

УДК 504.064+628.316.12

### КОНТРОЛЬ ПРОЦЕСУ КОНЦЕНТРУВАННЯ АМОНІЮ З МІСЬКИХ СТОКІВ З ВИКОРИСТАННЯМ СИЛЬНОКИСЛОТНОГО КАТІОНІТУ

**А. М. Мальований, М. С. Мальований, Й. Й. Ятчишин**

Національний університет «Львівська політехніка»

вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013, Україна. E-mail: malovanyy@gmail.com; jjat@polynet.lviv.ua

**Е. Плаза**

Королівський технологічний інститут

SE-100, Стокгольм, 44, Швеція. E-mail: elap@kth.se

**Г. В. Сакалова**

Вінницький державний педагогічний університет

вул. Острозького, 32, м. Вінниця, 21100, Україна. E-mail: sakalova@meta.ua

Досліджено процес концентрування амонію з міських стоків з використанням сильно кислотного катіоніту КУ-2-8. Встановлені особливості процесу насичення катіоніту та його регенерації у випадку використання для регенерації розчинів хлориду натрію різної концентрації. Встановлено, що електропровідність стоків добре корелюється з концентрацією амонію на виході із колони, що дозволяє застосовувати вимірювання електропровідності як параметр контролю процесу. Запропонована теоретична модель для оцінки концентрації амонію на виході з колони за даними електропровідності вихідного розчину. Дані теоретичної моделі задовільно апроксимуються з отриманими експериментально значеннями концентрації амонію на виході з колони.

**Ключові слова:** амоній, концентрування, регенерація, електропровідність, катіоніт.

### КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ АММОНИЯ ИЗ ГОРОДСКИХ СТОКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИЛЬНОКИСЛОТНОГО КАТИОНИТА

**А. М. Малеваний, М. С. Малеваний, И. И. Ятчишин**

Национальный университет «Львовская политехника»

ул. С. Бандеры, 12, г. Львов, 79013, Украина. E-mail: malovanyy@gmail.com; jjat@polynet.lviv.ua

**Е. Плаза**

Королевский технологический институт

SE-100, Стокгольм, 44, Швеция. E-mail: elap@kth.se

**Г. В. Сакалова**

Винницкий государственный педагогический университет

ул. Острожского, 32, г. Винница, 21100, Украина. E-mail: sakalova@meta.ua

Исследован процесс концентрирования аммония из городских стоков с использованием сильнокислотного катионита КУ-2-8. Установлены особенности процесса насыщения катионита и его регенерации в случае использования для регенерации растворов хлорида натрия разной концентрации. Установлено, что электропроводность стоков хорошо коррелируется с концентрацией аммония на выходе из колонны, что разрешает использовать измерения электропроводности как параметр контроля процесса. Предложена теоретическая модель для оценки концентрации аммония на выходе из колонны за данными электропроводности выходного раствора. Данные теоретической модели удовлетворительно аппроксимируются с полученными экспериментально значениями концентрации аммония на выходе из колонны.

**Ключевые слова:** аммоний, концентрирование, регенерация, электропроводность, катионит.

**АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ.** У міру збільшення чисельності населення Землі, поглиблення урбанізації, розвитку промисловості зростає кількість міських стоків, які потребують очищення. Головними забруднювачами, присутніми у міських стоках, є органічні речовини та біогенні елементи, які необхідно вилучати для недопущення погіршення якості природних вод, розвитку процесів евтрофікації та, як наслідок, загибелі водної біоти. Згідно з оцінками науковців близько 2 % енергії, що споживається суспільством, витрачається на очищення стоків. Вимоги до якості очищення міських стоків постійно зростають і відповідно зростає вартість реалізації технологій очищення. Тому зусилля великої кількості науковців направлено на дослідження та розробку нових енергоєфективних 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 зі стоків та використання біологічного процесу анаероб-

ного вилучення амонію (ANAerobic AMMonium OXidation – Anaamox) [1–3]. Застосування цього процесу для очищення фільтрату анаеробного розкладу у промисловому масштабі показало, що витрати на аерацію та дозування джерела зовнішнього вуглецю можуть бути значно знижені у порівнянні з використанням біологічних процесів нітрифікації та денітрифікації. Пряме застосування процесу Anaamox для очищення міських стоків від амонію є неможливим в основному через низьку концентрацію у них амонію. Тому дослідження, направлені на пошуки вирішення цієї проблеми шляхом використання двохстадійної очистки, де на першій стадії амоній концентрується зі стоків шляхом іонного обміну, а на другій вилучається з вторинного потоку шляхом проведення біологічних процесів часткової нітрифікації та Anaamox, є актуальними і важливими для технології водоочищення. Необхідною стадією такого технології є концентрування іонів амонію шляхом іонного обміну, на дослідження якого і направлені ці дослідження.

