

Охрана окружающей среды

УДК 66.067.8.081.3:546.39

**Мальований А.М.¹, Мальований М.С.¹,
Ятчишин Й.Й.¹, Плаза Е.², Сакалова Г.В.³**

¹ Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна

² Королівський технологічний інститут, Стокгольм, Швеція

³ Вінницький державний педагогічний університет, Україна

Вибір іонообмінного матеріалу для концентрування амонію з міських стоків

Выполнено исследование процесса концентрирования аммония из городских стоков с использованием сильнокислотного катионита, природного и синтетического цеолита в колонном аппарате. В качестве регенерационного использовался раствор NaCl концентрацией 30 г/дм³. Показано, что сильнокислотный катионит имеет наивысшую емкость среди трех ионообменных материалов, но является более селективным к ионам жесткости. Природный цеолит наиболее селективный к ионам аммония, но, учитывая медленный процесс регенерации, использование его для концентрирования аммония оправдано только в случае высокого содержания в стоках ионов жесткости. При использовании катионита КУ-2-8 возможно концентрирование аммония из реальных городских стоков от 27 до 566 мг NH₄-N/дм³.

Ключевые слова: катионит, природный цеолит, синтетический цеолит типа NaA, аммоний, концентрирование.

Виконано дослідження процесу концентрування амонію з міських стоків з використанням сильнокислотного катіоніту, природного та синтетичного цеоліту у колонному апараті. Як регенераційний використовувався розчин NaCl концентрацією 30 г/дм³. Показано, що сильнокислотний катіоніт має найвищу ємність серед трьох іонообмінних матеріалів, проте є більш селективним до іонів твердості. Природний цеоліт є найбільш селективним до іонів амонію, проте, зважаючи на повільний процес регенерації, використання його для концентрування амонію виправдане лише у разі високого вмісту у стоках іонів твердості. При використанні катіоніту КУ-2-8 є можливим концентрування амонію з реальних міських стоків від 27 до 566 мг NH₄-N/дм³.

Ключові слова: катіоніт, природний цеоліт, синтетичний цеоліт типу NaA, амоній, концентрування.

Одним з головних завдань станцій очищення стічних вод є вилучення з них біогенних елементів (азоту та фосфору) для запобігання процесу евтрофікації водойм. Вилучення азоту на сучасних станціях очищення побутових стоків здійснюється в результаті протікання

біологічних процесів нітрифікації та денітрифікації.

Вилучення азоту вимагає додаткових затрат на аерацію для переведення амонію в нітритну та нітратну форму, перекачування зворотного активованого мулу у більших обся-

гах для досягнення тривалішого часу затримання мулу у реакторі (SRT — solid retention time) та значного об'єму перекачування стоків (до 40 % від вхідного потоку) у технології пре-денітрифікації [1]. Концентрування амонію з подальшим його вилученням за технологією нітрифікації-денітрифікації може зменшити затрати енергії та матеріалів на очистку. Зростає інтерес до застосування економічно ефективного біологічного процесу анаеробного окиснення амонію (Anammox) для очищення міських стоків від сполук азоту, який зараз використовується для стоків з високою (300 мг/дм³ та більше) концентрацією амонію [2, 3]. У міських стоках концентрація амонію є значно нижчою — у межах 25–50 мг амонію в перерахунку на амонійний азот (NH₄-N/дм³) [4–8]. Через низький коефіцієнт приросту Anammox бактерій вимоги до затримання біомаси у реакторі за такої концентрації дуже значні [9].

Концентрування амонію може бути цікавим для інтеграції у традиційній технології активованого мулу та у новітніх технологіях анаеробного розкладу органічних забрудників з вилученням азоту з використанням процесу Anammox. Економічно обґрунтованим шляхом концентрування амонію з міських стоків є використання процесів іонного обміну. У роботі [10] порівнювали застосування катіоніту КУ-2-8, природного та синтетичного цеолітів для концентрування амонію з модельних розчинів наближених за складом до міських стоків. Результати показали, що найвищої концентрації в регенераті можна досягти з використанням катіоніту КУ-2-8. Проте у цій роботі досліджувався лише вміст амонію в очищених стоках. У процесі концентрування амонію важливим також є встановлення, чи вилучаються зі стоків інші іони, зокрема іони твердості. Затримані іони потрапляють у регенерат та ускладнюють подальше його очищення.

