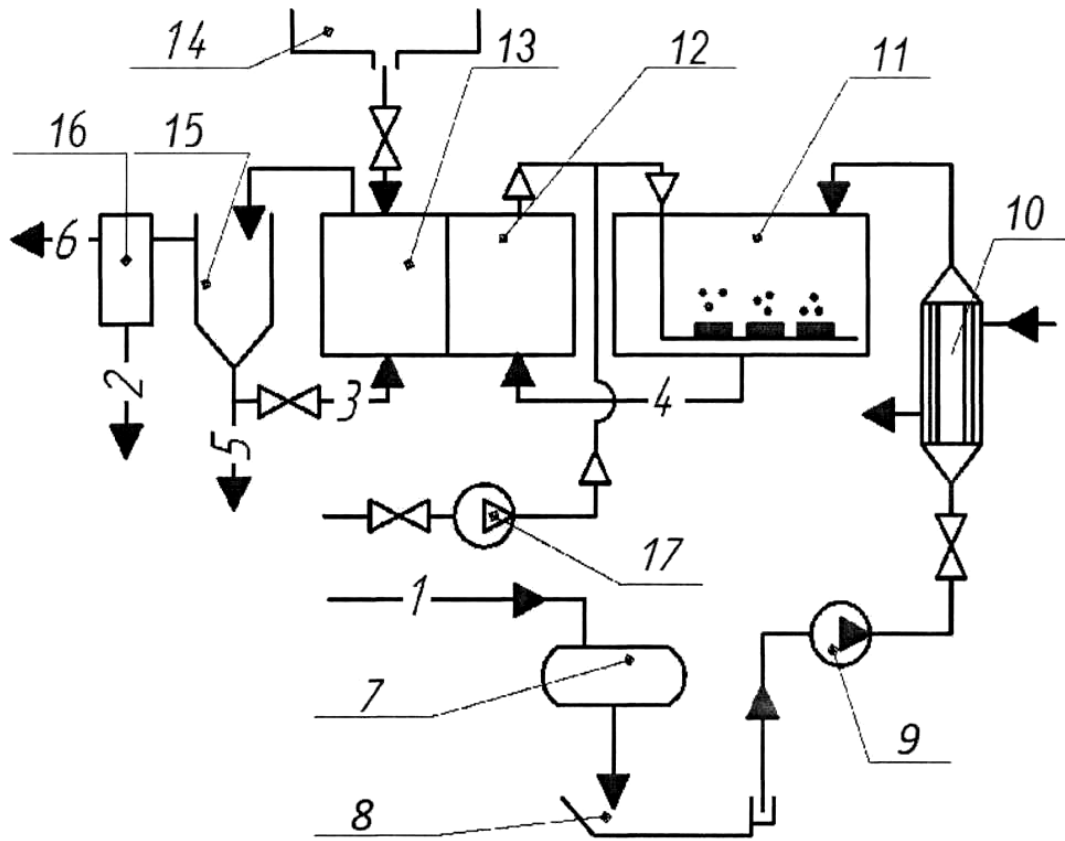
(21) Номер заявки: <b>u 2018 10888</b>	(72) Винахідник(и): <b>Черниш Єлізавета Юрїївна (UA), Пляцук Леонїд Дмитрович (UA)</b>
(22) Дата подання заявки: <b>05.11.2018</b>	(73) Власник(и): <b>СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007 (UA)</b>
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>10.04.2019</b>	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>10.04.2019, Бюл.№ 7</b>	

## (54) СПОСІБ ОБРОБКИ ТЕХНОГЕННИХ ВІДХОДІВ З ВИДАЛЕННЯМ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ І ОТРИМАННЯМ ФОСФОРНОГО ДОБРИВА ТА БІОКОМПЗИТУ

### (57) Реферат:

Спосіб обробки техногенних відходів з видаленням важких металів і отриманням фосфорного добрива та біокомпозиту, за яким органічні відходи і фосфогіпс змішують до отримання однорідної і стабілізованої суміші та піддають анаеробному збродженню з утворенням біогазу, який містить сірководень, що використовують для подальшого осадження важких металів, та розділяють зброджену суміш на тверду і рідку фракцію, згідно з корисною моделлю перед анаеробним збродженням додатково виконують нітрифікацію та денітрифікацію техногенних відходів, крім того на стадії анаеробного збродження здійснюють дефосфотацію, при цьому вносять фосфогіпс у концентрації 6,5 грама на дм<sup>3</sup> органічних відходів у вигляді муніципальних мулових осадів вологістю не менше 80 %, регулюють співвідношення хімічного споживання кисню до дози фосфогіпсу на рівні 0,1 та віку мулу в діапазоні 5-11 діб і виділяють сполуки фосфору з подальшим реагентним видаленням та отриманням фосфорного добрива та біокомпозиту.