*Аналіз останніх досліджень та публікацій.* Іонний обмін з ціллю вилучення із розчину  $\text{NH}_4^+$  в основному реалізують в колонних апаратах, оскільки у такому випадку можна працювати зі значно більшою робочою ємністю ніж у випадку застосування реакторів з повним перемішуванням.

Процес виснаження іоннообмінного матеріалу в апараті відслідковують шляхом проведення періодичних аналізів, застосування іон-селективних електродів або вимірювання електропровідності. Після досягнення концентрації проскоку в очищеній воді проводять регенерацію іоннообмінного матеріалу.

В основному використовують регенерацію протитечією, тобто регенераційний розчин подають в протилежному до робочого періоду напрямку. Також іоннообмінні процеси можна проводити в апаратах неперервної дії з рухомих шаром іоніту [4] проте застосування їх не є поширеним. Регенерують іоннообмінні матеріали в основному розчинами кислоти або  $\text{NaCl}$  у залежності від того, чи використовується іоннообмінний матеріал у  $\text{H}$  чи  $\text{Na}$  формі. Як кислоти використовують розчини  $\text{HCl}$  або  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , у випадку використання сірчаної кислоти існує ризик осадження сульфатів кальцію та магнію на поверхні іоннообмінного апарату.

Метою роботи є вивчення процесу концентрування амонію з міських стоків з використанням сильнокислотного катіоніту КУ-2-8, встановлення особливостей процесу насичення катіоніту та його регенерації та можливості контролю ступеня насичення катіоніту та появи проскоку шляхом контролю електропровідності очищених стоків.

**МАТЕРІАЛ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ.** Основу лабораторної установка (рис. 1) складала скляна колона діаметром 10 мм заповнена іоннообмінним матеріалом.

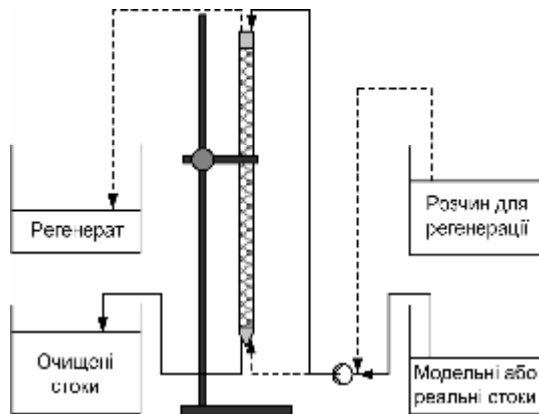


Рисунок 1 – Схема лабораторної установки

Для стабілізації положення іоннообмінного матеріалу знизу та зверху він защемлений ватними тампонами. Під час фази насичення розчин подавався перистальтичним насосом зверху, а під час фази регенерації - знизу колони.

Як іоннообмінний матеріал використовувався катіоніт КУ-2-8 (аналог Amberlite JR-130C, Dowex HJR-W2, Purolite C-100H, Lewatit S-100). Висота

шару катіоніту після заповнення складала 0,45 м, проте після проведення 3 циклів насичення-регенерації зменшилась до 0,403 м в результаті укомпактнення матеріалу. Маса сухого катіоніту, яким заповнювали колону, складала 11,1 г.

Слід зазначити, що для того, щоб результати цієї роботи можна було порівнювати з іншими, у яких використовується іоннообмінний фільтр іншого об'єму, то у цій роботі об'єм стоків, пропущених через колону, виражався у розмірності «об'єм колони» (ОК), і розраховувались як відношення об'єму стоків, які підлягали очищенню, до об'єму завантаження колони іоннообмінним матеріалом.

В процесі досліджень було проведено 3 цикли насичення-регенерації катіоніту КУ-2-8 з використанням модельних стоків (цикли 1-3) та 4 цикли з використанням міських стоків (цикли 4-7). Модельні стоки містили 40 мг  $\text{NH}_4\text{-N}/\text{дм}^3$  та за катіонним складом були наближені до реальних міських стоків. Їх склад був такий же як і склад модельного розчину № 3 у [5]. Як реальні міські стоки використовувались попередньо профільтовані стоки міської станції очистки стічних вод Henriksdal (м. Стокгольм, Швеція).

