

МИНИСТЕРСТВО НА ОБРАЗОВАНИЕТО И НАУКАТА
УНИВЕРСИТЕТ „ПРОФ. Д-Р АСЕН ЗЛАТАРОВ” - БУРГАС

ТЕХНОЛОГИЧНИ ВЪЗМОЖНОСТИ ЗА
ВЪЗСТАНОВЯВАНЕ НА РЕСУРСИТЕ ОТ
ОТПАДЪЧНИ ПОТОЦИ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертационен труд за присъждане на образователна и научна
степен „ДОКТОР” по научна специалност: 02.22.02 Технология за
пречистване на водите

на **маг. инж. Мая Богданова Станчева**

Бургас, 2022 год.

ТЕХНОЛОГИЧНИ ВЪЗМОЖНОСТИ ЗА
ВЪЗСТАНОВЯВАНЕ НА РЕСУРСИТЕ ОТ
ОТПАДЪЧНИ ПОТОЦИ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертационен труд за присъждане на образователна и научна
степен „ДОКТОР”

на **маг. инж. Мая Богданова Станчева**

Област на висше образование: 5. Технически науки
Професионално направление: 5.10 Химични технологии
Специалност: Технология за пречистване на водите
шифър: 02.22.02

Научни ръководители:

проф. д-р Валентин Ненов и доц. д-р Хюсеин Йеменджиєв

Бургас, 2022 год.

Дисертационният труд е обсъден на разширен катедрен съвет при катедра „Химични технологии“, Университет „Проф. д-р Асен Златаров” – гр. Бургас, на заседание, състояло се на 16.12.2022 год. и е насочен за разкриване на процедура за защита пред жури, определено със заповед на Ректора на Университет „Проф. д-р Асен Златаров”.

Дисертационният труд съдържа 143 страници, 30 таблици и 45 фигури. В библиографията са включени 243 заглавия.

Защитата на дисертационния труд ще се състои на от часа в зала, Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ – гр. Бургас.

Материалите за защитата са на разположение на интересуващите се в деловодството на Университет „Проф. д-р Асен Златаров” – гр. Бургас.

Автор: Мая Богданова Станчева

Заглавие: Технологични възможности за възстановяване на ресурсите от отпадъчни потоци

I. Въведение

Елементът фосфор се нарежда на 11-то място по разпространение в земната кора и, има решаващо значение за нормалното функциониране на всички биологически системи. Фосфорът е важен компонент в първичния строеж на нуклеиновите киселини, както и в клетъчните мембрани, а също така е основен елемент на енергийните молекули (АТР). В растенията фосфорът се концентрира при образуването на семената и плодовете, а при животните – в скелета и нервната система. Фосфорът е основен нутриент за растенията. Понастоящем близо 80% от добитите фосфатни скали се използват за производство на минерални торове за поддържане на световната продукция на храна (Heffer et al., 2006).

Фосфатните скали са изчерпаеми източници, след преработката им и влагането им основно като растителен тор, големи количества фосфор се откриват в отпадъчни потоци в пречиствателните станции за пречистване на отпадъчни води, в кланици и животновъдни стопанства. В близко бъдеще ще бъде от изключително значение рециклирането и повторната употреба на фосфора, който присъства в отпадъците, с цел да се намалят загубите и да се запазят съществуващите находища. Всъщност рециклирането на фосфора вече е с висок приоритет в обществото и все повече иновативни проекти биват реализирани. Понастоящем обаче повторната употреба на битовите отпадъци в селското стопанство е възпрепятствана от проблеми като: 1) наличие на нежелани метали, органични замърсители и патогени, ограничаващи рециклиране на битови отпадъци (отпадъчни утайки, отпадъци от кланици и компост от домакинства) и влагането им в земеделска земя; 2) логистични затруднения при преразпределянето на излишните общински отпадъци, като утайка от отпадъчни води от градските райони, обратно към обработваемата земя; и 3) ниска стойност на тора.

От друга страна, попаднал във водата, фосфорът е ключов елемент свързан с еутрофикация на природните водни басейни. Еутрофикацията е явление, причинено от наличието във водните басейни на нутриентите нитратен/амониев азот (N) и фосфор (P), което води до цъфтеж на алги и изчерпване на кислорода в повърхностните води. С увеличаване концентрацията на нутриентите се променят видовете съобщества от водни организми, като организмите в олиготрофните (бедни на нутриенти) води, биват заменени от еутрофни видове. Основни източници на нутриенти, които попадат във водите, са торовете, използвани в селското стопанство, животинските отпадъци, както и слабото пречистване на отпадъчни води от промишлености като хранително-вкусова, целулозна и хартиена (European Environment Agency, 2017).

В същото време ръстът на населението и съвременният начин на живот обуславят

интензивен растеж в сектор животновъдство, който създава сериозни опасения относно въздействието върху околната среда, поради натрупване на огромни обеми отпадъчни потоци, характеризиращи се с високи нива на органични и минерални замърсители, вкл. под формата на азотни и фосфорни съединения.

Целта на тази работа е изследване на отпадъчни потоци, богати на азот и фосфор и оценка на възможностите за тяхното третиране по начин, който може да постигне извличане на тези нутриенти във форма, подходяща за повторното им използване. Обект на изследванеи са отпадъчни потоци от животновъдство (оборски тор и отпадъчни води), както отпадъчни флуиди от производството на сирене (суроватка).

II. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Целта на настоящата работа е да се изследват възможностите за възстановяване на биогенни елементи и енергия от отпадъчни потоци при тяхната преработка, и третиране. За постигането на тази цел бяха формулирани следните изследователски задачи:

- 1) Избор и характеризиране на отпадъчни потоци с висок потенциал по отношение на биогенните елементи;
- 2) Изследване на анаеробната деградация като подход за първична обработка на отпадъчните потоци и повишаване на концентрацията на химически достъпните форми на азот и фосфор, и възстановяването на енергия;
- 3) Третиране на отпадъчни потоци за подобряване последващото извличане на биогенните елементи в тях
- 4) Процеси за утаяване и възстановяване на биогенни елементи

III. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

1. Избор и характеризирание на отпадъчни потоци с висок потенциал по отношение на биогенните елементи

В настоящия дисертационен труд сме се спряли на отпадъчните потоци от животновъдство, а именно говежда и биволска тор, отпадна вода от свинеферма, и суроватка – отпаден поток от процеса на преработка на мляко.

1.1 Анализ на фракциите фосфор в оборски тор от биволоферма след сепарация

С цел да се определи каква част от фосфора е диспергиран в течната фаза и каква част от него е задържан в неразтворимите вещества, както и да се оцени възможността за освобождаването на адсорбирания фосфор в течната фаза, е проведена водна екстракция и екстракция с EDTA.

Даниите от анализа (Табл. III-1) сочат, че фракциите фосфати в течната фаза след екстракция са разпределени както следва: 63% свободни ортофосфати; 6% водно-екстрахиращи се фосфати; и 31% десорбиращи се фосфати.

Таблица III-1 Фракции фосфати – оборски тор от биволоферма

Фракция	PO_4^{3-} , mg L ⁻¹	PO_4^{3-} , mg kg ⁻¹
свободни [PO ₄]	751.1 ± 21.8	20,383 ± 592
свободни [PO ₄] + водно-екстрахиращи се [PO ₄]	822.3 ± 10.4	22,315 ± 282
свободни [PO ₄] + водно-екстрахиращи се [PO ₄] + десорбиращи се [PO ₄]	1187 ± 53	32,218 ± 1,437

Забележка: Сухо вещество на анализирания флуид: 3.69±0.04.

Горепосочените резултати показват, че оборският тор от биволофермата в с. Лозенец, общ. Стралджа, обл. Ямбол представлява потенциален източник за възстановяване на фосфор.

1.2 Анализ на фракциите фосфор в отпадъчна вода от свинеферма

За целта е проведен анализ на отпадъчна вода (ОВ) от свинеферма преди сепаратор (Табл. III-2). За този тип флуид може да се каже, че фосфатите са свободни – в течната фаза и десорбиращи се от твърдата фаза, като тяхното процентното съотношение е 62% и 37%.

Отпадъчната вода от свинефермата се характеризира с високо съдържание на азот, което би потиснало метанизационния процес, както и ниско сухо вещество. Тази отпадна вода би била подходяща за директно утаяване на струвит.

Таблица III-2 Фракции фосфати – отпадъчна вода от свинеферма

Фракция	PO_4^{3-} , mg L ⁻¹	PO_4^{3-} , mg kg ⁻¹
свободни [PO ₄]	599.1±40.5	30,645±2,071
свободни [PO ₄] + водно-екстрахиращи се [PO ₄]	605.7±71.7	30,983±3,665
свободни [PO ₄] + водно-екстрахиращи се [PO ₄] + десорбиращи се [PO ₄]	971.4±15.6	49,686±797

Забележка: Сухо вещество на анализирания флуид: 1.96±0.05.

1.3 Сравняване характеристиките на отпадъчни води от свинеферма

Пробите, които са отбрани от свинекомплекса в с. Пъстрен, представляват отпадъчни води от събирател (SS-събирател) и отпадъчни води след сепаратор (SS-сепаратор). Едната проба от SS-събирател се съхранява в хладилни условия (4±2 °C) – обозначена SS1-събирател, а другата проба от SS-събирател се съхранява на стайна температура, обозначена SS2-събирател. Аналогично следва за пробите след сепарация: SS1-сепаратор и SS2-сепаратор, съхранявани в хладилник и на стайна температура, съответно.

Данните от изпитванията са представени в Таблица III-3.

Таблица III-3 Характеристика на отпадъчна вода от свинеферма

Показател	ME	SS1-събирател	SS2-събирател	SS1-сепаратор	SS2-сепаратор
TS	%	2.34 ± 0.02	2.26±0.01	0.96±0.01	0.82±0.07
VS	%	1.85 ± 0.13	1.68±0.11	0.79±0.01	0.58±0.02
TIOS	%	0.48±0.13	0.58±0.11	0.17±0.01	0.24±0.02
C, d.w.	%	43.64±3.01	40.90±2.68	45.21±0.01	38.79±1.36
XPK _T	mg O ₂ L ⁻¹	17,750±71	12,900±141	9,050±141	5,500±71
XPK _s	mg O ₂ L ⁻¹	9,725±21	3,620±14	5,650±71	3,173±11
SS	ml L ⁻¹	340	235±7	36±1	150±42
TS в CH	%	1.17±0.11	0.60±0.04	0.50±0.21	0.57±0.16
TS в утайка	%	4.67±0.28	6.28±0.16	6.47±0.02	6.90±0.26
TP	mg L ⁻¹	1,967±97	1,292±20	357±16	490±45
orto-PO ₄	mg L ⁻¹	1,401±12	889±14	357±19	486±2
NH ₄	mg L ⁻¹	2,637±56	1,673±19	2,595±9	1,702±80
pH	-	7.16	7.95	7.72	7.70

Данните от Таблица III-3 показват, че фосфорът, който е останал в отпадъчните потоци след сепаратора, е изцяло разтворима форма на фосфор. В проба SS1-събирател свободният фосфор представлява 71%, а в проба SS2-събирател – 69%. Ефективността на сепарация на твърдата фракция е приблизително в граници 58 – 65%, докато ефективността на сепарация на TP е 62 – 82%, а по отношение на *orto-PO₄* е 45 – 75.

1.4 Елементен състав на отпадъчни потоци

Извършен е ICP-MS анализ на отпадъчните потоци от кравеферма, биволоферма и свинеферма. Данните от анализа са дадени в Таблица III-4.

Таблица III-4 ICP-MS анализ на отпадъчни потоци (от кравеферма, биволоферма и свинеферма)

Елемент, mg L ⁻¹	Кравеферма	Биволоферма	Свинеферма
11B	6.1851	4.4274	0.4574
24Mg	121.3545	298.2811	121.2277
25Mg	132.8092	316.6759	128.2645
26Mg	131.6747	319.9266	130.1686
27Al	5.1682	0.7787	0.0495
52Cr	47.9231	58.7132	31.5399
55Mn	5.6824	0.6509	0.0843
57Fe	1.4715	0.7778	0.1861
58Ni	69.1539	10.1345	1.8598
59Co	6.1571	0.5819	0.0678
60Ni	0.1912	0.0328	0.0057
63Cu	5.3667	0.5033	0.0627
64Zn	0.3408	0.0313	0.0005
65Cu	5.7679	0.2742	0.0137
75As	0.2580	0.0200	-
78Se	0.0283	0.0098	0.0023
82Se	0.8690	0.3250	0.0199
111Cd	0.0377	0.0124	0.0027
112Cd	0.0288	0.0022	0.0002
137Ba	0.0858	0.0081	0.0009
138Ba	0.3699	0.1672	0.0184
208Pb	0.3609	0.1690	0.0192

1.5 Анализ на суроватка

Суроватка, предоставена от мандра Клас, фирма „Клас“ ООД, с. Гълъбец, област Бургас, е изпитана за следните физикохимични показатели (Табл. III-5):

Таблица III-5 Физикохимични свойства на суроватка от мандра, фирма „Клас“ ООД

Показател	МЕ	Стойност
TS	% w/w	4.79 ± 0.13
XПК _T	mg O ₂ L ⁻¹	27,790 ± 863
NH ₄	mg L ⁻¹	280 ± 2
orto-PO ₄	mg L ⁻¹	485 ± 1
Mg	mg L ⁻¹	109
pH	-	3.95 ± 0.01
CEП	mS cm ⁻¹	10.61 ± 0.01
ОРР	mV	178

На база горните резултати от изпитване може да се каже, че този отпадъчен поток се характеризира с висока концентрация на органика, висока обща минерализация и ниско рН. В състава ѝ има 485 mg L⁻¹ orto-PO₄ и 280 mg L⁻¹ амониевы йони, което е благоприятно за утаяване на струвитни кристали.

2. Изследване на анаеробната деградация като подход за първична обработка на отпадъчните потоци и повишаване на концентрацията на химически достъпните форми на азот и фосфор, и възстановяването на енергия

2.1 AD на тор от кравеферма, изсушен нискотемпературно и рехидратиран

Характеристика на отпадъчния поток:

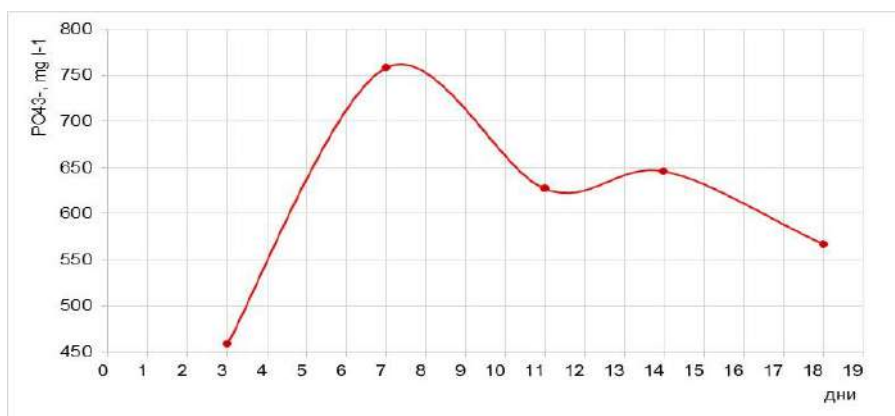
TS – 2.28%

TIOS – 0.012%

HRT – 19 d



Фигура III-1 Степен на разграждане на органика и продукция на биогаз време на AD на тор от кравеферма, изсушен нискотемпературно и рехидратиран



Фигура III-2 Динамика на ортофосфатите по време на AD на тор от кравеферма, изсушен нискотемпературно и

По време на партидата се осъществява стабилно отделяне на биогаз. Близко 35% от разтворимата органика е изконсумирана в края на периода (Фиг. III-1). По отношение на ортофосфатите се забелязва пик в 7-8 ден и постепенно спадане в края на партидата (Фиг. III-2). Въпреки това, орто-фосфатите в разградената културална среда са се увеличили с 27%. Амониите йони в културалната среда бяха под 1.5 mg L^{-1} , което се обяснява с дехидратирането на субстрата. Поради тази причина амониите йони не представляват значим параметър за експеримента.

