

VIENAS IŠ BŪDŲ MAŽINTI AMONIO JONŲ KONCENTRACIJĄ
DUMBLO VANDENYJEEglė Šlajūtė¹, Aušra Mažeikienė²

Vilniaus Gedimino technikos universitetas

El. paštas: ¹egleslajute@gmail.com; ²ausra.mazeikiene@vgtu.lt

Santrauka. Sausinant pūdytą dumblą centrifugomis išsiskiria skystis, kuriame gali būti didelės amonio jonų koncentracijos (iki 1750 mg/l). Taip užterštas ir papildomai nevalytas dumblo vanduo, grąžinamas į nuotekų valymo įrenginių pradžią, gali trukdyti nuotekų ar dumblo valymo procesams, būtent, kai siekiama pašalinti azotą ir fosforą. Nagrinėjamas gamtinio sorbento ceolito panaudojimas amonio jonams šalinti iš dumblo vandens maišaluose ar skystį filtruojant pro ceolito užpildus. Tyrimams naudota 0,8–1,6 mm ir 1,6–2,5 mm dydžio ceolito grūdėliai. Didžiausias amonio jonų šalinimo iš skysčio efektyvumas (iki 98 %) buvo pasiektas, kai ceolito grūdėliai 0,8–1,6 mm dydžio.

Reikšminiai žodžiai: dumblo vanduo, amonio jonai, ceolitas.

Įvadas

Pastaraisiais metais vis daugiau Lietuvos vandentvarkos įmonių stotasi nuotekų dumblo pūdytuvus ir gamina biodujas. Po pūdyto dumblo sausinamas naudojant filtrus ar centrifugas: šio proceso metu atskiriama skystoji dumblo frakcija. Dumblo vandenyje, kuris yra grąžinamas į pagrindinį nuotekų srautą valykloje, dažnai esti didelės fosfatų ir amonio jonų koncentracijos. Šie teršalai sudaro apie 15–20 % viso suminio azoto (N_b) ir bendrojo fosforo (P_b) teršalų kiekio, patenkančio į biologinį nuotekų valymo procesą (Constantine 2006; Thornton *et al.* 2007). Iš dumblo sausinimo įrenginių atitekančiame skystyje amonio jonų koncentracija siekia 200–700 mg/l NH_4^+ (Thornton *et al.* 2007) arba 500–1500 mg/l NH_4^+ (Gustavsson 2010). Šie tirpalai gali padidinti bendro nuotekų srauto azoto koncentraciją >25 %. Olandijos nuotekų valymo įrenginiuose dumblo vanduo, kuriame didelė amonio jonų koncentracija, apkrovą suminiu azotu padidino iki 25 %, nors jo į visą įtekantį srautą tebuvo tik 2 % (Thornton *et al.* 20067). Sausinant dumblą atskiriamas skystis sudaro tik nedidelę dalį bendro nuotekų debito, tačiau didelės amonio jonų koncentracijos jame sukelia neproporcingai didelį žalingą poveikį. Dėl papildomos į valyklą atitekančių nuotekų taršos amonio jonais vandentvarkos įmonėms vis sudėtingiau laikytis gana griežtų suminio azoto šalinimo iš nuotekų aplinkosauginių reikalavimų (LR Aplinkos ... 2001). Pavyzdžiui, nuo 2010 m., kai ėmė veikti dumblo pūdytuvai, labai išaugo AB „Klaipėdos vanduo“ valymo įrenginių apkrova amoniu. 2011 m. rudens pabaigoje nuotekų valykloje

buvo pastebėta, kad valytose nuotekose didėja amonio koncentracija. Lėtėjant nitrifikacijai, N_b koncentracija valytose nuotekose priartėjo prie didžiausios leidžiamosios 10 mg/l koncentracijos, o ilgainiui netgi viršijo (Girdvainis 2013). Į nuotekų valyklą atitekančio srauto užterštumas amonio jonais apsunkina ir suminio fosforo biologinio šalinimo iš nuotekų procesus, nes didesnei NH_4^+ koncentracijai mažinti nitrifikacijos ir denitrifikacijos metu būtinas ilgesnis veikliojo dumblo amžius (~20 parų), o šalinant fosforą reikėtų, kad dumblo amžiaus reikšmės būtų kuo mažesnės (~5 paros). Didelės NH_4^+ koncentracijos bioreaktoriuose ir pūdytuvuose slopina mikroorganizmų fermentų procesus, todėl šie jonai laikomi inhibitoriais. Pūdytuvuose slopinama metanogeninių bakterijų veikla, ir pailgėja pūdyto dumblo trukmė (Calli *et al.* 2005; Wang *et al.* 2010).