UA 133504 U



Фиг. 1

Корисна модель належить до технології обробки мулових осадів та відходів хімічної промисловості з їх детоксикацією та виділянням сполук фосфору в анаеробних умовах та отриманням корисних продуктів обробки.

5 Відомий спосіб видалення фосфору і магнію при очищенні стічних вод активним мулом і система виділення струвіту [пат. РФ. 2454374, МПК 021 3/00(2006.01), 2009].

Система виділення струвіту організована таким чином: перший освітлювач для отримання першого мулу і потоку органічних відходів з стічних вод; ферментер для ферментації органічних відходів в потоці стічних вод для отримання ферментованого мулу і перший загушувач для загушення ферментованого мулу; при цьому ферментер і перший загушувач утворюються, вуглецевмісні сполуки, що легко біорозкладаються, з органічних стоків в потоці стічних вод; при 10 цьому аеротенк з'єднаний з другим освітлювачем, на виході з якого отримують активоване мул; сепаратор, з'єднаний з першим згушувачем і другим освітлювачем, для отримання потоку, збагаченого фосфором і магнієм, і окремого потоку, збідненого фосфором і магнієм; реактор для ферментативного розкладання, з'єднаний з сепаратором, для розділення потоку, збідненого фосфором і магнієм, разом з ферментованим мулом; апарат зневоднення з'єднаний з реактором для ферментативного розкладання, для отримання мулу, збідненого фосфором і магнієм, але збагаченого аміаком; і струвітного реактору, що призначений для реакції збагаченого аміаком мулу і збагаченого фосфором і магнієм потоку з утворенням струвіту, збагаченого аміаком, фосфором і магнієм.

20 Недоліками такого способу є процес утворення струвіту, що може мати негативні ефекти при експлуатації обладнання, також відсутня утилізація надлишкового активного мулу, який утворюється при обробці стічних вод та при цьому накопичується як відхід на мулових майданчиках.

Відомий спосіб і пристрій для обробки осаду стічних вод [пат. США № 5618442, МПК C02F 11/14, 1997], що має етапи подачі осаду з необхідною швидкістю, змішування осаду з щонайменше однієї лужної добавкою для підвищення рН суміші до бажаного рівня.

Реалізація відомого способу основана на безперервній подачі суміші мулу і лужної добавки на вхідний отвір камери пастеризації, що має пристрій для нагрівання, нагріваючи камеру пастеризації для підтримки мінімальної температури суміші осаду і лужної добавки при 30 безперервну транспортування суміші осаду і лужної добавки протягом необхідної тривалості через камеру пастеризації, так що тиксотропна суміш не стає водянистою і безперервно вивантажується з випускного отвору камери, при цьому шкідливі патогенні мікроорганізми гинуть в осаді.

Основним недоліком способу, що зазначався, є відсутність обґрунтування напрямків можливої утилізації продукту обробки і характеристики отриманих його фізико-хімічних характеристик. До того процес енерговитратний і вимагає постійного регулювання рН та внесення вартісних лужних добавок.

Відомий спосіб [пат. США № 6112458, МПК A01B 79/02; C05F 11/08; C02F 3/32, 2000], що описує процес конверсії осаду стічних вод в гумус за допомогою повного циклу наповнення 40 таким чином, щоб в першому циклі первинний польдер заповнювався до заданої висоти осадом стічних вод. Після цього вміст води в рідкому осаді стічних вод в основному польдері зменшується, переважно шляхом дренажування, і проводиться засіяння з швидко зростаючими рослинами з дрібним корінням, переважно травою. Потім рослини в первинному польдері піддаються періоду зростання, який завершує перший цикл. Один цикл займає близько 12 45 місяців.

Цей спосіб отримання продукту з осадів стічних вод можна віднести до процесів фіторемедіації, при цьому не вказані види рослин, які використовуються в обробці, що впливає на процес детоксикації осадів і кінцеві фізико-хімічні та біохімічні властивості отриманого такого гумусу. До недоліків відомого способу відноситься формування рослинної маси, що акумулює 50 токсичні речовини, зокрема важкі метали, з осадів стічних вод, що вимагає її подальшого знешкодження.