Регенерацію проводили шляхом пропускання через колону розчину  $\text{NaCl}$  концентрацією 10-30 г/дм<sup>3</sup> до моменту повної відсутності амонію на виході з колони. Катіоніт перед початком експерименту переводився у  $\text{Na}$ -форму. Усі експерименти проводились за кімнатної температури, рівної 22-25 °С.

Концентрація амонію у пробах визначалась згідно з методикою [6] з використанням фотоколориметра ФЕК-56М. Вимірювання електропровідності проводилось з використанням визначалась за методикою [7] з використанням кондуктометра WTW Cond 330i з електродом WTW Tetra Con 325 або за методикою [8] з використанням кондуктометра SensIon 5 з електродом 51975-00.

В експериментах з модельними стоками електропровідність вимірювалась у пробах, що брались після пропускання приблизно 500 мл стоків через колону. В експериментах з реальними стоками проводили постійне вимірювання електропровідності очищених стоків (ЕП).

Використовуючи отримані значення концентрація амонію у стоках на виході з колони ( $C_{\text{вих}}$ ) та об'єм пропущених стоків ( $V_{\text{вих}}$ ) за результатами експериментів розраховувались динамічна обмінна ємність (ДОЄ) та середня концентрація амонію в регенераті ( $C_{\text{ср}}$ ).

Насичення та регенерація проводились за приблизно однакових витрат стоків та регенераційного розчину. Оскільки використовувались реальні стоки, початкова концентрація амонію у них в чотирьох циклах була різною (табл. 1).

Електропровідність (ЕП) у водному середовищі залежить від концентрації іонів, присутніх у ньому, їхньої активності та температури середовища.

У процесі обміну іонів амонію на іон  $\text{Na}$  у іоннообмінних процесах ЕП зменшується, що пояснюється вищим значенням граничної провідності для іону амонію.

Таблиця 1 – Результати насичення катіоніту КУ–2–8

№ циклу	$C_{вих}$ , мг $NH_4-N/дм^3$	pH	ЕП <sub>вих</sub> , мкС/см	ДОЄ, мг $NH_4-N/г$
1	40	6,2	1221	10,8
2			1216	
3			1214	
4	26,6	7,73	712	10,2
5	40,4	7,44	869	13,6
6	21,8	7,35	722	7,3
7	37,9	7,46	823	12,7

Як показали паралельні вимірювання електропровідності очищених модельних стоків та концентрації амонію в них (рис. 2) електропровідність стоків починає зростати після проскоку іонів амонію. ЕП представлена як різниця між ЕП на вході в колону (ЕП<sub>вх</sub>) та ЕП очищених стоків (ЕП<sub>вих</sub>), оскільки початкова ЕП модельного розчину була у трьох випадках дещо різною. Тому, якщо побудувати графіки у формі зміни ЕП вихідних та очищених стоків, то графіки будуть практично накладатись (рис. 2).

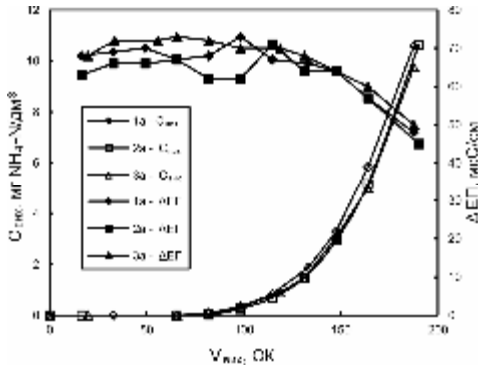


Рисунок 2 – Процес насичення катіоніту КУ–2–8 з використанням модельних стоків

Це дає можливість побудови графіка кореляції ДЕП з концентрацією амонію на виході з колони для циклів 1–3 (рис. 3).

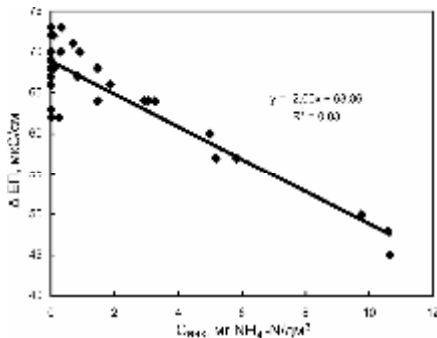


Рисунок 3 – Кореляція ЕП з концентрацією амонію на виході з колони

При насиченні катіоніту з реальних стоків (рис. 4) досягається приблизно однакова ДЕС, як і у випадку модельних стоків. Момент проскоку досягається після пропускання дещо різного об'єму стоків, що можна пояснити різним вмістом амонію в різних циклах.