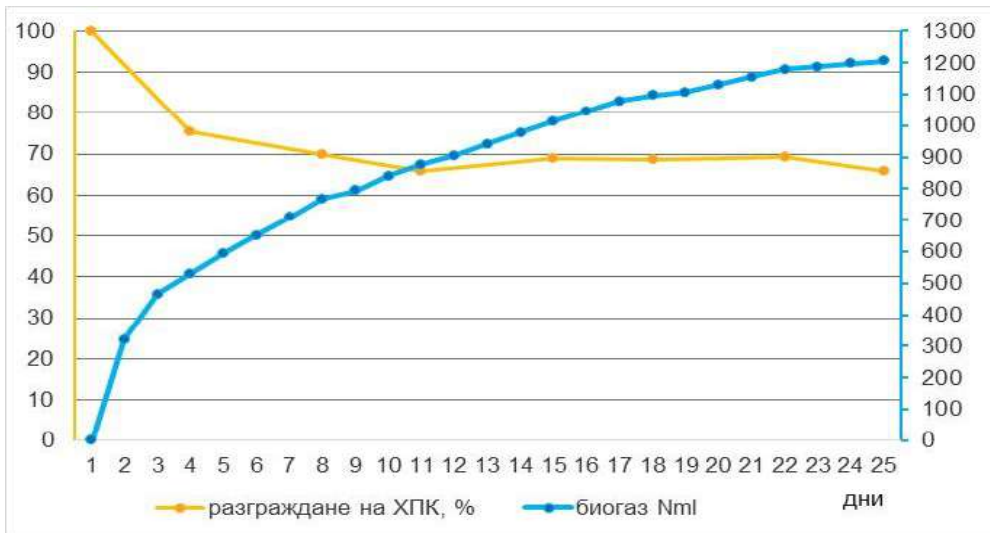
С помощта на газова хроматография е извършен анализ на мастните киселини на 1-ви ден, 10-ти, 14-ти и 19-ти ден (Табл. III-6). От него се вижда, че още в първия ден имаме 0.62 g L^{-1} оцетна киселина, която на 14-тия ден е изконсумирана. Припионовата киселина е в своя пик на 14-тия ден, но на 19-тия ден тя липсва. На 19-тия ден всички анализирани киселини са изчерпани.

Таблица III-6 Анализ на мастни киселини по време на AD на тор от кравеферма, изсушен нискотемпературно и рехидратиран

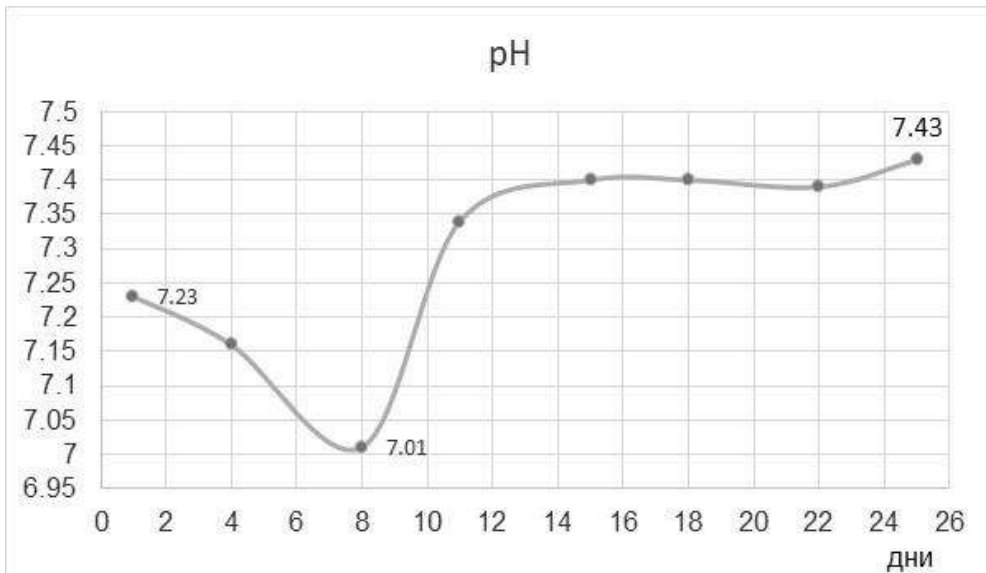
Component, g L ⁻¹	1 d	10 d	14 d	19 d
acetate	0.62	0.05	0.03	0.00
propionate	0.15	0.27	0.31	0.00
i-butyrate	0.01	0.02	0.01	0.00
butyrate	0.05	0.00	0.00	0.00
i-valerate	0.02	0.03	0.02	0.00
valerate	0.00	0.01	0.00	0.00

2.2 AD на тор от кравеферма – с. Добриново, общ. Карнобат

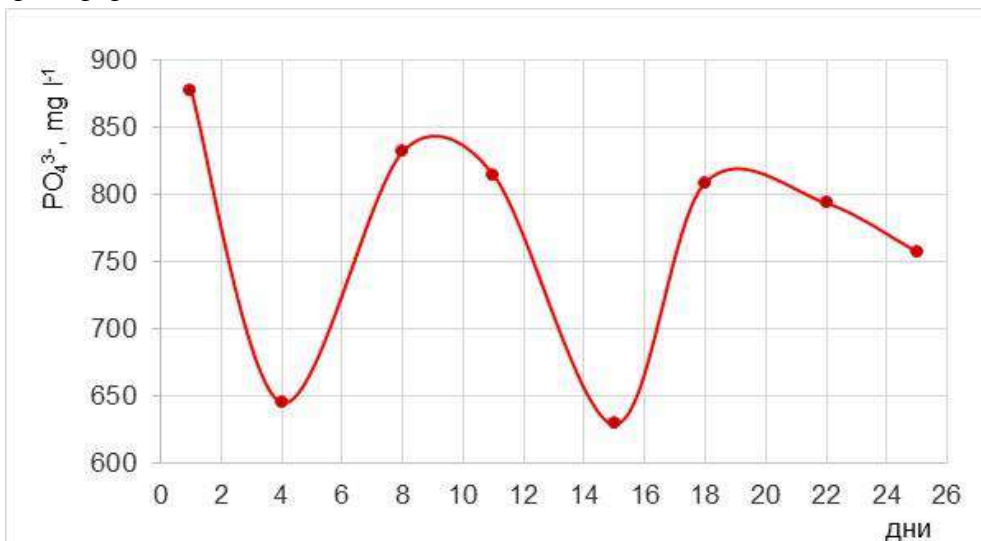
За инокулум е използвана културална течност от предишната партида на биореактора (т.2.1), като 400 ml от нея постепенно е заменена с новия субстрат. Сухото вещество на новия субстрат е 10.57%, затова той е разреден 1:1 с дестилирана вода. HRT е 25 дни.



Фигура III-3 Степен на разграждане на органика и продукция на биогаз по време на АД на тор от кравеферма



Фигура III-4 рН по време на процеса по време на АД на тор от кравеферма



Фигура III-5 Динамика на ортофосфатите по време на АД на тор от кравеферма

За периода от 25 дни се достига продукция на биогаз от 1,200 Nm^l. Близко 35% от разтворимата органика е изконсумирана в края на периода (Фиг. III-3). По отношение на ортофосфатите се вижда, че те варират през целия период, като дори тяхната концентрация е по-ниска в края на процеса (Фиг. III-5).

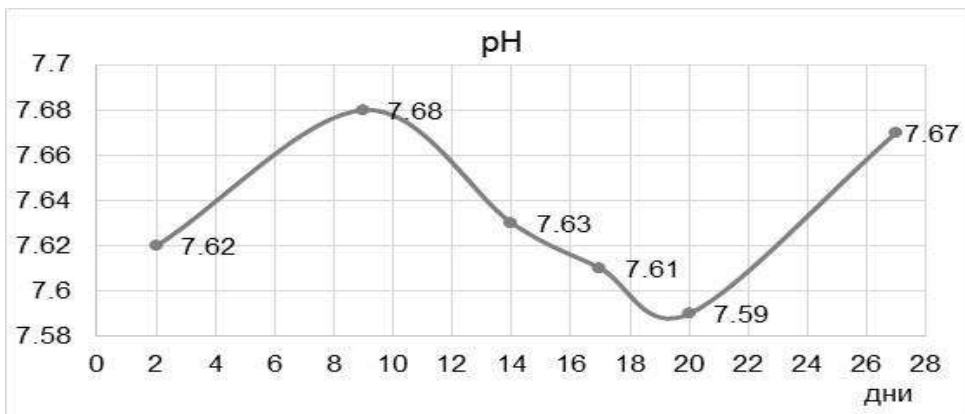
2.3 AD на тор от биволоферма – с. Лозенец, общ. Стралджа, обл. Ямбол

Като инокулум е използвана 200 ml културална течност от предишната партида на биореактора (т.2.2) и е добавен 1000 ml субстрат от биволоферма. Субстратът е взет от фермата преди два месеца и е съхраняван в хладилни условия. HRT е 27 дни. Резултатите от първоначалните данни за инокулума и субстрата са представени в Таблица III-7.

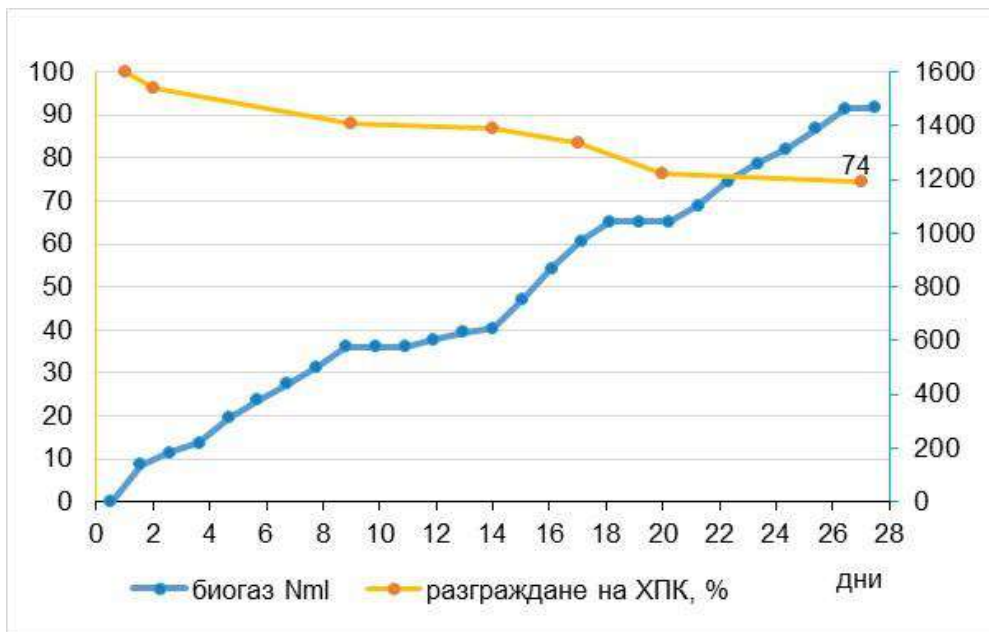
За периода от 27 дни се достига продукция на биогаз от около 1,500 Nm^l. Близко 26% от разтворимата органика е изконсумирана в края на периода (Фиг. III-7). По отношение на ортофосфатите се вижда малко повишаване на четирнадесетия ден от процеса и понижение в края на процеса до стойности, по-ниски от първоначалните (Фиг. III-8). При амониевите йони също имаме вариране (Фиг. III-9).

Таблица III-7 Първоначални показатели на инокулума и субстрата – AD на тор от биволоферма

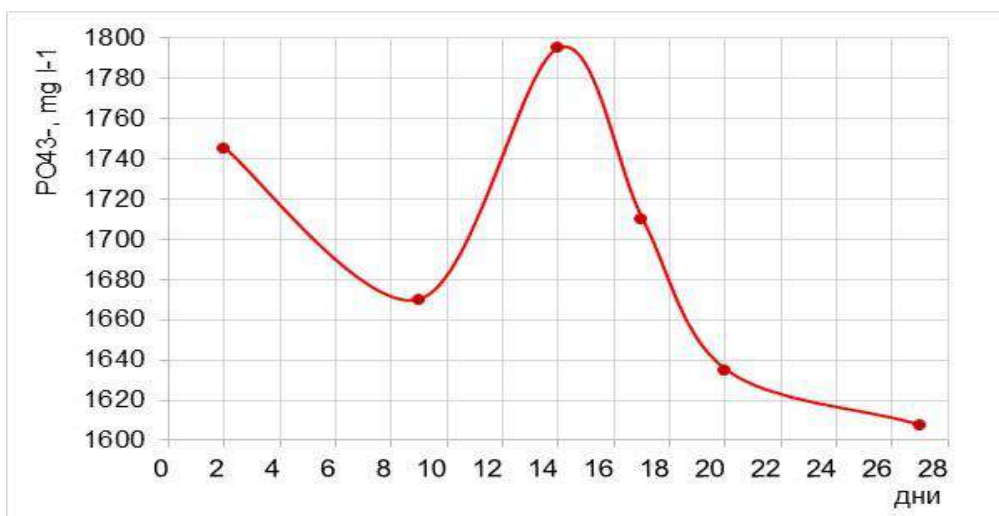
Показател	ME	Инокулум	Субстрат
<i>TS</i>	%	2.20	2.24
<i>NH₄⁺</i>	mg L ⁻¹	2.10	1,367
<i>PO₄³⁻</i>	mg L ⁻¹	660	2,310
<i>XPK_s</i>	mg O ₂ L ⁻¹	4,570	13,850
<i>pH</i>	-	7.34	7.34
<i>A</i>	mg L ⁻¹ CaCO ₃	4,209	833
<i>VA</i>	mg L ⁻¹ CaCO ₃	250	80
<i>VA/A</i>	-	0.06	0.10