Як найближчий аналог є спосіб обробки органічних відходів з видаленням важких металів, за яким органічні відходи і добавку, що містить неорганічні сірковмісні сполуками, піддають анаеробному збродженню з утворенням біогазу, який містить сірководень, що використовують 55 для подальшого осадження важких металів у формі нерозчинних сульфідів, та розділення збродженої суміші на тверду і рідку фракцію [пат. України на винахід 103087, МПК C05F 11/00, 2013]. Як добавку, яка містить неорганічні сірковмісні сполуки використовують неорганічні малорозчинні відходи хімічної промисловості, що належать до малонебезпечних речовин IV класу небезпеки, які змішують перед анаеробним збродженням з органічними відходами до 60 отримання однорідної і стабілізованої суміші у співвідношенні, що забезпечує перехід

малорозчинних сульфатів у розчин в концентрації не менше 1 грама іонів сірчаних сполук на літр осадів, при цьому анаеробне збродження проводять у мезофільному режимі. Як органічні відходи використовують сирий органічний осад з первинних відстійників разом з надлишковим активним мулом вологістю менше 60 %, зволожені муловою водою, яку беруть з дренажної системи мулових площадок очисних міських споруд у кількості, що забезпечує вологість осадів 85-97 %.

У запропонованому технічному рішенні як додаткове джерело сполук сірки у малорозчинній формі та корисних мікро- і макроелементів вносять малорозчинні неорганічні відходи хімічної промисловості IV класу небезпеки, що є малонебезпечними. Малорозчинні сірковмісні мінеральні відходи хімічної промисловості IV класу небезпеки, такі як наприклад фосфогіпс, є джерелом кальцію, фосфору, сірки і біофільних мікроелементів, які необхідні для росту і розвитку рослин, а отже покращують агрохімічні та екологічні властивості органічних відходів.

Основним недоліком аналогу є відсутність процесу виділення сполук фосфору в процесі обробки, що дозволяє покращити екологічні показники очищеної рідкої фази при її скиді в водні об'єкти (лімітує надходження фосфатів та процес евтрофікації) та продукувати кілька видів екологічно безпечних кінцевих продуктів обробки із розширенням сфери їх застосування. При цьому у аналогу не визначено впливу хімічною споживання кисню (ХСК) на процес сульфатредукції, то є також фактором впливу на ефективність обробки. Крім того, для інтенсифікації розвитку бактеріальної культури доречним є переведення процесу обробки в неперервний режим ферментації, то збільшило б продуктивність біореактора.

В основу корисної моделі поставлено задачу удосконалення відомого способу обробки відходів з видалення важких металів сірководнем шляхом виділення сполук фосфору на стадії анаеробного збродження з подальшим реагентним видаленням із системи із збереженням активної біомаси мікроорганізмів. Це дозволяє не тільки здійснити осадження іонів важких металів у формі нерозчинних сульфідів, але й отримати кілька видів товарних продуктів: екологічно безпечного біогенного органо-мінерального композиту (біокомпозит), що стимулює розвиток корисної біомаси та захисні властивості ґрунтового комплексу в процесах відновлення деградованих земель, та мінерального високоякісного фосфорного добрива для застосування в сільському господарстві. При цьому спосіб, що заявляється, направлений також на отримання екологічного ефекту, то проявляється у зниженні рівня антропогенного навантаження на навколишнє середовище від місць складування та накопичення фосфогіпсових відходів та мулових осадів міських очисних споруд.

Поставлена задача вирішується тим, що у відомому способі обробки відходів, за яким органічні відходи і фосфогіпс, змішують до отримання однорідної і стабілізованої суміші та піддають анаеробному збродженню з утворенням біогазу, який містить сірководень, що використовують для подальшого осадження важких металів, та розділенням зброженої суміші на тверду і рідку фракцію, згідно корисної моделі, перед анаеробним збродженням додатково виконують нітрифікацію та денітрифікацію техногенних відходів, крім того на стадії анаеробного збродження здійснюють дефосфотацію, при цьому вносять фосфогіпс у концентрації 6,5 грама на  $\text{дм}^3$  органічних відходів у вигляді муніципальних мулових осадів вологістю не менше 80 %, регулюють співвідношення хімічного споживання кисню до дози фосфогіпсу на рівні 0,1 та віку мулу в діапазоні 5-11 діб і виділяють сполуки фосфору з подальшим реагентним видаленням та отриманням фосфорного добрива та біокомпозиту.

При цьому нітрифікацію, денітрифікацію та анаеробне збродження можуть виконувати у двох технологічних режимах: мезофільному або психофільному. Використання двох режимів у процесі обробки муніципальних мулових осадів та фосфогіпсових відходів суттєво знижує витрати енергії на обробку та спрощує конструкції біореакторів на всіх стадіях обробки за рахунок скасування обладнання для підігріву.