Galimi keli amonio jonų bei N_b koncentracijų mažinimo nuotekų valykloje būdai: 1) gerinti bioreaktorių veikliojo dumblo sedimentacines savybes cheminiais reagentais; 2) didinti biologinio valymo įrenginių nitrifikacijos zoną; 3) įterpti į biologinius reaktorių koncentruotųjų biopreparatų; 4) valyti sausinamo pūdyto dumblo vandenį prieš grąžinant jį į nuotekų valyklos pradžią. Pastarasis būdas būtų priimtinausias – kaip papildomos nuotekų taršos amonio jonais prevencija. Dumblo skystį galima būtų valyti cheminiais, biologiniais ir sorbciniais metodais. Biologinis valymas ne visada efektyvus, nes mikroorganizmai jautriai reaguoja į kintančias aplinkos sąlygas, o taikyti cheminius metodus

būtinis didelės investicijos, ir jie prastesni aplinkosauginiu aspektu. Mokslinėje literatūroje (Rožic *et al.* 2000; Mažeikiene *et al.* 2008; Jafarpour *et al.* 2010; Ivanova *et al.* 2010) natūraliam vandeniui bei nuotekoms valyti rekomenduojami gamtiniai sorbentai. Ceolitas (klinoptilolitas), papildytas amonio jonais, gali būti panaudotas kaip trąša žemės ūkyje (Mašauskas *et al.* 2008). Darbo tikslas buvo ištirti Vilniaus nuotekų valykloje sausinant dumblą susidarancio vandens užterštumą amonio jonais ir jį sumažinti naudojant gamtinį ceolitą.

Tyrimų metodika

Eksperimentinis tyrimas vyko 2012-06-01–2013-02-28 laikotarpiu. Į VGTU Vandentvarkos katedros chemijos laboratoriją atvežta sausinamo nuotekų dumblo vandens ėminių iš Vilniaus nuotekų valyklos. Buvo matuojama amonio jonų koncentracija atvežto skysčio mėginiuose. NH_4^+ koncentracijos ėminiuose mažinimo tyrimai atlikti naudojant gamtinį ceolitą. Ceolito (atvežtas iš Ukrainos, Sokirnicos radimvietės) frakcijos (0,8–1,6; 1,6–2,5; 2,5–3,2 mm skersmens grūdėliai) atrinktos naudojant kalibruotus sietus. Šių frakcijų 100 ir 200 g masės ėminiai buvo maišomi su 500 ml dumblo skysčio automatinėje maišyklėje 30 min. 100 suk./min. greičiu, tada paliekama nusistovėti dar 30 min., ir matuojama amonio jonų koncentracija filtruotuose mėginiuose. Filtruota pro membraninius 100 mm skersmens KAS FILPAP filtrus (poros 3,0 μm). Amonio jonų koncentracijai mėginiuose nustatyti naudota testas MerckSpectroquant, 1.00683.0001 Ammoniumtest (matavimo ribos 5,0–150 mg/l NH_4^+) ir spektrofotometras Genesys 10 Vis (nuskaitymas nuo 190–1100 nm). Mėginiai, kurių NH_4^+ koncentracijos didesnės (5 ml), buvo skiedžiami distiliuotu vandeniu (skiedimo santykis 1:10; 1:100 ir 1:1000), ir atitinkamai nustatoma amonio jonų koncentracija. Taip pat atlikti NH_4^+ koncentracijos ėminiuose mažinimo filtravimo būdu tyrimai. Dumblo skysčio ėminiai buvo supilami į 0,045 m skersmens cilindą ir filtruojami pro 0,5 ar 1 m aukščio ceolito (0,8–1,6; 1,6–2,5 mm) užpildą, tada nustatoma amonio jonų koncentracija filtrato mėginiuose. Košimo metodu nustatytas ir skendinčių medžiagų kiekis atsivežtuose dumblo skysčio ėminiuose. Šis metodas aprašytas Aplinkos apsaugos normatyviniame dokumente LAND 46-2007 „Vandens kokybė. Skendinčių medžiagų nustatymas. Košimo pro stiklo pluošto koštuvą metodas“. Atsivežti ėminiai skendinčių medžiagų kiekiui sumažinti buvo supilami į laboratorijoje įrengtą 1,7 m aukščio, 0,1 m skersmens cilindro formos nusodintuvą.