З літературних даних відомо, що сильноокислотні катіоніти (до яких належить КУ-2-8) є більш селективними до іонів Ca²⁺ та Mg²⁺, ніж до іонів амонію. Наприклад, селективність катіоніту до різних іонів представлена таким рядом [11]: Fe³⁺ > Al³⁺ > Pb²⁺ > Sr²⁺ > Ca²⁺ > Co²⁺ > Ni²⁺ > Cu²⁺ > Zn²⁺ > Mg²⁺ > Mn²⁺ > Ag⁺ > Cs⁺ > Cd²⁺ > K⁺ > NH₄⁺ > Na⁺ > H⁺ > Li⁺ > Hg²⁺.

Природний цеоліт типу клиноптилоліт, навпаки, за літературними даними, є більш селективним до іонів амонію; його селективність описується таким рядом [12–14]: Cs⁺ > Rb⁺ > K⁺ > NH₄⁺ > Ba²⁺ > Sr²⁺ > Na⁺ > Ca²⁺ > Fe³⁺ > Al³⁺ > Mg²⁺ > Li⁺.

Ряд селективності для синтетичного цеоліту типу NaA в літературі не зустрічається, проте у [15] стверджується, що незважаючи на свою більшу теоретичну обмінну ємність, синтетичний цеоліт типу NaA є менш селективним до амонію, ніж природні цеоліти.

Зважаючи на викладені вище міркування, важливим є дослідження селективності концентрування амонію зі стоків. У цій роботі досліджено описані вище аспекти проведення іонообмінного концентрування амонію, а також проведено апробацію методу з використанням реальних міських стоків.

Основу лабораторної установки складає скляна колона діаметром 10 мм, заповнена іонообмінним матеріалом. Для стабілізації положення іонообмінного 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 іонообмінний матеріал використовувався сильноокислотний катіоніт КУ-2-8 (аналог Amberlite JR-130C, Dowex HJR-W2, Purolite C-100H, Lewatit S-100), природний цеоліт типу клиноптилоліт Сокирницького родовища та синтетичний цеоліт типу NaA.

Висота шару катіоніту КУ-2-8 після заповнення складала 0,45 м, проте після проведення трьох циклів насичення-регенерації вона зменшилася до 0,403 м у результаті укомпактнення матеріалу. Після уточнення вологості катіоніту КУ-2-8 (який є вологою масою) визначили масу сухого катіоніту, яким заповнили колону, що складала 11,1 г. Для досліджень використовувався природний та синтетичний цеоліт фракції 0,71–1,0 мм (з метою максимального зрівняння умов проведення експерименту для досліджуваних іонообмінних матеріалів, оскільки фракційний склад катіоніту складав 0,6–1,2 мм). Маса сухого природного та синтетичного цеоліту, що використовувався в експерименті, складала відповідно 27,3 та 17,4 г, висота заповнення колони з природним та синтетичним цеолітом (яка істотно не змінювалася з ходом експерименту) — 0,378 м. Оскільки об'єм завантаження колони матеріалами був дещо різний, то у цій роботі об'єм стоків, пропущених через колону, виражений у розмірності «об'єм колони» (ОК) та розраховувався як відношення об'єму стоків (дм³) до об'єму завантаження колони іонообмінним матеріалом.

Оскільки катіоніт КУ-2-8 постачається у Н-формі, а багаторазова регенерація розчином NaCl передбачає основне його використання у Na-формі, після завантаження катіоніту він пе-

реводився у Na-форму шляхом промивання регенераційним розчином. Природний та синтетичний цеоліти перед використанням промивався еквівалентною кількістю регенераційного розчину. Усі експерименти проводилися за кімнатної температури (22–25 °С).

Насичення іонообмінного матеріалу іонами амонію проводилося з використанням модельного розчину зі складом, наближеним до реальних міських стоків [16], та стоків міської станції очистки стічних вод Henriksdal (Стокгольм, Швеція). Концентрація амонію у реальних стоках становила 26,6 мг/дм³. У цій роботі було проведено по одному циклу насичення-регенерації для кожного матеріалу з використанням модельного розчину стоків та 1 цикл для катіоніту КУ-2-8 з використанням попередньо профільтрованих реальних міських стоків.