Слід зазначити, що впровадження стадії нітрифікації та денітрифікації техногенних відходів дозволяє провести їх комплексну обробку і підвищити ефективність анаеробного збродження в умовах сульфатредукції з виділенням сполук фосфору у рідку фазу. Це відбувається внаслідок створення умови для розвитку облигатних анаеробів, таких як сульфатвідновлюючих бактерій (СВБ). При цьому доза фосфогіпсу становить 6,5 грама на  $\text{дм}^3$  муніципальних мулових осадів, то відповідає умовам розвитку ацитатокластичних СВБ для стимулювання виділення фосфат-іонів. У процесі метаболізму СВБ відбувається виділення сірководню та легких жирних кислот (ЛЖК), що впливає на активність ферментних систем клітин активного мулу, внаслідок чого відбувається виділення метал фосфатних комплексів, відповідно опосередковано стимулюється активність фосформобілізуючих мікроорганізмів, а сульфід та гідросульфід осаджується разом з іонами металів в сульфідній твердій фракції. Фосфати заліза руйнуються, і відбувається утворення сульфїду заліза. При цьому фосфат-іони виділяються в рідку фазу.

При цьому фосфогіпс розглядається як кислотостійкий мінеральний носій, що додатково виступає джерелом макро- і мікроелементів для розвитку біоплівки. Мікроорганізми здійснюють перетворення (окиснення, відновлення) ряду неорганічних сполук субстрату, включаючи мінеральні частки фосфогіпсу, переводячи їх компоненти у більш або менш засвоювану форму в залежності від умов (рН, Eh), що ефективно можна застосовувати у біотехнологічних рішеннях детоксикації та дефосфотації стоків та мулових осадів.

Оптимальне співвідношення ХСК до дози фосфогіпсу (ФГ) взято значення 0,1 при початковій концентрації фосфогіпсу 6,5 г/дм<sup>3</sup>. Разом із збільшенням значення ХСК/ФГ до 0,1 спостерігалось збільшення кількості виділених фосфатів у розчин. При подальшому збільшенні співвідношення ХСК/ФГ зростання концентрації фосфат-іонів не спостерігалось.

Використання як органічних відходів муніципальних мулових осадів з вологістю не менше 80 %, що містять зв'язані у своїй структурі сполуки фосфору, дозволяє здійснювати рідкофазне культивування мікроорганізмів у просторі анаеробного біореактору та забезпечити ефективне перемішування суміші відходів і виділення фосфат-іонів у розчин. Оптимальне значення віку мулу знаходиться в діапазоні 5-11 діб, при якому швидкість утворення ЛЖК, ацетатів і ефективність видалення фосфору досягають максимальних значень (більше 80 %).

Таким чином, використання способу, що заявляється, у сукупності з усіма суттєвими ознаками, включаючи відмінні, дозволяє здійснювати обробку муніципальних мулових осадів разом із фосфогіпсом з осадження важких металів у формі нерозчинних чи малорозчинних сульфідів, при цьому дозволяє виділити фосфат-іони з подальшим реагентним осадженням та отриманням мінерального фосфорного добрива і здійснити глибоку аеробно-анаеробну мінералізацію муніципальних мулових осадів з конверсією фосфогіпсу та виробництвом органо-мінерального біокомпозиту на стадії анаеробного збродження в умовах сульфатредукції. Такий біокомпозит при впровадженні в ґрунтовий комплекс взаємодіє з його біотичною компонентою та здійснює стимулюючу дію на природні процеси гуміфікації та мінералізації, що впливає на буферні властивості ґрунтів. Крім того, відбувається зниження антропогенного навантаження від об'єктів складування та накопичення техногенних відходів.

На фіг. 1 наведена технологічна схема здійснення способу. Відповідно до якої: 1 - вхідний потік на очищення; 2 осад, що містить осаджені сполуки фосфору (фосфорні добрива); 3 - рециклінг частки зброджених мулових осадів; 4 - нітратний оборотний цикл; 5 - утворений біокомпозит на утилізацію; 6 - очищена рідка фаза; 7 - резервуар-усереднювач; 8 - радіальний відстійник; 9 - насос; 10 - теплообмінник; 11 - аеробний біореактор; 12 - анаеробний біореактор для здійснення стадії денітрифікації; 13 - анаеробний біореактор для анаеробного збродження із здійсненням процесу дефосфотації; 14 - бункер-дозатор дигідратного фосфогіпсу; 15 вторинний відстійник; 16 - бункер осадження для реагентного видалення фосфору із рідкої фази; 17 - компресор.

На фіг. 2 наведено графік залежності між концентрацією вивільнених фосфатів та дозою фосфогіпсу в процесі анаеробного збродження мулових осадів.

На фіг. 3 зображено зміни концентрації фосфатів у рідкій фазі до і після анаеробного збродження при внесенні фосфогіпсу.

На фіг. 4 наведено графік, що ілюструє вплив на процес виділення фосфатів співвідношення ХСК до дози фосфогіпсу.

