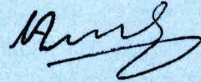


628.3(043)  
Мд1

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ  
УКРАЇНИ**

**ІВАНО-ФРАНКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ НАФТИ І ГАЗУ**



**МАЛЬОВАНИЙ АНДРІЙ МИРОСЛАВОВИЧ**

**УДК 546.39: 66.067.8.081.3: 579.695**

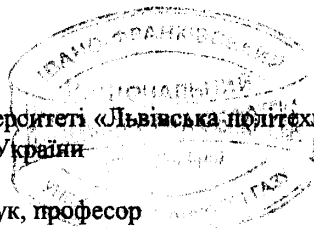
**ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНІ ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ  
ІОНООБМІННО-БІОЛОГІЧНОГО ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ВІД  
АМОНІЙНОГО АЗОТУ**

**21.06.01 – екологічна безпека**

**Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук**

**Івано-Франківськ – 2013**

Дисертацією є рукопис  
Робота виконана в Національному університеті «Львівська політехніка»  
Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України



Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор  
**Ятчишин Йосип Йосипович**,  
Національний університет "Львівська політехніка"  
завідувач кафедри аналітичної хімії

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор  
**Шмандій Володимир Михайлович**,  
Кременчуцький національний університет  
імені Михайла Остроградського,  
декан факультету природничих наук,  
завідувач кафедри екологічної безпеки  
та організації природокористування,

доктор технічних наук, доцент  
**Челядин Любомир Іванович**  
Івано-Франківський національний  
технічний університет нафти і газу,  
професор кафедри хімії

Захист відбудеться 29 березня 2013 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 20.052.05 в Івано-Франківському національному технічному університеті нафти і газу за адресою: 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу за адресою: 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15

Автореферат розісланий « 28 » лютого 2013 р.

Вчений секретар спеціалізованої

вченої ради Д 20.052.05, к.геол.н.

В.Р. Хомин



## АГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**актуальність теми.** У зв'язку зі збільшенням чисельності населення Землі, прискоренням процесів урбанізації, розвитком промисловості у містах зростають обсяги стічних вод, які потребують очищення. Головними забруднювачами, присутніми у міських стоках, є органічні речовини та біогенні елементи, які необхідно вилучати, аби не допустити погіршення якості природних вод, розвитку процесів евтрофікації та, як наслідок, загибелі водної біоти. Згідно з оцінками науковців близько 2% енергії, що споживає суспільство, витрачається на очищення стоків. Вимоги до якості очищення міських стоків стають більш жорсткими і відповідно зростає вартість реалізації технологій очищення. Тому зусилля видатних науковців, зокрема Гвоздяка П.І., Гомелі М.Д., Van Loosdrecht M., Strous M., Méndez R., Semmens M. спрямовано на дослідження та розробку нових енергоефективних процесів очищення стоків. Серед найважливіших напрямків цих досліджень можна відзначити впровадження анаеробних процесів розкладу органічних речовин з виробництвом біогазу, застосування мікробіологічних паливних комірок для виробництва електроенергії, очищення іонним обміном та використання біологічного процесу анаеробного вилучення амонію (ANaerobic AMMonium OXidation – Anammox). Застосування цього процесу для очищення фільтрату анаеробного розкладу у промисловому масштабі показало, що витрати на аерацію та дозування джерела зовнішнього вуглецю можуть бути значно зменшені у порівнянні з використанням біологічних процесів нітрифікації та денітрифікації. Пряме застосування процесу Anammox для очищення міських стічних вод від амонію суттєво ускладнюється в основному через низьку концентрацію у них іонів амонію. Тому дослідження, спрямовані на вирішення зазначеної проблеми шляхом використання двостадійної очистки, де на першій стадії амоній концентрується зі стоків шляхом іонного обміну, а на другій вилучається з вторинного потоку шляхом проведення біологічних процесів часткової нітритації та Anammox, є актуальними і важливими для забезпечення екологічної безпеки гідросфери.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалась відповідно до науково-технічної програми "Очищення рідинних середовищ адсорбційними (селективними) методами" (номер державної реєстрації – 0108U001387), шифр ЕК-1 на замовлення Міністерства освіти і науки України у 2007 році та програми «Об'єкти аналізу. Розробка методик визначення речовин в різних технічних, природних матеріалах та об'єктах навколишнього середовища» (номер державної реєстрації – 01870097989).

**Мета і завдання дослідження.** Метою дисертаційної роботи є підвищення рівня екологічної безпеки шляхом впровадження енергоефективної технології очищення стічних вод від амонійного азоту за умови сумісного застосування іонообмінних та біологічних процесів.

Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити такі завдання:

- Теоретично та експериментально дослідити обмінну смість та селективність різних іонообмінних матеріалів у відношенні до іону амонію в процесах очищення стоків різного складу та вивчити вплив складу регенераційного розчину на ефективність проведення регенерації іонообмінних матеріалів.

- Дослідити вплив температури, концентрацій субстрату та NaCl у стічних водах на активність біологічного процесу Anammox.

- Дослідити адаптацію аеробних та анаеробних бактерій-окисників амонію до підвищеного солевмісту та перевірити можливість очищення регенерату іонного обміну з використанням біологічного процесу часткової нітритациї/Anammox.

- Розробити технічні рішення зі забезпечення екологічної безпеки на основі технологічних схем очищення міських стоків з вилученням амонію за двостадійною технологією.

*Об'єкт дослідження* – процеси очищення міських стоків від амонійного азоту.

*Предмет дослідження* – комплексна технологія іонообмінно-біологічного очищення міських стоків, забруднених амонійним азотом.

**Методи досліджень** включають розроблену методику експериментальних досліджень, стандартні апробовані хімічні методи аналізу форм азоту, електрохімічні методи визначення електропровідності, рН та концентрації розчиненого кисню а також методи визначення активності груп мікроорганізмів, які ґрунтуються на принципах вимірювання тиску та вимірюванні концентрації розчиненого кисню. Використовувався також метод планування експерименту з побудовою поверхні відклику багатопараметричної моделі з використанням програми MODDE 7.0.

### **Наукова новизна одержаних результатів**

1. Вперше науково обґрунтовано комплексну іонообмінно-біологічну технологію очищення стічних вод від амонійного азоту, використання якої суттєво підвищує рівень екологічної безпеки гідросфери.

2. Вперше створено наукові засади концентрування іонів амонію зі стоків різного складу сильно- та слабокислотним катіонітом, природним та штучним цеолітом, що дає можливість використовувати процес Anammox для очищення концентрату від амонійного азоту

3. Вперше побудовано модель сумісного впливу температури, концентрації загального азоту та відношення вільного аміаку до вільної азотистої кислоти на активність процесу Anammox, а також встановлено оптимальні умови адаптації аеробних та анаеробних амоній-окисних бактерій до підвищеного солевмісту.

4. Отримали подальший розвиток наукові засади очищення стічних вод шляхом застосування енергоефективного процесу Anammox.

### **Практичне значення одержаних результатів.**

1. Визначені кінетичні коефіцієнти процесу очищення стічних вод та залежність електропровідності очищених стоків від вмісту в них амонію дають можливість встановлювати оптимальні параметри для реалізації технічних заходів з управління екологічною безпекою.

2. Розроблена технологія очищення стічних вод від амонійного азоту, на яку отримано патент України. Ця технологія успішно апробована на стендовій установці дослідницької станції очистки стоків Hammarby Sjöstadsverk (Стокгольм, Швеція) та запропонована до впровадження.

3. Результати дисертаційної роботи передано в ТДВ «Інститут ГРХІМПРОМ» для використання у проектуванні технологій очищення міських стічних вод.

4. Наукові та практичні результати дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес у лекційному курсі та практичних роботах з дисципліни «Технології та устаткування для очищення промислових стічних вод» на кафедрі прикладної екології та збалансованого природокористування Національного університету «Львівська політехніка».