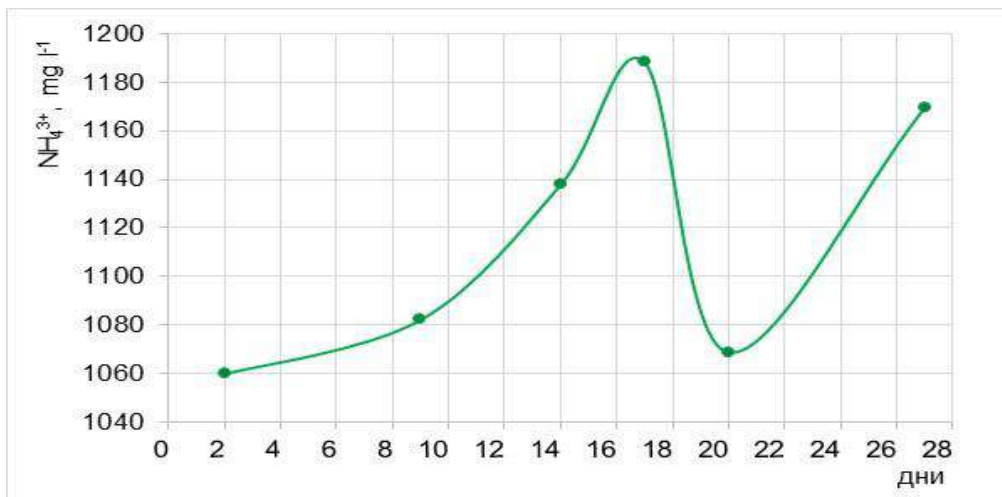
Фигура III-6 pH по време на AD на тор от биволоферма



Фигура III-7 Степен на разграждане на органика и продукция на биогаз по време на AD на тор от биволоферма



Фигура III-8 Динамика на ортофосфатите по време на AD на тор от биволоферма



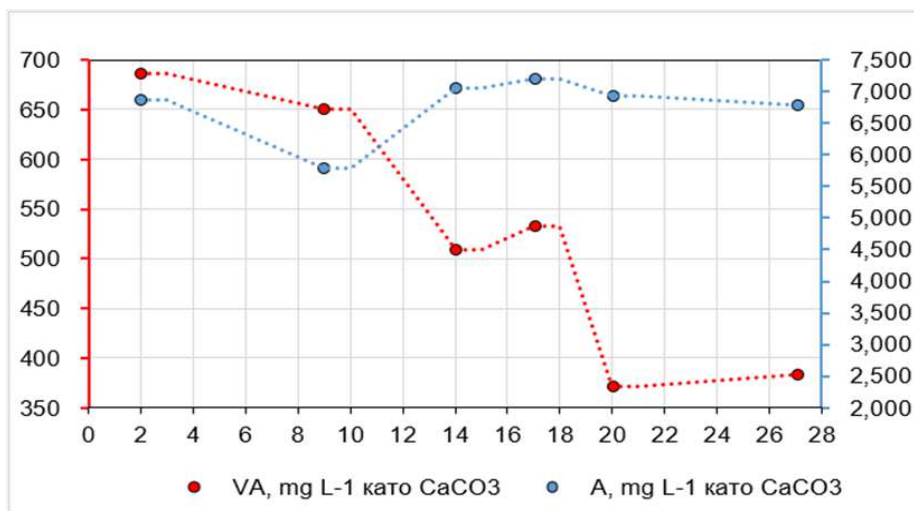
Фигура III-9 Динамика на амониевите йони - AD на тор от биволоферма

2.4 AD на пресен тор от биволоферма – с. Лозенец, общ. Стралджа, обл. Ямбол

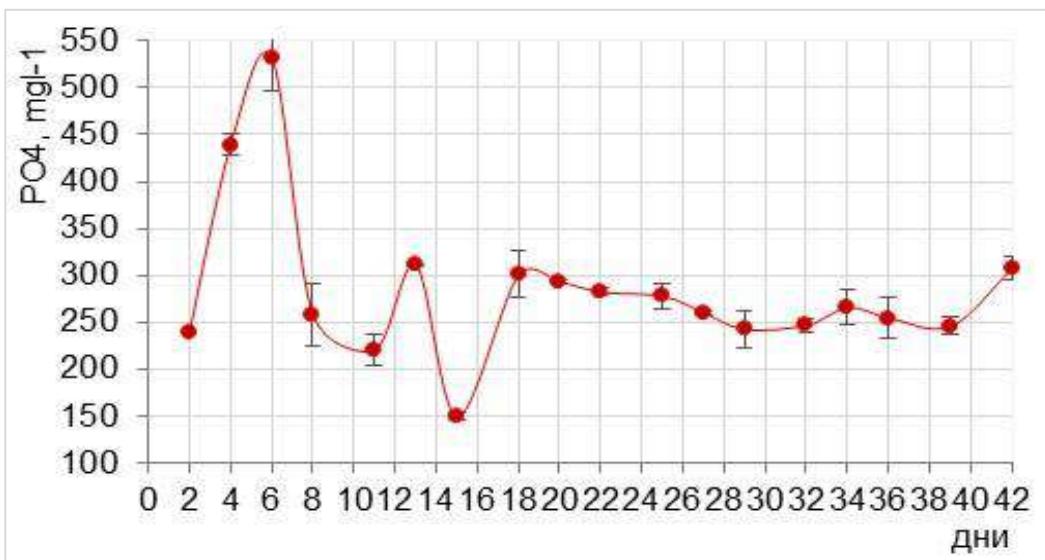
За инокулум е използвана 10% културална течност от предишната партида на биореактора (т. 2.3) и е добавен пресен субстрат от биволоферма до краен обем от 1200 ml. HRT е 42 дни.

Таблица III-8 Показатели на инокулума и субстрата - AD на пресен тор от биволоферма

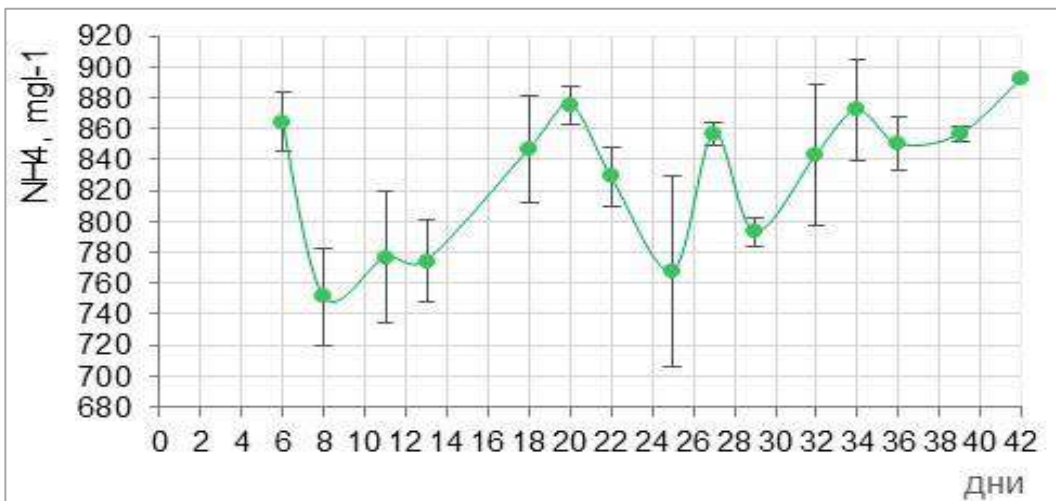
Показател	МЕ	Инокулум	Субстрат
TS	%	4.40±0.05	14.19±0.17
TIOS	%	1.05±0.04	2.10±0.36
VS	%	3.35±0.01	12.09±0.19
C, d.w.	%	41.86±0.32	46.86±1.31



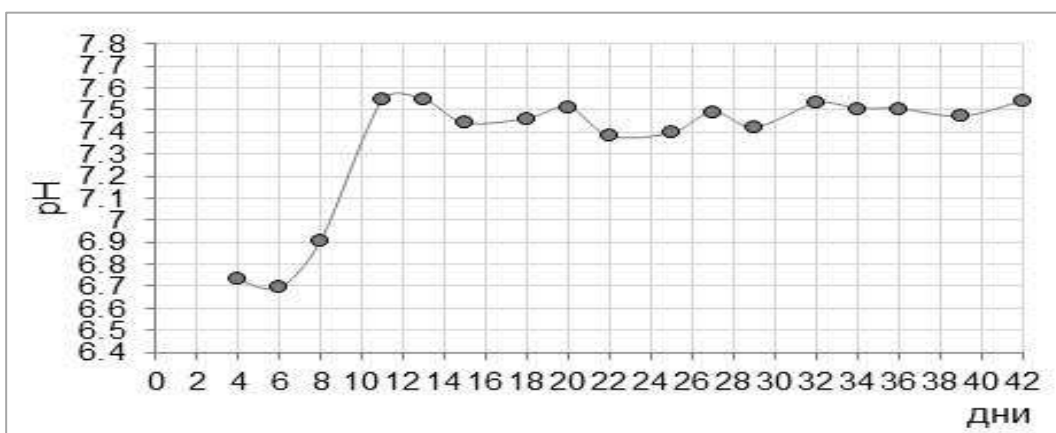
Фигура III-10 Летливи киселини (VA) и Алкалност (A) по време на - AD на пресен тор от биволоферма



Фигура III-11 Динамика на ортофосфатите по време на - AD на пресен тор от биволоферма



Фигура III-12 Динамика на амониевите йони по време на - AD на пресен тор от биволоферма



Фигура III-13 pH по време на AD на пресен тор от биволоферма

Таблица III-9 Показатели преди и след AD на пресен тор от биволоферма

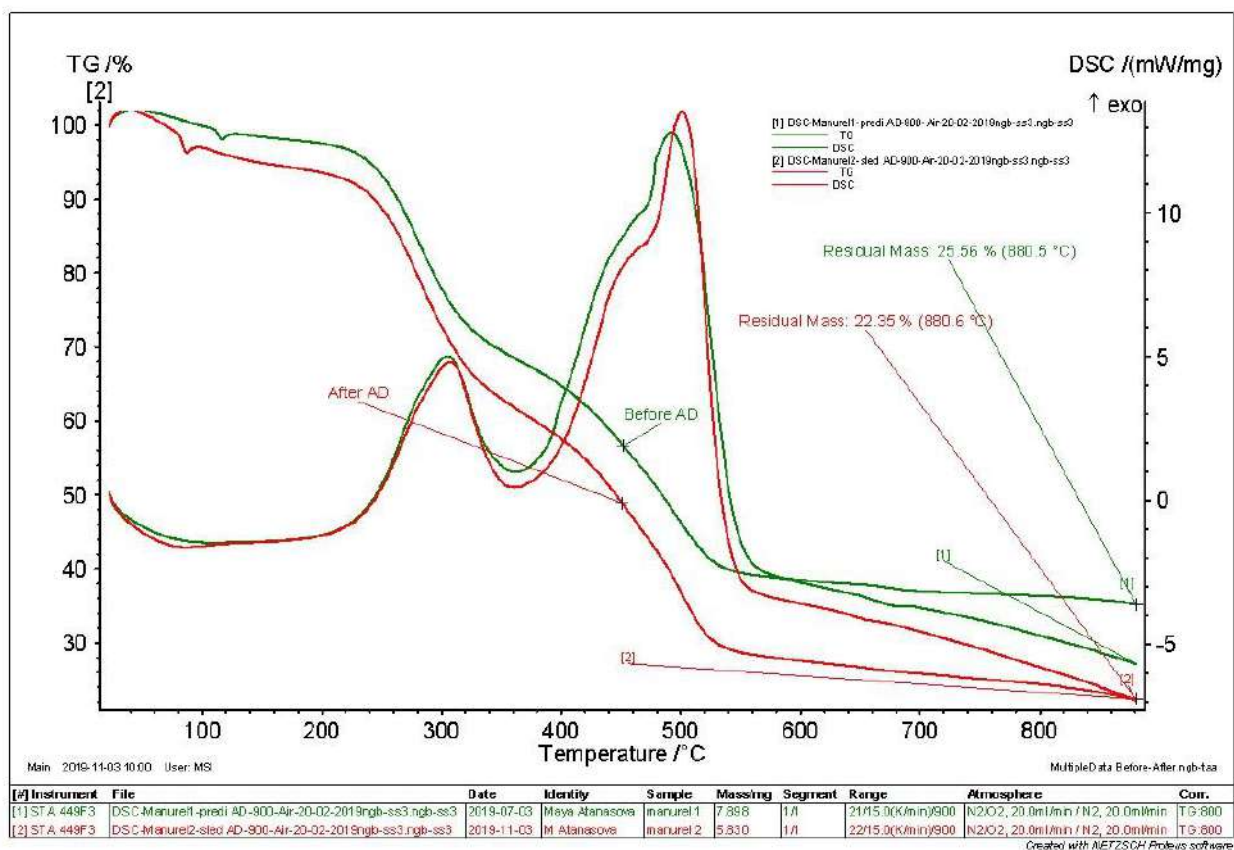
Показател	ME	Преди AD	След AD
TS	%	4.40±0.05	3.11±0.02
TIOS	%	1.05±0.04	0.69±0.04
VS	%	3.34±0.01	2.43±0.06
pH	-	7.70±0.32	7.54±0
XПК _s	mgO ₂ L ⁻¹	14,150±71	8,975±106
C	%	1.840±0.007	1.337±0.031
TN	%	0.12±0.002	0.07±0.01
TP	%	0.036±0.002	0.038±0.001
C : N : P	%	51.67 : 3.39 : 1	35.98 : 1.75 : 1
Фекални колиформи	MPNg ⁻¹	7.32 [6.78, 7.70]	5.22 [4.22, 5.65]

В края на анаеробния процес понижението на органиката по отношение на XПК_s е близо 37%. Също така имаме понижението на показателите TS, TIOS, VS, TN, C и увеличение на общото фосфорно съдържание. По време на процеса отново се появява пик на ортофосфатите, който се забелязва на 6-тия ден, след което настъпва спад (Фиг. III-11). При сравнение на рН стойностите с тези на ортофосфатите се вижда, че повишението на ортофосфатите е в периода на понижено рН (Фиг. III-11 и Фиг. III-13). Предполага се че при подкиселяване на средата имаме извличане на фосфати. По отношение на амониите йони не може да се открие някаква тенденция – стойностите варират през цялото време (Фиг. III-12). Също така са проследени алкалността и киселинността на културалната течност, за да се установи, дали неопесът на анаеробно разграждане е стабилен (Фиг. III-10).

За оценяване способността на процеса на анаеробно разграждане за потискане растежа на патогенни микробни популации в субстрата, е извършено микробиологично изпитване съгласно Метод 1681 (EPA): Фекални колиформи в отпадни утайки по метода на най-вероятното число в началото и в края на процеса. Колиформите, индикаторни организми за микробно контаминиране, бяха редуцирани с два порядъка, от 7.32 MPNg⁻¹ в log с 95% доверителен интервал [6.78, 7.70] на 5.22 MPNg⁻¹ в log с 95% доверителен интервал [4.22, 5.65].

На проби преди (в зелено) и след метанизация (в червено) е извършен термогравитационен анализ (Фиг. III-14). Пробата преди метанизация (в зелено) и след

метанизация (в червено) се държат по еднакъв начин в цикъла от нагряване, като остатъчната маса на пробата преди AD е 25.56%, а на пробата след AD – 22.35%, което е свързано с намалената концентрация на неорганични вещества в края на AD.



Фигура III-14 Термогравиметричен анализ - AD на пресен тор от биволоферма: зелено – културална течност преди AD; червено – културална течност след AD

2.5 AD на смесен субстрат тор от биволоферма и отпадъчна вода от свинеферма в съотношение 1:1

Идеята на този експеримент беше провеждане успоредно два периодични анаеробни процеса при еднакви условия, като единият да служи за измерване продукцията на биогаз, докато от другия се вземат периодично проби.