У відповідності до фіг. 1 вхідний потік 1 стоків та муніципальних мулових осадів з резервуара-усереднювача 7 самопливом надходить до радіального відстійника 8 та насосом 9 перекачується до теплообміннику 10, де віддає залишкову теплоту і надходить до аеробного біореактору 11 на стадію аеробного окиснення (нітрифікації), до якої компресором 17 підводиться повітря для аерації. Потім здійснюється нітратний оборотний цикл 4, за яким стоки та муніципальні мулові осаді після нітрифікації надходять до анаеробного біореактора 12, де відбувається стадія денітрифікації, з якої газова фаза, що містить сполуки азоту та вуглецю відводиться в аеробний біореактор 11 для додаткового залучення в процес аерації. У подальшому частково оброблені стоки направляються в анаеробний біореактор 13 для анаеробного збродження при внесенні фосфогіпсу, що дозовано надходить із бункера-дозатору 14. Надалі зброджена суміш надходить у вторинний відстійник 15, де після розділення на тверду і рідку фазу, здійснюється рециклінг 3 частки зброджених мулових осадів та вивантаження утвореного органо-мінерального продукту (біокомпозит) 5 на утилізацію. Рідка фаза надходить до бункера осадження 16 для реагентного видалення фосфору із рідкої фази, з якого окремо відводиться осад 2, що містить осаджені сполуки фосфору (фосфорні добрива) та очищена рідка фаза 6.

## Приклад

Розроблена технологічна схема за способом (фіг. 1) включає тристадійне очищення з високонавантаженою першою стадією аеробного окиснення з віком мулу 0,5 доби і гідравлічним часом перебування 0,45 годин. Ефективність видалення ХСК на цій стадії може досягти 32-50 %. При короткому часі перебування 0,45 години органічна речовина тільки сорбується на активний мул, але не встигає поглинатися клітиною, що сприятливо позначається на подальшій газогенерації в анаеробних біореакторах (12 та 13).

Стадія денітрифікації здійснюється з підтриманням віку активного мулу на рівні 5-10 діб в залежності від температури. Рівень розчиненого кисню підтримується від 0,1 до 0,97 мг/дм<sup>3</sup>. В психрофільних умовах (20 °С) при проектуванні час гідравлічного утримання приймають 12 доби та 0,5-1 доби у мезофільних умовах (30-35 °С). Чим більше час гідравлічного утримання субстрату (сирого муніципального мулового осаду), тим вище потенційний вихід ХСК речовини, що розчиняється. Визначено, що в стаціонарному режимі, вихід розчиненої органічної речовини з анаеробного біореактора 12 з розширеним шаром мулу (гідролізат і залишок розчиненої речовини міських стоків) за 0,5 доби може досягти ~30 % від ХСК речовин стоків, що біологічно розкладаються.

На стадії анаеробного збродження в анаеробному біореакторі 13 здійснюється виділення фосфат-іонів із муніципальних мулових осадів в умовах сульфатредукції, що надходять з попередніх стадій біологічного очищення. Оптимальне значення віку мулу, де швидкість утворення ЛЖК, ацетатів і ефективність видалення фосфору досягають максимальних значень, лежать в діапазоні 5-11 діб у мезофільних умовах для досягнення показників розпаду органічної речовини до 65 % і ступенем виділенням фосфат-аніонів не менше 70 %. Питомий рівень газотворення становить від 650 дм<sup>3</sup>/г беззольної речовини. Гідравлічний час утримання стоків 1,5-2 години.

До муніципальних мулових осадів додається фосфогіпс в процесі анаеробного збродження в анаеробному біореакторі 13, який за фізичними властивостями близький до суперфосфату. При цьому відбувається утилізація фосфогіпсу близько 6,5 кг/м<sup>3</sup> осадів, що подаються на очищення.

Вміст основних компонентів фосфогіпсу в перерахунку на оксиди представлено в табл. 1.

Таблиця 1

Склад фосфогіпсу в оксидній формі, %

CaO	SO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
28-36	52-61	0,1-0,2	0,1-0,3	1,2-1,9	0,3-1,3

Для поліпшення умов життєдіяльності бактерій і відповідного поліпшення ефекту очищення стоків та/або муніципальних мулових осадів в аеробний біореактор передбачена подача повітря від повітрорудок для насичення (аерації) стоків киснем повітря. Подача повітря здійснюється в ерліфтну зону кожної секції через перфоровані трубопроводи. Насичені киснем стоки циркулюють через робочу зону аеробного біореактора 11 на аеробній стадії і очищаються бактеріями, іммобілізованими на волокнистих носіях. Аерація аеробного біореактора 11 здійснюється за рахунок ежекції повітря з атмосфери за допомогою насоса 17 і газів, що відходять із анаеробного біореактора 12 для здійснення стадії денітрифікації.

Підготовлена суміш надходить в анаеробний біореактор 13 стадії збродження, де відбувається вивільнення фосфат-іонів у рідку фазу, та заповнює його на 2/3 об'єму. Процес обробки проводять при температурі 30-35 °С. Перетворення відбувалися за участі СВБ, що належать до роду *Desulfovibrio*. Процес сульфатредукції супроводжувався процесом виділення фосфатів.