**Особистий внесок здобувача.** Здобувачем особисто опрацьовано літературні джерела за темою дисертації, розроблено методологію дослідження, проведено лабораторні дослідження, систематизовано й узагальнено експериментальний матеріал, сформульовано науково обгрунтовані висновки, підготовлено заявку на патент. Постановка задач та їх обговорення проводились під керівництвом д.х.н., проф. Ятчишина Й.Й. Важливий вплив на досягнення результатів з дослідження біологічних процесів очищення стоків мала допомога проф. Ельжбети Плази (Королівський Технічний Інститут, Швеція) з постановки методології експерименту та обговорення отриманих результатів.

**Апробація результатів дисертації.** Матеріали дисертації обговорювались на: міжнародному семінарі «Research and application of new technologies in wastewater treatment and municipal solid waste disposal in Ukraine, Sweden and Poland» (Стокгольм, Швеція, 2009); II Міжнародної науково-практичної конференції «Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і сталій розвиток» м. Київ, 2010; міжнародній конференції «Environmental (Bio) Technologies» (Гданськ, Польща, 2011); міжнародному семінарі «Future urban sanitation to meet new requirements for water quality in the Baltic Sea region» (Краків, Польща, 2011); IV міжнародній науковій конференції студентів, магістрантів і аспірантів «Регіональні екологічні проблеми», 24-25 березня 2011 р. м. Одеса.; 1-му міжнародному конгресі «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування», 28-29 травня 2009 р. м Львів; 2-му міжнародному конгресі «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування», 19-22 вересня 2012 р. м Львів.

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у 15 друкованих працях, з них: 7 статей у наукових фахових виданнях України, 2 статті в інших виданнях, 5 тез доповідей, опублікованих у матеріалах конференцій, отримано 1 деклараційний патент України на корисну модель.

**Структура та обсяг дисертаційної роботи.** Дисертаційна робота складається із вступу, 5 розділів, висновків, списку використаної літератури та додатків. Матеріали дисертаційної роботи викладено на 167 сторінках машинописного тексту, ілюстровано 76 рисунками, текст містить 21 таблицю, у бібліографії наведено 170 літературних джерел, дисертація містить 4 додатки.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовується актуальність теми дисертаційної роботи та її зв'язок з науковими програмами, планами, темами. Сформульовані мета і задачі дослідження, наукова новизна, практична цінність отриманих результатів. Визначені об'єкт та предмет дослідження, наведено методи дослідження.

У розділі 1 проведений аналіз стану екологічної небезпеки, що створюється внаслідок забруднення гідросфери азотовмісними сполуками, проаналізовано законодавчі вимоги до очищення міських стічних вод від біогенних елементів в Україні та Європейському Союзі. Розглянуто основні біологічні процеси перетворення азотовмісних споруд, що відбуваються у системах біологічного очищення стоків, а також різні можливості комбінування цих процесів для забезпечення вилучення азоту. Проаналізовано використання іонообмінних процесів для вилучення азотовмісних сполук із стоків та теоретичні основи моделювання іонообмінних процесів у колонному апараті. Відзначено особливу заслугу Гвоздяка П.І., van Loosdrecht M., Strous M., Méndez R. у вивченні та застосуванні біологічного процесу Anammox, Гомелі М.Д. та Semmens M. у дослідженні іонообмінних процесів з використанням синтетичних обмінних смол та природних цеолітів.

У розділі 2 розглянуто об'єкти та методи досліджень. Обґрунтовано вибір напряму досліджень, наведені методи вирішення задач та їх порівняльні оцінки, розроблена загальна методологія проведення дисертаційних досліджень. Проаналізовано фізико-хімічні характеристики об'єктів дослідження (іонообмінних матеріалів, модельних та реальних стоків, розчинів для регенерації, що використовувались у роботі). Наведені методики та описані установки, що використовувались для дослідження іонообмінних процесів, біологічного процесу вилучення амонію зі стоків з підвищеним солевмістом, біологічного очищення розчину, утвореного в процесі регенерації іонообмінної колонії та методики аналізу фізико-хімічних показників. Адаптовано до умов досліджень методики визначення активності аеробних бактерій шляхом визначення швидкості поглинання кисню (ШПК) та визначення специфічної активності

Апаттох бактерій (САА). Приведений механізм розрахунку селективності іонообмінних матеріалів. Розглянуто метод планування експерименту та інтерпретацію цього методу у програмному продукті MODDE 7.0.

**Третій розділ** присвячений дослідженню концентрування амонійного азоту з використанням іонообмінних процесів. Як іонообмінні матеріали використовували сильнокислотний катіоніт КУ-2-8, слабокислотний катіоніт Purolite C104, природний цеоліт та синтетичний цеоліт типу NaA, з гранулометричним складом  $+0,71 -1,00$  мм, які були завантажені в іонообмінні колони однакового розміру. Результати дослідження показали, що катіоніт КУ-2-8 має на 40% вищу обмінну ємність до іонів амонію, ніж природний та синтетичний цеоліт (рис. 1). Перевагою використання катіоніту КУ-2-8 є також набагато менша витрата регенераційного розчину для досягнення повного рівня регенерації. Так, КУ-2-8 вдалось повністю регенерувати після пропускання розчину NaCl концентрацією  $30$  г/дм<sup>3</sup> об'ємом, що відповідає 11 об'ємам завантаження колони (ОК), тоді як синтетичний цеоліт не був повністю регенований навіть після пропускання 45 ОК, а природний цеоліт – 125 ОК того ж розчину (рис. 2).

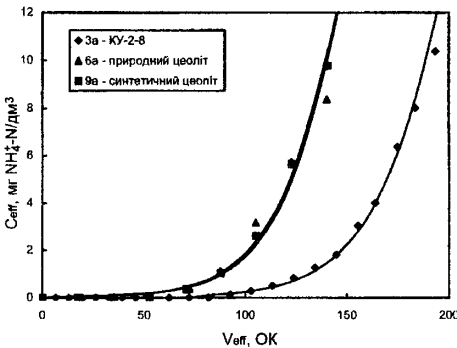


Рисунок 1 – Динаміка насичення іонообмінних матеріалів амонієм з модельного розчину за катіонним складом наближеним до міських стоків

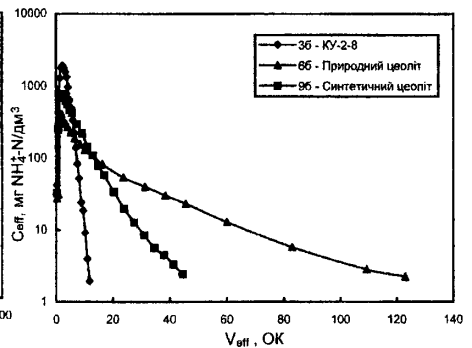


Рисунок 2 – Динаміка регенерації іонообмінних матеріалів  $30$  г/дм<sup>3</sup> розчином NaCl

Підвищення рН розчину для регенерації до 11 не принесло очікуваного збільшення швидкості регенерації природного цеоліту, що свідчить про те, що лімітною стадією процесу є внутрішня дифузія. Використання природного цеоліту для цілі концентрування можливе лише за умови неповної його регенерації. Вплив складу стоків досліджувався завдяки використанню трьох модельних розчинів, було показано, що з підвищенням солемісту обмінна ємність щодо іону амонію знижується. Вилучення амонію зі стоків з  $\text{pH} > 9$  практично

не відбувається з використанням усіх досліджуваних матеріалів, що пояснюється переходом іону  $\text{NH}_4^+$  у недисоційовану форму  $\text{NH}_3$ .

Селективність усіх досліджуваних іонообмінних матеріалів перевірена шляхом паралельного аналізу загальної твердості (ЗТ) та вмісту амонійного азоту на виході з колони. Отримані результати підтвердили залежності, відомі з літератури. Усі матеріали, окрім природного цеоліту, вилучали іони твердості зі стоків майже повністю. Навіть коли концентрація амонію на виході з колони починала зростати, ЗТ залишалась на низькому рівні (рис. 3). У випадку використання природного цеоліту значне вилучення іонів твердості відбувалось лише з перших порцій модельних стоків.