Склад модельного розчину стоків наведено нижче (В дужках вказана сіль, що використовується для отримання необхідної концентрації катіонів):

| | | |
|---|---|-----|
| NH ₄ -N, мг/дм ³ (NH ₄ Cl) | – | 40 |
| Na ⁺ , мг/дм ³ (NaCl) | – | 95 |
| K ⁺ , мг/дм ³ (KCl) | – | 6,5 |
| Mg ²⁺ , мг/дм ³ (MgCl ₂) | – | 18 |
| Ca ²⁺ , мг/дм ³ (CaCl ₂) | – | 21 |
| Теоретична лужність, ммоль /дм ³ | – | 0 |
| Загальний вміст катіонів, ммоль-екв/дм ³ | – | 9,7 |
| pH | – | 6,2 |

Як регенераційний розчин використовувався розчин NaCl у дистильованій воді концентрацією 30 г/дм³. Насичення та регенерація іонообмінних матеріалів відбувалися за приблизно однакових об'ємних витратах.

Концентрація амонію у пробах визначалася за методикою [17] з використанням фотоколориметра ФЕК-56М. Загальна твердість (ЗТ) визначалася комплексонометричним титруванням за методикою [18].

За момент проскоку приймався момент досягнення концентрації 0,4 мг NH₄-N/дм³ на виході з колони. Подача стоків припинялася після досягнення концентрації 7–10 мг NH₄-N/дм³ на виході з колони. Динамічна обмінна ємність розраховувалася як відношення маси поглинутого амонійного азоту до моменту проскоку до маси іонообмінного матеріалу. Коefіцієнт селективності розраховувався для моменту кінця фази насичення за формулою:

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

де q_{NH_4} , $q_{(\text{Ca}+\text{Mg})}$ – кількість поглинутого амонію та іонів твердості, ммоль-екв); $C_{(\text{Ca}+\text{Mg})}$, C_{NH_4} – концентрація іонів твердості та амонію на виході з колони, ммоль-екв/дм³.

Порівняння іонообмінної ємності

Для модельного розчину стоків зі складом, наближеним до реальних міських стоків (рис.1), проскок іонів амонію відбувається найпізніше у випадку використання катіоніту КУ-2-8, що вказує на найвищу ємність цього матеріалу у порівнянні з цеолітами. Природний та синтетичний цеоліти показали майже однакові ємності.

Процес регенерації синтетичного та особливо природного цеоліту набагато довший, ніж регенерація катіоніту (рис.2). Початковий різкий стрибок концентрації змінюється дуже повільним спадом концентрації амонію в регенераті. Повної регенерації природного та синтетичного цеоліту не вдалося досягти навіть після довгої промивки його регенеруючим розчином.

У результаті регенерації катіоніту, природного та синтетичного цеоліту був отриманий розчин з концентрацією амонійного азоту 550, 38 та 118 мг/дм³ відповідно. Низька концентрація для природного та синтетичного цеоліту в основному обумовлена повільною регенерацією цих матеріалів. Для підвищення середньої концентрації амонію у регенераті можна використовувати неповну регенерацію (рис.3).

Для прикладу, в процесі пропускання регенеруючого розчину 35 ОК замість 123 ОК середня концентрація амонійного азоту в регене-

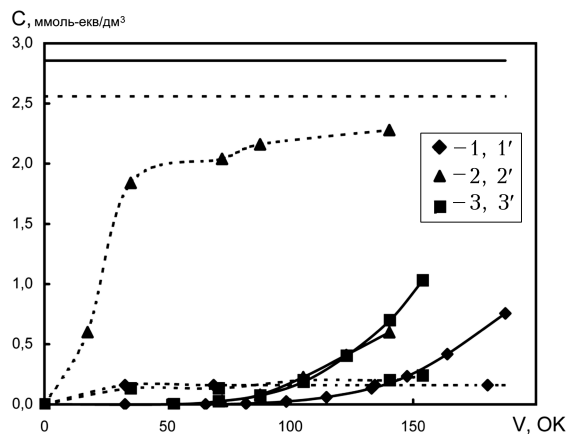


Рис.1. Криві насичення іонообмінних матеріалів модельним розчином стоків: 1–4 – концентрація іонів твердості; 1'–4' – концентрація іонів амонію; 1, 1' – катіоніт КУ-2-8; 2, 2' – природний цеоліт; 3, 3' – синтетичний цеоліт; 4, 4' – концентрація вихідних стоків.