Rezultatai ir analizė

Nustatyta, kad Vilniaus nuotekų valykloje sausinant pūdytą dumblą išsiskiria skystoji frakcija – fugatas. Tyrimų laikotarpiu amonio koncentracija jame svyravo 1025–1750 mg/l. Tokia koncentracija atitinka minimą mokslinėje literatūroje ar yra šiek tiek didesnė. Atlikti NH_4^+ koncentracijos ėminiuose mažinimo juos maišant su ceolito frakcijomis tyrimai (1 lentelė).

1 lentelė. Amonio jonų šalinimo efektyvumas naudojant automatinę maišyklę (pradinė amonio jonų koncentracija – 1720 mg/l)

Table 1. The efficiency of removing ammonium ions using an automatic stirrer under the initial concentration of ammonium – 1720 mg/L

Bandymo Nr.	Ceolito masė, g	Frakcijos dydis, mm	* NH_4^+ koncentracija po maišymo, mg/l	Valymo efektyvumas, %
1	100	2,5–3,2	1680	2
2	200	2,5–3,2	1635	5
3	100	1,6–2,5	1310	24
4	200	1,6–2,5	835	51
5	100	0,8–1,6	556	68
6	200	0,8–1,6	180	90

Pastaba. *Pateikta vidutinė koncentracija išmatavus tris kartus, mėginį gerai išmaišius.

Kaip matyti iš rezultatų, geriausiai amonio jonus iš dumblo skysčio sorbavo smulkiausiaji ceolito frakcija, kai jos buvo naudojama daugiau (200 g). 2,5–3,2 mm dydžio ceolito grūdelių frakcija pasirodė neefektyvi (amonio jonų šalinimo iš ėminių efektyvumas tik 2–5 %), todėl vėliau tyrimuose nenaudota.

Dumblo vandens ėminiams filtruoti pro ceolito užpildus buvo išbandyta 0,8–1,6 mm dydžio ceolito frakcija. Jos pripildžius filtravimo cilindą (užpildo aukštis – 1,5 m, tūris – 2,3 l) pavyko prafiltruoti tik vieną litrą ėminio (1 pav. – į filtravimo cilindą supiltas dumblo vanduo).

Dumblo vandenyje esančios skendinčiosios medžiagos greitai užkimšo filtro užpildą. Amonio jonų šalinimo efektyvumas šiuo atveju buvo labai geras – 99,9 %, tačiau laboratorinio eksperimento sąlygomis tolesnis filtravimas buvo neįmanomas dėl mažo filtro paviršiaus ploto (0,045 m). Susidarė nuosėdų sluoksnis, ir filtras tapo hidrauliškai nepralaidus. Tolesni filtravimo tyrimai vyko užpildo aukštį sumažinus iki 1 ar 0,5 m ir pasirinkus 1,6–2,5 mm dydžio ceolito grūdelius.

Amonio jonų koncentracijos ėminiuose mažinimo filtruojant pro 1 m aukščio užpildą rezultatai pateikti 2 lentelėje.



1 pav. Ceolito grūdelių pripildytas filtravimo cilindras ir į jį supiltas dumblo vanduo

Fig. 1. Filtration barrel well-stocked of zeolite grains with sludge liquor

2 lentelė. Amonio jonų koncentracijos mažėjimas, kai užpildo aukštis 1,0 m (ceolito frakcija – 1,6–2,5 mm)

Table 2. Reduction in the concentration of ammonium ions when the height of filling – 1,0 m and the fraction of zeolite – 1,6–2,5 mm

Prafiltruotas mėginių tūris, l	Filtravimo trukmė, min.	*NH ₄ ⁺ koncentracija, mg/l		Valymo efektyvumas, %
		pradinė	filtrate	
1	4,83	1025	88	91
1,5	9,33	1025	168	84
2	14,42	1025	230	78
2,5	21,50	1025	265	74
3	29,97	1025	273	73

Pastaba. *Pateikta vidutinė koncentracija išmatavus tris kartus, mėginį gerai išmaišius.