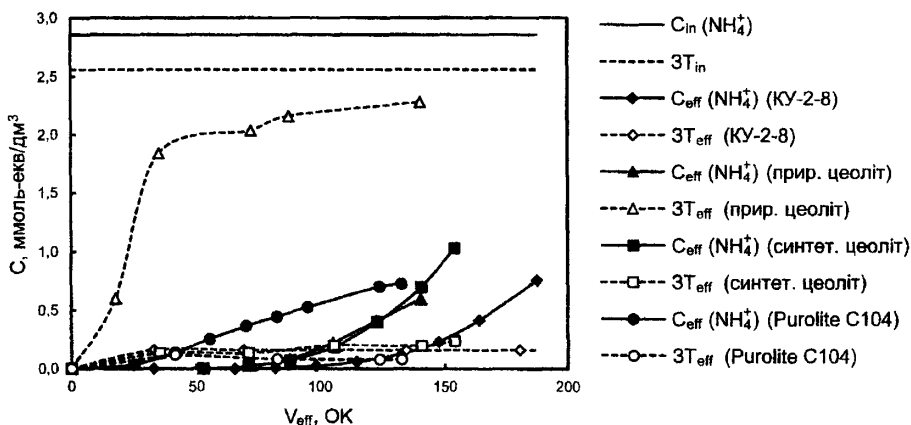


Рисунок 3 – Динаміка поглинання амонію та іонів твердості іонообмінними матеріалами

Кількісно селективність поглинання амонію можна оцінити за допомогою коефіцієнтів селективності, розрахованих згідно з рівнянням 1:

$$T_{\frac{\text{NH}_4^+}{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}} = \frac{q_{\text{NH}_4^+} \cdot C_{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}}{q_{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}} \cdot C_{\text{NH}_4^+}}, \quad (1)$$

де  $q_{\text{NH}_4^+}$  та  $q_{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}$  – відповідно кількості поглинутого амонію та іонів твердості (у ммоль-екв);

$C_{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}$  та  $C_{\text{NH}_4^+}$  – відповідно концентрації іонів твердості та амонію на виході з колони (у ммоль-екв/дм<sup>3</sup>).

Згідно з отриманими результатами коефіцієнт селективності складає 13,1 для природного цеоліту; 0,3 – для синтетичного цеоліту; 0,2 – для катіоні-



ту КУ-2-8 та 0,1 – для катіоніту Purolite C104. Після проведення фази насичення природного цеоліту, лише менше  $\frac{1}{4}$  центрів обміну зайняті іонами кальцію та магнію. Як видно з рис. 3, у випадку використання слабокислотного катіоніту Purolite C104 просок іонів амонію на виході з колони спостерігався практично одразу після початку фази насичення, тому використовувати цей матеріал для цілі концентрування амонійного азоту недоцільно.

Вплив швидкості прокачування стоків на повноту використання обмінної ємності досліджувався на прикладі катіоніту КУ-2-8. Встановлено, що зі зниженням швидкості прокачування з  $30,6 \cdot 10^{-3}$  до  $11,4 \cdot 10^{-3}$  ОК/с досягається незначне підвищення динамічної обмінної ємності (ДОЄ). Результати експериментів з визначення впливу складу регенераційного розчину показали, що найвищої концентрації амонію у регенераті можна досягти використовуючи як регенераційний розчин NaCl концентрацією 30 г/дм<sup>3</sup>, а найнижчої - розчин HCl концентрацією 6,24 г/дм<sup>3</sup> (таблиця 1). Проте досягнуті значення концентрації амонію в усіх випадках дозволяють використовувати у процесах біологічного очищення нітрифікуючі та Апаттох бактерії.

Таблиця 1 – Результати насичення катіоніту КУ-2-8 у Н- та Na- формі амонієм та його регенерації розчинами різного складу

Об'єм стоків до проскоку, ОК	ДОЄ, мг NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N/г	Регенераційний розчин	Об'єм регенераційного розчину, ОК	Середня концентрація в регенераті, мг NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N/дм <sup>3</sup>
98,4	10,8	30 г NaCl/дм <sup>3</sup>	10,1	706
		20 г NaCl/дм <sup>3</sup>	15,5	460
		10 г NaCl/дм <sup>3</sup>	25,2	283
164	18,0	6,24 г HCl/дм <sup>3</sup>	43,2	165

Залежності проскоку апроксимувались з використанням моделей Томаса та Адамс-Богарта. В усіх циклах коефіцієнти детермінації були вищими при використанні моделі Томаса та перевищували 0,97. Винятками є випадки, коли використовувались стоки з високим рН, що спричинювало швидкий просок амонійного азоту. Апроксимація залежностей проскоку дозволила визначити кінетичні коефіцієнти процесу та максимальні обмінні ємності для різних матеріалів з використанням стоків різного складу. Суцільні лінії на рис. 1 показують апроксимацію експериментальних даних для цих циклів з використанням моделі Томаса, лінеаризоване рівняння якої має вигляд:

$$\ln\left(\frac{C_{in}}{C_{eff}} - 1\right) = \frac{k_{Th}q_0X}{Q} - \frac{k_{Th}C_{in}V_{eff}}{Q}, \quad (2)$$

де  $C_{eff}$  та  $C_{in}$  – відповідно концентрація в момент часу  $t$  та початкова концентрація, мг/дм<sup>3</sup>;

$q_0$  – максимальна концентрація речовини в твердій фазі, мг/г;

$X$  – кількість іонообмінного матеріалу в колоні, г;

$Q$  – об'ємна витрата, дм<sup>3</sup>/с;

$V_{eff}$  – прокачаний об'єм, дм<sup>3</sup>;

$k_{Th}$  – кінетична константа Томаса, дм<sup>3</sup>/(г·с).

Отримані результати дозволяють зробити висновок, що серед розглянутих іонообмінних матеріалів найбільш придатний для цілі концентрування амонію сильнокислотний катіоніт КУ-2-8. Проведено 5 циклів насичення-регенерації цього катіоніту амонієм з реальних міських стоків після стадії анаеробного розкладу. Момент проскоку у п'яти циклах наступає після пропускання різного об'єму стоків, що можна пояснити різною початковою концентрацією амонію у стоках (рис. 4). Регенерацію проводили з використанням розчину NaCl концентрацією 30 г/дм<sup>3</sup> у двох циклах та концентрацією 10 г/дм<sup>3</sup> у трьох циклах (рис. 5).

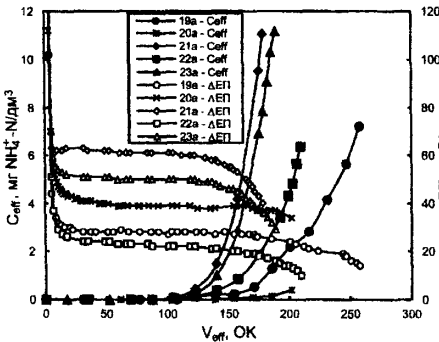


Рисунок 4 – Динаміка насичення іонообмінних матеріалів амонієм з реальних міських стоків

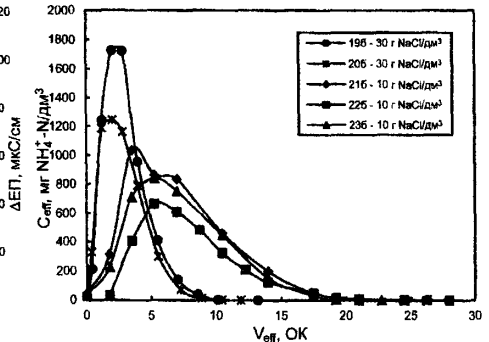


Рисунок 5 – Динаміка регенерації іонообмінних матеріалів після насичення амонієм з реальних міських стоків

Одержані результати підтверджують залежності, які отримані для модельних розчинів. Значення ДОЄ відносно іонів амонію та об'єм затраченого розчину для регенерації знаходились у проміжку тих величин, які спостерігались для циклів з використанням модельних розчинів. У випадку використання для регенерації більш концентрованого розчину отриманий регенерат з концент-

рацією амонійного азоту 445-566 мг  $\text{NH}_4^+ \text{-N/дм}^3$ , а у випадку використання менш концентрованого розчину, концентрація амонію складала 188-367 мг  $\text{NH}_4^+ \text{-N/дм}^3$  (таблиця 2). Середня ефективність вилучення амонійного азоту у стоках складала 97%. Регенерат, отриманий у циклах 21-23, очищався від амонійного азоту біологічним методом; результати цього очищення описані у розділі 4.