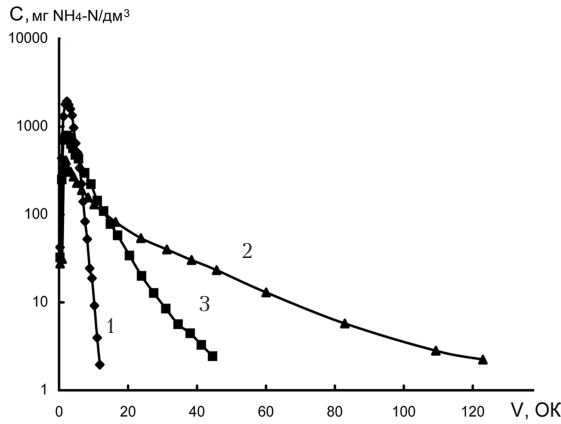


Рис.2. Криві регенерації іонообмінних матеріалів після насичення модельним розчином стоків: 1 – катіоніт КУ-2-8; 2 – природний цеоліт; 3 – синтетичний цеоліт.

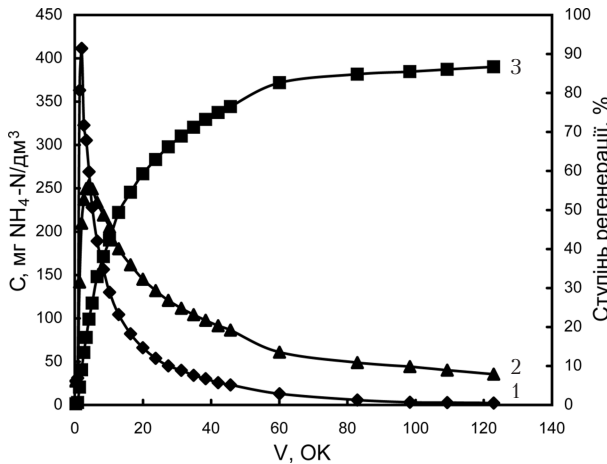


Рис.3. Хід регенерації природного цеоліту: 1 – концентрація на виході з колони; 2 – середня концентрація в регенераті; 3 – ступінь регенерації цеоліту.

раті зростає від 35 до 104 мг/дм³ при падінні повноти регенерації від 87 до 71 %. Нижча повнота регенерації спричинятиме нижчу робочу обмінну ємність матеріалу, проте дасть змогу отримати регенерат з вищою середньою концентрацією амонію.

Селективність концентрування амонію

Як видно з графіків зміни концентрацій амонію та іонів твердості для вихідних та очищених стоків (див. рис.1), катіоніт КУ-2-8 та синтетичний цеоліт NaA є більш селективними до поглинання іонів твердості. Для них ЗТ практично не змінюється впродовж усього експерименту та залишається на низькому рівні. Для природного цеоліту ЗТ очищених стоків стрімко зростає на початку експерименту і до його кінця майже досягає значень ЗТ для вихідних стоків. Ці результати узгоджуються з рядами селективності для сильнокислотних катіонітів та природного цеоліту (див. вище). Кількісно селективність поглинання амонію можна оцінити за допомогою коефіцієнтів селективності, розрахованих за рівнянням (1). Цей коефіцієнт складає 13,1 для природного цеоліту, а для інших матеріалів всього 0,2–0,3. Після проведення фази насичення цеоліту лише менше чверті центрів обміну зайняті іонами кальцію та магнію.

