Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України
Національний університет «Львівська Політехніка»

Примірник дисертації ідентичний за змістом з іншими примірниками.
Вчений секретар 12.11.12 В.Р.Копин

На правах рукопису

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

Дисертація
на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Науковий керівник - доктор
хімічних наук, професор
Ятчишин Й.Й.

НТБ
ІФНТУНГ
d464

Львів -2013

d464

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ 6
ВСТУП 9
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ 14
1.1. Аналіз екологічної небезпеки, спричиненої забрудненням водних об'єктів біогенними елементами 14
1.2. Аналіз стану забруднення гідросфери біогенними елементами та розвитку процесів евтрофікації 15
1.3. Законодавчі вимоги до вилучення біогенних елементів зі стоків в Україні та країнах ЄС 17
1.4. Системи біологічного очищення стоків від азоту 22
1.4.1. Біологічні процеси перетворення азоту. 22
1.4.2. Аналіз ефективності очищення міських стоків від азотовмісних сполук у повністю аеробному процесі активованого мулу 26
1.4.3. Вилучення азоту зі стоків за допомогою процесів нітрифікації та денітрифікації 27
1.4.4. Вилучення азоту зі стоків за допомогою процесів часткової нітрифікації та Anammox. 28
1.4.4.1. Конфігурації процесу. 28
1.4.4.2. Параметри, що впливають на процеси часткової нітрифікації та Anammox 31
1.4.4.3. Впровадження систем автотрофного вилучення азоту для очищення стоків різного походження 34
1.4.4.4. Адаптація культури нітрифікуючих та Anammox бактерій до підвищеного солевмісту. 36
1.5. Іонообмінні процеси вилучення амонію 39
1.5.1. Клиноптилоліт. 39
1.5.2. Синтетичні цеоліти 40
1.5.3. Іонообмінні смоли. 41

1.5.4. Аспекти проведення іонообмінного вилучення амонію. 43
1.5.5. Моделювання іонообмінного процесу у колонному апараті. 44
1.6. Цілі та завдання досліджень 45
РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРІАЛІВ, МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ 46
2.1. Загальна характеристика об'єкту та предмету дослідження 46
2.2. Характеристики іонообмінних матеріалів 47
2.2.1. Природний цеоліт. 47
2.2.2. Синтетичний цеоліт NaA типу. 49
2.2.3. Катіоніт КУ-2-8. 49
2.2.4. Катіоніт Purolite C104 50
2.3. Методика та експериментальна установка з дослідження іонообмінних процесів 51
2.4. Методика та експериментальна установка з дослідження біологічного процесу вилучення амонію зі стоків з підвищеним солевмістом 55
2.5. Методика та експериментальна установка з дослідження біологічного очищення розчину, утвореного в процесі регенерації іонообмінної колони 57
2.6. Методики вимірювання та аналізу фізико-хімічних показників об'єкту дослідження 58
2.7. Визначення специфічної активності Anammox-бактерій (САА, SAA) 59
2.8. Визначення швидкості поглинання кисню (ШПК, OUR) культурами бактерій 62
2.9. Методика вивчення впливу температури та вмісту субстрату на активність Anammox бактерій 65
2.10. Висновки та узагальнення до 2 розділу 68
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ІОНООБМІННИХ ПРОЦЕСІВ 69

3.1. Порівняння ємності іонообмінних матеріалів, які застосовувались для очищення синтетичних стоків різного складу 69
3.2. Дослідження впливу швидкості прокачування на ємність катіоніту КУ-2-8 75
3.3. Дослідження впливу складу регенераційного розчину на регенерацію катіоніту КУ-2-8 77
3.4. Дослідження впливу pH регенераційного розчину на хід регенерації природного цеоліту 80
3.5. Порівняння ефективності застосування катіонітів КУ-2-8 та Purolite C104 з метою концентрування амонію зі стоків 81
3.6. Порівняння селективності іонообмінних матеріалів до вилучення іонів амонію 83
3.7. Використання електропровідності для відслідковування процесу насичення іонообмінних матеріалів 86
3.8. Моделювання процесу насичення іонообмінних матеріалів 89
3.9. Використання катіоніту КУ-2-8 для концентрування амонію з реальних міських стоків 92
3.10. Висновки та узагальнення третього розділу 97
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ БІОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ 99
4.1. Оцінка факторів, що мають вплив на активність Anammox бактерій .. 99
4.1.1. Результати першої групи експериментів. 100
4.1.2. Результати другої групи експериментів. 110
4.2. Вплив вмісту NaCl у стоках на активність ключових груп мікроорганізмів, залучених у процес часткової нітритації/Anammox 118
4.3. Дослідження адаптації АОБ та Anammox бактерій до підвищеного солевмісту 121
4.3.1. Робота реактора 1. 121
4.3.2. Робота реактора 2. 124
4.3.3. Використання фізичних параметрів для контролю процесу 129

4.4. Дослідження біологічного очищення розчину, отриманого в процесі регенерації іонообмінної колони 132
4.5. Висновки та узагальнення четвертого розділу 135
РОЗДІЛ 5. ЗАСТОСУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЇ У ПРОМИСЛОВИХ МАСШТАБАХ 136
5.1. Загальна стратегія очищення стоків з використанням комбінації іонообмінних та біологічних процесів 136
5.2. Можливості застосування іонного обміну разом з біологічними процесами часткової нітритації та Anammox для очищення міських стоків 137
5.3. Розрахунок кінцевої концентрації хлоридів в очищених стоках 141
5.4. Економічний розрахунок ефективності застосування технології 141
5.5. Апробація технології на стендовій установці та аспекти використання результатів дисертаційних досліджень в промислових умовах 144
5.6. Висновки та узагальнення п'ятого розділу 144
ВИСНОВКИ 146
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ 148
ДОДАТОК А 164
ДОДАТОК Б 165
ДОДАТОК В 165
ДОДАТОК Г 165

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

АОА	Археї Окисники Амонію – Ammonium Oxidizing Achaea
АОБ	Бактерії Окисники Амонію– Ammonium Oxidizing Bacteria (AOB)
АТС	Алілтіосечовина
БСК	Біохімічне споживання кисню
ВА	Вільний аміак (розчинений аміак)
ВАК	Вільна азотиста кислота
ГБ	Гетеротрофні бактерії
е.н.	Еквівалент населення
ЕП	Електропровідність
ЗА	Загальний азот
ЗТ	Загальна твердість
ЗФ	Загальний фосфор
НА	Навантаження за азотом – Nitrogen Loading Rate (NLR)
НОБ	Бактерії Окисники Нітриту – Nitrite Oxidizing Bacteria (NOB)
ОК	Об’єм колони
РК	Розчинний кисень – dissolved oxygen (DO)
САА	Специфічна активність Anammox бактерій – Specific Anammox Activity (SAA)
СОСВ	Станція очищення стічних вод
СШПК	Специфічна швидкість поглинання кисню
ХСК	Хімічне споживання кисню
ЧГЗ	Час гідравлічного затримання – Hydraulic Retention Time (HRT)
ШВА	Швидкість вилучення азоту – Nitrogen Removal Rate (NRR)
ШПК	Швидкість поглинання кисню – Oxygen Uptake Rate (OUR)
Anammox	Anaerobic ammonium oxidation – анаеробне окиснення амонію
MBBR	Moving Bed Biofilm Reactor – реактор з рухомими біоносіями

MBR	Membrane bioreactor – мембранний біореактор
RBC	Rotating Biological Contactor – дисковий біофільтр
SRT	Sludge retention time – час затримання мулу
SBR	Sequenced batch reactor – реактор періодичної дії
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket – реактор з вертикальним рухом стоків через шар анаеробного мулу
$ЕП_{in}$	Електропровідність вхідних стоків
$ЕП_{eff}$	Електропровідність очищених стоків
ΔЕП	Різниця між електропровідностями вхідних та очищених стоків.
$ЕП^0$	Електропровідність сталого періоду до моменту проскоку
$ЗТ_{in}$	Початкова концентрація іонів твердості в стоках
$ЗТ_{eff}$	Концентрація іонів твердості на виході з колони
$САА_T$	Специфічна активність Anammox за температури T
$САА_{293}$	Специфічна активність Anammox за температури 293 K
C_{in}	Концентрація на вході в колону
C_{eff},	Концентрація на виході з колони
E_{act}	Енергія активації реакції Anammox
q_0	максимальна концентрація речовини в твердій фазі
Q	об'ємна витрата
k_{Ab}	кінетична константа Адамса-Богарта
k_{Th}	кінетична константа Томаса
$NH_4^+ - N$	амонійний азот
$NO_2^- - N$	нітритний азот
$NO_3^- - N$	нітратний азот
p_{mmHg}	надлишковий тиск у флаконі
R	універсальна газова стала
t	час
T	температура

U_0	приведена швидкість прокачування стоків
v	середня швидкість вилучення азоту
V_{eff}	прокачаний об’єм стоків
X	кількість іонообмінного матеріалу в колоні
Z	висота шару іонообмінного матеріалу колони

ВСТУП

Актуальність теми. В зв'язку зі збільшення чисельності населення Землі, прискорення процесів урбанізації, розвитку промисловості зростає кількість міських стічних вод, які потребують очищення. Головними забрудниками, присутніми у міських стоках, є органічні речовини та біогенні елементи, які необхідно вилучати, щоб не допустити погіршення якості природних вод, розвитку процесів евтрофікації та, як наслідок, загибелі водної біоти. Згідно оцінок науковців близько 2% енергії, що споживається суспільством, 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 знижені 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 реєст-

рації – 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).

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

Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити такі завдання:

- Теоретично та експериментально дослідити обмінну ємність 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 нітритації/Anammox.
- Розробити технічні рішення з 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, pH та концентрації розчиненого кисню а також методи визначення активності груп мікроорганізмів, які ґрунтуються на принципах вимірювання тиску та вимірюванні концентрації розчиненого кисню. Викори-

стовувався 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. Визначені кінетичні коефіцієнти процесу та залежність електропровідності очищених стоків від вмісту в них амонію дають можливість встановлювати оптимальні параметри технічних заходів з управління екологічною безпекою. На основі аналізу даних дисертаційних досліджень розроблено та запропоновано для впровадження технологію очищення стічних вод від амонійного азоту, на яку отримано патент України. Ця технологія успішно апробована на стендовій установці дослідницькоъ станції очистки стоків Hammarby Sjöstadsverk (Стокгольм, Швеція) та запропонована до впровадження. Результати дисертаційної роботи передано в ВАТ «Інститут гірничохімічної промисловості» для використання у проектуванні технологій очищення міських стічних вод. 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 обґрунтовані 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 сталий 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 2011р. м. Одеса.; 1-му міжнародному конгресі «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування», 28-29 травня 2009р. м Львів; 2-му міжнародному конгресі «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування», 19-22 вересня 2012р. 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.

РОЗДІЛ 1.
ОГЛЯД ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1.1. Аналіз екологічної небезпеки, спричиненої забрудненням водних об'єктів біогенними елементами

Азот, фосфор та калій є елементами, які в найбільшій мірі необхідні для росту організмів і тому їх називають біогенними елементами. Понаднормове підвищення концентрації біогенних елементів (в основному сполук азоту та фосфору) у водних об'єктах називають *евтрофікацією*. Евтрофікація може бути спричинена природними процесами коли штормові води несуть з собою значну кількість органічного матеріалу та біогенних елементів в озера та океани, проте, в основному, цей процес спричинений людською діяльністю.