Таблиця 2 – Результати насичення катіоніту КУ-2-8 амонієм з реальних стоків та його регенерації

№ циклу	Насичення		Регенерація		
	Концентрація амонію вхідних стоків, мг $\text{NH}_4^+ \text{-N/дм}^3$	Динамічна обмінна ємність, мг $\text{NH}_4^+ \text{-N/г}$	Регенер. розчин	Об'єм регенер. р-ну, ОК	Середня конц. в регенераті, мг $\text{NH}_4^+ \text{-N/дм}^3$
19	26,6	10,2	30 г	13,2	566
20	24,8	12,6	$\text{NaCl/дм}^3$	11,9	445
21	40,4	13,6	10 г $\text{NaCl/дм}^3$	24,5	367
22	21,8	7,3		24,5	188
23	37,9	12,7		22,7	330

Паралельно з визначенням амонійного азоту на виході з колони у вибраних циклах проводили вимірювання електропровідності (ЕП). Результати показали, що в момент проскоку з ростом концентрації амонійного азоту зростає і електропровідність. На рис. 6 електропровідність представлена як  $\Delta\text{ЕП}$  – різниця між ЕП вхідних та очищених стоків.

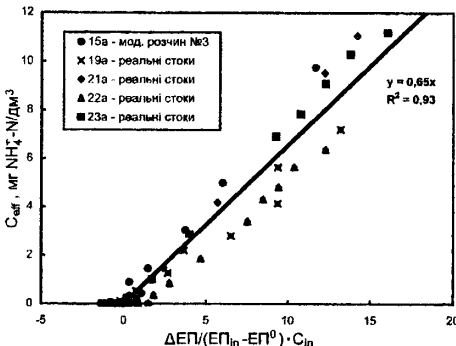


Рисунок 6 – Кореляція  $\Delta\text{ЕП}$  з концентрацією амонію на виході з колони для різного типу стоків

Можна припустити, що зміна відношення різниці ЕП вхідних та очищених стоків до початкової різниці ЕП з врахуванням концентрації амонію у вхідних стоках може корелювати з концентрацією амонію на виході з колони:

$$C_{\text{eff}} = k \frac{EP_{\text{in}} - EP_{\text{eff}}}{EP_{\text{in}} - EP^0} \cdot C_{\text{in}} \quad (3),$$

де  $C_{\text{eff}}$  та  $EP_{\text{eff}}$  – концентрація амонію та електропровідність очищених стоків;

$C_{\text{in}}$  та  $EP_{\text{in}}$  – концентрація амонію

та електропровідність вхідних стоків;

$EP^0$  – електропровідність сталого періоду до моменту проскоку;  $k$  - коефіцієнт.

Перевірка залежності (3) здійснена з використанням даних п'яти циклів, де використовувались модельний розчин стоків та реальні стоки (рис. 6).

Дані теоретичної моделі добре апроксимуються з отриманими значеннями концентрації амонію на виході з колони, коефіцієнт детермінації становить 0,93. Згідно з рис. 6 рівняння 3 набуває вигляду:

$$C_{eff} = 0,65 \frac{EP_{in} - EP_{eff}}{EP_{in} - EP^0} \cdot C_{in} \quad (4)$$

У четвертому розділі подані результати дослідження біологічних процесів очищення стоків від азотомісних сполук. Оскільки процес нітрифікації тривалий час широко використовується для очищення стоків, а процес Anammox відкритий порівняно недавно, були проведені дослідження з пошуку оптимальних умов проведення саме Anammox-процесу. Факторами впливу, що досліджувались у дисертаційній роботі були температура, концентрація загального азоту (ЗА), як суми амонійного та нітритного азоту, та відношення імовірних прямих субстратів процесу – вільного недисоційованого амонію (ВА) та вільної азотистої кислоти (ВАК). Для пошуку оптимальних умов проведення процесу використовувався метод планування експерименту з використанням програмного продукту MODDE 7.0. Проведено дві групи експериментів з дослідження сумісного впливу факторів у широкому проміжку значень (таблиця 3).

Таблиця 3 – Проміжки значень факторів, що вивчались у двох групах експериментів

Значення факторів	Перша група експериментів			Друга група експериментів		
	ЗА, мг N/дм <sup>3</sup>	ВА/ВАК	T, °C	ЗА, мг N/дм <sup>3</sup>	ВА/ВАК	T, °C
Мінімум	100	0,3	15	300	0.003	22,5
Середина проміжку	300	30	22,5	500	0,3	30
Максимум	500	3000	30	700	30	37,5

Результати показали, що найбільший вплив на швидкість Anammox-процесу серед цих факторів чинить температура. З підвищенням температури активність бактерій зростає експоненційно (рис. 7); енергія активації, визначена із залежностей активності від температури, знаходиться в межах від 67 до 86 кДж/моль. Оптимальний рівень ЗА залежить від температури та відношення ВА/ВАК, але лежить у проміжку 400-500 мг/дм<sup>3</sup> для більшості випадків; оптимальні значення ВА/ВАК лежать у проміжку 0,1-1.

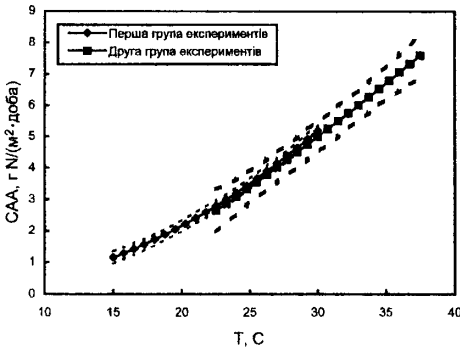


Рисунок 7 – Залежність САА від температури за  $ZA=500 \text{ мг/дм}^3$ ,  $VA/BAK=0,3$ . Штрихові лінії показують інтервал 95% достовірності

активності АОБ на 20-40%, тоді як активність бактерій Апаттох зменшується на 25-60%. Подальше підвищення солевмісту до  $20 \text{ г/дм}^3$  є причиною падіння САА до межі чутливості методу, тоді як АОБ зберігають 20-30% своєї активності навіть за солевмісту  $30 \text{ г/дм}^3$ . Результати досліджень також показали, що серед аеробних бактерій, присутніх у біомасі, основна частина належить до групи АОБ; наступні за швидкістю поглинання кисню є гетеротрофні бактерії; бактерії окисники нітриту (НОБ) знаходяться у незначній кількості.

Для того, щоб з'ясувати довготерміновий вплив підвищеного солевмісту на стабільність процесів нітрифікації та Апаттох, проведені дослідження з адаптації мікроорганізмів до підвищеного солевмісту з використанням двох біореакторів, які працювали за різних стратегій підвищення солевмісту. У першому реакторі солевміст вхідних стоків підвищували на  $5 \text{ г/дм}^3$  кожних два тижні. Така стратегія не дозволила зберегти стабільну роботу реактора, з підвищенням солевмісту відбувалось інгібування АОБ та Апаттох бактерій і після 65 діб його роботи реактор повністю втратив свою продуктивність.