Очищена рідка фаза 6 після осадження фосфатів у бункер осадження 16 може збиратися у відсіки-накопичувачі і самопливом надходить в насосну очищених стоків міських очисних споруд. Отримана з вторинного відстійника 15 тверда фракція є органо-мінеральним біокомпозитом 5.

Анаеробні біореактори (12 та 13) батарейного типу. Секція біореактора є вертикальною трубою d=350 мм (матеріал - пластмаса), висотою 4,5 м. У кожну секції анаеробного біореактора 13 відбувається автоматичне підведення фосфогіпсу із бункера-дозатора 14. У верхній частині блоків змонтовані газовідводні колектори, які з'єднані з секціями реактора.

Утворена два тини твердої фази: осад, що містить осаджені сполуки фосфору (фосфорні добрива) 2 та біокомпозит 5 на основі зброджених мулових осадів разом з фосфогіпсом.

У процесі анаеробної стабілізації формується біокомпозит, який після відділення від рідкої фракції та просушування має сіро-коричневе забарвлення та за консистенцією нагадує агреговані ґрунтові частки.

5 Серед основних компонентів мінеральної складової біокомпозиту можна виділити такі: кварц або аморфний кремнезем -  $\text{SiO}_2$ ; гідроксид калію (потазіум гідроксид) -  $\text{KOH}$ ; брушит -  $\text{CaPO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; кальцид  $\text{CaCO}_3$ , сульфат амонію (маскагніт); сульфід заліза (марказит), цинку(сфалерит), міді (ковеліт), хрому тощо, які утворюють складну сульфідну фракцію. Вміст основних елементів в органо-мінеральному композиті на основі мулових осадів та фосфогіпсу, отриманого після їх сумісної анаеробної стабілізації в умовах дисиміляційної сульфатредукції наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Вміст основних елементів в біогенному композиті у перерахунку на оксиди, %

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$
37,65	8,4	31,3	3,2	1,7	3,4
$\text{SO}_3$	$\text{ZnO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CuO}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{NiO}$
9,5	0,01	0,45	0,003	0,5	0,0014

15 При цьому сполуки фосфору були виділені в рідку фазу з подальшим осадження гідроксидом кальцію у формі  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  та можуть бути застосовані в комплексі з одержаним органо-мінеральним біогенним продуктом (біокомпозитом). Біологічне видалення сполук фосфору із стоків та мулових осадів на очисних спорудах дозволяє отримати екологічно безпечні добрива, що є важливим аспектом при утилізації його в сільському господарстві. Слід відмітити, що отримані фосфорні добрива не містять шкідливих домішок, зокрема важких металів, у порівнянні з отриманими мінеральними добривами з природньої фосфатної

20 мінеральної сировини (фосфоритів). При цьому можлива сумісна обробка ґрунту отриманими фосфорними добривами та органо-мінеральним біокомпозитом, і по дозволить отримати біодоступну форму фосфору для росту рослин внаслідок інтенсифікації активності фосформобілізуючих бактерій у просторі ризосфери кореневих систем.

25 Доза фосфогіпсу, що вносилась в анаеробний біореактор, як джерело сульфату для розвитку СВБ, впливала на величину видалення фосфатів. Зниження концентрацій фосфогіпсу мало тісний кореляційний зв'язок із процесом вивільнення фосфат-іонів (фіг. 2). Так, із збільшенням концентрації фосфогіпсу до значення  $7000 \text{ мг/дм}^3$  подальшого зростання фосфатів у розчинні не спостерігалось. Відповідно раціональним є дозування фосфогіпсу не більше  $6500 \text{ мг/дм}^3$ .

30 Концентрація фосфатів в мулових осадах, що подаються в анаеробний реактор, варіювалася у відносно широкому діапазоні від  $32 \text{ мг PO}_4^{3-}/\text{дм}^3$  до  $67 \text{ мг PO}_4^{3-}/\text{дм}^3$ . Концентрація фосфатів у вихідному погоні анаеробного біореактора збільшується до значень у діапазоні від  $112 \text{ мг PO}_4^{3-}/\text{дм}^3$  до  $179 \text{ мг PO}_4^{3-}/\text{дм}^3$ . Це означає, що в результаті активності сульфатредукуючих мікроорганізмів спостерігалось збільшення концентрації фосфатів у розчинні в 3-5 разів (фіг. 3).

Разом із вивільненням фосфатів вимірювали видалення органічного субстрату, що виражається у змінах величини хімічного споживання кисню (ХСК).

40 ХСК водної витяжки (1:1) муніципальних мулових осадів, що подається в анаеробний реактор, знаходився в діапазоні значень  $300 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$  до  $376 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ . ХСК водної витяжки після обробки в анаеробному реакторі набагато нижчий і знаходився в діапазоні значень  $96-147 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ .

45 Максимальне значення ХСК, що дорівнює  $181 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$  вимірювали в стоках на початковій стадії роботи реактору. При проходженні стадії індукції, що складає 5 діб в стаціонарному режимі роботи періоду 10-15 днів після введення в експлуатацію біореактора всі вимірювання показали значення ХСК нижче  $145 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ .

50 Наявність джерела вуглецю та енергії впливає на біохімічний процес виділення фосфатів з мулу. Це відбувається тому, що в анаеробних умовах фосформобілізуючі мікроорганізми здійснюють конверсію органічних сполук та переводять малорухомі сполуки фосфору у розчинну форму (роли *Bacillus* (*B. megaterium*, *B. subtilis*), *Penicillium*, *Aspergillus* тощо). Процес анаеробного вивільнення фосфатів посилюється шляхом введення у систему дигідратного фосфогіпсу та відповідно стимулюванням розвитку сульфатредукторів, що виділять продукти

власного метаболізму у середовище та опосередковано стимулюють діяльність фосфатмобілізуючих мікроорганізмів та інтенсифікують виділення фосфат-іонів у розчин.

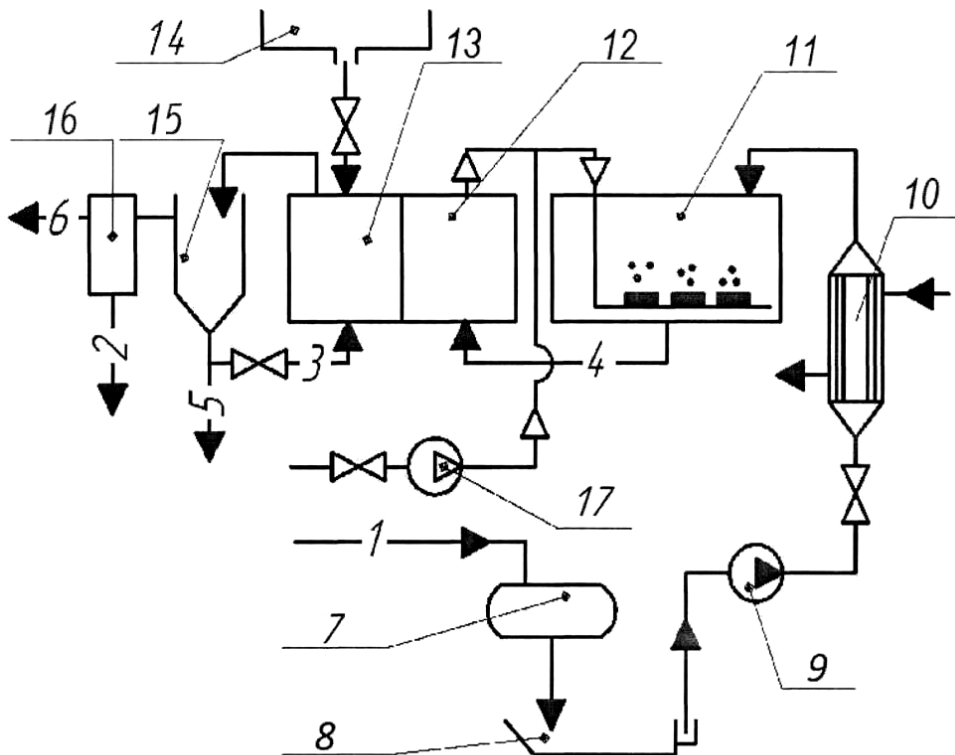
Для розуміння синергічного ефекту сумісного впливу навантаження за ХСК та концентрації фосфогіпсу на метаболічну активність анаеробних груп мікроорганізмів у процесі вивільнення фосфатів було дослідження вплив співвідношення ХСК до вмісту дози фосфогіпсу на відновлення фосфатів (фіг. 4). Разом із збільшенням значення ХСК/ФГ до 0,1 спостерігалось збільшення кількості виділених фосфатів у розчин. При подальшому збільшенні співвідношення ХСК/ФГ зростання концентрації фосфат-іонів не спостерігалось.