Апробація з використанням реальних стоків

У випадку концентрування амонію з реальних стоків з використанням катіоніту КУ-2-8 момент проскоку наступав пізніше, ніж у випадку модельного розчину, проте досягнута ДОО є приблизно однаковою у двох випадках. Це можна пояснити тим, що концентрація амонію у реальних стоках (26,7 мг NH₄-N/дм³) була нижчою, ніж у модельних (40 мг NH₄-N/дм³). Процес регенерації проходить також однаково у двох випадках: повна регенерація досягається після пропускання приблизно однакових об'ємів регенераційного розчину; середня концентрація амонію в регенераті очищення реальних стоків є співрозмірною з концентрацією, отриманою для модельного розчину. Результати усіх циклів насичення-регенерації, описаних у цій роботі, наведені у таблиці.

Результати концентрування іонів амонію зі стоків

| Іонообмінний матеріал | Насичення | | | Регенерація | |
|-----------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--|
| | об'єм стоків до проскоку, ОК | ДОО, мг NH ₄ -N/г | T _{NH₄/(Ca+Mg)} | об'єм регенераційного розчину, ОК | середня концентрація у регенераті, мг NH ₄ -N/дм ³ |
| Модельні стоки | | | | | |
| Природний цеоліт | 72 | 3,0 | 13,1 | 123 | 38 |
| Синтетичний цеоліт | 71 | 4,7 | 0,3 | 46 | 118 |
| Катіоніт КУ-2-8 | 98 | 10,8 | 0,2 | 11 | 550 |
| Реальні міські стоки | | | | | |
| Катіоніт КУ-2-8 | 170 | 10,2 | – | 13,2 | 566 |

Висновки

З результатів дослідження можна зробити висновок, що природний цеоліт є набагато селективнішим до поглинання іонів амонію, ніж катіоніт КУ-2-8 та синтетичний цеоліт NaA. Так, у випадку використання останніх практично увесь вміст іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} затримується іонообмінним матеріалом, тому отриманий концентрат буде мати високу твердість. Синтетичний цеоліт NaA показав нижчу обмінну ємність, ніж катіоніт КУ-2-8, та є дорожчим, тому не може бути рекомендованим для концентрування амонію зі стоків. Природний цеоліт показав обмінну ємність нижчу, ніж катіоніт, та найнижчу швидкість регенерації серед трьох матеріалів, що досліджувалися у цій роботі. Його використання для концентрування амонію можна рекомендувати лише для стоків, які мають високе співвідношення іонів твердості та іонів амонію. Рекомендується проводити неповну регенерацію цеоліту для підвищення середньої концентрації амонію у регенераті.

Цикли з використанням реальних міських стоків показали подібні результати до тих, у яких використовувався модельний розчин. Так, було можливим концентрування амонію від приблизно 27 до 566 мг $\text{NH}_4\text{-N}/\text{дм}^3$ у випадку використання катіоніту КУ-2-8 та регенераційного розчину концентрацією 30 г/дм³. Отримані результати підтверджують перспективність використання іонного обміну для концентрування амонію з міських стоків.