Скид макроелементів, спричинених людською діяльністю, можна поділити на скид з точкових та неточкових джерел. Скиди з неточкових джерел серед іншого включають стоки з сільськогосподарських угідь та пасовищ, стоки з територій, де відсутня каналізаційна система, втрати з системи каналізації та осадження азоту з атмосферними опадами. Серед точкових забруднень основні скиди створюють станції очищення стічних вод (СОСВ), на яких очищаються промислові та побутові стоки, а також стоки та фільтрат з систем складування відходів.

Сучасне суспільство генерує надзвичайно велику кількість стоків, які потребують глибокого очищення для недопущення погіршення стану навколишнього середовища та забезпечення екологічної безпеки. Головними забрудниками міських стоків є завислі речовини, органічні сполуки та біогенні елементи (азот та фосфор).

Головним чином понаднормове збільшення концентрації макроелементів у водоймах спричиняє пришвидшений ріст водної біоти та фітопланктону. Прямим впливом цього є погіршення якості води. Вода стає мутною, її колір змінюється на зелений, жовтий, коричневий або червоний. Це спричинює втрату вартості водних об'єктів оскільки використання їх для рекреації, риболовлі або естетичного задоволення стає неможливим. Використання такої води для водопостачання вимагає більш складного очищення. Іншою прямою небезпекою, на яку екологи звернули увагу тільки недавно, є виробництво фітопланктоном токсинів [1]. Ці токсини мо-

жуть спричинять проблеми з здоров'ям та потрапляють в людський організм через контакт з шкірою або вживання забрудненої води для пиття.

Непрямий вплив підвищеної доступності макроелементів є те, що конкуренція за розчинний кисень зростає, оскільки фітопланктон в тумну пору доби споживає велику кількість кисню. Це призводить до загибелі великої кількості морських організмів, що в свою чергу веде до ще більшої потреби кисню через розклад органічного матеріалу редуцентами. Низька доступність кисню сприцинює так звану «донну смерть» - концентрація кисню, достатня для життєдіяльності більшості організмів, залишається лише в верхніх шарах водяного стовпа, а на дні киснезалежні організми не можуть виживати.

Ріст водоростей, що відіграє важливу роль у проблемі евтрофікації описується законом лімітуючих сполук Лейбдіга. В ньому сказано, що для росту водоростей масове співвідношення азоту до фосфору повинно бути 7:1 [2]. Хоча фосфор в загальному є лімітуючим елементом в прісноводних системах, він є широко доступний у морських системах, де, у свою чергу, азот є лімітуючим біогенним елементом. Зріст скиду азоту веде до росту синьо-зелених водоростей, які мають здатність засвоювати азот з повітря, що спричинює наступне підвищення рівню загального азоту (ЗА).

1.2. Аналіз стану забруднення гідросфери біогенними елементами та розвитку процесів евтрофікації

Практично всі поверхневі джерела водопостачання України впродовж останніх десяти років, інтенсивно забруднювались. Через низьку якість очищення стічних вод надходження забруднених стоків у поверхневі водойми не зменшується, хоча використання води порівняно з початком 90-х років зменшилося більше ніж у два рази. Загальна ефективність очищення стічних вод залишається низькою. У 2010 р було скинуто у водні об'єкти забруднених зворотніх вод– 1744 млн $м^3$ (у тому числі 311 млн $м^3$ узагалі без очищення), нормативно-очищених – 1760 млн $м^3$, нормативно чистих без очищення – 4313 млн $м^3$ [3]. Виходячи з цих даних, лише половина усіх вод, що потребують очищення в Україні очищаються до нормативних значень.

Найбільшими забруднювачами водного середовища є промислові підприємства, котрі скидають 945 млн.$м^3$ очищених стоків (в основному енергетична галузь, галузь

чорної металургії та вугільної промисловості міст Запоріжжя і Дніпропетровськ, Донецької області) та об'єкти житлово- комунального господарства – 711 млн.м^3[3].

Значний вплив на розвиток процесів евтрофікації спричинюють скиди стоків житлово-комунального господарства (ЖКГ) (Таблиця 1.1). Варто зазначити, що середня концентрація у зворотних водах обчислена як відношення скиду відповідного забрудника на загальний скид стічної води із сектору ЖКГ.

Таблиця 1.1. Скид забруднюючих речовин, які вносять вплив на розвиток процесів евтрофікації із сектору ЖКГ[4]

	Скид за рік із сектору ЖКГ, тис. тон	Частка скиду забрудника від сектору ЖКГ у порівнянні із загальним скидом, %	Скид стічних вод із сектору ЖКГ, млн. м^3	Середня концентрація у зворотних водах, мг/м^3
БСК повний	41,54	84,5	2458	16,9
Завислі речовини	42,03	64,9		17,1
Фосфор загальний	0,646	92,0		0,263
Азот амонійний	9,98	81,7		4,06
Нітрати	50,68	80,5		20,62
Нітрити	2,193	84,4		0,89

Як результат, значного забруднення зазнають природні водні об'єкти, у які проводиться скид зворотних вод.Збільшення концентрації сполук азоту у більшій чи меншій мірі спостерігається у водах басейнів усіх річок. Особливо високі значення забруднення амонійним та нітритним азотом фіксуються для річок Приазов'я, Південного Бугу, приток Сіверського Дінця, річок Дністер та Західний Буг. Максимальні значення забруднень для цих річок є у 5-36 разів вищі за ГДК щодо амонійного азоту та у 15-94 разів вищі за ГДК щодо нітратного азоту [3]. Також, ріст рівня органічного та загального азоту в останні роки спостерігався у водах північно-західного шельфу Чорного моря.

1.3. Законодавчі вимоги до вилучення біогенних елементів зі стоків в Україні та країнах ЄС

В результаті усвідомлення впливу макроелементів на евтрофікацію та погіршення якості води в багатьох водних об'єктах, важливість усунення макроелементів із стічної води є широко пропагована сьогодні у багатьох розвинених державах. Прийняття Директиви Європейської Комісії про очищення міських стічних вод [5] країнами-членами Євросоюзу запровадило нові обмеження на скид забрудників з станцій очищення стічних вод (СОСВ).

Ці ліміти є різними в залежності від того, у який водний об'єкт проводиться скид очищених стоків, та яка їх кількість. Кількість стоків виражається у числі еквівалентів населення (е.н.). 1 е.н. – це навантаження органічними забрудниками, що мають показник біохімічного споживання кисню ($БСК_5$) рівний 60 г O_2/добу, та яке приблизно відповідає навантаженню, що створюється внаслідок життєдіяльності однієї людини.

Вимоги до очищення міських стоків залежать від того чи належить водний об'єкт, у який проводиться скид очищених стоків, до «чутливої зони». Чутливі зони це водні об'єкти або їх частини, які є евтрофними або під загрозою стати такими, або які впадають в евтрофний водний об'єкт. Також до чутливих зон відносяться водні об'єкти, з яких проводиться водозабір для питного використання і в яких, внаслідок скиду очищених стоків, може перевищуватись допустима концентрація нітратів. Вилучення біогенних елементів із міських стічних вод, що скидаються у водні об'єкти чутливих зон, встановлені у Директиві 91/271/ЕЕС [5] та наведені у таблиці 1.2. У випадку скиду очищених стоків у водні об'єкти, що не належать до чутливих зон, вимоги до вилучення загального азоту (ЗА) та загального фосфору (ЗФ) не накладаються.

Таблиця 1.2 – Вимоги до вилучення біогенних елементів із міських стічних вод, що скидаються у водні об'єкти чутливих зон, встановлені у Директиві 91/271/ЕЕС

Кількість стоків	ЗА, мг/дм^3	Ступінь вилучення ЗА, %	ЗФ, мг/дм^3	Ступінь вилучення ЗФ, %
Менше 10 000 е.н.	Вода повинна очищатись до такого ступеня, щоб задовільнялись умови якості води об'єкту-приймача після змішування із очищеними стоками			
10 000-100 000 е.н.	15	70-80	2	80
Більше 100 000 е.н.	10		1	

Директива 91/271/ЕЕС була ухвалена з метою законодавчого встановлення вимог до очищення міських стічних вод, тому в ній встановлюються вимоги специфічні лише для цього типу зворотних вод. Окрім задоволення вимог цієї директиви, повинні задовольнятись вимоги ще і інших директив Європейського Союзу (ЄС) та локальних законів країн-партнерів, що встановлюють нормативи якості вод відповідно до умов водокористування.

Найбільш глобальним законом Європейського Союзу у сфері водокористування є Директива 2000/60/ЕС, що встановлює рамки для дії Співтовариства у сфері водної політики [6] (або Рамкова Водна Директива). Цією директивою визначається ряд цілей щодо охорони та покращення стану водних екосистем з використанням механізму управління річковими басейнами. Згідно з Директивою, визначаються річкові басейни, встановлюється система моніторингу та розробляються плани управління річковими басейнами, які повинні забезпечувати досягнення «доброї якості» водних об'єктів. Згідно з термінами, закладеними у Директиві, до 2009 року країнами-партнерами були розроблені плани управління річковими басейнами з програмою заходів, які повинні вступити в дію не пізніше кінця 2012 року. До цього часу показники якості вод відповідно до типу водокористування встановлювались іншими директивами [7,8] (Таблиця 1.3). Слід зазначити, що вимоги до води, призначеної

для вживання людиною регламентують показники якості води, готової до споживання, а не тої, що забирається з водного об'єкту.

Таблиця 1.3 – Показники якості поверхневих вод відповідно до типу водокористування у країнах ЄС

Назва забруднюючої речовини	Вода, призначена для вживання людиною [7]	Вода, призначена для вирощування риб порід Лососевих / Коропових [8]
Азот амонійний, мг/дм^3 (1)	0,39	0,78
Азот нітритний, мг/дм^3 (2)	0,15	0,003/0,009 (4)
Азот нітратний, мг/дм^3 (3)	9,03	-
ЗФ, мг/дм^3	-	0,2/0,4 (5)

Примітки:

1. В перерахунку з концентрації NH_4^+.
2. В перерахунку з концентрації NO_2^-.
3. В перерахунку з концентрації NO_3^-.
4. Для нітратів обов'язкові вимоги не встановлюються, тому наводяться рекомендаційні значення.
5. Для озер глибиною 18-300 м навантаження фосфатами визначається аналітично.

Країни-партнери можуть встановлювати вимоги більш жорсткі, ніж ті, що наведені вище у відповідних директивах, або доповнювати вимоги директив національними законами.

Українське законодавство у сфері охорони водного середовища в основному залишилось незмінним з часів СРСР. У ньому використовується підхід, згідно з яким гранично допустима концентрація забруднюючої речовини у зворотних водах підприємства розраховується таким чином, щоб після змішування зворотної води із водами водного об'єкту концентрація речовини не перевищувала нормативів якості води відповідно до виду водокористування водойми [9]. Для розрахунку граничнодопустимих скидів (ГДС) основними параметрами є фонові концентрації забруднників, концентрації їх у очищеній стічній воді та кратність розбавлення. У разі коли

фонові концентрації речовин перевищують нормативні значення, гранично допустима концентрація їх у зворотних водах встановлюється на рівні нормативної. Існує три види водокористування – господарсько-питне, комунально-побутове та рибогосподарське (вищої, першої та другої категорій) – для яких нормативи якості, і відповідно граничні концентрації сполук азоту та фосфору, є різними. Відносно до азоту та фосфору нормативи господарсько-питного та комунально-побутового водокористування не відрізняються між собою. Також однаковими є нормативи для першої та другої категорії рибогосподарського водокористування (Таблиця 1.4).