У другому реакторі солевміст підвищувався з удвічі меншим кроком –  $2,5 \text{ г/дм}^3$  кожних два тижні. На стадіях роботи зі солевмістом  $0-7,5 \text{ г/дм}^3$  спостерігається стабільно висока ефективність роботи реактора (рис. 8), концентрація нітритного азоту залишається завжди нижчою  $10 \text{ мг/дм}^3$ , а короткотермінове підвищення до значень вищих за  $100 \text{ мг/дм}^3$  сигналізувало про занадто інтенсивне аерування реактора. Навантаження на реактор за азотом (НА) змінювалось шляхом коригування швидкості подачі стоків відповідно до отриманої швидкості вилучення азоту (ШВА) (рис. 9). Так, у випадку підвищення солев-

Для очищення концентрованого розчину, отриманого після регенерації іонообмінних матеріалів, від іонів амонію біологічним методом, важливим є вплив підвищеної концентрації NaCl на активність біомаси. Результати з дослідження впливу концентрації NaCl на активність аеробних бактерій та бактерій Апаттох показали, що і аеробні бактерії-окисники амонію (АОБ) і бактерії Апаттох проявляють меншу активність у випадку збільшення солевмісту стоків, причому останні є більш чутливими до підвищення солевмісту. Так, збільшення концентрації NaCl від 0 до  $10 \text{ г/дм}^3$  приводить до зменшення

місту до  $5 \text{ г/дм}^3$  ШВА спадає, що проковує зменшення НА для запобігання де-стабілізації реактора.

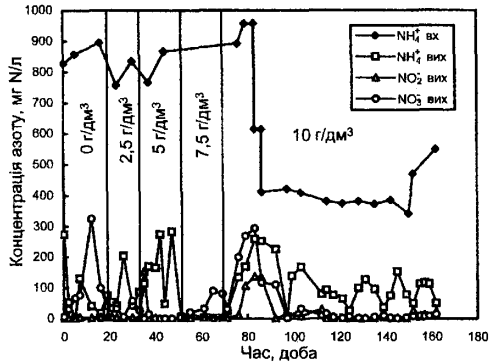


Рисунок 8 – Зміна концентрацій різних форм азоту вхідних та очищених стоків для реактора 2

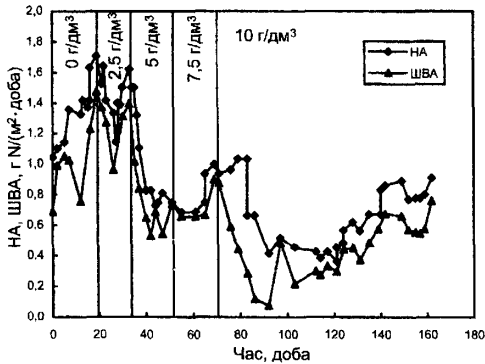


Рисунок 9 – Навантаження за азотом (НА) та швидкість його вилучення (ШВА) для реактора 2

Початкова стадія роботи реактора зі стоками солевмістом  $10 \text{ г/дм}^3$  характеризується інгібуванням бактерій, та, як результатом цього, падінням ШВА. Концентрація амонійної, нітритної та нітратної форм азоту в очищених стоках зростають. Проте, після зменшення НА шляхом зниження концентрації амонійного азоту вхідних стоків, бактерії адаптуються до підвищеного солевмісту та, починаючи з 95 доби, підвищують продуктивність реактора. На 162-у

добу роботи реактора спостерігається швидкість вилучення азоту  $0,76 \text{ г N}/(\text{м}^2 \cdot \text{добу})$ . Це значення є співрозмірним зі значеннями, які спостерігались одразу після запуску реактора (близько  $1 \text{ г N}/(\text{м}^2 \cdot \text{добу})$ ).

Для перевірки адаптації аеробних бактерій та бактерій *Апаттох* проведені серії визначень активності бактерій за різного солевмісту одразу після початку роботи зі стоками солевмістом  $10 \text{ г}/\text{дм}^3$  та в кінці роботи реактора (рис. 10-11). Результати залежності активності аеробних та *Апаттох* бактерій від солевмісту, що проведені на 14-16 добу, підтверджують отримані раніше дані. Так, спостерігається більш різке падіння активності *Апаттох* бактерій; за солевмісту вище  $10 \text{ г}/\text{дм}^3$  активність знаходиться на межі чутливості методу визначення. У зв'язку зі зміною середовища біомаси, бактерії поступово адаптуються до підвищеного солевмісту. Після 65 діб, а особливо після 159 діб роботи зі зміною солевмісту активність падає не так різко. Так, після 159 діб активність *Апаттох* бактерій найвища за солевмісту  $15 \text{ г}/\text{дм}^3$ , а активність аеробних бактерій найвища та стала за солевмісту  $5-15 \text{ г}/\text{дм}^3$ .

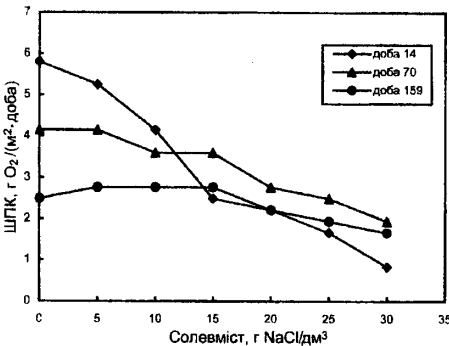


Рисунок 10 – Залежність активності аеробних бактерій реактора 2 від солевмісту

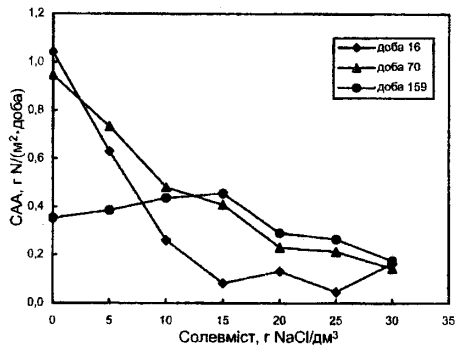


Рисунок 11 – Залежність активності *Апаттох* бактерій реактора 2 від солевмісту

Узагальнюючи отримані результати, можна зробити висновок, що поступове підвищення солевмісту у стоках дозволяє уникнути інгібування бактерій біомаси та зупинки процесу. Порівнюючи дві стратегії підвищення солевмісту робимо висновок, що підвищення солевмісту на  $2,5 \text{ г}/\text{дм}^3$  кожні два тижні є кращою стратегією і вона є прийнятною для адаптації культури бактерій. Після того як солевміст стоків у реакторі 2 досяг  $10 \text{ г}/\text{дм}^3$ , реактор працював впродовж 92 діб. У цей період середня швидкість вилучення азоту складала  $0,39 \text{ г N}/(\text{м}^2 \cdot \text{добу})$ , а середня ефективність вилучення азоту – 59%, активність аеробних бактерій та бактерій *Апаттох* підвищувались. Ці результати дають можливість стверджувати, що процес автотрофного вилучення азоту може ви-

користуватись для очищення стоків із вмістом  $\text{NaCl}$  до  $30 \text{ г/дм}^3$ . Адаптація бактерій також підтверджується результатами визначень САА та ШПК для різних рівнів солевмісту.