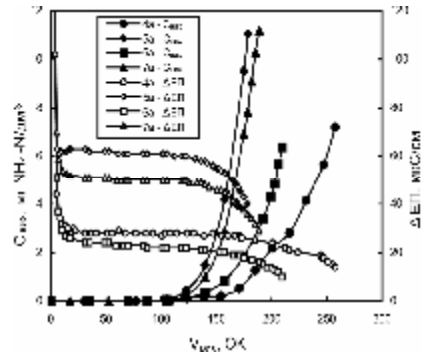


Рисунок 4 – Процес насичення катіоніту КУ–2–8 з використанням реальних стоків

Початкове значення ЕП очищених стоків є дуже низьким і досягає стабільних значень після пропускання 30-70 ОК стоків. Це пояснюється тим, що після кожного циклу катіоніт промивався дистильованою водою для вимивання залишків NaCl і після подачі стоків на виході з колони спостерігається вимивання залишків дистильованої води. Стабільне значення ЕП очищених стоків спостерігається до моменту проскоку іонів амонію.

Ріст концентрації амонію в очищених стоках супроводжується ростом ЕП стоків. Проте, початкова різниця ЕП вихідних та очищених стоків є різною у всіх 4 випадках, що унеможливає побудову залежності аналогічної до тої, що представлена на рис. 3. Різну початкову різницю ЕП можна пояснити різними концентраціями амонію, а також інших катіонів, у вихідних стоках. Можна припустити, що зміна відношення різниці ЕП вихідних та очищених стоків до початкової різниці ЕП з врахуванням концентрації амонію у вихідних стоках можна корелювати з концентрацією амонію на виході з колони:

$$C_{вих} = k \frac{ЕП_{вх} - ЕП_{вих}}{ЕП_{вх} - ЕП^0} \cdot C_{вх}, \quad (1)$$

де  $C_{вих}$  та  $ЕП_{вих}$  – концентрація амонію та електропровідність очищених стоків,  $C_{вх}$  та  $ЕП_{вх}$  – концентрація амонію та електропровідність вихідних стоків,  $ЕП^0$  – електропровідність сталого періоду до моменту проскоку,  $k$  – коефіцієнт.

Перевірка цієї залежності була здійснена з використанням даних циклів 3–7, де використовувались модельний розчин стоків та реальні стоки (рис. 5).

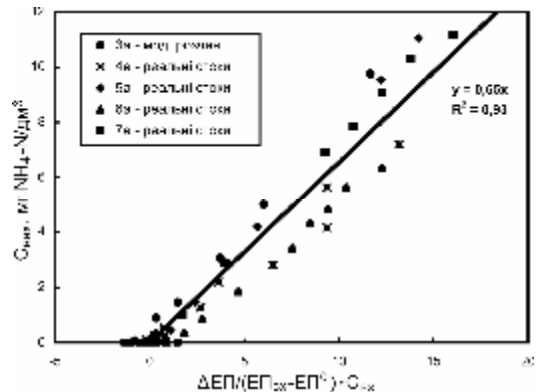


Рисунок 5 – Кореляція ЕП з концентрацією амонію на виході з колони для різного типу стоків

Дані теоретичної моделі добре апроксимуються з отриманими значеннями концентрації амонію на виході з колони, коефіцієнт детермінації становить 0,93. Згідно рис. 9 рівняння 1 набуває вигляду:

$$C_{вих} = 0,65 \frac{EП_{вх} - EП_{вих}}{EП_{вх} - EП^0} \cdot C_{вх} \quad (2)$$