Субстратът представлява смес в съотношение 1:1 на тор от биволоферма както в т.2.4 и отпадъчната вода от свинеферма, взета от с. Пъстрен, област Стара Загора, фирма „Аякс-1“ ЕООД.

Данните от анализа на отпадъчната вода са посочени в Таблица III-10, а на културалната течност – Таблица III-11.

Таблица III-10 Показатели на отпадъчната вода от свинеферма, субстрат за AD смесен субстрат 1:1

Показател	МЕ	ОВ от свинеферма
<i>TS</i>	%	1.15±0.13
NH_4^+	mg L ⁻¹	2,294±24
PO_4^{3-}	mg L ⁻¹	340.16±11.73
<i>XPK_s</i>	mgO ₂ L ⁻¹	13,710
<i>XPK_T</i>	mgO ₂ L ⁻¹	16,400

Таблица III-11 Показатели на културалната течност в началото на процеса AD смесен субстрат 1:1

Показател	МЕ	Културална течност
<i>TS</i>	%	7.06±0.02
<i>TIOS</i>	%	1.28±0.01
<i>VS</i>	%	5.78±0.03
NH_4^+	mg L ⁻¹	2,076±163

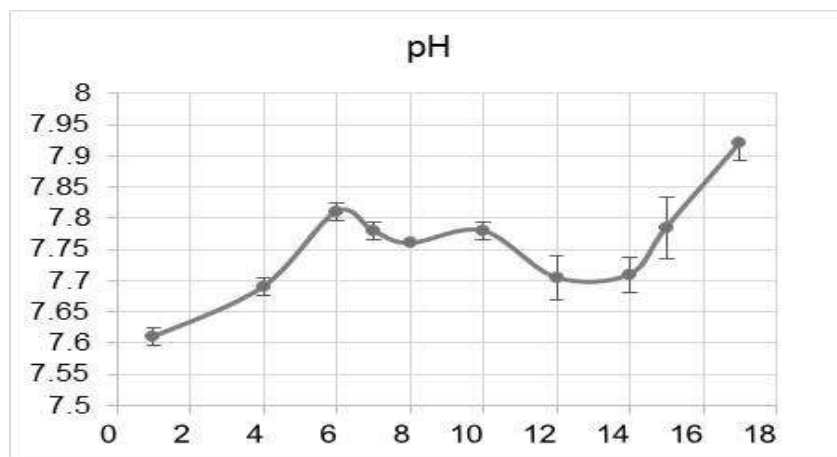
Отпадъчната вода от свинефермата се отличава с високо съдържание на белтъци, от което следва и високото съдържание на амониеви йони. Въпреки, че се очакваше стойността на амониевите йони в културалната течност при смесването на двата субстрата да бъдат около 1,500 mg L⁻¹, при измерване тя се оказа 2,076±163 mg L⁻¹, което би влошило анаеробното разграждане. Анаеробният процес несъмнено беше много нестабилен с продуциране на биогаз до 5-тия ден и липса на такъв след това. Вероятно увеличеното количество амониеви йони спомага за неутрализиране високото количество на летливи киселини, които се продуцират, но от друга страна наличните амониевите йони имат токсичен ефект за бактериите, при което инхибират анаеробното разграждане. Първоначално рН в анаеробния реактор се понижава с продуцирането на летливи киселини. Обаче, метаногените бактерии консумират летливите киселини и се повишава алкалността, рН на реактора се повишава и се стабилизира. При HRT >5 дни метаногенните бактерии започват бързо да консумират летливите киселини (Gerardi, M.H., 2003). При измерване на общата алкалност и летливите киселини се оказа, че количеството на VA е значително. Коефициентът VA/A беше 0.97 (при VA/A_{оптимално} ~ 0.1). На два пъти се опитахме да неутрализираме подкиселяването в реактора с добавяне на NaOH, но за съжаление имаше технически проблем с реактора и се наложи преустановяване на работата.

2.6 AD на тор от биволоферма – полунепрекъснат процес

В този експеримент е използван субстрат от биволоферма (както в т.2.4). Реакторът е

запълнен с 1000 ml работен обем. През отделни интервали се отвеждат 100 ml културална течност и се внасят 100 ml нов субстрат, чийто показатели са дадени в Таблица III-12, а HRT е 19 дни ($D = 0.05 \text{ d}^{-1}$). Обемът, продуциран биогаз за целия процес – 1,482 Nml или $73 \text{ ml L}^{-1} \text{ d}^{-1}$.

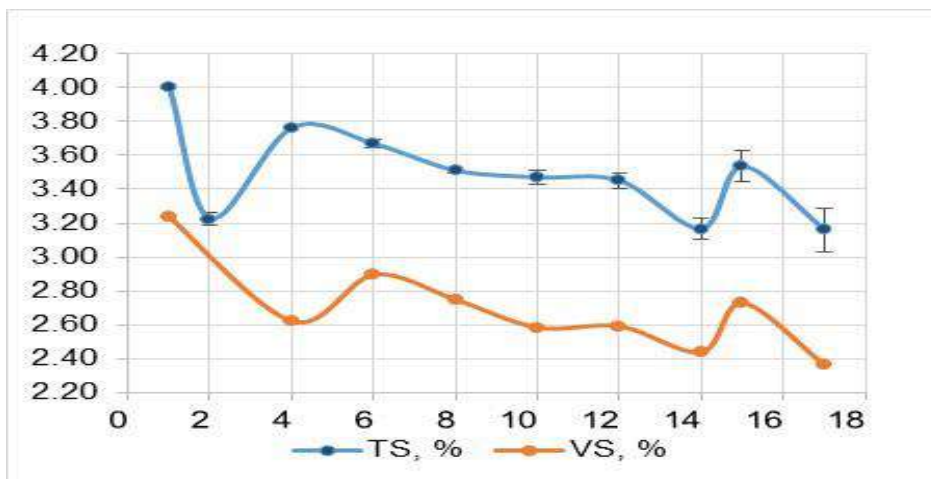
По време на метанизационния процес имаме повишаване на ортофосфатите около седмия ден с 20%, а при амониевите йони на десетия ден имаме най-голям спад – 16% (Табл. III-12).



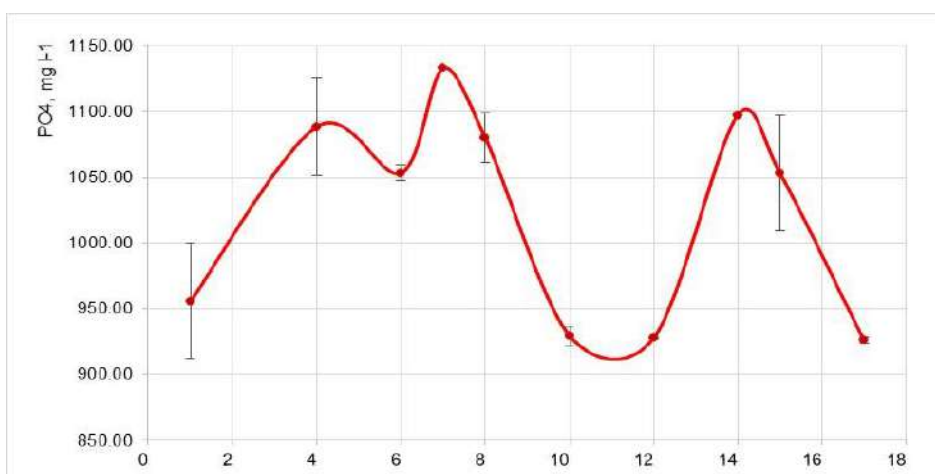
Фигура III-15 pH по време на AD на тор от биволоферма – полунепрекъснат процес

Таблица III-12 Показатели на субстрата преди и след анаеробно разграждане на тор от биволоферма – полунепрекъснат процес

Показател	ME	Преди AD	След AD
TS	%	3.87±0.43	3.16±0.13
TIOS	%	0.86±0.11	0.81±0.10
VS	%	3.01±0.32	2.35±0.03
pH	-	7.63±0.01	8.03±0.04
XПК _s	mgO ₂ L ⁻¹	11,400±141	13,300±141
XПК _T	mgO ₂ L ⁻¹	17,350±212	37,975±1,520
NH ₄ ⁺	mg L ⁻¹	1,089±19	1,2667±6
PO ₄ ³⁻	mg L ⁻¹	896.02	-
C	%	1.654±0.177	1.291±0.014
TN	%	0.209±0.055	0.209±0.055
TP	%	0.022±0.003	0.038±0.004
C : N : P	%	74.90 : 7.42 : 1	34.36 : 5.47 : 1

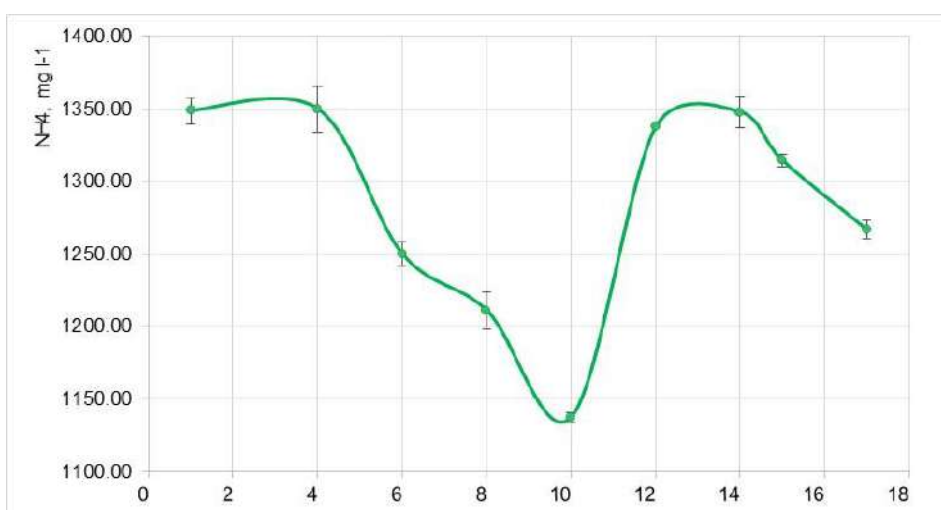


Фигура III-16 TS и VS по време на AD на тор от биволоферма – полунепрекъснат процес



Фигура III-17 Динамика на ортофосфатите по време на AD на тор от биволоферма – полунепрекъснат процес

ЗАБЕЛЕЖКА: Пробите бяха изпитани за хидролизуеми фосфати, т.к. пробите бяха замразени и след размразяване изпитването за разтворими фосфати показва липса на такива.



Фигура III-18 Динамика на амониевите йони по време на AD на тор от биволоферма – полунепрекъснат процес

2.7 Съпоставка на партидите анаеробно разграждане

В Таблица III-13 обобщено са представени партидите AD, които са проведени по време на научната работа.

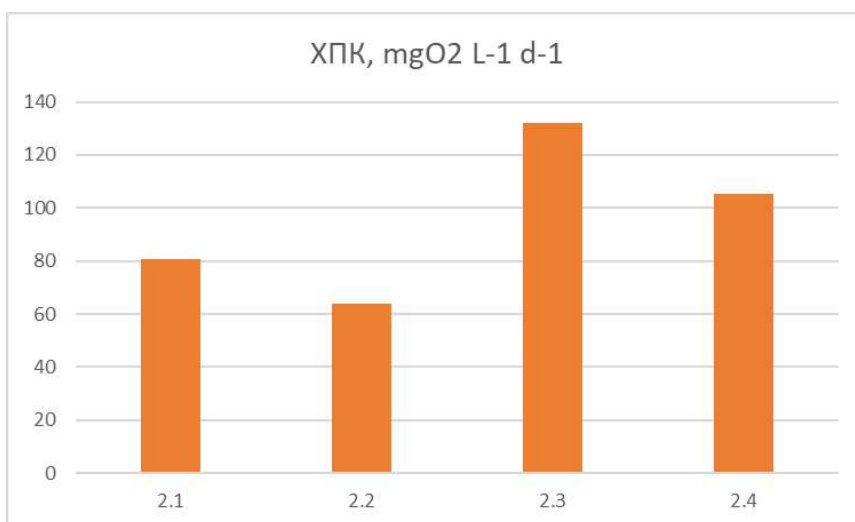
Таблица III-13 Съпоставка на AD-партидите

№ на партида	Вид субстрат	Вид процес	Начално ХПКs, mg O ₂ L ⁻¹	Начално TS, %	pH
2.1	Рехидр. тор от крави	Периодичен	5,070	2.28	7.14
2.2	Тор от кравеферма с. Добриново	Периодичен	6,260		7.28
2.3	Тор от биволоферма с. Лозенец	Периодичен	13,077	2.23	7.62
2.4	Тор от биволоферма с. Лозенец (прясна)	Периодичен	14,150	4.40	7.70
2.5	ОВ от свинеферма с. Пъстрен и Тор от биволоферма с. Лозенец 1:1	Периодичен	-	7.06	7.06
2.6	Тор от биволоферма с. Лозенец	Полунепрекъснат	11,400	3.87	7.63

Можем да сравним периодичните процеси по отношение на биогаза, който се получава. Т. к. работният обем и продължителността на партидата се различават, добивът на биогаз се представя като обем биогаз, получен от един литър работен обем за един ден (Фиг. III-19). При партиди 2.1 и 2.4 имаме най-висока производителност на биогаз. По аналогичен начин е пресметната консумацията на органика по отношение на ХПКs (Фиг. III-20). Тук учудващо метанизация 2.3 усвоява най-голямо количество органика. Едновременно по двата показателя може да се каже, че партида 2.4 притежава най-добра характеристика. Като цяло, за достигане на максимална минерализация на субстратите от партиди 2.1 – 2.4 чрез мезофилен периодичен анаеробен процес са необходими 20 d HRT.



Фигура III-19 Съпоставка на партидите AD по отношение на добив на биогаз



Фигура III-20 Съпоставка на партидите AD по отношение на разграждане на органика

По отношение динамиката на ортофосфатите по време на метанизационните процеси липсва обща закономерност валидна за всички субстрати на AD. Може да се каже, че AD няма съществено влияние върху P, както твърдят други автори (Morse, G. et. al., 1998). Самият елемент фосфор участва в много биохимични процеси, освен това се утаява в различни кристални форми или се адсорбира в органичната материя. Ясно е, че AD спомага за редуциране на органиката и от това следва да се освободи фосфор, но вероятно той не остава свободен в течността, а преминава с твърдата фаза. Field, J., et al. (1984) съобщават, че по време на AD, фракцията на разтворения P се минерализира и се свързва със суспендирани твърди вещества.