Таблиця 1.4 – Граничні концентрації сполук азоту та фосфору відповідно до виду водокористування в Україні

Назва забруднюючої речовини	Господарсько-питне та комунально-побутове [10]	Рибогосподарське [11]
Азот амонійний, мг/дм^3	2,0	0,39 (1)
Азот нітритний, мг/дм^3 (2)	1,0	0,024
Азот нітратний, мг/дм^3 (3)	10,16	9,03
Фосфати, мг/дм^3	3,5 (4)	3,12 (5)

Примітки:

1. В перерахунку з концентрації NH_4^+.
2. В перерахунку з концентрації NO_2^-.
3. В перерахунку з концентрації NO_3^-.
4. Поліфосфати.
5. Фосфати натрію, калію та кальцію одно-, дво- та тризаміщені.

У статті 2.12 Інструкції про порядок розробки та затвердження ГДС речовин у водні об'єкти із зворотними водами [9] зазначається, що «допустимі концентрації речовин в зворотних водах діючого підприємства-водокористувача не повинні перевищувати значень фактичних середніх, проектних та відповідних типовому способу очищення концентрації речовин для даного випуску зворотних вод (за винятком речовин, концентрації яких зростають в процесі очищення, наприклад, азоту нітритів, азоту нітратів, а також розчиненого кисню)». Ця стаття є дещо суперечливою, оскі-

льки навіть якщо враховувати, що типовим методом очищення міських стічних вод у розвинених державах передбачено зменшення рівня ЗА та ЗФ, то другою частиною статті дія обмеження відміняється для азоту нітратів, який, як відомо, є основною складовою ЗА в очищених стічних водах.

Правилами охорони поверхневих вод від забруднення зворотними водами [12] встановлюються нормативи гранично-допустимого вмісту забруднюючих речовин у водах комунальних споруд повного біологічного очищення, проте нормативи встановлюються лише для $БСК_5$, хімічного споживання кисню (ХСК) та завислих речовин очищеної стічної води.

Отже, необхідність вилучення азоту із стічної води є різною у кожному окремому випадку. Наприклад, у разі коли зворотні води скидаються у річку рибогосподарського виду водокористування і кількість зворотної води є набагато більшою за водоносність річки, або фонові концентрації різних форм азоту є близькими, або вищими за нормативи якості, то гранично-допустима концентрація азоту у очищених стічних водах є приблизно однаковою із вимогами у країнах Євросоюзу. Проте, як уже було сказано вище, вимогами Директиви Європейської Комісії щодо очищення міських стічних вод регламентується не лише концентрація азоту та фосфору у очищених стічних водах, але і мінімальний ступінь вилучення цих компонентів із стоків. У такому випадку значно зменшується залежність скиду макроелементів у водне середовище від схеми збору стічних вод (роздільна чи загальна схема збору побутових та дощових стоків, ступінь інфільтрації ґрунтових вод у систему каналізації) чи від споживання води на душу населення.

Спостерігається зовсім інша ситуація, коли водоносність річки є високою порівняно із кількістю зворотної стічної води. У цьому разі, за умови низької фонової концентрації, вилучення азоту не є обов'язковим. Хоча статтею 13 Водного кодексу України [13] вказується, що „державне управління в галузі використання і охорони вод та відтворення водних ресурсів здійснюється за басейновим принципом", проте в реальності, у більшості випадків, вимоги до якості очищення стічних вод водокористувача, що скидає стоки нижче за течією, обумовлюються фоновою концентраці-

єю до скиду, тобто залежать від навантаження на річку з боку водокористувачів, що скидають свої зворотні води вище за течією.

Неоднозначна ситуація є і з поділом водних об'єктів на види водокористування. у межах населених пунктів для водних об'єктів приймається господарсько-питний або комунально-побутовий вид водокористування. Тобто якщо випуск стічної води у річку знаходиться в межах населеного пункту, то вимоги по вилученню макроелементів є меншими, навіть у випадку якщо через декілька кілометрів у напрямку течії річки населений пункт закінчується і нормативи якості води у річці повинні бути вищими. Подібна ситуація спостерігається із випуском очищених стоків із станції очищення міських стоків м. Львів.

1.4. Системи біологічного очищення стоків від азоту.

1.4.1. Біологічні процеси перетворення азоту. Дослідженню кругообігу азоту в природі було присвячено багато праць починаючи з середини двадцятого століття, що привело до відкриттів і доповнення циклу новими біологічними процесами. Сучасний біогеохімічний цикл азоту включає як процеси, що були відомі дуже давно (такі як фіксація азоту, нітрифікація та денітрифікація), так і нові процеси, такі як Anammox (Рис. 1.1).

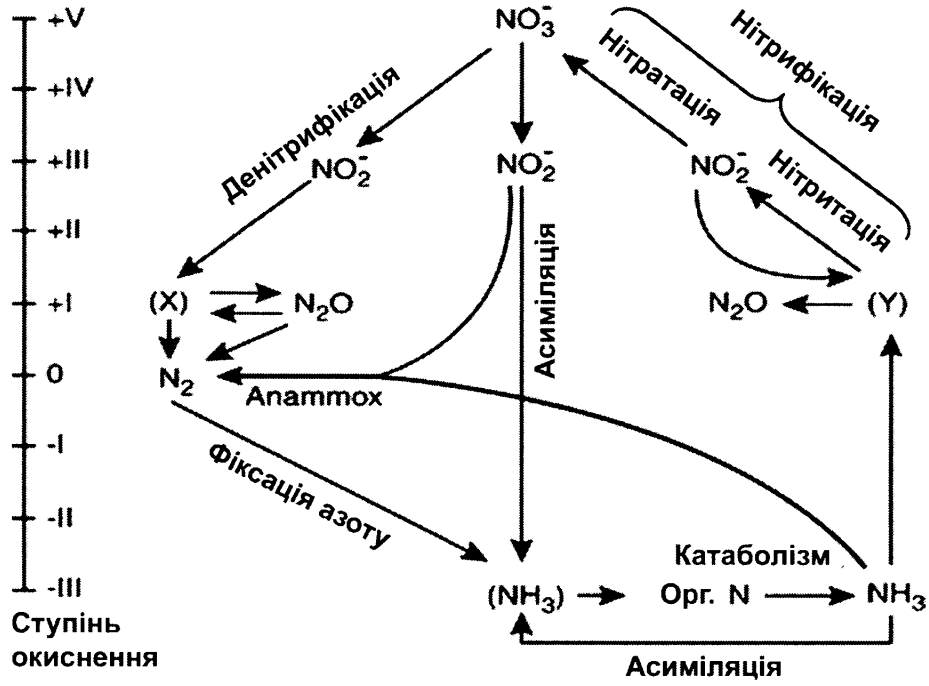

Рисунок 1.1 – Біогеохімічний цикл азоту [14]

Фіксація газоподібного азоту з атмосфери є важливим процесом без якого не могло б існувати життя на Землі, оскільки усі організми потребують азот в доступній формі для будівництва їхньої маси. Фіксація азоту може здійснюватись біологічно частиною прокаріотів (діазотрофи, або азотфіксуючі мікроорганізми), симбіотичними бактеріями вищих рослин та навіть тварин (термітів). Спрощена реакція процесу фіксації азоту представлена рівнянням :

$$N_2 + 8\ H^+ + 8\ e^- \rightarrow 2\ NH_3 + H_2 \qquad (1.1).$$

Асиміляція азоту – це процес засвоєння азоту організмами для забезпечення потреби у біогенних елементах. При проведенні аеробного очищення стоків оптимальним є співвідношення БСК:N:P=100:5:1 [15]. Якщо стоки містять надлишок органічних речовин, то процес очищення буде проходити неефективно через недостачу біогенних елементів. Зазвичай міські стоки містять азот та фосфор у надлишку, тому ефективно вилучити їх з використанням лише процесу асиміляції є неможливим.

Нітрифікація – це процес біологічного окиснення амонію до нітриту з подальшим окисненням до нітрату. Перший крок виконується бактеріями окисниками амонію (АОБ) та археями окисниками амонію (АОА) та називається нітритація. Найбільш поширеними родами АОБ є *Nitrosomonas* та *Nitrosococcus*. Єдиним відомим видом АОА є *Nitrosopumilus maritimus* [16]. Другий крок нітрифікації – нітратація – виконується бактеріями окисниками нітриту (НОБ), найбільш поширені з яких належать до роду *Nitrobacter* та *Nitrospira*.

Катаболізм процесу нітрифікації описується спрощеними рівняннями:

$$NH_4^+ + 1{,}5\ O_2 + 2HCO_3^- = NO_2^- + 3\ H_2O + 2\ CO_2 \qquad (1.2),$$

$$NO_2^- + 0{,}5\ O_2 = NO_3^- \qquad (1.3).$$

Денітрифікація – це процес відновлення нітриту та нітрату через ряд проміжних сполук до газоподібного азоту в аноксидних умовах. В основному цей процес відбувається за рахунок активності гетеротрофних бактерій, проте автотрофні бактерії та

археї здатні також здійснювати денітрифікацію [17]. Для активності гетеротрофних бактерій потрібний органічний субстрат (джерело вуглецю), що виступає джерелом енергії для процесу. Якщо джерелом вуглецю є ацетатна кислота, то рівняння денітрифікації може бути записано так:

$$5\ CH_3COOH + 8\ NO_3^- = 10\ CO_2 + 4N_2 + 6\ H_2O + 8\ OH^- \qquad (1.4).$$

До недавнього часу вважалось, що окиснення амонію може відбуватись лише в присутності кисню. В 1977 році у своїй праці Broda грунтуючись на термодинамічних розрахунках показав, що можуть існувати бактерії, здатні окиснювати амоній з використанням не кисню, а нітрат-іону або вуглекислого газу [18]. Вперше результати анаеробного окиснення амонію були опубліковані голандським вченим A. Mulder у свому патенті датованому 1992 роком [19]. Проте у якості електрон донора вказувався нітрат, а не нітрит. Пізніше [20] було доведено, що саме іон нітриту а не нітрату бере участь у окисно-відновній реакції:

$$NH_4^+ + NO_2^- = N_2 + 2H_2O \quad \Delta G^0 = -358\ кДж/моль \qquad (1.5).$$

Процес був названий Anammox (від "anaerobic ammonium oxidation" – анаеробне окислення амонію). Наявність бактерій Anammox було виявлено в донних відкладеннях Чорного моря [21], аноксидних водах Гольфо Дульче, Коста Ріка [22], Балтійському морі [23,24] та інших природних середовищах. Також Anammox бактерії були знайдені в мулі очисних споруд (в тому числі і в Україні), які не передбачали протікання Anammox процесу [25–29]. Відкриття Anammox бактерій змінило уявлення про те яким чином відбувається кругообіг азоту в природі. У [30] вивчалась стехіометрія процесу і було експериментально отримано повне рівняння, яке включає ріст біомаси:

$$NH_4^+ + 1{,}32\ NO_2^- + 0{,}066\ HCO_3^- + 0{,}13\ H^+ =$$
$$= 1{,}02\ N_2 + 0{,}26\ NO_3^- + 0{,}066\ CH_2O_{0.5}N_{0.15} + 2{,}03\ H_2O \qquad (1.6).$$

Згідно цього рівняння нітрит виступає акцептором електронів, а амоній – їх донором і реакція проходить у анаеробних (аноксидних) умовах. Іон гідрокарбонату виступає джерелом вуглецю, що спричинює зменшення основності з ходом реакції. у [30] також було досліджено кінетичні параметри культивованої культури бактерій виду *Candidatus Brocadia anammoxidans* (Таблиця 1.5). За допомогою експериментів з ізотопом азоту ^{15}N та експериментів з дозуванням N_2H_4 було досліджено, що гідразин виступає проміжною сполукою процесу Anammox (Рис. 1.2) [20,31]. Важливими ензимами процесу є гідроксиламін оксидоредуктаза (hydroxylamine oxidoreductase – HAO) [32] та гідразин оксидаза (hydrazine oxidase - HZO) [33]. Бактерії Anammox належать до типу *Planctomycetes* і різні види, досліджені за допомогою методики визначення послідовностей 16S rRNA зображені на Рис. 1.3.