Таким чином, спосіб, що пропонується, включає аеробно-анаеробний процес конверсії стоків та муніципальних мулових осадів, забезпечує просторову sukcesію мікроорганізмів і трофічний ланцюг гідробіонтів із залученням техногенних мінеральних ресурсів (фосфогіпсові відходи) для стимулювання розвитку необхідних еколого-трофічних груп в процесі вивільнення фосфатів та отриманням таких корисних продуктів як фосфорного добрива та біокомпозиту.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

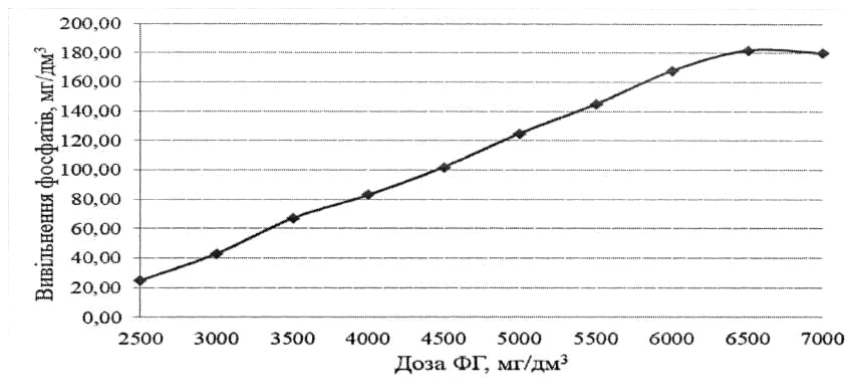
1. Спосіб обробки техногенних відходів з видаленням важких металів і отриманням фосфорного добрива та біокомпозиту, за яким органічні відходи і фосфогіпс змішують до отримання однорідної і стабілізованої суміші та піддають анаеробному збродженню з утворенням біогазу, який містить сірководень, що використовують для подальшого осадження важких металів, та розділяють зброджену суміш на тверду і рідку фракцію, який **відрізняється** тим, що перед анаеробним збродженням додатково виконують нітрифікацію та денітрифікацію техногенних відходів, крім того на стадії анаеробного збродження здійснюють дефосфотацію, при цьому вносять фосфогіпс у концентрації 6,5 грама на  $\text{дм}^3$  органічних відходів у вигляді муніципальних мулових осадів вологістю не менше 80 %, регулюють співвідношення хімічного споживання кисню до дози фосфогіпсу на рівні 0,1 та віку мулу в діапазоні 5-11 діб і виділяють сполуки фосфору з подальшим реагентним видаленням та отриманням фосфорного добрива та біокомпозиту.

2. Спосіб обробки техногенних відходів з видаленням важких металів і отриманням фосфорного добрива та біокомпозиту за п. 1, який **відрізняється** тим, що нітрифікацію, денітрифікацію та анаеробне збродження здійснюють у мезофільному або психрофільному технологічному режимі.

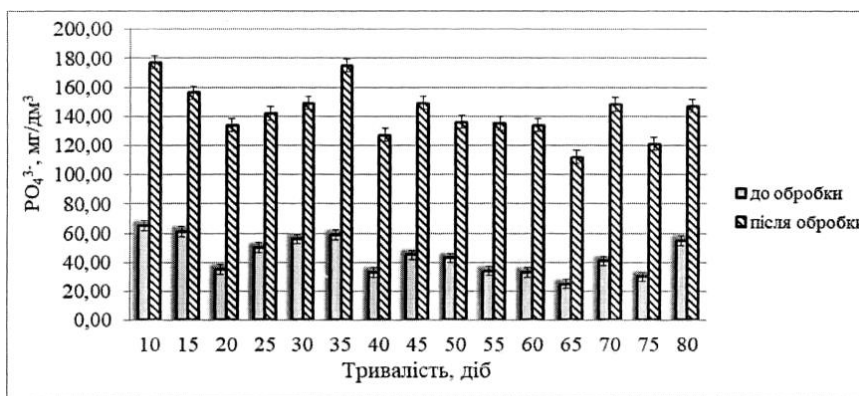


Фіг. 1

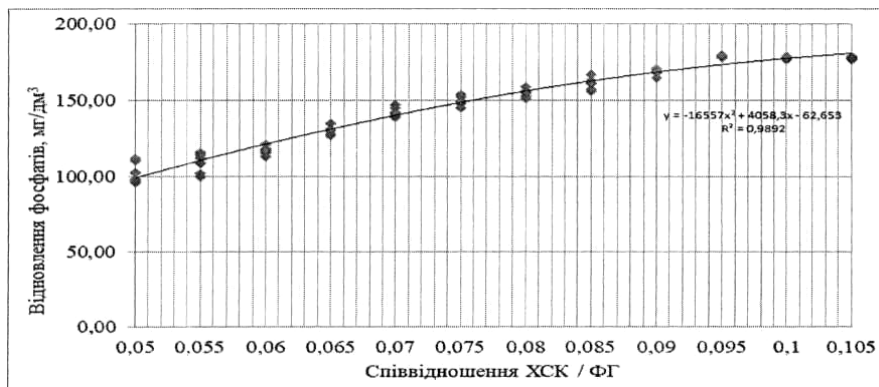




Фіг. 2



Фіг. 3



Фіг. 4

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601