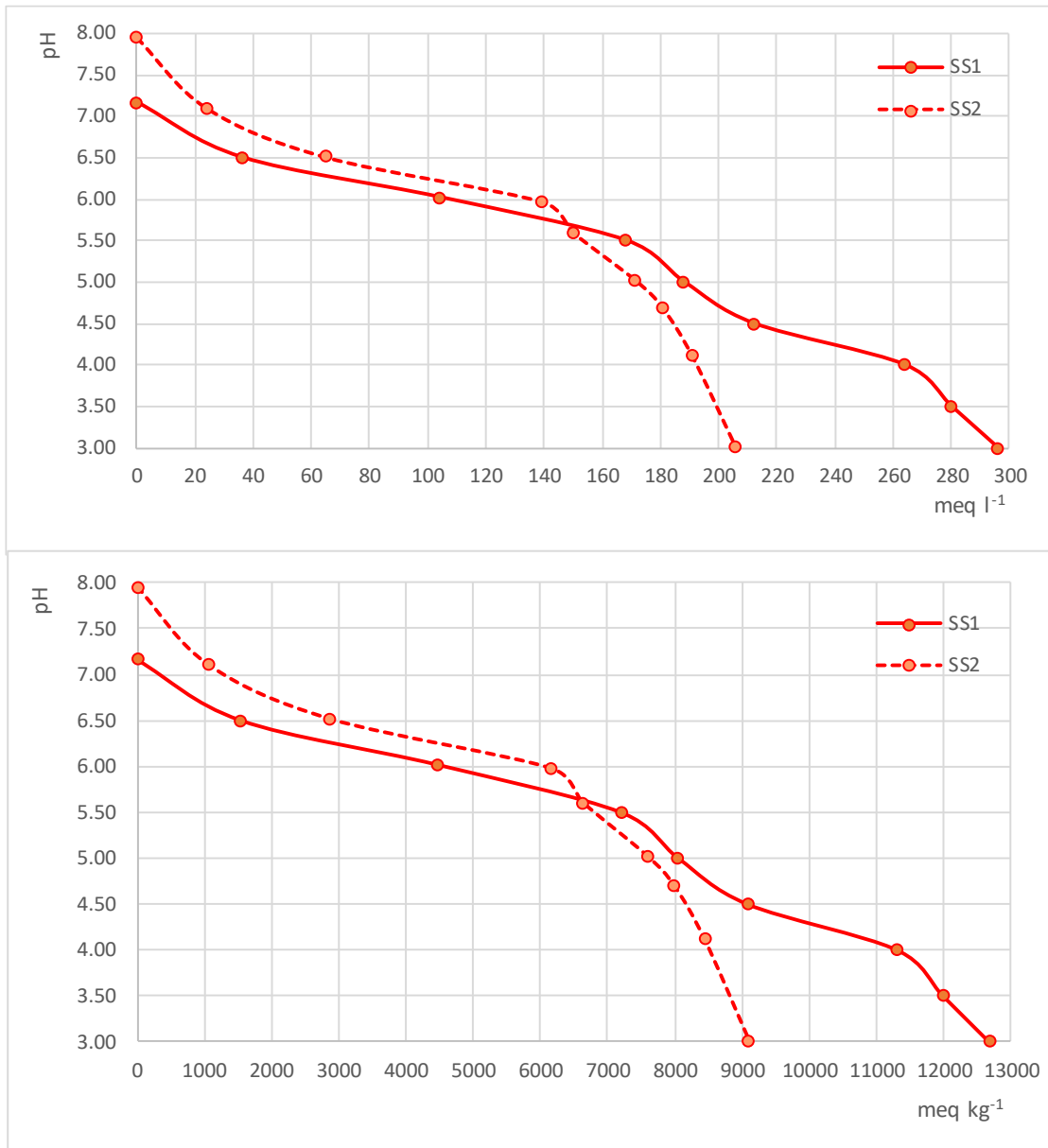
3. Третиране на отпадъчни потоци за подобряване последващото извличане на биогенните елементи в тях

3.1 Титруване на отпадъчна вода от свинеферма с 0.4 n H₂SO₄ и 1 n NaOH

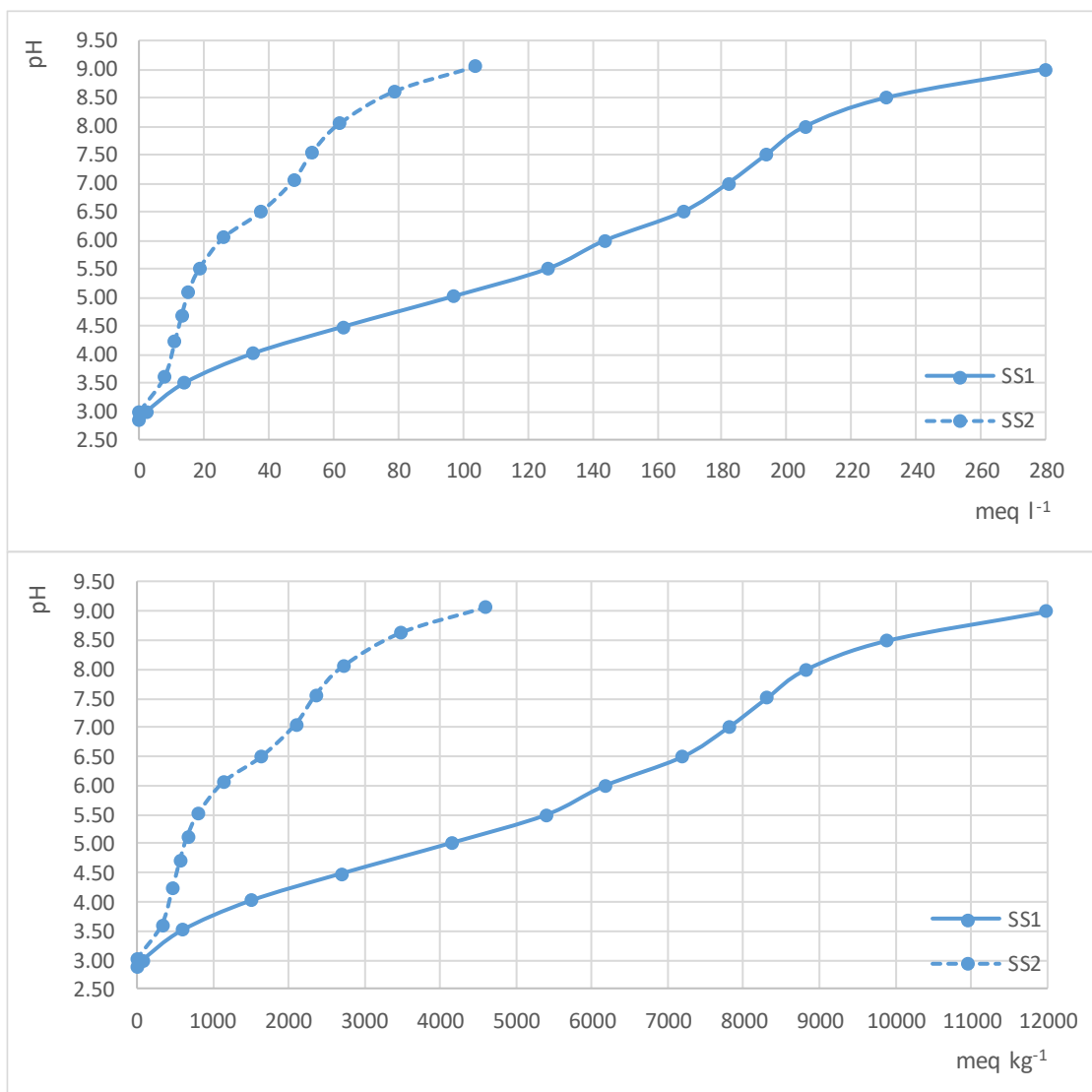
а) Отпадъчна вода – събирател

Беше определен буферният капацитет на пробите SS1- и SS2-събирател чрез измерване на рН при добавяне на H₂SO₄ до достигане на рН 3. Резултатите са представени на Фигура III-21, изразени като meq L⁻¹ ОВ от свинеферма (горе), както и като meq kg⁻¹ сухо вещество (d. w.) ОВ от свинеферма (долу). Обратно титруване с NaOH от рН 3 до рН 9 е представено на Фигура III-22. Срещу всяка точка от понижение на рН е проведен анализ за съдържание на фосфати, чийто резултати са представени на Фигура III-23, а на Фигура III-24 е даден процентът на възстановяване на разтворим Р спрямо първоначалната му концентрация.

За понижаване рН на проба SS1 сепаратор от рН 7.16 до рН 3.00 са необходими 296 meq L⁻¹, докато за проба SS2 събирател от рН 7.96 до рН 3.10 – 206 meq L⁻¹. В едно изследване на ОВ от свинеферма е установено, че за понижаване рН до 4.0 са необходими около 100 meq Н⁺ на литър ОВ (Alitalo et al., 2012), което съответства на 3.6 kg HCl или 4.9 kg H₂SO₄ на тон ОВ (M_{HCl} = 36.46 и M_{H₂SO₄} = 98.08). При рН 5 концентрацията на разтворим Р в течната фаза на подкиселената ОВ от свинеферма достига до 1,947 mg L⁻¹ за SS1-събирател и 1,458 mg L⁻¹ за SS2-събирател (Фиг. III-23). Това увеличение на Р спрямо стойността преди подкисляване се равнява на 38% и 68%, съответно за SS1- и SS2-събирател (Фиг. III-24). От Фигура III-23 се вижда, че при рН 3.0 имаме най-висока концентрация на фосфати (1,967 mgL⁻¹ и 1,509 mgL⁻¹ за SS1 и SS2, съответно) но тя е близка до стойностите на фосфатите при рН 5.0 (1,947 mgL⁻¹ и 1,458 mgL⁻¹ за SS1 и SS1, съответно) и по-ниски от 5.0. Подобни резултати са получили Schoumans, O.F. et. al, 2013 за течната фракция след сепарация, която има сухо вещество 6.10% и 8.4%, като най-високи стойности на фосфати, те установяват при рН 5.0. При което можем да заключим, че подкиселяването до стойност на рН 5.0 изглежда разумно и икономически поизгодно. При такова подкиселяване бихме употребили 188 meq L⁻¹ ОВ от свинеферма и 171 meq L⁻¹ ОВ от свинеферма за SS1 и SS2, съответно, за разлика от 296 meq L⁻¹ ОВ от свинеферма и 206 meq L⁻¹ ОВ от свинеферма SS1 и SS2, съответно при рН 3.0.

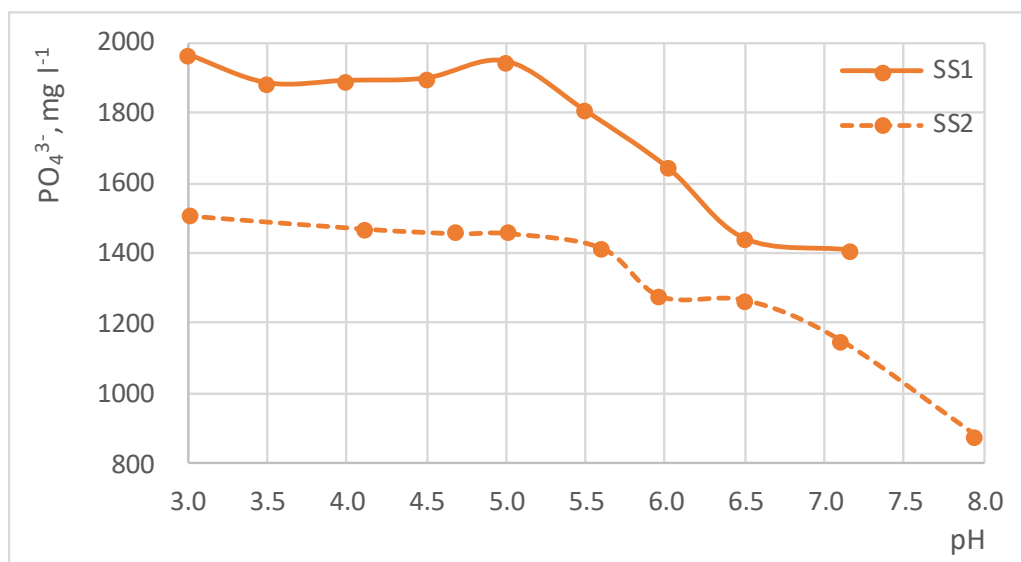


Фигура III-21 Титруване на отпадъчна вода от свинеферма (събирател) със H_2SO_4 : Горе – изразено като $meq L^{-1}$ ОВ от свинекомплекс и долу – изразено като $meq kg^{-1}$ ОВ от свинеферма (d. w.).

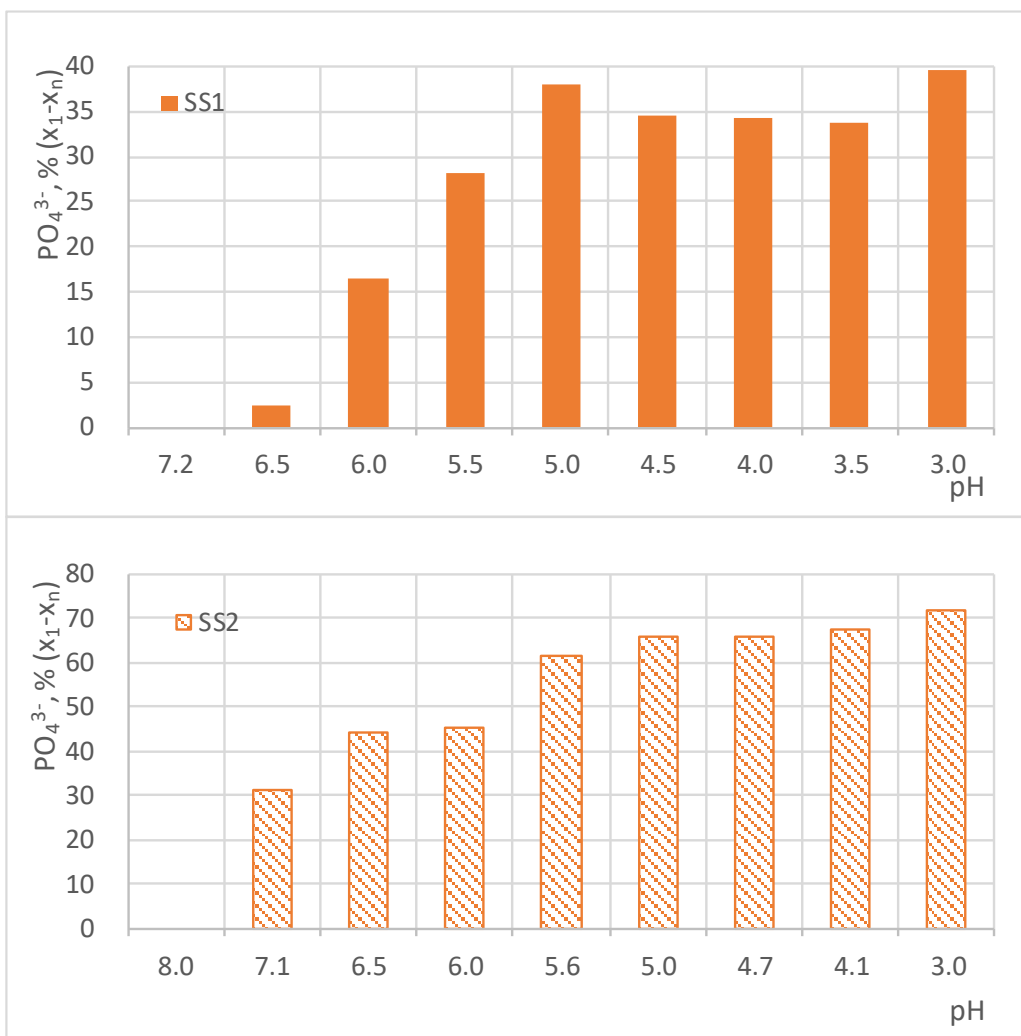


Фигура III-22 Обратно титруване на подкиселена ОБ от свинеферма (събирател)

При титруване с NaOH се вижда, че за проба SS1 е необходимо значително по-малко количество основа, като за достигане на pH 9 потребностите от NaOH са 4,500 meq kg⁻¹ и 12,000 meq kg⁻¹ за SS1 и SS2, съответно (Фиг. III-22). От гледна точка на възстановения фосфор спрямо неговата начална стойност, може да кажем, че проба SS2 се представя по-добре, с процент на възстановяване разтворим P от близо 72% в сравнение с 40% за проба SS1. Но трябва да се вземе в предвид, че при проба SS2 първоначалните фосфати са по-ниски (първоначална стойност 879 mgL⁻¹ до крайните 1,509 mgL⁻¹), за разлика от проба SS1 (първоначална стойност 1,410 mgL⁻¹ до крайните 1,967 mgL⁻¹). Количеството мобилизирани фосфати при pH 3.0 се равнява на 557 mgL⁻¹ и 630 mgL⁻¹ за SS1 и SS2, съответно.