Таблиця 1.5 – Кінетичні параметри бактерій Anammox [30]

Параметр	Значення
Приріст біомаси	0,066±0,01 моль С/ моль NH_4^+ (або 0,049 г бактерій/г спожитого N)
Максимальна питома швидкість споживання азоту	45±5 нмоль NH_4^+/ мг білка/ хв
Максимальна питома швидкість росту	0,0027 $год^{-1}$
Час подвоєння	11 діб
Зміна вільної енергії Гіббса ΔG^0	-358 кДж/моль NH_4^+
Коефіцієнт відмирання бактерій [34]	0,0048 $доба^{-1}$ при 35°С

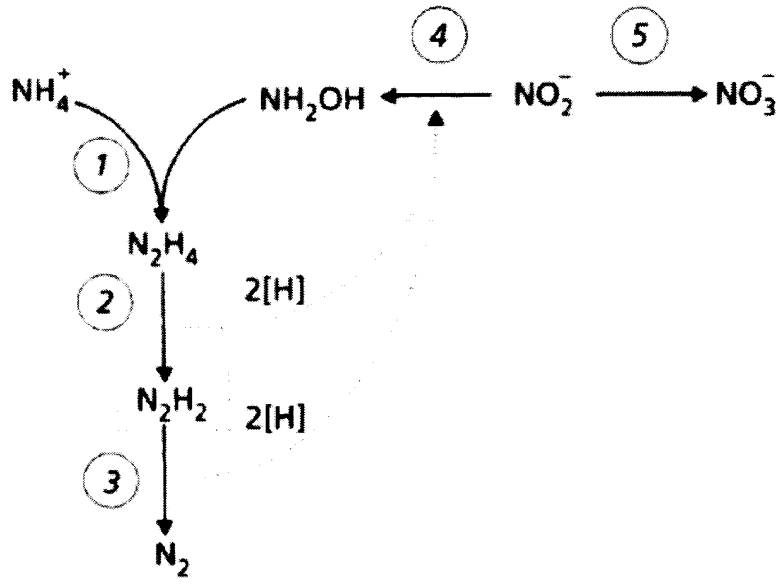

Рисунок 1.2 – Метаболічний шлях реакції Anammox [31]

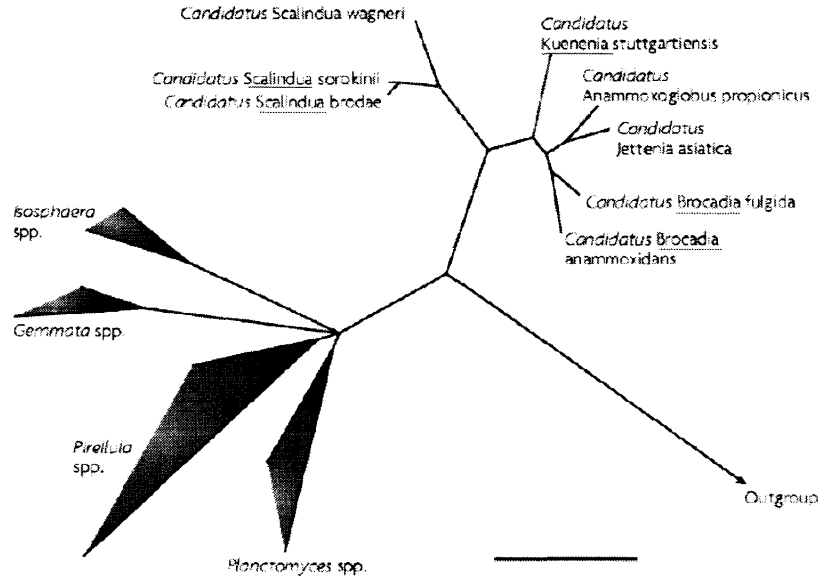

Рисунок 1.3 – Філогенетичне дерево бактерій Anammox [35]

1.4.2. Аналіз ефективності очищення міських стоків від азотовмісних сполук у повністю аеробному процесі активованого мулу. Практично усі великі комунальні очисні споруди України працюють за однаковою технологією. Стоки проходять стадії вилучення домішок та завислих речовин на решітках, пісковловлювачах та первинних відстійниках, після чого подаються в аеротенки. В них відбувається окиснення органічних речовин до вуглекислого газу та азотовмісних сполук до

нітратного азоту. Після цієї стадії стоки подаються на вторинні відстійники, де від рідини відділяється біомаса активного мулу. Пришвидшення біологічного процесу відбувається шляхом рециркуляції частини мулу з вторинних відстійників у аеротенки. Оскільки така система є аеробною, то процеси денітрифікації практично не протікають. Концентрація загального азоту у стоках зменшується лише завдяки синтезу біомаси. В такій системі апріорі не можна досягнути високої ефективності очищення стоків від азотовмісних сполук і ступінь їх вилучення в основному залежить від відношення ХСК:N. Для прикладу можна навести дані очищення для Бортницької станції аерації (м. Київ). Згідно даних ПАТ АК «Київводоканал» [36] у період 01.2011-10.2012 середня концентрація амонійного азоту у вхідних стоках становила 34,4 мг/дм^3 (мінімум 24,7, максимум 44,9, стандартне відхилення 3,8). На виході з очисних споруд середня концентрація амонійного азоту у стоках становила 6,6 мг/дм^3 (мінімум 0,49, максимум 17,2, стандартне відхилення 2,9). У статистичних даних доступних на веб-сайті ПАТ АК «Київводоканал» [36] відсутня інформація про концентрацію нітритного та нітратного азоту в очищених стоках. У [37] аналізувались очищені стоки Бортницької станції аерації і концентрація нітритного та нітратного азоту в них складала відповідно 13,1 мг/дм^3 та 0,26 мг/дм^3. Якщо прийняти ці дані за середні значення, то загальна ефективність очищення від азотовмісних сполук буде складати близько 40%.

1.4.3. Вилучення азоту зі стоків за допомогою процесів нітрифікації та денітрифікації. Усунення азотвмісних сполук з стічної води зазвичай відбувається завдяки інтеграції процесів нітрифікації та денітрифікації у класичний процес активованого мулу. Існують два методи інтеграції. За першим стадія денітрифікації реалізується після аеробної зони – тоді усі органічні сполуки, що здатні легко засвоюватись, видаляються у аеробній зоні і для повного відновлення нітриту та нітрату у наступній аноксидній зоні необхідно додавати значну кількість зовнішнього вуглецю. Суть другого методу у реалізації стадії денітрифікації перед аеробною зоною – тоді внутрішнє джерело вуглецю може використовуватись в цьому разі, але тоді значне перекачування (до 400% від вхідного потоку) стічної води, що залишає аеро-

бну зону є необхідним для перенесення достатньої кількості нітриту та нітрату у аноксидну зону.

Інша технологія, у якій використовуються процеси нітрифікації та денітрифікації – це однореакторна система для видалення амонію через нітрит з високою активністю (відома під назвою SHARON®). Відмінністю цієї технології є те, що амоній окиснюється лише до нітриту (а не до нітрату) з наступним відновленням до молекулярного азоту, що приводить до меншої потреби у аерації та джерелі зовнішнього вуглецю. Система складається з одного реактора, де аеробні та безкисневі умови створюються періодично, так що може відбуватись і нітрифікація і денітрифікація, а процес здійснюється за параметрів, що дозволяють запобігти накопиченню НОБ. Промислове застосування реактора в Ротердамі (Нідерланди) довело, що процес дозволяє зменшити витрати на аерацію на 25% та на зовнішній вуглець у БСК на 40% [38].

1.4.4. Вилучення азоту зі стоків за допомогою процесів часткової нітрифікації та Anammox. Відкриття бактерій Anammox дало можливість проектувати системи вилучення амонію зі стоків, які грунтуються виключно на автотрофних процесах. У цих системах спільним є те, що приблизно половина амонію окислюється до нітриту згідно реакції нітритації (1.2), а друга половина окиснюється до молекулярного азоту з використанням генерованого нітриту як електрон-акцептора за процесом Anammox (1.6). Загальна реакція процесу автотрофного вилучення амонію тоді має вигляд:

$$NH_4^+ + 0{,}85O_2 + 1{,}17HCO_3^- \rightarrow 0{,}44N_2 + 0{,}11NO_3^- + 2{,}57H_2O + 1{,}14CO_2 \qquad (1.7).$$

1.4.4.1. Конфігурації процесу. Усі системи автотрофного вилучення амонію можна поділити на дві групи – одно- та двостадійні системи. У двостадійних системах процес Anammox відбувається у окремому реакторі, в який подаються стоки з молярним співвідношенням амонію до нітриту близьким до 1:1,3. Ці стоки генеруються у окремому реакторі де частина амонію окиснюється до нітриту за процесом часткової нітрифікації.

Стабільне перетворення частини амонію до нітриту досягається за рахунок запобігання окисненню нітриту до нітрату та контролювання частки утвореного нітритного азоту. Для того, щоб запобігти окиснення нітриту до нітрату, створюються умови, що є більш сприятливі для АОБ. Таким чином НОБ пригнічуються і їхня активність є незначною. Чотири основні параметри, які відіграють важливу роль у селективному пригніченні нітрифікуючих бактерій є температура, pH, концентрація розчиненого кисню (РК) та час утримування мулу (sludge retention time – SRT). Ці параметри розглядаються детальніше нижче у дисертаційній роботі.

Отримання потрібного співвідношення амонію до нітриту у процесі часткової нітрифікації є ще одним важливим завданням. Згідно стехіометрії процесу Anammox (рівняння 1.6) вилучення 1 моля амонію супроводжується вилученням 1,32 моля нітриту, проте зазвичай це відношення на вході у другий реактор підтримується на рівні 1:1 [39]. У такому випадку загальна ефективність очищення є нижчою, однак знижується можливість інгібування процесу Anammox в результаті накопичення непрореагованого нітриту. Співвідношення амонію до нітриту в основному контролюється за рахунок концентрації РК, гідравлічного часу затримання стоків (hydraulic retention time – HRT) та основності стоків.