Розчин, отриманий в процесі регенерації катіоніту в циклах 21-23, в подальшому очищався біологічним методом з використанням культури нітрифікуючих та Апаттох бактерій. Оскільки повну регенерацію катіоніту у цих циклах досягнуто після прокачування  $700 \text{ см}^3$  розчину  $\text{NaCl}$  концентрацією  $10 \text{ г/дм}^3$ , то саме ці перших  $700 \text{ см}^3$  регенерату кожного циклу використовувались для біологічного очищення. В цих експериментах використовували  $250 \text{ см}^3$  біоносіїв з іммобілізованою біомасою нітрифікуючих та Апаттох бактерій. Очищення проводили за концентрації РК  $1 \text{ мг/дм}^3$ , і, для забезпечення достатньої основності, у розчин додавали  $\text{NaHCO}_3$  у кількості, еквівалентній концентрації амонійного азоту згідно з реакцією часткової нітрифікації. На рис. 12 показаний перебіг очищення регенерату одного з циклів. Впродовж

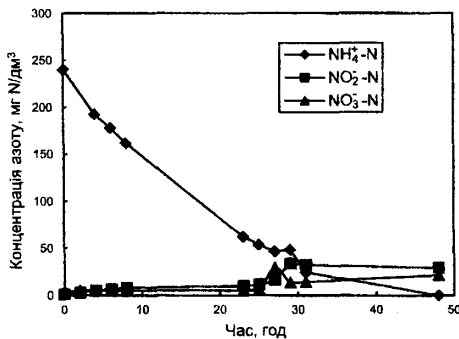


Рисунок 12 – Перебіг біологічного очищення регенерату іонного обміну, отриманого в циклі 21

всього експерименту концентрація амонію постійно спадала, а концентрація нітриту та нітрату спочатку зростала, а пізніше знаходилась приблизно на однаковому рівні. Встановлено, що 48 годин було достатньо для вилучення практично всього амонію, присутнього у стоках. Ефективність очищення складала 79-95% для ШВА  $0,5-1,1 \text{ г N/(м}^2 \cdot \text{добу)}$ . Враховуючи те, що ефективність вилучення амонію на стадії іонного обміну складала 97%, середня ефективність очищення стоків від азотовмісних сполук іонообмінно-біологічною технологією складає 87%.

У розділі 5 описано елементи управління екологічною безпекою гідросфери, які реалізуються шляхом застосування комплексної іонообмінно-біологічної технології очищення від амонійного азоту. Загальна стратегія очищення ґрунтується на використанні сильноокислого катіоніту КУ-2-8 або природного цеоліту для концентрування іонів амонію зі стоків з наступним очищенням вторинного потоку біологічним методом із залученням нітрифікуючих та Апаттох бактерій. Очищений вторинний потік використовується як регенеруючий розчин повторно з частковою заміною його на свіжий розчин  $\text{NaCl}$ . Забезпечення достатньої кількості іонів гідрокарбонату у біологічному реакторі здійснюється шляхом додавання  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  або  $\text{NaOH}$ .



Запропоновано кілька варіантів інтегрування запропонованої технології у схему очищення міських стоків. Оскільки технологія не вимагає присутності органічних речовин для очищення від азоту, найбільш економічно обгрутованим є використання її разом з розкладом розчинених органічних речовин у анаеробному реакторі з рухом рідини через шар мулу (UASB-реакторі, рис. 13), що дозволить максимально утилізувати органічний вміст стоків шляхом виробництва біогазу.

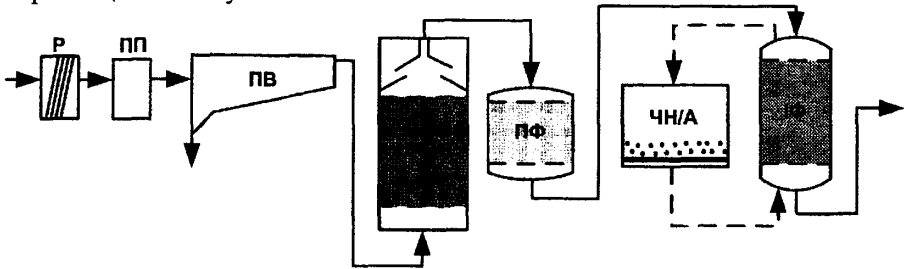


Рисунок 13 – Застосування іонного обміну після стадії вилучення органічних речовин у UASB реакторі: Р – решітки, ПП – піскопастка, ПВ – первинний відстійник, ПФ – піщаний фільтр, ІФ – іонообмінний фільтр, ЧН/А – часткова нітрифікація / Анаммох

Проведено економічний розрахунок затрат матеріалів та енергії на очищення стоків від 1 кг амонійного азоту з використанням запропонованої технології у порівнянні з технологією пост-денітрифікації (таблиця 4).

Таблиця 4 – Економічний розрахунок очищення стоків від 1 кг  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$

Статті витрат	Ціна, долар США	Ціна, грн	Нітрифікація-денітрифікація		Іонний обмін- часткова нітрифікація/Анаммох	
			Кількість	Сума, грн	Кількість	Сума, грн
Аерація, кг $\text{O}_2$		0,85	4	1,13	1,72	0,48
Утилізація мулу, кг		0,59	1,312	3,51	0,126	0,34
Джерело вуглецю (метанол), кг	0,4	3,2	3,25	10,39	0	0
Джерело основності ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), кг	0,1	0,8	0	0	4,43	3,54
$\text{NaCl}$ , кг	0,05	0,4	0	0	11,29	4,51
<b>Разом</b>				<b>15,03</b>		<b>8,87</b>

Згідно з таблицею 4, очікувані затрати на вилучення 1 кг амонійного азоту за пропонованою технологією є на 6,16 грн меншими, ніж у випадку використання процесу пост-денітрифікації. За середньої концентрації амонійного азоту у міських стоках  $35 \text{ г/м}^3$  це відповідає економії 216 грн на очищення кожної тисячі  $\text{м}^3$  стоків.

На основі досліджень, описаних у розділі 5, підготовано та отримано деклараційний патент України на корисну модель. Іонообмінно-біологічна технологія очищення стоків апробована на стендовій установці на навчально-науковій станції очищення міських стоків Hammarby Sjöstadsverk. Результати дисертаційної роботи передано в ТДВ «Інститут ГІРХІМПРОМ» для використання у проектуванні технологій очищення міських стоків м. Дрогобича. Очікуваний економічний ефект від впровадження однієї установки очищення міських стоків продуктивністю  $15\,000 \text{ м}^3/\text{добу}$ , розрахований відділом кошторисів ТДВ «Інститут ГІРХІМПРОМ», складе щорічно 1 млн 180 тис. грн.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розв'язано актуальну науково-практичну задачу: розроблення та впровадження енергоефективної технології очищення стоків від амонійного азоту за умови сумісного застосування іонообмінних та біологічних процесів з метою підвищення рівня екологічної безпеки.

1. Завдяки результатам дослідження різних іонообмінних матеріалів встановлено, що:

- максимальна ємність насичення іонообмінних матеріалів амонієм досягається для катіоніту КУ-2-8, природний та синтетичний цеоліт мають більш низьку, практично однакову ємність; ємність слабокислотного катіоніту Purolite C104 є незначною;

- максимальна концентрація амонію у регенераті спостерігається для катіоніту КУ-2-8, а мінімальна – для природного цеоліту. Встановлено, що максимальна концентрація NaCl у регенераційному розчині дозволяє досягти максимальної концентрації амонію у регенераті, проте навіть у випадку використання розчину NaCl концентрацією  $10 \text{ г/дм}^3$  досягається необхідний ступінь концентрування. В зв'язку з цим у випадку використання неадаптованої культури бактерій рекомендовано застосовувати регенераційний розчин з концентрацією NaCl  $10 \text{ г/дм}^3$ ;

- катіоніт КУ-2-8, катіоніт Purolite C104 та синтетичний цеоліт є більш селективними до поглинання іонів твердості, тоді як природний цеоліт виявляє таку властивість відносно іонів амонію. Тому, катіоніт КУ-2-8 доцільно використовувати з метою концентрування амонію за високого молярного відношення амонію до іонів твердості, тоді як для стоків з невисоким значенням цього відношення доцільно застосовувати природний цеоліт.

2. Моделювання поверхні відклику показало, що найбільший вплив на активність Апаттох бактерій серед чинників, що досліджувались, має температура, підвищення якої приводить до росту активності. Енергія активації процесу знаходиться в межах 67-86 кДж/моль. Встановлено, що підвищення солемісту приводить до зниження активності АОБ, гетеротрофних бактерій та бактерій Апаттох, причому аеробні бактерії є більш стійкими до підвищення солемісту, в той час як бактерії Апаттох втрачають близько 85% своєї активності за підвищеного солемісту до 15 г/дм<sup>3</sup> та вище.