Фигура III-23 Концентрация на разтворимата форма на Р в течната фаза като функция от рН на подкиселена ОВ от свинеферма (събирател)

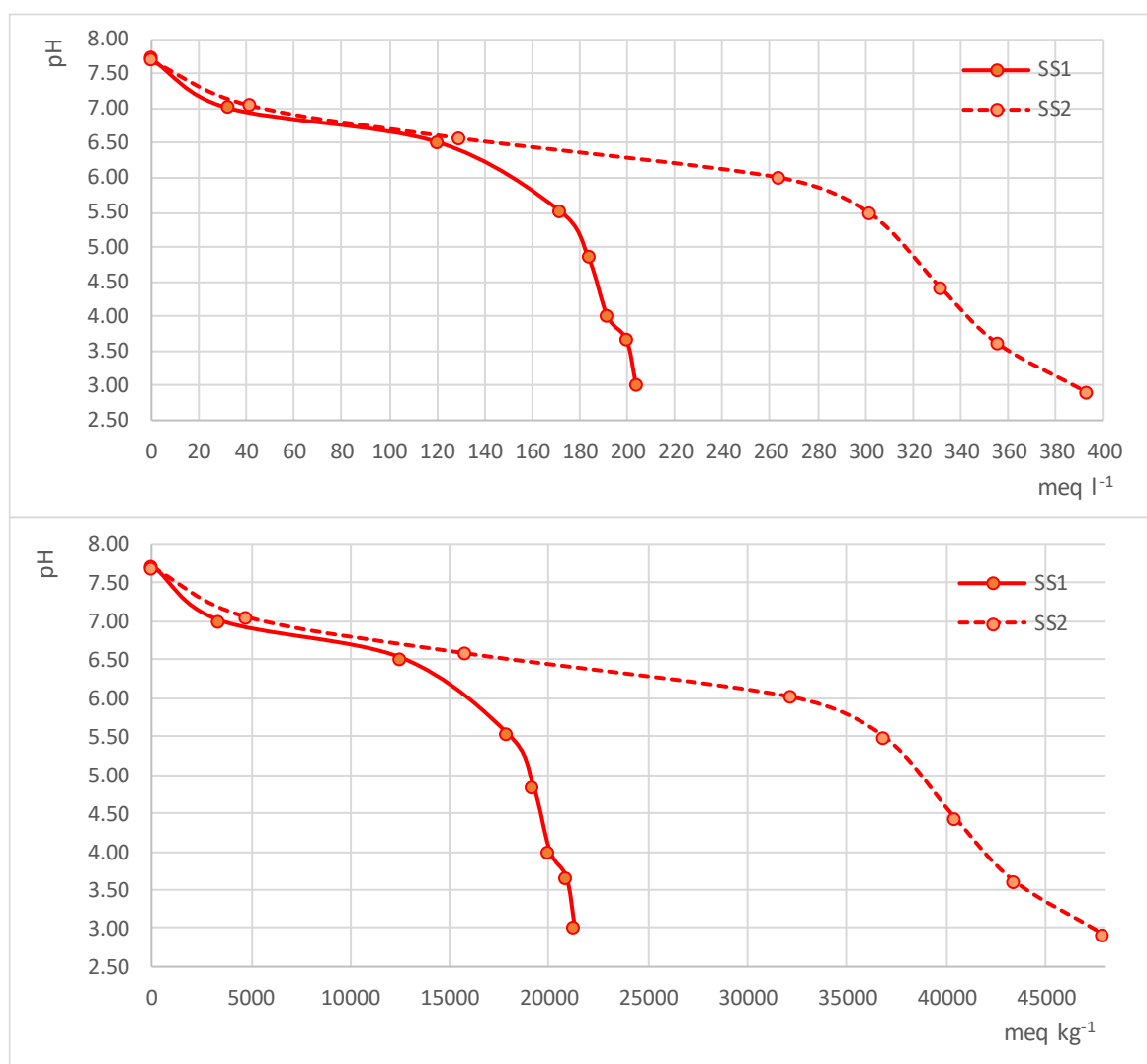


Фигура III-24 Процент на възстановяване на разтворим Р спрямо първоначалната му концентрация от ОВ от свинеферма (събирател)

б) Отпадъчна вода – сепаратор

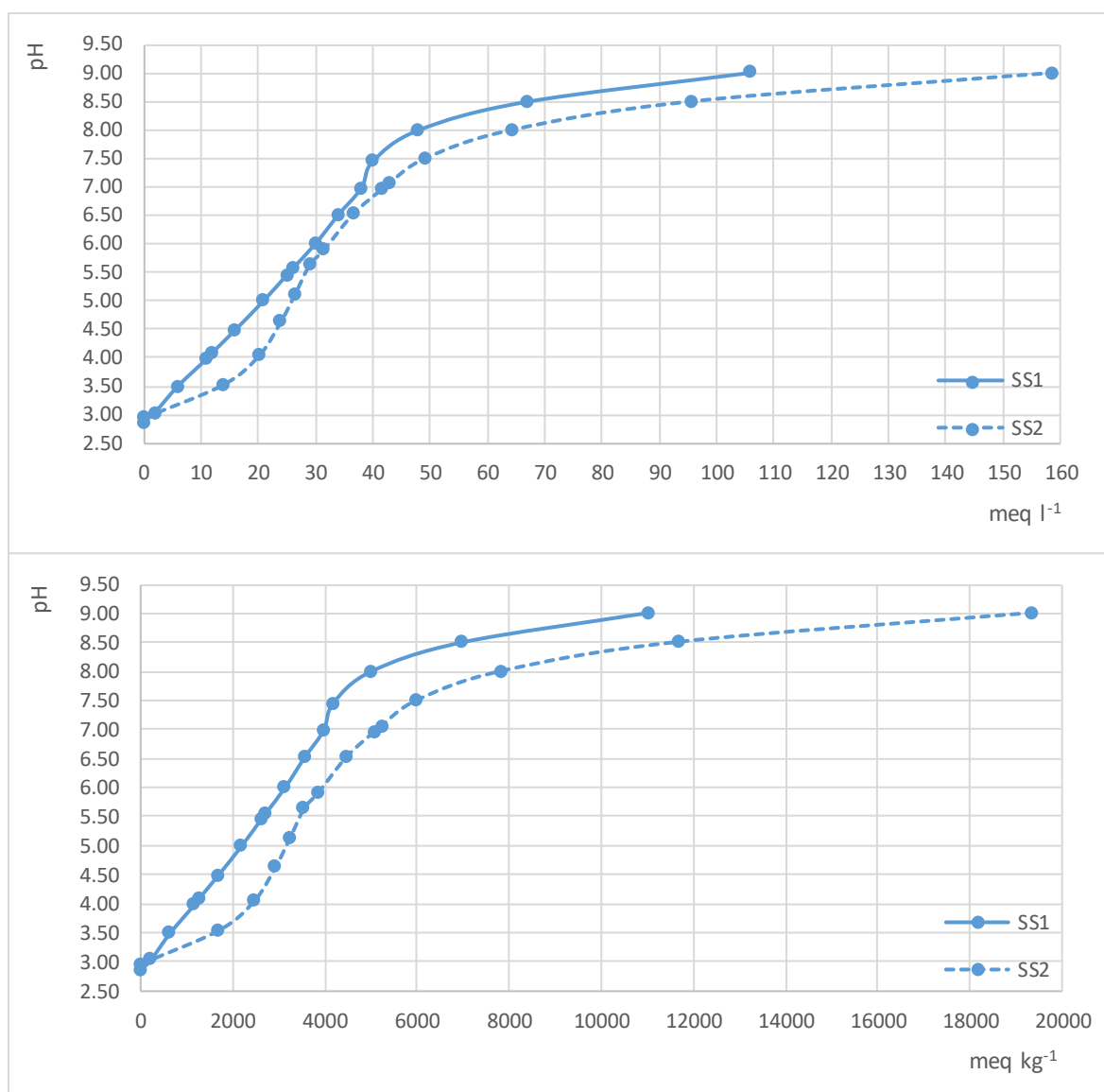
Беше определен буферният капацитет на пробите SS1- и SS2 сепаратор чрез измерване на рН след добавяне на H_2SO_4 до достигане на рН 3. Резултатите са представени на Фигура III-25, изразени като $meq L^{-1}$ ОВ от свинеферма (горе), както и като $meq kg^{-1}$ сухо вещество (d. w.) ОВ от свинеферма (долу). Обратно титруване с NaOH от рН 3 до рН 9 е представено на Фигура III-26. Срещу всяка точка от понижаване на рН е анализирано съдържанието на фосфати, чийто резултати са представени на Фигура III-27.

За понижаване рН на проба SS1 от рН 7.72 до рН 3.02 са необходими $204 meq L^{-1}$, докато за проба SS2 от рН 7.70 до рН 2.91 - $393 meq L^{-1}$.



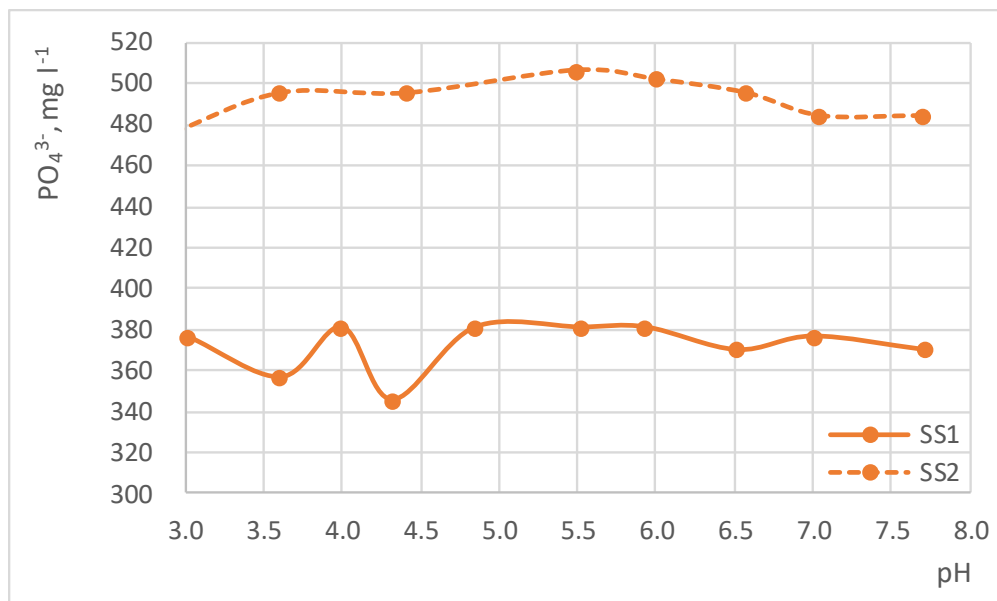
Фигура III-25 Титруване на отпадъчна вода от свинеферма (сепаратор) със H_2SO_4 : Горе – изразено като $meq L^{-1}$ ОВ от свинеферма и долу – изразено като $meq kg^{-1}$ ОВ от свинекомплекс (d. w.).

При титруване с NaOH за достигане на рН 9 потребностите от NaOH са $11,042 meq kg^{-1}$ и $19,352 meq kg^{-1}$ за SS1 и SS2, съответно.

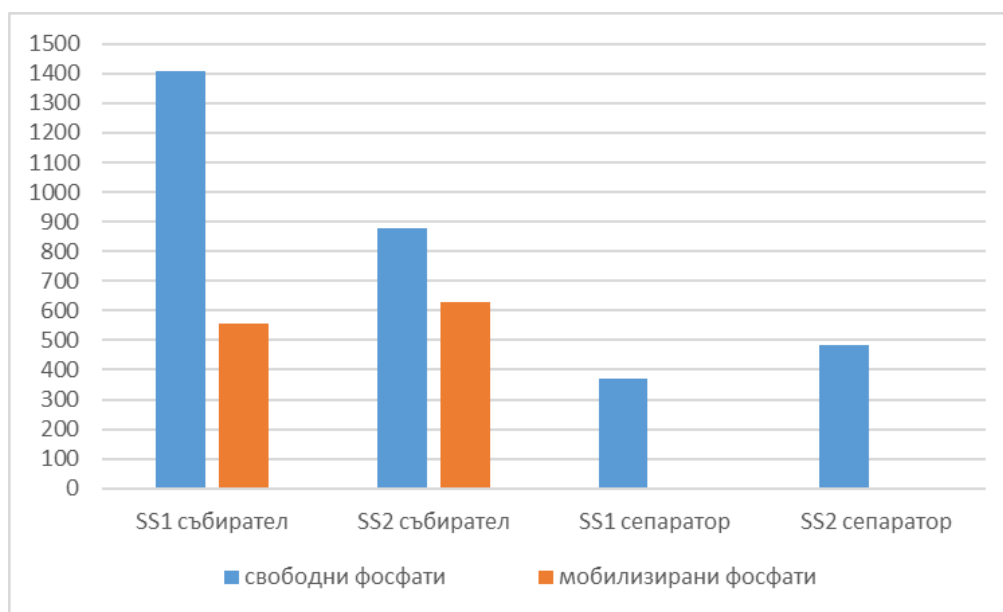


Фигура III-26 Обратно титруване на подкиселена ОВ от свинеферма (сепаратор)

Оказва се, че при подкиселяване на пробите SSx-сепаратор концентрацията на фосфатите остава непроменена – в пробите липсват неразтворими фосфати, които да бъдат мобилизирани (Фиг. III-27). Това показва, че течните фракции, получени след сепарация съдържат в себе си само неорганичен фосфор (около 350 – 500 mgL⁻¹ фосфати), а другата част от достъпния фосфор (около 1,500 mgL⁻¹ фосфати) е задържана в твърдата фракция. Ефективността на сепарация на ортофосфатите, пресметната съгласно формула IV-21, е 68 – 81%, а по отношение на сухото вещество – 58 – 65%. Schoumans, O.F. et. al, 2013 изчисляват ефективност на сепарация на сухо вещество от 48.5% за отпаден поток от свинеферма със сухо вещество от 9.65% и ефективност на сепарация на фосфор – 45%. Разпределението на фосфатите преди и след сепарация е показано на Фигура III-28.