Другим кроком у двостадійних системах автотрофного вилучення амонію є процес Anammox. Процес був успішно застосований у реакторах, що грунтуються на активованому мулі, гранульованому мулі та біоплівкових процесах, таких як реактори періодичної дії (sequenced batch reactor – SBR) [30], газліфт [40], мембранні біореактори (membrane bioreactor – MBR) [41], реактори з вертикальним рухом через шар анаеробного мулу (upflow anaerobic sludge blanket – UASB) [42] та реактори з рухомими біоносіями (moving bed biofilm reactor – MBBR) [43]. Кожен з наведених реакторів має свої переваги та недоліки але спільним в усіх них є те, що вони дозволяють досягати значного затримання біомаси у реакторі. Ця властивість є дуже важливою оскільки низький приріст біомаси Anammox бактерій та низька швидкість росту бактерій негативно впливають на затримання та розвиток біокультури у реакторі. Найдовших часів затримування біомаси можна досягти використовуючи мембранні біореактори, що дозволяє знизити час нарощування біокультури [44]. Проте

промислове застосування процесу Anammox з використанням мембранних біореакторів несе з собою високі витрати на зворотню промивку мембран та їх зовнішнє очищення та нестабільність системи внаслідок осадження солей кальцію на поверхні мембрани [41]. Використання мембранної фільтрації також буде приводити до акумуляції інертних частинок у реакторі.

Високе затримання біомаси у Anammox реакторах часто досягається за рахунок утворення агломерації бактерій. Зазвичай роботою реакторів керують таким чином, щоб сприяти утворенню гранул. Гранули формуються під певним гідродинамічним навантаженням, яке контролюється швидкостями рідини та газу в одних системах [40,45] або швидкістю перемішування в інших [46]. Іншим шляхом утворення агломерації бактерій є забезпечення високої площі поверхні на якій бактерії Anammox можуть іммобілізуватись та формувати біоплівку. Це може бути здійснено шляхом додаванню дрібних суспендованих часток у реактор [47] або пластикових біоносіїв з високою питомою поверхнею [43]. Також створенню гранул можна сприяти шляхом корекції солевмісту стоків [47]. У такій системі солі, що випадають в осад, служать центрами для іммобілізації бактерій та формування гранул.

Не зважаючи на те, що процеси нітрифікації та Anammox мають різні вимоги щодо наявності РК, вони можуть протікати у одному реакторі. Було показано, що навіть низький рівень РК (менше 0,5% концентрації насичення) інгібує активність бактерії Anammox, проте це інгібування є оборотним [48], тобто у випадку відновлення аноксидних умов бактерії відновлюють свою активність. Це може використовуватись для чергування фаз нітрифікації та Anammox у одному реакторі [49].

На противагу від чергування аеробних та аноксидних фаз, два процеси можуть протікати одночасно в одному реакторі у одностадійній системі. У такій системі ключову роль відіграє формування двозонної агломерації бактерій. Внутрішня зона в основному складається з Anammox бактерій, а зовнішня – з АОБ. Внутрішня зона є аноксидною, оскільки під час дифузії розчиненого кисню через зовнішню зону він поглинається нітрифікуючими бактеріями. Концентрація амонію у об'ємі рідини є значно вищою за концентрацію РК, тому його дифузія у внутрішню зону не зупиняється.

Такий двозонний комплекс може формуватися як біоплівка на носії, або як двозонна гранула, або флокула. Біоплівка може утворюватись як на нерухомій основі, наприклад у дискових біофільтрах (rotating biological contactor – RBC) [50] та занурених біофільтрах (submerged biofilm reactor) [51], так і на рухомій основі у MBBR реакторах [52,53]. Вище відзначалось, що формування гранул Anammox бактерій часто використовується у двостадійних системах. Таким же чином можна формувати гранули, що складаються з аеробного та анаеробного шару [54,55].

Автотрофний процес вилучення амонію, що грунтується на технології SBR з використанням флокулоподібної біомаси, був застосований на декількох СОСВ у Швейцарії [56] і на відміну від одностадійної системи описаної у [49] було показано, що флокули також формують двозонні комплекси з умовами необхідними для протікання двох складових процесів.

1.4.4.2. Параметри, що впливають на процеси часткової нітрифікації та Anammox. У праці [57] було показано, що приріст біомаси АОБ є вдвічі більшим за низьких значень РК. Однак, приріст НОБ значно не змінюється у випадку зменшення концентрації РК. Це пояснюється різними константами напівнасичення для кисню цих двох груп мікроорганізмів та різною кількістю енергії яка виділяється в процесі поглинання одної і тої ж кількості кисню [57]. Краще засвоєння РК аеробними окисниками амонію використовується у процесі часткової нітрифікації, для прикладу у [58] процес проводився за 0,1 мг/дм^3, а у [59] – за 0,5-0,8 мг/дм^3. Проте стабільний процес часткової нітрифікації може проводитись також за вищих концентрацій РК. Для прикладу, у [60] використовувалась концентрація РК 2 мг/дм^3. У такому випадку використовуються інші фактори для забезпечення більш швидкого росту АОБ ніж НОБ.

Для одностадійного процесу автотрофного вилучення азоту рівень РК потрібно підтримувати таким, щоб забезпечити виробництво достатньої кількості нітриту для реакції Anammox, проте, якщо виробництво нітриту є більшим за його утилізацію, то його накопичення приведе до інгібування Anammox бактерій [61] і/або до пришвидшеного росту окисників нітриту [62]. У [63] було показано, що утворенню нітрату у одностадійному процесі можна запобігти періодично змінюючи аеробну та ано-

ксидну фази. У [64] вивчались різні варіанти подачі кисню, включаючи постійну та періодичну аерацію, а також різні HRT у реакторах періодичної дії з розвиненою біоплівкою. Результати показали, що різні варіанти подачі кисню, в основному, впливають на концентрації амонію та нітрату в очищених стоках, які є основними показниками ефективності процесу. У [65] також вивчались різні стратегії подачі повітря, які грунтувались на періодичній аерації, і результати показали, що правильний підбір тривалості фаз дозволяє зменшити енергоспоживання без втрати ефективності очищення.

Температура є ключовим фактором біологічних процесів очищення стоків, оскільки вона впливає на швидкість росту мікроорганізмів, масообмінні процеси [66] та хімічну рівновагу [39].

У експериментах з вирощеними чистими культурами бактерій *Nitrosomonas* та *Nitrobacter* [67] було показано, що оптимальна температура для цих бактерій складає 35 °С та 38 °С відповідно. У цій та інших [68,69] працях було показано, що за температури вищої за 25 °С та низького значення SRT можливо селективно витіснити бактерії - окисники нітриту завдяки повільнішому їх росту у порівнянні з бактеріями - окисниками амонію.

У багатьох працях було показано, що оптимальна температура для протікання процесу Anammox лежить в межах 35-40 °С [52,70]. У [71] було показано, що найвища активність процесу досягається за температури 37°С. Подальше підвищення температури до 45°С приводить до відмирання Anammox бактерій, а у випадку пониження до 11°С активність складає лише 24% від максимального значення. У іншій праці [72] було показано, що оптимальна температура для біомаси Anammox бактерій є 40 ± 3°С і що у межах 20-37 °С активність бактерій змінюється згідно закону Арреніуса. У праці [73] вивчалось проведення процесу Anammox за понижених температур впродовж довгого періоду часу. Система стабільно працювала за температури 18 °С, проте у випадку пониження температури до 15 °С відбулось накопичення нітриту і система повністю втрачала свою активність.

Було, також, показано, що бактерії Anammox, які походять з донних відкладів морів, мають температурний максимум у межах 12-15 °С, а у випадку підвищення

температури до 37 °С повністю втрачають свою активність [74,75]. Це може бути пояснено адаптацією бактерій до понижених температур а також тим, що у морських системах домінують Anammox бактерії роду *Scalindua*, а у стоках зустрічаються в основному Anammox бактерії інших родів, які можуть мати максимуми активності за різних температур.

Зважаючи на температурний максимум нітрифікуючих та Anammox бактерій, а також температури стоків, які потребують очищення, процес автотрофного вилучення амонію зазвичай проводять за температур 20-30 °С [52,59,65,76].

Згідно з [77] рівень pH впливає на рівновагу NH_4^+/NH_3 та HNO_2/NO_2^-. Було доведено, що саме концентрації розчиненого аміаку та азотистої кислоти, а не їх іонізовані форми є прямими субстратами процесів нітритації та нітратації [77]. За сталих температур та концентрацій амонію та нітриту підвищення pH приводить до росту концентрації розчиненого аміаку та до зменшення концентрації азотистої кислоти, що відповідно веде до підвищення активності АОБ та зменшення активності НОБ. Тому pH може бути використаний як засіб селективного пригнічення НОБ. Процес часткової нітритації в двостадійній схемі автотрофного окиснення амонію проводять за pH в межах 7,5-8,5 [39].

У праці [67] було показано, що оптимальне значення pH для бактерій роду *Nitrosomonas* становить 8,1, а для роду *Nitrobacter* – 7,9. У [78] активність бактерій Anammox спостерігалась за pH від 6,7 до 8,3 з максимумом за pH рівному 8. За підвищених pH рівновага NH_4^+/NH_3 зсувається у бік NH_3, а у випадку понижених pH рівновага HNO_2/NO_2^- зсувається у бік HNO_2, які і приводять до інгібування процесу автотрофного вилучення амонію. У [77] було показано, що нітрифікація інгібується за концентрації NH_3 120 мг/дм^3 та за концентрації HNO_2 2,8 мг/дм^3.

У результаті проходження процесу нітрифікації окиснення амонію до нітриту, синтез нових клітин бактерій та розклад органічно-зв'язаного азоту будуть впливати на рівень основності. Згідно реакції нітритації (рівняння 1.2) в процесі окиснення 1 моля амонію поглинається 2 молі HCO_3^-. Оскільки три ключові групи бактерій процесу автотрофного вилучення амонію – АОБ, НОБ та Anammox – є автотрофними, в процесі їх росту відбувається використання іону гідрокарбонату для росту клітин.

Кількісною мірою наявності гідрокарбонату у стоках є поняття «основності», під яким розуміють суму нормальних концентрацій іонів гідрокарбонату, карбонату, фосфату, гідрофосфату, та гідроксил-іонів. Основність визначають шляхом титрування проби стоків кислотою до пониження значення pH до 4,5. У праці [79] було показано, що основність може використовуватись як параметр контролю у одностадійній системі автотрофного вилучення амонію. В роботі [80] встановлено, що накопичення нітриту та нітрату може контролюватись добавлянням різних джерел основності ($NaHCO_3$ або NaOH).

Фільтрат сміттєзвалищ після анаеробного очищення та фільтрат анаеробного розкладу характеризуються високими концентраціями амонійного азоту та низьким вмістом легкозасвоюваних органічних сполук і тому часто очищаються з використанням процесу Anammox. У праці [78] було відзначено, що, за присутності певного рівня органічних сполук, бактерії Anammox не зможуть конкурувати з денітрифікуючими бактеріями через низьку швидкість росту перших. У процесі очищення стоків свиноферм у UASB Anammox реакторі спостерігалось проходження і процесу денітрифікації, і Anammox процесу, проте рівень доступних органічних речовин був низьким, тому конкурентного витіснення бактерій Anammox вдалося уникнути [81]. Для того, щоб забезпечити вилучення азоту зі стоків в основному через реакцію Anammox, відношення ХСК:N повинно бути не більше за 2,9 [42].