Kaip matyti iš rezultatų, filtravimui trukus pusę valandos, amonio jonų šalinimo iš ėminių efektyvumas sumažėjo nuo 91 iki 73 %. Tam įtakos turėjo didelė pradinė amonio jonų koncentracija (1025 mg/l). Pastebėjus, kad filtro užpildą greitai užkemša dumblo skysčio skendinčiosios medžiagos (SM), šių teršalų koncentracijas bandyta sumažinti ėminus palaikant nusodintuve parą. Dumblo vandens (pradinė amonio jonų koncentracija jame buvo 1320 mg/l) nusodinimo rezultatai pateikti 3 lentelėje.

3 lentelė. Dumblo vandens, palaikyto nusodintuve 24 valandas, tyrimo rezultatai

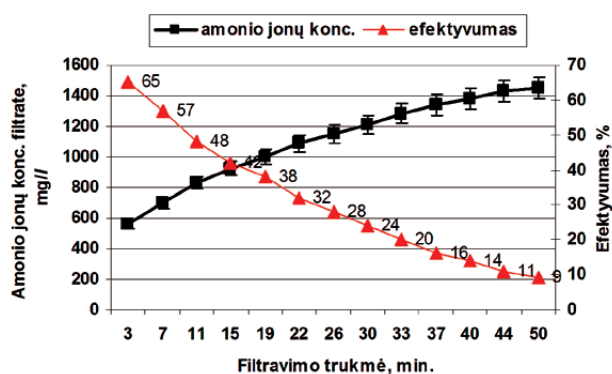
Table 3. The results of analyzed sludge liquor following 24 hours of continuance in a settler

Gylis iš kurio imti mėginiai, cm	*SM koncentracija mėginiuose, mg/l	*NH ₄ ⁺ koncentracija mėginiuose, mg/l
50	340	1650
100	270	1420
150	420	1770

Pastaba. *Pateikta vidutinė koncentracija išmatavus tris kartus, mėginius, imtus iš atitinkamo gylio, gerai išmaišius

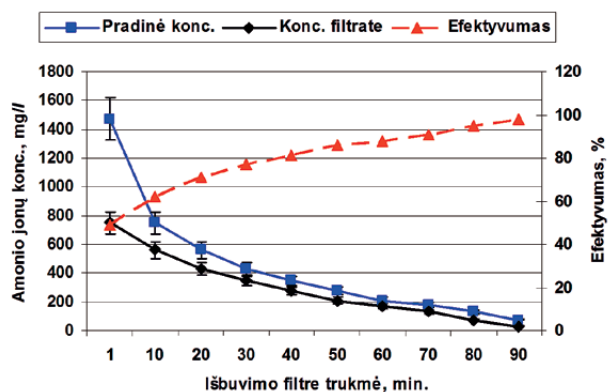
Pastebėta, kad dumblo vandeniui pabuvus nusodintuve 24 val. –20 °C temperatūroje, padidėjo amonio jonų koncentracija jame (vidutiniškai apie 300 mg/l). Dumblo skysčio nepavyko lengvai nusodinti, nes perpūdyto dumblo dalelės plūduriuoja, jas į viršų kelia išsiskiriančių dujų burbuliukai. Dėl šios priežasties perpūdytas dumblas sunkiau nusėda į dugną. Dujos išsiskiria, nes vis dar vyksta organinių medžiagų biodegradacija. Dalis suirusių medžiagų nusėda, todėl ir tyrimo atveju didžiausios SM koncentracijos gautos nusodintuvo dugne, mažesnės – paviršiuje ir mažiausios – ties viduriu. Taigi nusodinimo lauktojo efekto (kad viršutinis sluoksnis bus skaidresnis, jame sumažės SM) nesulaukta, tik pasitvirtino, kad eksperimento metu dumblo skystyje didelės SM (340–420 mg/l) ir amonio jonų (1420–1770 mg/l) koncentracijos. Dumblo skystis (13 litrų) iš nusodintuvo buvo filtruojamas pro 0,5 m aukščio (ceolito frakcija 0,8–1,6 mm) užpildo sluoksnį, rezultatai pateikti 2 paveiksle.

Iš 2 pav. matyti, kad amonio jonų šalinimo iš skysčio efektyvumas per 50 filtravimo minučių sumažėjo nuo 65 iki 9 %. Per tą laiką buvo prafiltruota 13 l dumblo skysčio.