Фигура III-27 Концентрация на разтворимата форма на P в течната фаза като функция от рН на подкиселена ОВ от свинеферма (сепаратор)



Фигура III-28 Разпределение на фосфатите в ОВ от свинеферма

3.2 Подкиселяване и ултрафилтрация на ОВ от свинеферма

За този експеримент е избрана проба SS2-събирател. Тази проба показва най-високи стойности на орто-фосфати, които могат да бъдат мобилизирани, а също така има по-малък буферен капацитет. Според резултатите, получени от титруването със сярна киселина, е определена долната граница на рН = 5.0, до която трябва да се подкисели. Така подкиселена, пробата е центрофугирана за 10 min при 4,000 min⁻¹, като супернатантата е филтрувана чрез лабораторна ултрафилтрационна система EAUF-600 (Фиг. IV-4) с размер на порите 0.01 μm и полученият филтрат ще послужи за утаяване на струвит. Характеристиките на входящия поток,

филтратата и концентрата са показани в Таблица III-14. Ультрафилтрационният процес води до задържане на Моларното съотношение на $\text{NH}_4:\text{PO}_4:\text{Mg}$ на филтратата (Табл. III-15) сочи, че с повишаване стойността на рН би трябвало спонтанно да се започне кристализация на струвит.

Таблица III-14 Характеристика на потоците на ультрафилтрационния процес на третиране на ОВ от свинеферма SS2-събирател

Параметър	ME	Входящ поток	Филтрат	Концентрат
V	ml	5,700	5,210	440
TS	%	3.09	1.72	17.66
ХПКТ	mg O ₂ L ⁻¹	2,720	1,379	16,977
NH ₄ ⁺	mg L ⁻¹	1,605	1,458	3,163
PO ₄ ³⁻	mg L ⁻¹	2,130	1,951	4,032
Mg	mg L ⁻¹	1,051	962	2,000
Ca	mg L ⁻¹	200	170	519
<i>Масови единици</i>				
V	L	5.70	5.21	0.49
TS	g	176	89,4	77,7
ХПКТ	mg O ₂	15,504	7,861	96,771
NH ₄ ⁺	mg	9,146	8,311	18,026
PO ₄ ³⁻	mg	12,141	11,121	22,983
Mg	mg	5,714	4,848	11,400
Ca	mg	1,142	967	2,958

Таблица III-15 Моларно отношение на филтратата от ОВ от свинеферма SS2-събирател

Йони	mmol L ⁻¹	NH ₄ :PO ₄ :Mg
NH ₄	80.9	3.9
PO ₄	20.5	1.0
Mg	39.6	1.9

3.3 Ультрафилтрация на суроватката

5 L кисела суроватка е филтрувана с помощта на лабораторна ультрафилтрационна система EAUF-600 (Фиг. IV-4) с размер на порите 0.01 μm , като полученият филтрат ще послужи за утаяване на струвит. Характеристиките на входящия поток и филтратата са представени в Таблица III-16. Процесът на ультрафилтрация води до 15.6% понижение на органичната

материя от гледна точка на ХПК_T. При използването на керамична мембрана UF 50 nm и субстрат с висок органичен товар (Belhamidi et. al. 2015) е постигнато понижение на ХПК с 3.2%. Но след втория етап на третиране, при който се прилага процес на обратна осмоза (полиамидна мембрана BW30LE-4040) понижението на ХПК е било 99.1%.

Амониевите йони са редуцирани с 34.6 %, а орто-фосфатите почти не са променени след филтрационния процес. Редуцирането на минералния състав в суроватката може да бъде постигнат основно чрез нанофилтрация (Horton, B.S., 1998).

Таблица III-16 Физикохимични свойства на суроватката преди и след ултрафилтрация

Показател	МЕ	Входящ поток	Филтрат
<i>TS</i> ,	% w/w	4.79 ± 0.13	4.18 ± 0.09
<i>ХПК_T</i>	mg O ₂ L ⁻¹	27,790 ± 863	23,400 ± 28
<i>NH₄</i>	mg L ⁻¹	280 ± 2	183 ± 1
<i>ortho-PO₄</i>	mg L ⁻¹	485 ± 1	480
<i>Mg</i>	mg L ⁻¹	109	97
<i>Ca</i>	mg L ⁻¹	-	601
<i>pH</i>	-	3.95 ± 0.01	4.08 ± 0.01
<i>CEP</i>	mS cm ⁻¹	10.61 ± 0.01	10.31 ± 0.01
<i>ORP</i>	mV	178	170

а) Анализ на натурална черноморска луга

За източник на магнезий в последващото струвитно утаяване са избрани MgCl₂ и луга. MgCl₂ често се среща в литературата, а лугата представлява достъпна и евтина суровина. Лугата, която сме избрали е натурална черноморска луга, производител „Черноморски солници“ АД, гр. Бургас. Данните от спецификацията ѝ са показани в Таблица III-1

Таблица III-17. Бяха извършени допълнителни анализи, данните на които са дадени в Таблица III-18 и Таблица III-19.

Таблица III-17 Показатели на натурална черноморска луга по спецификация ОН 0164294-85

Показател	МЕ	Стойност
<i>Плътност при 20 °C</i>	kg m ⁻³	1282
<i>MgCl₂ и MgSO₄</i>	g L ⁻¹	240
<i>NaCl</i> ,	g L ⁻¹	95
<i>Mg соли / NaCl</i>	-	2.52

Таблица III-18 Анализ на луга, разтвор 1:10

Показател	МЕ	Стойност
СЕП	mS cm ⁻²	47.92 ± 0.35
pH	-	8.50 ± 0.13
ОРР	mV	- 61.8 ± 7.78

Таблица III-19 Анализ на луга

Показател	МЕ	Стойност
ОТ	meq L ⁻¹	4,950±71
Ca ²⁺	meq L ⁻¹	100 ± 0
Ca ²⁺	g L ⁻¹	2.00 ± 0
Mg ²⁺	meq L ⁻¹	4,850 ± 71
Mg ²⁺	g L ⁻¹	58.93 ± 0.86

4. Процеси за утаяване и възстановяване на биогенни елементи

4.1 Утаяване на струвит от отпадъчна вода от свинеферма

Кристализацията на струвит е осъществена след алкализиране на филтрата (т. 3.2) с 30% NaOH до стойности на pH от: 8.02; 8.30; 8.87; 9.42 и 10.14. Кристализацията е проведена на флокулатор при 50 min⁻¹ за 30 min. Бежеровите чаши със суспензията се оставят да престоят една вечер, за да се утаят кристалите (Фиг. 29), след което се отделят чрез центрофугиране (за 10 min при 4.000 min⁻¹). На Фигура III-30 се вижда морфологията на образуваните кристали. Проба 1 и 2 се характеризират със сравнително големи кристали ($l \approx 30 \mu\text{m}$ и $b \approx 10 \mu\text{m}$), проби 3 и 4 се отличават с много ситни кристали, а проба 5 съдържа в себе си струпвания на големи иглоподобни структури. Резултатите от анализа на течната фракция преди и след утаяването на струвит са представени в Таблица III-20.



Фигура III-29 Утайка струвитни кристали от ОВ от свинеферма SS2-събирател

Таблица III-20 Анализ на течната фракция преди и след утаяването на струвит от ОВ от свинеферма SS2-събирател

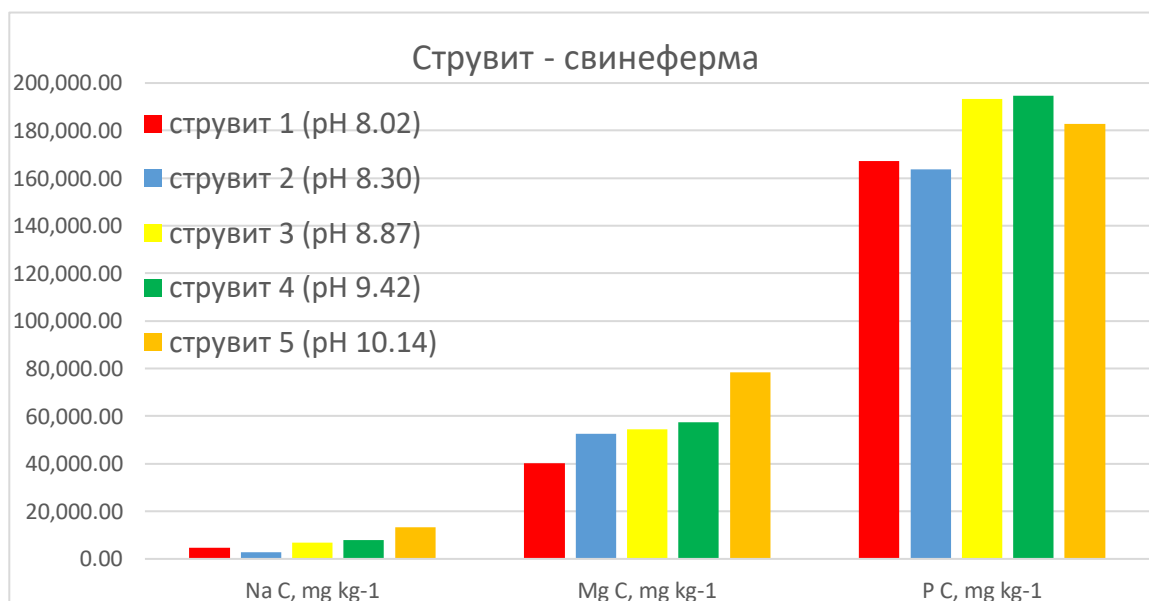
Параметър	МЕ	Преди кристализация	След кристализация				
			s1	s2	s3	s4	s5
V	ml	5,210	500	500	500	500	250
pH	-	5.53	7.80	7.98	8.72	9.22	9.83
TS	%	1.72	-	-	-	-	-
XПК _T	mg O ₂ L ⁻¹	1,379	836.0	848.0	853.0	846.0	814.0
NH ₄	mg L ⁻¹	1,458	2,946	2,880	2,819	2,464	2,476
PO ₄	mg L ⁻¹	1,951	190.3	97.80	39.65	17.62	2.64
Mg	mg L ⁻¹	962	258.2	194.4	243.0	230.9	129.1
Ca	mg L ⁻¹	170	250.5	320.6	160.3	120.2	175.4



Фигура III-30 Снимки на утаени кристали (светлинен микроскоп) от ОВ от свинеферма SS2-събирател

Концентрацията на фосфатите в супернатантата след кристализацията на струвит значително се понижава – в s1 тя спада до 10% от първоначалната стойност, а при проба s5 - до 0.14%. Магнезият също е понижил своите стойности при всичките пет проби, но също така

имаме значително повишение на калция в супернатантата (проби s1 и s3), което може да се обясни с йонообменни реакции, които се осъществяват с дозирането на NaOH. Очакваше се понижение концентрацията на амониеви йони, но се забелязва обратна тенденция. Вероятно, разграждането на органичната материя е довело до освобождаване на азот в разтвора. Поради тази причина би било уместно да се анализира общият азот, за да имаме по-добро разбиране за съдбата на този нутриент по време на процеса. Резултати от ICP-MS елементен състав на утайката са представени на Фигура III-31 Фигура III-31 и в Таблица III-21.



Фигура III-31 ICP-MS анализ на утайка струвит (ОВ от свинеферма)

Таблица III-21 ICP-MS Елементен състав на утайка струвит от ОВ от свинеферма SS2-събирател

Елемент, mg L ⁻¹	S1	Грешка	S2	Грешка	S3	Грешка	S4	Грешка	S5	Грешка
B	476.02	71.40	78.70	11.81	544.30	81.65	330.76	49.61	442.81	66.42
Na	4,573	686	2,734	410	6,776.58	1,017	7,866	1,180	13,191	1,978
Mg	40,291	6,044	52,545	7,882	54,526.23	8,179	57,388	8,608	78,504	11,776
Al	9,645	1,447	254.47	38.17	385.98	57.90	499.39	74.91	925.38	138.81
Si	2,563	385	647.66	97.15	3,660.57	549.09	1,213	182	4,382	657.28
P	167,142	9,193	163,749	9,006	193,243	10,628	194,554	10,700	182,765	10,052
K	3,730	205	3,463	190	5,280.21	290	5,156	284	6,571	361
V	2.51	0.13	1.05	0.05	0.85	0.04	0.73	0.04	1.22	0.06
Cr	246.53	12.33	48.67	2.43	25.34	1.27	21.83	1.09	262.27	13.11
Mn	4,553	228	4,067	203	4,462.70	223.13	4,736	237	4,279	214
Fe	3,179	159	1,753	88	1,961	98.07	1,950	97	2,574	129
Co	1.08	0.05	0.48	0.02	0.46	0.02	0.53	0.03	0.63	0.03
Ni	82.40	4.12	49.48	2.47	51.65	2.58	54.59	2.73	83.25	4.16

Zn	3,431	172	2,831	142	3,212	160.62	3,179	159	3,036	152
Cu	654.22	32.71	167.31	8.37	144.50	7.23	136.26	6.81	151.25	7.56
As	1.03	0.05	0.78	0.04	1.03	0.05	1.47	0.07	2.22	0.11
Se	14.58	0.73	2.47	0.12	2.90	0.15	3.41	0.17	5.45	0.27
Ag	0.16	0.01	0.14	0.01	0.04	0.00	0.02	0.00	0.15	0.01
Cd	24.24	0.73	4.04	0.12	3.84	0.12	5.01	0.15	12.31	0.37
Cs	0.07	0.00	0.04	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.29	0.01
Ba	275.86	8.28	177.40	5.32	160.25	4.81	178.00	5.34	199.57	5.99
Pb	100.87	3.03	9.25	0.28	10.09	0.30	14.28	0.43	22.76	0.68
Bi	1.16	0.03	0.39	0.01	0.11	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00

4.2 Утаяване на струвит от суроватка

Моларното отношение на йоните $\text{NH}_4\text{:PO}_4\text{:Mg}$ на филтрата (Табл. III-22) сочат, че с повишение на рН образуването на струвит би започнало спонтанно. Обаче, присъствието на конкурентни Са-йони може силно да повлияе на струвитната нуклеация и струвитния растеж. Във филтрата коефициентът на Са:Mg е 3.8. Le Corre, K. S. et al. (2005) наблюдават, че при моларно отношение Са:Mg, по-високо от 1, се възпрепятства струвитното образуване, при което се образуват аморфни калциеви фосфати.