Окрім того, що наявність органічних речовин впливає на конкуренцію бактерій Anammox з денітрифікуючими бактеріями, вміст органічних речовин може приводити до інгібування процесу Anammox. Так, процес Anammox необоротно інгібується метанолом та етанолом навіть за низьких концентрацій [82,83]. Було показано [84,85], що органічні речовини у концентраціях, що відповідають ХСК близько 300 мг/дм^3, деактивують Anammox бактерії.

1.4.4.3. Впровадження систем автотрофного вилучення азоту для очищення стоків різного походження. На цей час найбільша зацікавленість до впровадження процесу автотрофного вилучення азоту є у сфері очищення стоків з високим вмістом амонію та низьким вмістом легкодоступного органічного субстрату. Очищення таких стоків з використанням систем, що грунтуються на процесах нітрифікації та

денітрифікації, є економічно необгрунтованою через високу витрату зовнішнього джерела вуглецю для проведення денітрифікації. Такими властивостями володіють фільтрати сміттєзвалищ, фільтрати анаеробного розкладу первинного та активного мулу або відходи тваринницьких ферм. У [76] доведено також можливість використання процесу автотрофного вилучення азоту із анаеробно оброблених туалетних стоків (так звана чорна вода – black water). Усі ці стоки мають спільним те, що вони утворюються за рахунок перебігу анаеробних процесів. Також стоки з високим вмістом амонію утворюються в процесі виробництва пива [86], у фармацевтичній, м'ясопереробній промисловості, в процесі виробництва алкоголю, крохмалю та формальдегіду [39] і у перспективі їх можна очищати з використанням процесу автотрофного вилучення азоту. Очищення стоків, отриманих в процесі виправлення шкіри, обробки картоплі та стоків напівпровідникової галузі проводиться з використанням процесу Anammox у промислових масштабах [87].

Системи автотрофного вилучення азоту мають значні переваги у порівнянні з системами, що грунтуються на комбінації процесів нітрифікації та денітрифікації, проте вони не можуть застосовуватись для очищення усіх типів амонійвмісних стоків. Перш за все вирішальним є вміст азоту та органічних сполук у стоках. Для очищення стоків з вмістом амонійного азоту більше 5 г/дм^3 найбільше підходять фізико-хімічні методи очищення, такі як віддувка аміаку або осадження амонію у складі $MgNH_4PO_4$ [88]. Для очищення стоків з нижчою концентрацією доцільно використовувати біологічні методи, причому стоки з концентрацією амонійного азоту 0,1-5 г/дм^3 доцільно очищати з використанням систем автотрофного вилучення азоту [88].

Активність Anammox бактерій зменшується у випадку пониження загальної концентрації азоту [89]. У багатьох працях концентрація азотних сполук у очищених стоках є дуже низькою, що підтверджує те, що процес Anammox відбувається і за низьких концентрацій нітриту та амонію. Проте у випадку пониження початкової концентрації азоту у стоках зменшується і кількість бактерій яка утворюється внаслідок їх очищення. Приріст маси Anammox бактерій складає 0,049 г на 1 г спожитого азоту, що є значно менше ніж для АОБ (0,14 г/г N у [90]), НОБ (0,072 г/г N у [90]) та особливо гетеротрофних денітрифікуючих бактерій (2,04 г/г N у [91] та 1,1

г/г N у [92]). Не усі бактерії затримуються у реакторі, і коли кількість бактерій, утворених внаслідок біологічних процесів є меншою за кількість бактерій, що виноситься з реактора, відбувається поступове вимивання біомаси, що спричинює погіршення якості очищення. З усіх розглянутих праць концентрація загального азоту стоків, що очищаються з використанням процесу Anammox, є найнижчою у [54]. У цій праці вказано, що навіть за концентрації 80 мг/дм^3 спостерігався слабкий ріст активності Anammox бактерій. Проте, концентрація амонійного азоту у муніципальних стоках часто знаходиться у межах 20-50 мг/дм^3 [93–97]. За таких концентрацій досягти достатнього затримання біомаси Anammox бактерій у реакторі для ефективного очищення стоків є проблематичним.

1.4.4.4. Адаптація культури нітрифікуючих та Anammox бактерій до підвищеного солевмісту. Деякі типи стоків, які мають високий вміст азоту, характеризуються також підвищеним солевмістом. Наприклад стоки, що утворюються на газових родовищах Японії, мають солевміст 30 г/дм^3 та концентрацію амонійного азоту 150-200 мг/дм^3 [98]; стоки отримані у процесі десульфуризації димових газів вапняним молоком, мають солевміст 3-40 г/дм^3 та концентрацію амонійного азоту до 300 мг/дм^3 [99]. Солоні стоки з високим вмістом амонію утворюються також у випадках, коли морська вода використовується в промислових процесах, наприклад у рибопереробній промисловості [100]. На нашу думку перспективним є застосування двостадійної системи очищення муніципальних стоків, де амоній концентрується зі стоків за рахунок процесів іонного обміну, а вторинний потік стоків, що має підвищений солевміст, очищається з використанням біологічних процесів.

Для оцінки можливості очищення таких стоків з використанням автотрофних систем вилучення азоту слід вивчити вплив солевмісту середовища на активність ключових груп бактерій (нітрифікуючі та Anammox бактерії), які беруть участь у процесі.

До роду *Scalindua* належать бактерії Anammox, природним середовищем яких є морські системи [21,74,101]. Тому бактерії цього виду є природно адаптованими до високого солевмісту (середній вміст солі морських вод складає 30 г/дм^3). Проте, оскільки стоки, які очищаються з використанням Anammox процесу, зазвичай мають

низький солевміст, Anammox бактерії інших, прісноводних видів, домінують у цих системах.

Дослідженню процесів адаптації Anammox бактерій до підвищеного солевмісту присвячено багато праць. У [102] було показано, що навіть без адаптації окиснення амонію до нітриту не інгібується за умови росту солевмісту води до 10 г NaCl/дм^3, проте активність спадає за умови підвищення солевмісту до 15 г/дм^3. Також у роботі доведено, що бактерії - окисники амонію є більш стійкими до підвищення солевмісту, ніж бактерії - окисники нітриту, що можна використовувати для пригнічення процесу окиснення нітриту. За умови росту солевмісту стоків до 10 г NaCl/дм^3 пригнічення бактерій Anammox не спостерігалось. Згідно даних PCR-DGGE аналізу Anammox бактерії належали до виду *KSU-1*.

У [103] було успішно адаптовано Anammox бактерії, що належать до видів *KSU-1, AnDHS-2* та *KU2* до солевмісту стоків 30 г NaCl/дм^3. Солевміст підвищувався покроково впродовж 93 діб. Наступне підвищення солевмісту до 33 г NaCl/дм^3 приводило до інгібування Anammox процесу.

У [104] також вивчалась можливість застосування Anammox процесу за підвищеного солевмісту і результати праці вказують на незначне підвищення активності Anammox бактерій виду *Candidatus "Kuenenia stuttgartiensis"* за солевмісту 3 г NaCl/дм^3, з подальшим ростом якого спостерігається зниження активності. Після 53-денного терміну адаптації бактерій, спостерігалась найвища активність бактерій за 15 г NaCl/дм^3. За солевмісту 20 г NaCl/дм^3 активність бактерій знижувалась.

У праці [105] авторам також вдалося адаптувати культуру нітритуючих та Anammox бактерій до солевмісту 30 г NaCl/дм^3. Період адаптації складав близько 160 діб, під час яких солевміст стоків поступово підвищувалась. Після адаптації бактерій їх активність була нижчою ніж для біомаси до процесу адаптації (на 24% для нітритуючих бактерій та на 59% для Anammox бактерій). У праці було також показано, що різке підвищення солевмісту до 30 г NaCl/дм^3 приводило до зменшення активності неадаптованих нітритуючих бактерій на 43%, а Anammox бактерій на 95%.

У праці [106] використовувалась біомаса, яка складалась з рівних частин Anammox бактерій прісноводного виду *Candidatus "Kuenenia stuttgartiensis"* та роду

морських бактерій *Candidatus "Scalindua wagneri"*. Солевміст стоків впродовж 90 діб поступово підвищувався до 30 г/дм^3, після чого реактор працював за цього солевмісту ще 310 діб. В кінці роботи реактора частка прісноводних Anammox бактерій складала 70%. Підвищення солевмісту стоків до 45 г/дм^3 привело до повної втрати активності Anammox бактерій через 5 діб. Короткотермінове підвищення солевмісту не спричинювало такого значного впливу на активність. На рис. 1.4 показані тести специфічної активності Anammox бактерій біомаси адаптованої до підвищеного солевмісту та біомаси без адаптації. З рисунку видно, що адаптована біомаса має максимум активності за солевмісту 30 г/дм^3, причому активність бактерій спостерігається навіть за солевмісту 75 г/дм^3.

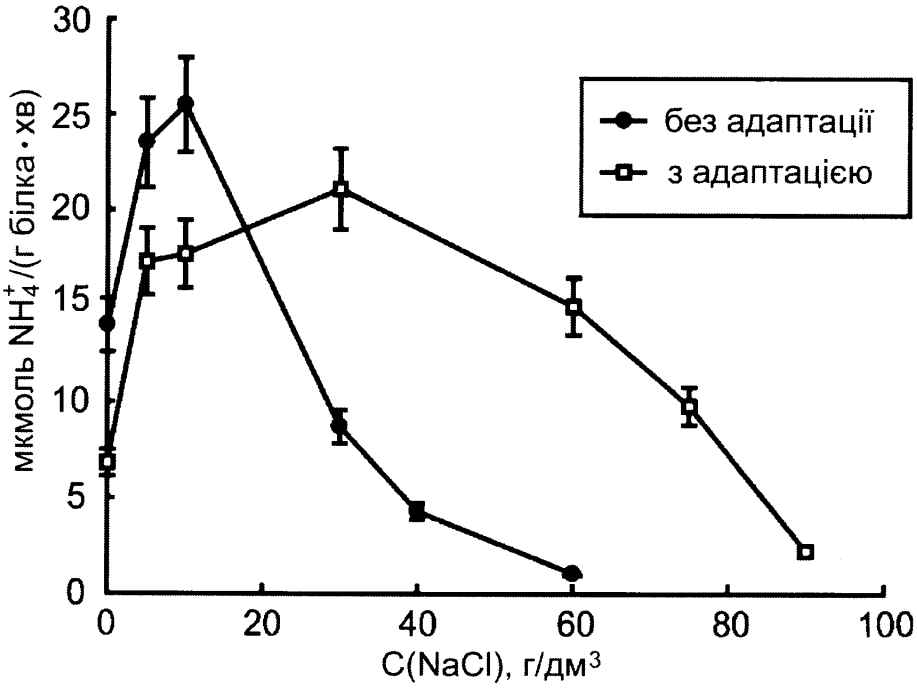

Рисунок 1.4 – Залежність активності адаптованих та неадаптованих бактерій від солевмісту [106]

Активність Anammox бактерій у солоному середовищі також вивчалась для біомаси UASB реактора [107]. У праці показано, що різке підвищення солевмісту до 30 г/дм^3 приводить до втрати 67,5% активності бактерій. У результаті плавного підвищення солевмісту впродовж 90 діб вдалося досягти меншого падіння активності, лише на 45%.