2 pav. Amonio jonų koncentracijos mažėjimas, kai užpildo aukštis 0,5 m, ceolito frakcija – 0,8–1,6 mm (pradinė amonio jonų koncentracija dumblo skystyje – 1430 mg/l)

Fig. 2. Reduction in the concentration of ammonium ions when the height of filling - 0,5 m, the fraction of zeolite – 0,8–1,6 mm and the initial concentration of ammonium in liquor – 1430 mg/L



3 pav. Amonio jonų koncentracijos mažėjimas filtruojant 2 l skysčio ėminį (užpildo aukštis 0,5 m, ceolito frakcija 0,8–1,6 mm)

Fig. 3. Reduction in ammonium ions following the filtration of 2 L sample (height of filling – 0,5 m, fraction of zeolite – 0,8–1,6 mm)

Filtravimo greitis ~10 m/h. Paaiškėjo, kad, norint pasiekti geresnius amonio jonų šalinimo iš dumblo skysčio rezultatus, reikia ilginti skysčio išbuvimo filtruojančiame užpilde trukmę. 3 pav. pateikti amonio jonų šalinimo iš dumblo skysčio rezultatai, kai dviejų litrų ėminys buvo 10 kartų filtruojamas pro tą patį 0,5 m aukščio (ceolito frakcija 0,8–1,6 mm) užpildą, palaikant užpilde po 10 min.

Iš paveikslo matyti, kad ilginant dumblo vandens išbuvimo filtru trukmę, pasiekiamas didesnis amonio jonų šalinimo efektyvumas. Ėminiui išbuvus filtro užpilde 90 min., efektyvumas siekė 98 %, pradžioje (išbuvus 1 min.) tebuvo 49 %. Kad įvyktų amonio jonų sorbcija, kitiems eksperimento parametrams išliekant, būtina dumblo skystį išlaikyti 1,5 h. Laboratorinio tyrimo metu paaiškėjo, kad 1 l tirtu užpildo (aukštis 0,5 m, ceolito frakcija 0,8–1,6 mm) užtektų amonio jonams pašalinti iš 2,5 l dumblo vandens (kuriame pradinė amonio jonų koncentracija 1470 mg/l) 98 % efektyvumu. Įvertinus eksperimento rezultatus, smulkiausiaji tirta ceolito frakcija (0,8–1,6 mm) tinka amonio jonų koncentracijai dumblo vandens ėminiuose mažinti, tačiau reikėtų užtikrinti filtro hidraulinį pralaidumą, nes dumblo skystyje esti daug skendinčiųjų medžiagų. Laboratorinio hidraulinio eksperimento sąlygomis filtro užpildo aukštis neturėtų būti didesnis nei 50 cm, tačiau tą patį ar kelis vėlesnius filtrus galima naudoti keletą kartų. Reikėtų atlikti daugiau šios srities tyrimų, išbandyti didesnius įrenginius

Panaudoti ceolito užpildai gali būti regeneruojami natrio chlorido tirpalu arba sausinami ir naudojami žemės ūkyje kaip azotinės trąšos. Ceolitas su absorbuotais amonio jonais aprašomų eksperimentų metu nebuvo tirtas, tai – ateities uždavinys.

Išvados

1. Pūdyto dumblo vandens ėminiuose buvo gana didelė amonio jonų koncentracija (1025–1750 mg/l), šis rezultatas patvirtino hipotezę, kad sausinant dumblą centrifugose susidaro fugatas, kuriame, kaip buvo prognozuojama mokslinėje literatūroje, didelės amonio jonų koncentracijos.
2. Tyrimų metu siekta sumažinti $\text{NH}_4^+\text{-N}$ koncentracijas ėminiuose. Juos maišant su ceolito frakcijomis pasiekta 90 % efektyvumas. Tinkamiausia nustatyta smulkiausiaji iš tirtųjų frakcijų (0,8–1,6 mm), kai jos 200 g buvo maišoma (30 min.) su 500 ml dumblo skysčio ir paliekama nusistovėti dar 30 min.
3. Pastebėta, kad dumblo skysčiui išbuvus laboratorijos nusodintuve 24 val. ~20 °C temperatūroje, sėdini-mo laukto efekto nesulaukta, tačiau skystyje padidėjo $\text{NH}_4^+\text{-N}$ koncentracija (vidutiniškai apie 300 mg/l).
4. Pūdyto dumblo vandenyje esančias $\text{NH}_4^+\text{-N}$ koncentracijas galima sumažinti ~98 %, skystį filtruojant pro 0,5 m aukščio ceolito užpildą (0,8–1,6 mm frakcija) keletą kartų ir skystį išlaikant užpilde 90 min.
5. Straipsnyje aprašomi tyrimai yra tik pirmas žingsnis sprendžiant praktinę dumblo vandens užterštumo amonio jonais problemą. Šioje srityje reikėtų atlikti daugiau eksperimentinių tyrimų.