Таблица III-22 Моларно отношение на филтрата от суроватка

Йони	mmol L ⁻¹	$\text{NH}_4\text{:PO}_4\text{:Mg}$
NH_4	10.1	2.5
PO_4	5.1	1.3
Mg	4.0	1

След алкализиране на 500 ml филтрат с 30 % NaOH до рН 9.4 - 10.1 беше проведено струвитно утаяване на флокулатор при 50 min⁻¹ за 30 min. Бехеровите чаши със суспензията са оставени за 1 час, след което кристалите са отбрани чрез центрофугиране за 10 min при 4.000 min⁻¹. Утайката е изсушена в инкубатор при температура, не по-висока от 50 °C. Характеристиката на супернатантата след утаяването на струвит, е представена в Таблица III-23. В проба s1 първоначалното моларно отношение е запазено, докато в другите проби (s2-s4) допълнително е внесен източник на Mg под формата на MgCl_2 и луга с цел да се смекчи инхибиращият ефект на Ca^{2+} и да се постигне отношение $\text{NH}_4\text{:PO}_4\text{:Mg} = 2\text{:}1\text{:}5$ и Са:Mg = 0.6. Концентрацията на фосфатите в супернатантата след утаяването значително се понижава и в четирите проби, като най-значимо е в проба s4, която се различава с висока стойност на рН и добавен MgCl_2 . При нея се постига 98% понижение на фосфатите. Концентрацията на магнезия и калция в тази проба също са се понижали. Може да се види, че при рН 10.1

концентрацията на Ca, значително е понижена, докато при по-ниско рН се понижава концентрацията на Mg.

Очакваше се концентрацията на амониевите йони да се понижи, но напротив, тя се увеличи, особено при пробите s1 и s2. Това може да бъде свързано с деградация на протеини по време на процеса на утаяване и освобождаване на N.

Таблица III-23 Характеристика на течната фракция след утаяване на струвит от суроватка

Показател	МЕ	Преди кристализация				
		s1	s2	s3	s4	
MgCl ₂	-	-	-	-	√	√
Черноморска луга	-	-	-	√	-	-
NH ₄ :PO ₄ :Mg	-	2.5 : 1.3 : 1	2.5 : 1.3 : 1	2 : 1 : 5	2 : 1 : 5	2 : 1 : 5
pH	-	4.08	10.0	10.1	9.4	10.1
СЕП	mS cm ⁻¹	10.31	12.23	15.02	13.6	19.95
ORP	mV	170	-75	-130	-53	-154
NH ₄	mg L ⁻¹	183	240	244	160	162
PO ₄	mg L ⁻¹	480	14	19	58	9
Mg	mg L ⁻¹	97	30	53	41	44
Ca	mg L ⁻¹	601	200	56	196	40

а) Определяне на индекса на насищане SI чрез Visual MINTEQ 3.1

Получените данни бяха сравнени с програмата Visual MINTEQ 3.1 (Фиг. IV-1). Индексът на насищане (SI) на пробите s1–s4 е представен в Таблица V-24. SI за струвит е положителен от 1.2 до 2.2, което означава склонност на разтвора да образува кристали струвит. Но също така, SI за хидроксиапатит е внушително по-висок. Също така се вижда наличие на калциеви фосфати Ca₃(PO₄)₂ с положителен SI.

Таблица III-24 Индекс на насищане SI на теоретично утаени кристали от суроватка

Минерал	SI			
	s1	s2	s3	s4
Brucite	0.412	1.429	0.009	1.508
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (am1)	5.832	5.764	5.479	5.772
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (am2)	8.582	8.514	8.229	8.522
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (beta)	9.252	9.184	8.899	9.192
Ca ₄ H(PO ₄) ₃ :3H ₂ O(s)	9.48	9.287	9.548	9.26
CaHPO ₄ (s)	0.473	0.348	0.895	0.313
CaHPO ₄ :2H ₂ O(s)	0.193	0.068	0.615	0.033

Hydroxyapatite	23.799	23.787	22.671	23.838
Lime	-14.763	-14.582	-15.96	-14.504
Mg(OH) ₂ (active)	-1.282	-0.265	-1.685	-0.186
Mg ₃ (PO ₄) ₂ (s)	2.34	4.781	4.367	4.79
MgHPO ₄ ·3H ₂ O(s)	-1.051	-0.339	0.164	-0.374
Periclase	-4.072	-3.055	-4.475	-2.976
Portlandite	-4.768	-4.587	-5.965	-4.509
Struvite	1.205	1.928	2.245	1.898

б) Елементен анализ на утайката (ICP-MS)

След центрофугиране, утайката е изсушена в термостат до температура 50 °C и обработена за ICP-MS анализ. Резултатите от анализа са обобщени в Таблица III-25.

Анализът ICP-MS показва високо съдържание на Na, което е свързано с внасянето на NaOH по време на кристализационната стъпка, също така високо съдържание на елементите Si, K и Fe, които елементи са благоприятни за растенията като цяло. Съдържанието на тежки метали е както следва: Cd (4.34 – 9.16), Cu (201.86 – 294.64), Ni (29.9 – 61.7), Pb (9.31 – 14.32) Zn (641.43 – 895.77), Cr (4.19 – 29.2), Mn (107 – 144), As (0.49 – 3.37), mg kg⁻¹ (d. m.) утайка. Стойностите не превишават ПДК, установени в Наредба за реда и начина за оползотворяване на утайки от пречистването на отпадъчни води чрез употребата им в земеделието, в сила от 7.07.2017 г.

Таблица III-25 Концентрация на елементите в сухата утайка струвит от суроватка (ICP-MS анализ)

Елемент, mg kg ⁻¹	S1		S2		S3		S4	
	Стойност	Грешка	Стойност	Грешка	Стойност	Грешка	Стойност	Грешка
B	21.92	3.29	27.6	4.1	67.3	10.10	15.7	2.4
Na	30,095	4,514	28,398	4,2560	68,646	10,297	126,926	19,039
Mg	6,413	962	15,943	2,392	20,430	3,064	67,788	10,168
Al	349	52	392	58.8	766.3	115	2538	38.1
Si	5,145	772	6,503	975	45,795	6,869	34,929	5,239
P	59,695	3,283	64,337	3,539	719,363	39,565	346,313	19,047
K	12,929	711	10,693	588	67,622	3,719	52,883	2,909
V	0.34	0.02	0.40	0.02	0.57	0.03	0.29	0.01
Cr	5.96	0.30	29.2	1.46	5.81	0.29	4.19	0.21
Mn	108	5	116	5.8	144	7.2	107	5.3
Fe	968	48	1,095	54.8	1,232	61.6	1,071	53.6
Co	0.33	0.02	0.38	0.02	0.38	0.02	0.33	0.02
Ni	29.9	1.50	37.4	1.9	61.7	3.1	34.2	1.7

Zn	740.3	37.0	706.90	35.34	895.77	44.79	641.43	32.07
Cu	212.3	10.6	208.12	10.41	294.64	14.73	201.86	10.09
As	0.49	0.02	0.89	0.04	2.48	0.12	3.37	0.17
Se	6.70	0.33	9.40	0.47	9.19	0.46	6.16	0.31
Ag	0.86	0.04	1.39	0.07	0.27	0.01	0.07	0.00
Cd	9.16	0.27	7.74	0.23	6.68	0.20	4.34	0.13
Cs	0.13	0.00	0.16	0.00	0.05	0.00	0.05	0.00
Ba	23.81	0.71	22.38	0.67	31.99	0.96	25.31	0.76
Pb	14.32	0.43	12.44	0.37	12.01	0.36	9.31	0.28
Bi	0.03	0.00	0.03	0.00	0.11	0.00	0.29	0.01

IV. ОСНОВНИ ИЗВОДИ

Изводи по отношение на анализ на отпадъчните потоци:

1. Максималният добив от възстановяване на фосфор в отпадъчния поток от отглеждането на биволи, включващ свободните, водно-екстрахиращите и десорбиращите фосфати, може да достигне 1.2 g L^{-1} или 32.2 g kg^{-1} оборски тор (d.w.).
2. За отпадъчните води от свинефермата преди сепаратор този добив възлиза на близо 1 g L^{-1} или 50 g kg^{-1} ОВ от свинеферма (d. w.).
3. В суроватъчните води от млечната промишленост са установени средно 485 mg L^{-1} фосфатни йони.
4. Амониевите йони са в достатъчно високи нива за утаяване на струвит във всички изследвани отпадъчни потоци.

Изводи по отношение стъпката на третиране на отпадъчни потоци за подобряване последващото извличане на биогенните елементи в тях:

5. За обработка на отпадъчните потоци от свинеферма е приложен подход за киселинна обработка със значителен ефект по отношение на допълнителната мобилизацията на фосфати като в определени случаи този ефект достига до 70% спрямо първоначалната концентрация.
6. Ултрафилтрационният процес на проба ОВ от свинеферма SS2-събирател води до задържане 49% от органичните примеси, изразени като ХПК_T, докато амониевите-, фосфатните- и магнезиевите йони се понижават с 9%, 8% и 15%, съответно.
7. При ултрафилтрацията на суроватка концентрацията на орто-фосфатите и магнезия се запазва, а органичните примеси, изразени като ХПК_T, се намаляват с 16%.

Изводи по отношение стъпката на утаяване на струвит:

8. За утаяването на струвит от ултрафилтрат от ОВ SS2-събирател не се налага допълнително внасяне на магнезиеви или фосфатни йони поради изходно благоприятните моларни съотношения на йоните NH_4 , PO_4 и Mg (3.9:1.0:1.9).
9. Утаяването на струвит от ултрафилтрат от ОВ SS2-събирател показва между 90% и 99% ефективност по отношение на възстановяването на фосфор в зависимост от реакционното рН (в диапазон 8 – 10) .
10. При пробите от суроватка ефективността по отношение на възстановяване на фосфор се дължи на утаяването както на магнезиеви (при внасяне на MgCl_2), така и на калциеви фосфат-съдържащи соли.

11. При сравнение на параметрите за утаяване на пробите суроватка в специализирания софтуер Visual MINTEQ 3.1 се забелязват няколко положителни индекса на насищане (SI), а именно на струвит, хидроксиапатит и аморфни форми на Сах(PO₄)₂, като най-голяма е стойността на хидроксиапатита (23 – 24), което е показател за възможността за директно утаяване на хидроксиапатит вместо струвит от този изходен субстрат.

Насоки за бъдеща работа:

- По отношение възстановяването на Р от ОВ от свинеферма след подкиселяване би могло директно да се добави източник на Mg или Са с цел да се спести използването на натриева основа. Има добри резултати в тази насока.
- Би могло да се потърсят други отпадъчни потоци, богати на интересуващите ни биогенни елементи, да се използва програмата Visual MINTEQ 3.1 за оценяване възможността за утаяване на струви.
- Друг подход за третиране на отпадъчните потоци от свинеферма може да бъде изкуствено пресъздаване ефектът на еутрофикация чрез култивиране на алги.

V. ПРИНОСИ

1. За пръв път в детайли е изследван потенциалът на отпадъчни потоци от животновъдството и млеко-преработвателната промишленост като потенциален източник за възстановяване на фосфор.
2. Направени са изследвания и анализ на анаеробната деградация като процес за преработка и стабилизиране на отпадъчните потоци, който да подобри техните показатели като субстрати за утаяване на струвит, а също и да се възстанови част от енергията чрез метанизация и получаване на биогаз от органичните примеси.
3. Изяснено е поведението на различните изходни субстрати при процеса на анаеробна деградация, както и е проследена динамиката на целевите амониеви и фосфатни йони.
4. Установено е, че отпадъчните потоци от свинеферми не са подходящи за провеждане на пълноценен метанизационен процес и не подлежат на ефективна анаеробна стабилизация.
5. Приложен е подход за мобилизиране на допълнителен потенциал по отношение на наличните за утаяване фосфати чрез третиране на субстратите с киселини с постигната висока ефективност.
6. Установено е, че ултрафилтрацията е ефективен метода за допречистване на работните флуиди по отношение на органичните примеси като същевременно при процеса се запазват значителна част от фосфатните, амониевите и магнезиевите йони.
7. Получени са данни от експерименти с реални отпадъчни потоци, които са солидна база за създаване на хибридни технологии за едновременно третиране на отпадъчните води от животновъдството и възстановяването на ресурси от тях.

VI. Публикации, доклади, проекти

Публикации на автора по дисертационния труд:

- 1 Stancheva, M., H. Yemendzhiev, V. Nenov (2019) Monitoring the dynamics of soluble phosphates during anaerobic digestion of buffalo manure. *Annual of Assen Zlatarov University, Burgas, Technical and natural science*, Vol. XLVIII, BOOK 1, (36-39).
 - 2 Stancheva, M., H. Yemendzhiev, V. Nenov (2020) Phosphorus recovery from swine slurry by acidifying ultrafiltration and struvite crystallisation. *Научни трудове към Русенски университет „Ангел Кънчев“, Филиал – Разград, Химични технологии*, Том 59, Серия 10.1, FRI-ONLINE-1-CT(R)-03, Reports Awarded with "Best Paper" Crystal Prize '20.
 - 3 Peeva, G., R. Koleva, M. Stancheva, H. Yemendzhiev, V. Nenov (2020) Phosphorus recovery from waste as struvite. *Ecological Engineering and Environment Protection*, No 2, p.34-44.
 - 4 Peeva, G., H. Yemendzhiev, M. Stancheva, F. Zerouq, V. Nenov, (2020) Membrane filtration pretreatment preceding struvite precipitation. *Mor. J. Chem.* 8 №3, 658-664.
 - 5 V. Nenov, G. Peeva, H. Yemendzhiev, M. Stancheva, F. Zerouq (2020) Phosphorus consumption. From linear to circular flow. *Mor. J. Chem.* 8 № 4, 819-829.
 - 6 Stancheva, M., H. Yemendzhiev, V. Nenov (2022) Phosphorus recovery from dairy processing waste streams. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 57, 1, 119-125.
- SCOPUS, SJR for 2021: 0.253, Impact Score: 0.81**

Доклади на национални и международни научни форуми:

1. Презентация на тема: Phosphorus recovery from swine slurry by acidifying ultrafiltration and struvite crystallisation (59-та ГОДИШНА НАУЧНА КОНФЕРЕНЦИЯ НА РУСЕНСКИ УНИВЕРСИТЕТ, ФИЛИАЛ – РАЗГРАД „Нови индустрии, дигитална икономика, общество – проекции на бъдещето III“ - 06.11. - 07.11. 2020 г., гр. Разград)
2. Презентация на тема: Energy and phosphorus recovering from livestock manure by anaerobic digestion (6-th International Conference with Youth Session „ECOLOGICAL ENGINEERING AND ENVIRONMENT PROTECTION (EEEP'2019) 5-7 June 2019, Burgas, Bulgaria);
3. Постер на тема: Анаеробна стабилизация и възможности за възстановяване на енергия и фосфор от отпадъци от животновъдството (XII НАЦИОНАЛНА НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКА КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНО УЧАСТИЕ „ЕКОЛОГИЯ И ЗДРАВЕ 2018“, гр. Пловдив, 7 - 9 юни 2018 г.)

Участие в научни проекти:

1. Национална научна програма „Нисковъглеродна енергетика за транспорта и бита“ (ЕПЛЮС), финансирана от Министерството на образованието и науката (2018-2021). Компонент 2. Електрически превозни средства и водородна мобилност. Работна програма 2. Горивни клетки. Ръководител проф. д-р Валентин Ненов.
2. Проект на тема: „Разработване на молекулярно-генетичен метод за бърза оценка на електрогенния потенциал на бактериални култури прилагани в био-електрохимични системи за пречистване на отпадни води“ (2020) Ръководител доц. д-р Хюсеин Йеменджиев. Възложител фонд „Научноизследователска и художествено-творческа дейност. (2020)