У [108] Anammox реактор працював з поступовим підвищенням солевмісту стоків до 30 г/дм^3 впродовж 90 діб. Після періоду адаптації спостерігалась велика швидкість вилучення азоту 4,5 кг N/(м^3·добу), що є найвищим результатом серед розглянутих праць, ефективність вилучення азоту складала біля 85%. Мікробіологічний аналіз показав, що домінантними бактеріями, що відповідальні за протікання реакції були *AnDHS-2* та *KU2*.

У описаних працях було доведено, що Anammox бактерії родів *Candidatus Scalindua* та *Candidatus Kuenenia* а також видів груп *KSU-1, AnDHS-2* та *KU2* можуть використовуватись для очищення стоків зі солевмістом 30 г/дм^3. Бактерії роду *Candidatus Brocadia* не були знайдені в складі біомаси Anammox бактерій, що працювали за такого високого солевмісту. У [51] ці бактерії були присутні у складі біомаси, яка працювала за солевмісту 10 г/дм^3.

1.5. Іонообмінні процеси вилучення амонію

Питанню вилучення амонію з питної води та стоків з використанням іонообмінних процесів було присвячено багато праць [109–127]. Іонообмінні матеріали поділяються на природні та синтетичні. Серед природних матеріалів найбільшого застосування у процесах вилучення амонію знайшов мінерал клиноптилоліт, що належить до групи цеолітів. Серед синтетичних іонообмінних матеріалів найбільш поширеними в промисловості є іонообмінні смоли з сульфонійними та карбоксильними функціональними групами. Також все більшого поширення набувають синтетичні цеоліти різного складу.

1.5.1. Клиноптилоліт. Клиноптилоліт – це мінерал, що належить до групи природних цеолітів і має брутто формулу $(Na_3K_3)(Al_8Si_{40}O_{96})\cdot 24H_2O$ [109]. Головні елементи структури клиноптилоліту подані на рис. 1.5. Мінерал відомий своїми селективними іонообмінними властивостями, де обмін амонію є одним з найбільш ефективних. Згідно із [109–111] при іонному обміні для різних катіонів сорбційна здатність клиноптилоліту зменшується у послідовності:

$$Cs^+>Rb^+>K^+>NH_4^+>Ba^{2+}>Sr^{2+}>Na^+>Ca^{2+}>Fe^{3+}>Al^{3+}>Mg^{2+}>Li^+ \qquad (1.8)$$

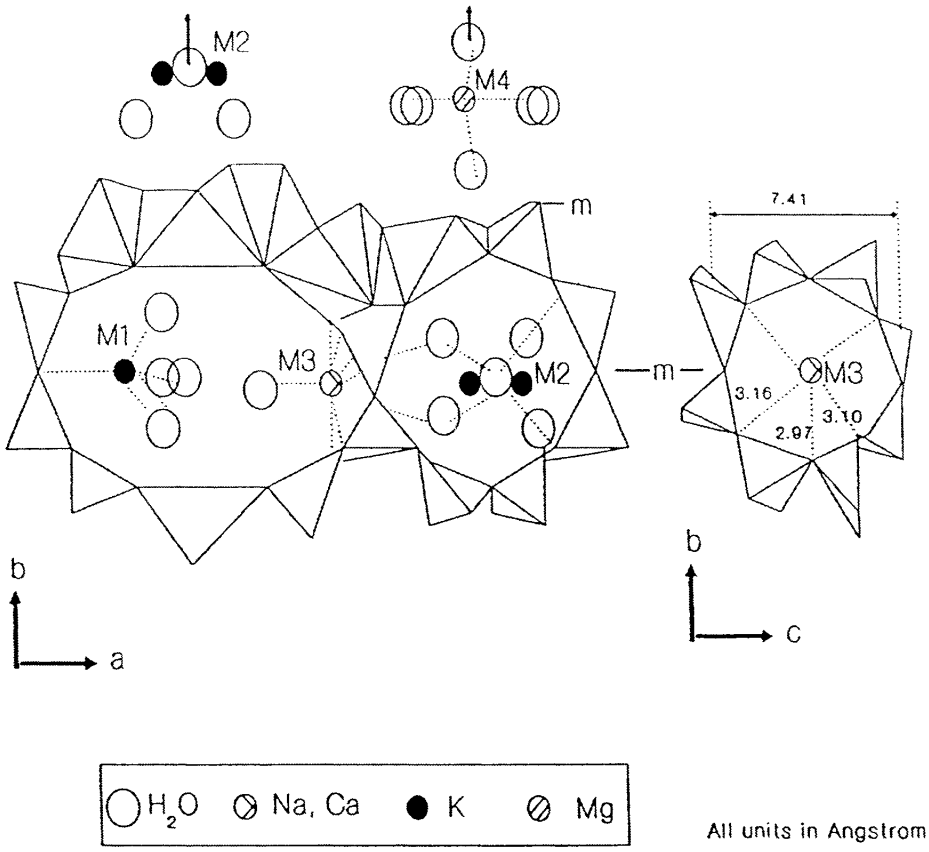

Рисунок 1.5 – Головні елементи структури клиноптилоліту, де M1-M4 показують молекулярні зв'язки лужноземельних елементів з водою у кристалі цеоліту [128]

Через положення іону амонію в цій послідовності, він може ефективно затримуватись на клиноптилоліті, тоді як інші катіони, такі як кальцій, магній, залізо, залишаються у рідкій фазі і таким чином не займають центри іонного обміну. Єдиний іон, що є переважно присутнім у воді та стоках і краще адсорбується на клиноптилоліті є K^+.

Застосування адсорбції на клиноптилоліті для очищення води та стоків від амонію інтенсивно вивчались [109,112–117] та були використані у промисловому масштабі [111]. Обмінна ємність клиноптилоліту, згідно вищезгаданих праць є 4,2-19,5 мг NH_4^+/г і в основному залежить від розміру частинок клиноптилоліту, концентрації амонію, родовища, клиноптилоліт якого використовувався.

1.5.2. Синтетичні цеоліти. Найсильніший молекулярно-ситовий ефект проявляють кристали синтетичних цеолітів, які мають добре розвинуту внутрішню поверхню [118,119]. Синтетичні цеоліти виявляють визначену вибіркову здатність у від-

ношенні до різних молекул, їх молекулярно-ситова дія може бути виражена в різному ступені. Цеоліти отримують шляхом гідротермального синтезу у вигляді кристалів з розмірами порядку мікрона. У повністю гідратованому вигляді вони є суцільними твердими тілами. Завдяки жорсткій алюмосилікатній будові цеолітів, що практично не змінюється в результаті дегідратації, після видалення води утворюються пористі кристали. У цеолітах типу А є великі порожнини розміром 11,4Å і вікнами розміром 6,6Å і 2,5Å. Цеоліти типу Х окрім малих порожнин аналогічних розмірів, мають декілька великих порожнин з вікнами діаметром 8 - 9Å.

1.5.3. Іонообмінні смоли. Іонообмінні смоли - це сферичні зерна діаметром від 0,5 до 1 мм. За своєю структурою іоніти бувають або гелевого або макропористого типу. Для вилучення з рідкого середовища катіонів застосовують сильно- або слабо кислотні катіоніти. Сильнокислотні катіоніти – це стиролдивінілбензольні співполімери з функціональними сульфогрупами. Селективність цих смол до різних катіонів залежить від розміру іона та його заряду. В загальному смоли більш селективні до більших іонів з високою валентністю. Для розбавлених розчинів селективність до основних іонів описується рядом [120]:

$$Fe^{3+}>Al^{3+}>Pb^{2+}>Sr^{2+}>Ca^{2+}>Co^{2+}>Ni^{2+}>Cu^{2+}>Zn^{2+}>Mg^{2+}>Mn^{2+}>$$
$$>Ag^{+}>Cs^{+}>Cd^{2+}>K^{+}\approx NH_4^{+}>Na^{+}>H^{+}>Li^{+}>Hg^{2+} \qquad (1.9)$$

Застосування сильнокислотних іонітів поділяється на два напрямки – вилучення зі стоків цінних компонентів, та вилучення з рідкої фази компонентів-забрудників. Вилучення цінних компонентів за допомогою іонного обміну особливо широко використовується у гальванічній промисловості [120–122]. Для підготовки води сильнокислотні катіоніти використовуються в процесах пом'якшення води та демінералізації. У першому випадку використовується катіоніт у Na формі і з води вилучаються в основному іони кальцію та магнію, у другому ж катіоніт початково знаходиться у Н-формі і з води вилучаються усі катіони, що, у комбінації з застосуванням сильнолужного аніоніту, приводить до утворення води з низькою мінералізацією.

Величина pH середовища не впливає на обмінну ємність сильнокислотних катіонітів.

Сильнокислотні катіоніти у Na- та H-формі вивчались також [123] як перспективний матеріал для вилучення амонію з питної води. Було досліджено, що вилучення амонію є кращим у випадку вищих відношень висоти колони до її діаметру, вищої температури та низької об'ємної витрати води.

Очищення стоків, отриманих у виробництві добрив, від іонів амонію та нітрату було запропоновано здійснювати з використанням іонообмінних процесів [124]. У цій технології стоки, що пройшли механічне очищення, проходять іонообмінні колони з сильнокислотним та сильнолужним іонітом, де вилучаються відповідно амоній та нітрат. Регенерація катіоніту проводиться розчином азотної кислоти, а аніоніту – розчином гідроксиду амонію і отримані розчини нітрату амонію повертаються у виробничий процес.

Можливість очищення міських стоків від сполук азоту з використанням іонообмінних методів розгядалось у [37]. У цій праці пропонувалось зі стоків, що пройшли аеробну очистку вилучати іони нітрату з використанням сильно- та слабоосновних аніонітів. Було показано, що ступінь очищення стоків від нітратів сягає близько 90%, проте питання утилізації відпрацьованих регенераційних розчинів потребує подальшого вивчення.

У [129] було показано, що статична та динамічна обмінна ємність катіоніту КУ-2 по відношенню до іону амонію не змінюється в часі.

Слабокислотний катіоніт - це акриловий полімер з карбоксильними функціональними групами, ланцюги якого звязані між собою дивінілбензольними містками. Цей тип катіоніту відрізняється найвищою іонообмінною ємністю, яка є вдвічі більшою за ємність сильнокислотного катіоніту. Ненасичена структура катіоніту зумовлює високу концентрацію карбоксильних груп, які визначають властивості катіоніту. Концентрація іонів водню в катіоніті може бути порівняна з його концентрацією у 16% розчині HCl [125]. В процесі нейтралізації кислотності катіоніту виділяється теплота, а заміщення іонів водню на інші катіони приводить до розбухання катіоніту, що пояснюється розміром відповідних іонів. Характерною особливістю цього

катіоніту є його виняткова селективність до іонів водню. У водневій формі дисоціація слабокислотного катіоніту є низькою, що уподібнює його до слабких кислот. Тому, у водневій формі цей катіоніт проявляє погані іонообмінні властивості. Перед застосуванням катіоніт нейтралізують (наприклад натрій гідроксидом), після чого іонообмінні властивості значно покращуються [130]. Застосовують слабокислотні катіоніти для очищення стоків з pH вищим за 4,8 і селективність їх для деяких катіонтів змінюється у ряді [125]:

$$H^+ > Pb^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+} > Ca^{2+} > NH_4^+ \qquad (1.10).$$

Після виснаження обмінної ємності катіоніт регенерують кислотою, після чого знову нейтралізують розчином лугу.