3. Результати роботи біологічних реакторів, що працювали за різних стратегій регулювання солемісту, показали, що підвищення солемісту вихідних стоків на 2,5 г/дм<sup>3</sup> кожні два тижні є кращою стратегією і ця стратегія є прийнятною для адаптації культури бактерій аеробних та анаеробних окисників амонію.

4. Розроблено технічні рішення з управління екологічною безпекою в умовах забруднення гідросфери іонами амонію, що полягають у комбінуванні іонообмінних процесів з біологічними процесами часткової нітритациї та Апаттох. Реалізація цих рішень дозволяє підвищити ефективність вилучення азотовмісних сполук зі стічних вод із 40% (яка досягається у загальнозживаних в Україні аеробних системах очищення стоків) до 87%. У порівнянні з очищенням стічних вод від азотовмісних сполук методами нітрифікації та денітрифікації розроблена технологія дозволяє зменшити кількість активного мулу, який утворюється від перебігу біологічних процесів перетворення азоту, у 10,4 рази, зменшити на 216 грн витрати на очищення кожної тисячі м<sup>3</sup> стоків.

5. Результати дисертаційного дослідження передані у ТДВ «Інститут ГРХІМПРОМ» для проектування установки очищення міських стоків м. Дрогобича продуктивністю 15 000 м<sup>3</sup>/добу. Очікуваний економічний ефект від впровадження установки складає 1 млн 180 тис. грн на рік.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Статті у наукових фахових виданнях

1. Мальований А. М. Законодавчі та технологічні аспекти вилучення біогенних елементів із побутових стоків в Україні та Європейському союзі / А.М. Мальований, Й.Й. Ятчишин, М.С. Мальований // Вісник КДУ ім. Михайла Остроградського. – 2010. – № 64(5). – С. 151–158.

*Здобувачем порівняно законодавство України та країн ЄС у сфері очищення стоків від сполук азоту.*

2. Мальований А. М. Оцінка факторів, що впливають на активність процесу Апаттох / А.М. Мальований, Й.Й. Ятчишин, М.С. Мальований // Вісник Національного університету «Львівська Політехніка». – 2010. – № 667. – С. 285–289.

*Здобувачем визначено проміжки значень концентрації загального азоту та відношення вільного амонію до азотистої кислоти, що дозволяють досягти максимуму активності Апаттох бактерій. Грунтуючись на отриманій залежності процесу від температури була визначена енергія активації процесу.*

3. Мальований А. М. Концентрування амонію зі стічної води з використанням колонних апаратів та іонообмінних матеріалів / **А.М. Мальований, М.С. Мальований, Й.Й. Ятчишин, Е. Плаза** // *Екологія и промышленность*. – 2011. – № 29(4). – С. 71–78.

*Здобувачем визначено обмінні ємності природного та синтетичного цеолітів та катіоніту КУ-2-8 до іонів амонію з використанням модельного розчину стоків та досліджено механізм регенерації цих матеріалів.*

4. Мальований А. М. Контроль процесу концентрування амонію з міських стоків з використанням сильнокислотного катіоніту / **А.М. Мальований, М.С. Мальований, Й.Й. Ятчишин, Е. Плаза, Г.В. Сакалова** // *Вісник КДУ ім. Михайла Остроградського*. – 2012. – № 75(4). – С. 156–159.

*Здобувачем проведено експериментальні дослідження та запропоновано метод інтерпретації значень електропровідності.*

5. Мальований А. М. Вилучення амонію зі стоків з підвищеним солевмістом за допомогою біологічних процесів нітрифікації та анаеробного окиснення амонію (Апаттох) / **А.М. Мальований, Е. Плаза, Й. Трела, Й.Й. Ятчишин, М.С. Мальований** // *Екологічна безпека*. – 2012. – № 13(1). – С. 99–106.

*Здобувачем здійснено монтаж експериментальної установки та керування її роботою. Проведено збір та опрацювання даних, підготовку графіків до публікації.*

6. Мальований А.М. Технологічні аспекти концентрування йонів амонію з міських стоків з використанням сильнокислотного катіоніту / **А.М. Мальований, М.С. Мальований, Й.Й. Ятчишин, Е. Плаза, Г.В. Сакалова** // *Хімічна промисловість України*. – №111 (4). – 2012. – С. 23–27.

*Здобувачем здійснено експерименти з дослідження впливу регенераційного розчину.*

7. Мальований А.М. Вибір іонообмінного матеріалу для концентрування амонію з міських стоків / **А.М. Мальований, М.С. Мальований, Й.Й. Ятчишин, Е. Плаза, Г.В. Сакалова** // *Енерготехнологии и ресурсосбережение*. – №6. – 2012. – С. 49–54.

*Здобувачем запропоновано метод інтерпретації концентрацій амонію та іонів твердості на виході з колони та здійснено розрахунок селективності іонообмінних матеріалів.*

## Патенти

8. Мальований А.М. Деклараційний патент України на корисну модель “Спосіб очищення стічних вод від амонійного азоту”, № 201112243 / **Мальо-**

**ваний А.М., Ятчишин Й.Й., Мальований М.С., заявник та володар патенту НУ «Львівська політехніка» // Бюл. №8 від 25.04.2012.**

*Здобувачем запропоновано спосіб очищення стічних вод, що включає концентрування амонію з використанням іонного обміну та видалення амонійного азоту в двостадійному біологічному процесі з залученням нітритуючих бактерій та Анаммох-бактерій.*

### **Статті у наукових журналах, збірниках наукових праць, тези доповідей**

9. Malovanyu A. Evaluation of the factors influencing the specific Anammox activity (SAA) using surface modeling / **A. Malovanyu**, E. Plaza, J. Trela // Polish-Ukrainian-Swedish seminar “Research and application of new technologies in wastewater treatment and municipal solid waste disposal in Ukraine, Sweden and Poland.” – Stockholm, Sweden. -- 2009. – P. 35–45.

*Здобувачем обґрунтовано використання методології планування експерименту для оцінки факторів, що мають вплив на активність процесу Анаммох.*

10. Popovych O. Hrybovychi municipal solid waste landfill reclamation and coherent pollution prevention in holistic approach / O. Popovych, M. Malovanyu, **A. Malovanyu**, E. Plaza // Polish-Ukrainian-Swedish seminar “Research and application of new technologies in wastewater treatment and municipal solid waste disposal in Ukraine, Sweden and Poland”. – Stockholm, Sweden. – 2009. – P. 149–156.

*Здобувачем обґрунтовано застосування процесу часткової нітритациї/Анаммох для очищення фільтратів Грибовицького сміттєзвалища від амонійного азоту.*

11. Сабат Р. Стратегія комплексної рекультивациї полігонів твердих побутових відходів / Р. Сабат, Мальований М., Попович О., **Мальований А.** // Тези 1-го міжнародного конгресу «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування». – Львів, 2009. – С. 64

*Здобувачем запропоновано систему очищення стоків полігону твердих побутових відходів м. Львова.*

12. Мальований А.М. Моделювання процесу Анамокс / **А.М. Мальований**, Й.Й. Ятчишин, М.С. Мальований // II Міжнародна науково-практична конференція «Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і сталій розвиток». – Київ: НГУУ “КПІ”, – 2010. – P. 94–96.

*Здобувачем запропоновано основи моделювання процесу Анамокс основані на отриманих залежностях швидкості процесу від температури та вмісту субстрату.*

13. Malovanyu A.M. Influence of temperature and substrate availability on specific Anammox activity / **A.M. Malovanyu**, E. Plaza, Y.Y. Yatchyshyn,

M.S. Malovanyu // Тези доповідей IV міжнародної наукової конференції студентів, магістрантів і аспірантів [«Регіональні екологічні проблеми»] / Сафранов Т.А. – Одеса: ОДЕКУ. – 2011. – Р. 222–223.