**ВИСНОВКИ.** Таким чином, в результаті аналізу даних досліджень встановлено, що електропровідність стоків добре корелюється з концентрацією амонію на виході із колони, що дозволяє застосовувати вимірювання електропровідності як параметр контролю процесу. Запропонована теоретична модель для оцінки концентрації амонію на виході із колони з допомогою електропровідності вихідного розчину. Дані теоретичної моделі добре апроксимуються з отриманими експериментально значеннями концентрації амонію на виході з колони.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Van der Star, W.R.L., Abma, W.R., Blommers, D., Mulder, J.W., Tokutomi, T., Strous, M., Picioreanu, C., van Loosdrecht, M.C.M. Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: experiences from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam // *Water Research*. – 2007. – Vol. 41. – PP. 4149–4163.
2. Trigo, C., Campos, J.L., Garrido, J.M., Múndez, R. Start-up of the Anammox process in a membrane bioreactor // *Journal of Biotechnology*. – 2006. – Vol. 126. – PP. 475–487.
3. Tang, C., Zheng, P., Wang, C., Mahmood, Q. (2010). Suppression of anaerobic ammonium oxidizers under high organic content in high-rate Anammox UASB reactor // *Bioresource Technology*. – 2010. – Vol. 101. – PP. 1762–1768.
4. Регенерация ионитов / С.А. Волжинский, Г.С. Константинов. – М.: Химия, 1990. – 230 с.
5. Мальований А.М., Мальований М.С., Ятчишин Й.Й., Плаза Е. Концентрування амонію зі стічної води з використанням колонних апаратів та іонообмінних матеріалів // *Екологія и промисленность*. – 2011. – № 29 (4). – С. 71–78.
6. Методика фотометричного визначення амоній-іонів з реактивом Неслера в стічних водах. КНД 211.1.4.030–95 – [Чинний від 1995–04–25]. – К.: Міністерство охорони навколишнього природного середовища України, 1995. – 11 с. – (Керівний нормативний документ).
7. Handheld meter Cond 330i/340i. Operating manual / WTW. – 63 p.
8. Sension 5. Conductivity meter manual / Hach. – 2000. – 64 p.

#### MONITORING OF AMMONIUM CONCENTRATING PROCESS FROM MUNICIPAL WASTEWATER USING STRONG ACIDIC CATION EXCHANGE RESIN

**A. Malovanyi, M. Malovanyi, I. Yatchyshin**

Natioanl University «Lviv Polytechnics»

vul. S. Bandery, 12, Lviv, 79013, Ukraine. E-mail: malovanyy@gmail.com; jjat@polynet.lviv.ua

**E. Plaza**

Royal Institute of Technology

SE-100 44 Stockholm, Sweden. E-mail: elap@kth.se

**G. Sakalova**

Vinnitsya State Pedagogical University

vul. Ostroskogo, 32, Vinnitsya, 21100, Ukraine. E-mail: sakalova@meta.ua

The process of concentration of ammonium from municipal wastewater using the strong acid cation exchange resin KU-2-8 was studied in this work. The effectiveness of the saturation of exchange resin and its regeneration with sodium chloride solutions of different concentrations was determined. It was found that the electric conductivity of effluent is well correlated with the concentration of ammonium, which allows the use of conductivity measurements as a parameter to control the process. The theoretical model is proposed which gives possibility to estimate the concentration of ammonia at the outlet of the ion exchange column based on conductivity measurements. Experimental values of ammonium concentration in column effluent is satisfactorily approximated by the theoretical model.

**Key words:** ammonium, concentration process, electric conductivity, cation exchange resin.

#### REFERENCES

1. Van der Star, W.R.L., Abma, W.R., Blommers, D., Mulder, J.W., Tokutomi, T., Strous, M., Picioreanu, C., van Loosdrecht, M.C.M. Start-up of reactors for anoxic ammonium oxidation: experiences from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam // *Water Research*. – 2007. – Vol. 41. – PP. 4149–4163.
2. Trigo, C., Campos, J.L., Garrido, J.M., Múndez, R. Start-up of the Anammox process in a membrane bioreactor // *Journal of Biotechnology*. – 2006. – Vol. 126. – PP. 475–487.
3. Tang, C., Zheng, P., Wang, C., Mahmood, Q. Suppression of anaerobic ammonium oxidizers under high organic content in high-rate Anammox UASB reactor // *Bioresource Technology*. – 2010. – Vol. 101. – PP. 1762–1768.
4. *Ion exchange resins regeneration* / S.A.Volzhyński, G.S. Konstantinov. – Moscow: Chemistry, 1990. – 230 p. [in Russian]
5. Malovanyi A.M., Malovanyy M.S., Yatchyshyn Y.Y., Plaza E. Concentration of ammonium from wastewater using column units and ion exchange materials // *Ecology and Industry*. – 2011. – № 29(4). – PP. 71–78. [in Ukrainian]
6. Methodics Method of photometric determination of ammonium ions in wastewater with Nessler reagent. KND 211.1.4.030–95 – [Valid from 1995–04–25]. – Kyiv: Ministry of environment protection of Ukraine, 1995. – 11 p. – (The governing legal document). [in Ukrainian]
7. Handheld meter Cond 330i/340i. Operating manual / WTW. – 63 p.
8. Sension 5. *Conductivity meter manual* / Hach. – 2000. – 64 p.

Стаття надійшла 10.09.2012.

Рекомендовано до друку  
к.х.н., доц. Козловською Т.Ф.