Literatūra

- Calli, B.; Mertoglu, B.; Inanc, B.; Yenigun, O. 2005. Effects of high free ammonia concentrations on the performances of anaerobic bioreactors, *Process Biochem.* 40(3–4): 1285–1292. doi:10.1016/j.procbio.2004.05.008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2004.05.008>
- Constantine, T. 2006. North American experience with centrate treatment technologies for ammonia and nitrogen removal, in *Proceedings of the Water Environment Federation 79th Annual Conference & Exposition, Dallas, TX, October 2006*.
- Jafarpour, M.; Foolad, A.; Mansouri, M.; Nikbakhsh, Z.; Saeedizade, H. 2010. Ammonia Removal from Nitrogenous Industrial Waste Water Using Iranian Natural Zeolite of Clinoptilolite Type, *World Academy of Science, Engineering and Technology* 70(2010): 939–945.
- Girdvainis, V. 2013. Biologinio nuotekų valymo nitrifikacijos proceso skatinimas biopreparatu Poliflock-NMC, *Vandentvarka* 42: 6–7.
- Gustavsson, D. 2010. Biological sludge liquor treatment at municipal wastewater treatment plants – a review, *Vatten. Journal of Water Management and Research published by the Swedish Association for Water* 66: 179–192.
- Ivanova, E.; Karsheva, M.; Koumanova, B. 2010. Adsorption of ammonium ions onto natural zeolite, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* 45(3): 295–302.

- Lietuvos Respublikos Aplinkos ministerija. 2001. Aplinkosaugos reikalavimai nuotekoms tvarkyti, 495 įsakymas, *Valstybės žinios* 87-3054.20.
- Mašauskas, V.; Mašauskienė, A.; Bernotas, S.; Kepšienė, R. 2008. Azoto trąšų su klinoptilolitu poveikis azoto ir dirvožemio plovimo mažinimui, iš *Nitratinių trąšų tobulinimas, naujų sukūrimas ir jų efektyvumo įvertinimas*: mokslinių straipsnių rinkinys. AB „Achema“, LŽI, LŽŪU, LSDI-Jonava, 18–29.
- Mažeikienė, A.; Valentukevičienė, M.; Rimeika, M.; Matuzevičius, A. B.; Dauknyš, R. 2008. Removal of nitrates and ammonium ions from water using natural sorbent zeolite (clinoptilolite), *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management* 16(1): 38–44.
<http://dx.doi.org/10.3846/1648-6897.2008.16.38-44>
- Rožič, M.; Cerjan-Stefanovic, Š.; Kurajica, S.; Vančina, V.; Hodžic, E. 2000. Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites, *Water Research* 34(14): 3675–3681.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00113-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00113-5)
- Thornton, A.; Pearce, P.; Parsons, S. A. 2007. Ammonium removal from digested sludge liquors using ion exchange, *Water Research* 41: 433–439.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2006.10.021>
- Wang, F.; Ding, Y.; Ge, L.; Ren, H.; Ding, L. 2010. Effect of high-strength ammonia nitrogen acclimation on sludge activity in sequencing batch reactor, *Journal of Environmental Sciences* 22(11): 1683–1688.
[http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60306-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60306-5)

REDUCTION IN AMMONIUM IONS IN SLUDGE LIQUOR

E. Šlajūtė, A. Mažeikienė

Abstract

Liquor rejected from the centrifugation of the digested sludge can contain the concentrations of ammonium ions up to 1750 mg/L. These loads are usually returned to the intake of wastewater treatment plants (WWTP) without additional treatment and can have a negative impact on biological wastewater and/or sludge treatment processes, e.g. phosphorus and nitrogen removal. This article deals with the use of naturally obtained sorbent, zeolite, in batch and column test procedure for removing ammonium from the rejected liquor. This research study was carried out using different sizes of zeolite particles: 0.8–1.6 mm and 1.6–2.5 mm. The highest efficiency of ammonium removal (up to 98 %) was achieved by applying the zeolite particles of 0.8–1.6 mm.

Keywords: sludge liquor, ammonium ions, zeolite.