Список літератури

- Kraume M., Bracklow U., Vocks M., Drews A. Nutrients removal in MBRs for municipal wastewater treatment // *Water Sci. Technol.* — 2005. — № 51. — P. 391–402.
- Szatkowska B., Cema G., Plaza E. et al. A one-stage system with partial nitrification and Anammox processes in the moving-bed biofilm reactor // *Ibid.* — 2007. — № 55. — P. 19.
- Van der Star W.R.L., Abma W.R., Blommers D. et al. Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: experiences from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam // *Water research.* — 2007. — № 41. — P. 4149–4163.
- Tandukar M., Ohashi A., Harada H. Performance comparison of a pilot-scale UASB and DHS system and activated sludge process for the treatment of municipal wastewater // *Ibid.* — P. 2697–2705.
- Bodkhe S.Y. A modified anaerobic baffled reactor for municipal wastewater treatment // *J. Environ. Manag.* — 2009. — № 90. — P. 2488–2493.
- Kieniewicz A. A reverse osmosis (RO) plant for sewage treatment and nutrient recovery — the influence of pre-treatment methods : Master Thesis : 03.2006. — Stockholm, Sweden, 2006. — 68 p.
- Fan X., Urbain V., Qian Y., Manem J. Nitrification and mass balance with a membrane bioreactor for municipal wastewater treatment // *Water Sci. Technol.* — 1996. — № 34. — P. 129–136.
- Urban I., Weichgrebe D., Rosenwinkel K.-H. Anaerobic treatment of municipal wastewater using the UASB-technology // *Ibid.* — 2007. — № 56. — P. 37–44.
- Strous M., Heijnen J.J., Kuenen J.G. The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* — 1998. — № 50 (5). — P. 589–596.
- Мальований А.М., Мальований М.С., Ятчишин Й.Й., Плаза Е. Концентрування амонію зі стічної води з використанням колонних апаратів та іонообмінних матеріалів // *Екологія і пром-сть.* — 2011. — № 29. — С. 71–78.
- Alchin D., Packer J., Robertson J. et al. Ion exchange resins // *Chemical processes in New Zealand* New Zealand Institute of Chemistry Education. — 1998. — P. XIII-D-1—XIII-D-7.
- Langwaldt J. Ammonium removal from water by eight natural zeolites: a comparative study // *Separat. Sci. Technol.* — 2008. — № 43 (8). — P. 2166–2182.
- Breck D. Zeolite molecular sieves : structure, chemistry, and use. — New York : Willey, 1974. — 784 p.
- Suhr L.G. Experience with ammonia removal by selective ion exchange and closed-cycle air stripping regenerant renewal // *Proc. Intern. Seminar on Control of Nutrients in Municipal Wastewater Effluents, Calif., USA, 1980.* — P. 137–184.
- Matropoulos K., Maliou E., Loizidou M., Spyrellis N. Comparative studies between synthetic and natural zeolites for ammonium uptake // *J. Environ. Sci. Health. Part A: Environ. Sci. Eng. Dekker.* — 1993. — № 28 (7). — P. 1507–1518.
- Semmens M., Klieve J., Schnobrich D., Tauxe G.W. Modeling ammonium exchange and regeneration on clinoptilolite // *Water Research.* — 1981. — № 15 (6). — P. 655–666.
- КНД 211.1.4.030-95. Методика фотометричного визначення амоній-іонів з реактивом Неслера в стічних водах. — [Чинний від 1995-04-25]. — К. : М-во охорони навколишнього природного середовища України, 1995. — 11 с.
- Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. Твердість води. — Аналітична хімія поверхневих вод. — Київ : Наук. думка, 2007. — С. 122–129.

Надійшла до редакції 15.08.12

**Malovanyy A.M.¹, Malovanyy M.S.¹,
Yatchyshyn Y.Y.¹, Plaza E.², Sakalova G.V.³**

¹ National University «Lviv Polytechnic», Lviv, Ukraine

² Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden

³ Vinnitsa State Pedagogical University, Vinnitsa, Ukraine

The Selection of Ion Exchange Material for Ammonia Concentration from Municipal Waste Waters

The investigation of ammonium concentration from municipal waste waters with the use of strong acid cation exchanger, natural and synthetic zeolite in column type apparatus is executed. NaCl solution of 30 g/dm³ concentration is applied as regeneration solution. It is displayed that strong acid cation exchanger has the highest exchange capacity among three materials but is more selective to hardness ions. Natural zeolite is the most selective to ammonia ions but taking into account slow regeneration process it is justified to use it for the ammonium concentration purpose only in case of hardness ions in waste waters high content. Ammonia concentration from real municipal waste waters ranged between 27 and 566 mg NH₄-N/dm³ is possible when using KU-2-8 cation exchange.

Key words: cation-exchange, natural zeolite, synthetical zeolite of NaA type, ammonium, concentration.

Received August 15, 2012

Подписывайтесь на журнал
«Энерготехнологии и ресурсосбережение» (индекс 74546)
на 2013 г. по Каталогу изданий Украины,
Каталогу Агентства «Роспечать»,
Сводному Каталогу агентства «УКРИНФОРМНАУКА» для
изданий, выпускаемых академиями наук — членами МААН

**Информацию о журнале
и правилах оформления статей можно найти на сайтах:**

<http://www.ingas.org.ua/index.files/Page765.htm>
<http://www.nbu.gov.ua/portal/natural/ETRS/index.html>