*Здобувачем досліджено залежність швидкості процесу Анамтох від температури, концентрацій амонійного та нітритного азоту та рН середовища.*

14. Malovanyu A. Concentration of ammonium from wastewater using ion exchange materials as a preceding step to partial nitritation / Anammox process / A. Malovanyu, E. Plaza, Y. Yatchyshyn // International Conference “Environmental (Bio)Technologies”. – Gdansk, Poland, – 2011.

*Здобувачем розглянуто варіанти впровадження двостадійної системи іонообмінно-біологічного вилучення амонію зі стоків у технологічні схеми станцій очистки міських стоків.*

15. Мальований А. М. Комбінування іонного обміну та біологічних процесів нітризації та Анамтох для вилучення амонійного азоту з низькоконцентрованих стоків / А.М. Мальований, Й.Й. Ятчишин, Е. Плаза, Й. Тре-ла, М.С. Мальований : Тези 2-го міжнародного конгресу [«Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування»], (19-22 вересня 2012 р.) – Львів: НУ "Львівська політехніка", – 2012. – С. 153.

*Здобувачем виконано експериментальні дослідження іонообмінної складової технології та визначено залежність активності мікроорганізмів від солемісту середовища.*

## АНОТАЦІЯ

**Мальований А.М. Екологічно безпечні технологічні процеси іонообмінно-біологічного очищення стічних вод від амонійного азоту. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – Екологічна безпека. – Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України, Івано-Франківськ, 2013.

Дисертація присвячена підвищенню рівня екологічної безпеки шляхом впровадження енергоефективної технології очищення стічних вод від амонійного азоту за умови сумісного застосування іонообмінних та біологічних процесів.

Теоретично та експериментально досліджено обмінну ємність та селективність різних іонообмінних матеріалів (катионіту КУ-2-8, катионіт Purolite C104, природних та штучних цеолітів) у відношенні до іону амонію в процесах очищення стоків різного складу. Вивчено вплив складу регенераційного розчину на ефективність регенерації іонообмінних матеріалів. Досліджено вплив температури, концентрацій субстрату та NaCl у стічних водах на активність біологічного процесу Анамтох. Проведений комплекс досліджень з метою

адаптації аеробних та анаеробних бактерій-окисників амонію до підвищеного солевмісту та перевірки можливості очищення регенерату іонного обміну з використанням біологічного процесу часткової нітризації/Anammox. Результати роботи біологічних реакторів, що працювали за різних стратегій регулювання солевмісту, показали, що підвищення солевмісту вихідних стоків на 2,5 г/дм<sup>3</sup> кожні два тижні є кращою стратегією і вона є прийнятною для адаптації культури бактерій аеробних та анаеробних окисників амонію. В результаті аналізу даних досліджень розроблені технічні рішення зі забезпечення екологічної безпеки на основі технологічних схем очищення міських стоків із вилученням амонію за двостадійною технологією.

**Ключові слова:** *амонійний азот, іонообмінні процеси, біологічні процеси, стоки, аеробні бактерії, анаеробні бактерії, солевміст, регенерація.*

## АННОТАЦІЯ

**Мальований А.М. Экологически безопасные технологические процессы ионообменно-биологической очистки сточных вод от аммонийного азота. – Рукопись.**

Диссертация на получение научной степени кандидата технических наук по специальности 21.06.01 –Экологическая безопасность. – Ивано-Франковский национальный технический университет нефти и газа Министерства образования и науки, молодежи и спорта Украины, Ивано-Франковск, 2013.

Диссертация посвящена повышению уровня экологической безопасности путем внедрения энергоэффективной технологии очистки сточных вод от аммонийного азота при условии совместного применения ионообменных и биологических процессов.

Теоретически и экспериментально исследовано обменную емкость и селективность различных ионообменных материалов (катионита КУ-2-8, катионита Purolite C104, природных и искусственных цеолитов) по отношению к иону аммония в процессах очистки стоков различного состава. В результате исследования различных ионообменных материалов установлено, что максимальная емкость насыщения ионообменных материалов аммонием достигается для катионита КУ-2-8, природный и синтетический цеолит имеют более низкую, практически одинаковую емкость, емкость слабокислотного катионита Purolite C104 незначительная. Максимальная концентрация аммония в регенерате наблюдается для катионита КУ-2-8, а минимальная – для природного цеолита.

Изучено влияние состава регенерационного раствора на эффективность регенерации ионообменных материалов. Установлено, что максимальная концентрация NaCl в регенерационном растворе позволяет достичь максимальной концентрации аммония в регенерате, однако даже при использовании раствора

NaCl концентрацией  $10 \text{ г/дм}^3$  достигается необходимая степень концентрирования. В связи с этим в случае использования неадаптированной культуры бактерий целесообразно использовать регенерационный раствор с концентрацией NaCl  $10 \text{ г/дм}^3$ .

Исследовано влияние температуры, концентраций субстрата и NaCl в сточных водах на активность биологического процесса Anammox. Проведен комплекс исследований с целью адаптации аэробных и анаэробных бактерий – окислителей аммония к повышенному содержанию и проверки возможности очистки регенерата ионного обмена с использованием биологического процесса частичной нитритации/Anammox. Результаты работы биологических реакторов, которые работали по различным стратегиям регулировки содержания, показали, что повышение содержания выходных стоков на  $2,5 \text{ г/дм}^3$  каждые 2 недели является лучшей стратегией. Эта стратегия приемлема для адаптации культуры бактерий аэробных и анаэробных окислителей аммония. В результате анализа данных исследований разработаны технические решения по обеспечению экологической безопасности в условиях загрязнения гидросферы ионами аммония путем применения комбинирования ионообменных процессов с биологическими процессами частичной нитритации и процесса Anammox. Реализация этих решений позволяет повысить эффективность очистки сточных вод от азотосодержащих соединений с 40%, которая достигается в применяемых в Украине аэробных системах очистки стоков, до 87%. В сравнении с очисткой сточных вод от азотосодержащих соединений методами нитрификации и денитрификации, разработанная технология позволяет уменьшить количество активного ила, который образуется вследствие прохождения биологических процессов преобразования азота, в 10,4 раза, уменьшить на 216 грн расходы на очистку каждой тысячи  $\text{м}^3$  стоков.

Ключевые слова: аммонийный азот, ионообменные процессы, биологические процессы, аэробные бактерии, анаэробные бактерии, содержание, регенерация.

## SUMMARY

**Malovanyu A.M. Environmental safe technological processes of ion exchange-biological ammonium nitrogen removal from wastewater. – Manuscript.**

Thesis for the degree of candidate in technical sciences, specialty 21.06.01 - Environmental safety. – Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas of the Ministry of Education, Youth and Sports of Ukraine, Ivano-Frankivsk, 2013.

The scope of the thesis is increase of environmental safety by implementation of energy efficient technology of ammonium removal from wastewater which includes combined application of ion exchange and biological processes.



In this study exchange capacity and selectivity of different ion exchange materials (cation exchange resins KU-2-8 and Purolite C104, natural and synthetic zeolites) for ammonium ion was studied theoretically and experimentally using wastewaters of different content. Influence of regenerant content on effectiveness of ion exchange materials regeneration was established. Impact of temperature, substrate concentration and NaCl content on activity of Anammox bacteria was determined. Complex of experiments was carried out with an aim of aerobic and anaerobic ammonium oxidation bacteria adaptation to increased salinity and testing possibility of ion exchange regenerate treatment with partial nitrification/Anammox process. Performance of biological reactors which were operated with different strategies of salinity change showed that increase of salinity by  $2.5 \text{ g/dm}^3$  every two weeks is a strategy that allows adapting bacteria culture of aerobic and anaerobic ammonium oxidizers. By analyzing research outcomes, technical solutions for improving environmental safety were developed, which are based on technological schemes of municipal wastewater treatment with two-step technology of ammonium removal.

Keywords: *ammonium nitrogen, ion-exchange processes, biological processes, wastewater, aerobic bacteria, anaerobic bacteria, salinity, regeneration.*