1.5.4. Аспекти проведення іонообмінного вилучення амонію. Іонообмінні матеріали в основному використовують в колонних апаратах, оскільки у такому випадку можна працювати зі значно більшою робочою ємністю ніж у випадку застосування реакторів з повним перемішуванням. Процес виснаження іонообмінника відслідковують шляхом проведення періодичних аналізів, застосування іон-селективних електродів або вимірювання електропровідності. Після досягнення концентрації проскоку в очищеній воді проводять регенерацію іонообмінного матеріалу.

В основному використовують регенерацію протитечією, тобто регенераційний розчин подають в протилежному до робочого періоду напрямку. Регенерують іонообмінні матеріали в основному розчинами кислоти або NaCl у залежності від того, чи використовується іонообмінний матеріал у H чи Na формі. Як кислоту використовують розчини HCl або H_2SO_4, причому у випадку використання сірчаної кислоти існує ризик осадження сульфатів кальцію та магнію на поверхні іонообмінника. Після регенерації слабокислотних катіонітів розчином кислоти проводять їх нейтралізацію розчином лугу.

Клиноптилоліт регенерують розчином NaCl різної концентрації з коректуванням pH [110,111,113] або без його коректування [115] у регенераційному розчині. У [126] було показано, що за підвищених pH регенераційного розчину його витрата на

проведення регенерації зменшується за рахунок зміщення рівноваги $NH_4^+ \leftrightarrow NH_3$ у бік розчиненого аміаку.

Також для проведення іонообмінного процесу можна застосовувати апарати неперервної дії, з рухомим шаром іонообмінного матеріалу [121]. Проте, зважаючи на структуру іонообмінних матеріалів, такі апарати підходять лише у випадку використання синтетичних іонообмінних смол. Відпрацьований іоніт вилучається з колони на регенерацію, а регенерований подається з іншої сторони колони. Більш ефективного використання регенераційного розчину можна досягти завдяки повторному використанню його частини в наступному циклі [131,132], або накладанні на шар іоніту постійного електричного поля [133].

1.5.5. Моделювання іонообмінного процесу у колонному апараті. Для моделювання процесу насичення іонообмінного матеріалу використовувались моделі Томаса та Адамс-Богарта [127]. Лінеаризована модель Томаса представлена рівнянням:

$$\ln\left(\frac{C_{in}}{C_{eff}} - 1\right) = \frac{k_{Th} q_0 X}{Q} - \frac{k_{Th} C_{in}}{Q} V_{eff}, \qquad (1.11)$$

де C_{eff} та C_{in} – відповідно концентрація в момент часу t та початкова концентрація, мг/дм^3; q_0 – максимальна концентрація речовини в твердій фазі, мг/г; X – кількість іонообмінного матеріалу в колоні, г; Q – об'ємна витрата, дм^3/с; V_{eff} – прокачаний об'єм, дм^3; k_{Th} – кінетична константа Томаса, дм^3/(г·с).

Лінеаризована модель Адамса-Богарта має вигляд:

$$\ln\frac{C_{eff}}{C_{in}} = k_{AB} C_{in} t - k_{AB} N_0 \frac{Z}{U_0}, \qquad (1.12)$$

де Z – висота шару іонообмінного матеріалу колони, м; U_0 – приведена швидкість, см/хв; N_0 – максимальна концентрація речовини в твердій фазі, мг/дм^3; k_{AB} – кінетична константа Адамса-Богарта, г/с.

1.6. Цілі та завдання досліджень

В результаті аналізу літературних даних встановлено, що законодавчі вимоги з вилучення азоту зі стоків в Україні та країнах ЄС значно відрізняються. Основним методом вилучення азоту з муніципальних стоків є комбінація біологічних методів нітрифікації та денітрифікації. Різні конфігурації застосування цих методів вимагають або значної витрати хімікатів для забезпечення потреби джерела вуглецю або підвищеної витрати електроенергії для перекачки стоків. Процес Anammox, який може бути використаним для цієї цілі, характеризується низьким приростом біомаси та довгим часом подвоєння бактерій, що обумовлює складність його застосування для очищення низько концентрованих стоків. Перспективним шляхом підвищення концентрації амонію у стоках є процес іонного обміну. Серед іонообмінних матеріалів найбільш перспективними для концентрування амонію зі стоків є синтетичні катіонообмінні смоли, природні та синтетичні цеоліти. Концентрат, отриманий після регенерації іонообмінного фільтру, має підвищені значення солевмісту. Тому процес нітрифікації та процес Anammox може застосовуватись для очищення стоків з підвищеним солевмістом за умови поступової адаптації бактерій.

Тому основними завданнями досліджень є:

- Теоретично та експериментально дослідити обмінну ємність 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 нітритації/Anammox.
- Розробити технічні рішення з забезпечення екологічної безпеки на основі технологічних схем очищення міських стоків з вилученням амонію за двостадійною технологією.

Основні результати літературного огляду відображені у публікаціях [134,135]

РОЗДІЛ 2
ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРІАЛІВ, МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Загальна характеристика об'єкту та предмету дослідження

Об'єктом дослідження є очищення міських стоків від амонійного азоту. В результаті огляду літератури, приведеному у 1 розділі, встановлено, що основним методом вилучення азоту з муніципальних стоків є комбінація біологічних методів нітрифікації та денітрифікації, проте різні конфігурації застосування цих методів вимагають або значної витрати хімікатів для забезпечення потреби джерела вуглецю або підвищеної витрати електроенергії для перекачування стоків. Енергоефективним методом очищення таких стоків може бути процес Anammox, який проте характеризується низьким приростом біомаси та довгим часом подвоєння бактерій, що обумовлює складність його застосування для очищення низькоконцентрованих стоків. Тому попередньою стадією перед застосуванням цього процесу повинно бути концентрування стоків.

Предметом досліджень в дисертаційній роботі є розробка комплексної технологія іонообмінно-біологічного очищення амонійних міських стоків. Для реалізації першої стадії технології – іонообмінного концентрування іонів амонію доцільно застосовувати іонообмінні матеріали (синтетичні катіонообмінні смоли, природні та синтетичні цеоліти). Але оскільки в складі регенераційних розчинів іонообмінних апаратів поряд з концентрованим амонієм присутні і хлорид-аніони в значних концентраціях, для очищення цих стоків від іонів амонію із використанням процесу Anammox необхідно адаптувати бактерії до підвищеного солевмісту.

Заключним етапом повинно стати розроблення та апробація на основі даних проведених досліджень комплексної іонообмінно-біологічної технології очищення амонійних міських стоків.

Теоретичні та експериментальні дослідження об'єкту та матеріалів проводились за побудованою нами логічною послідовністю (рис. 2.1).

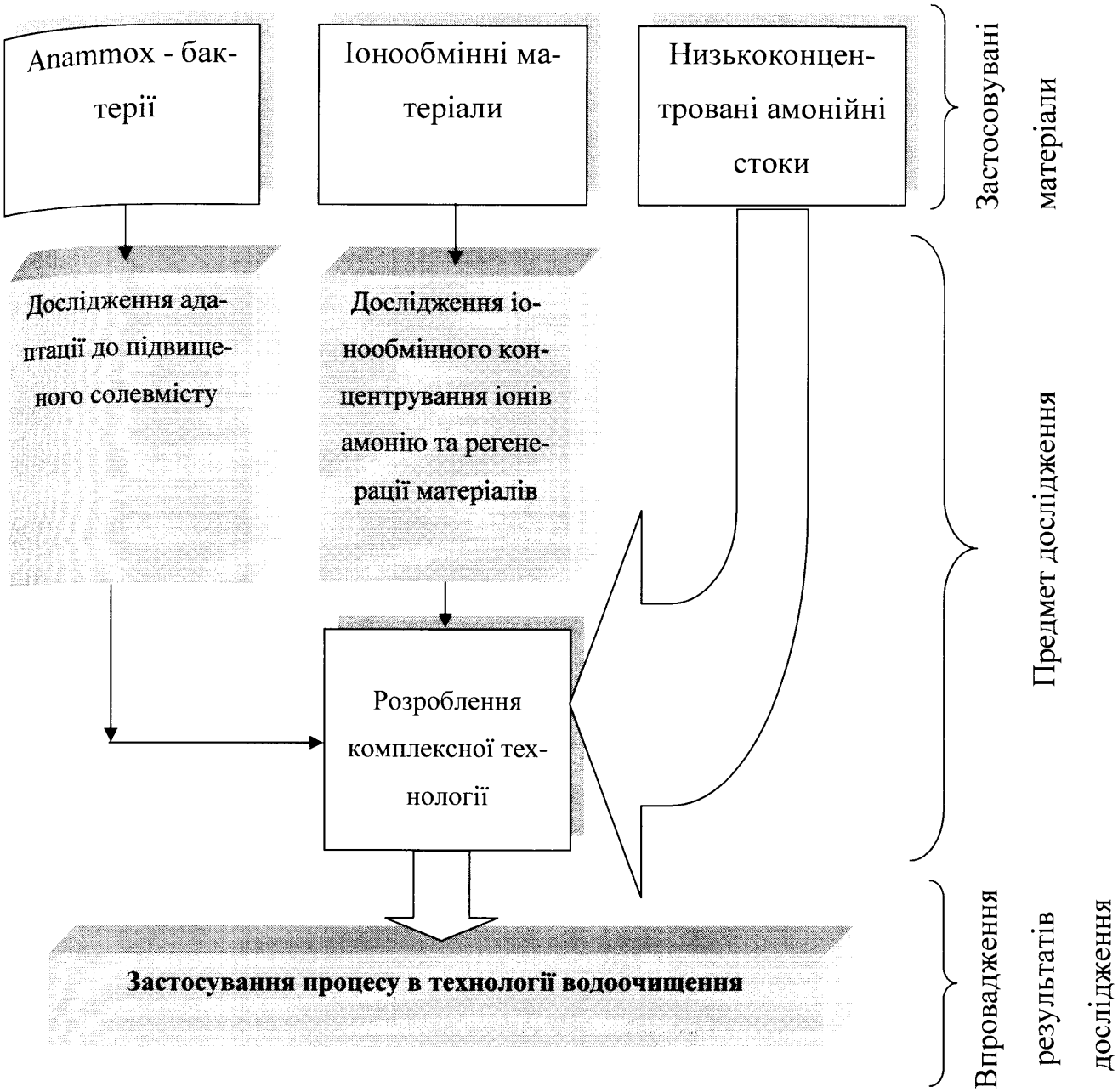

Рисунок 2.1 – Послідовність проведення теоретичних та експериментальних досліджень

2.2. Характеристики іонообмінних матеріалів

Як іонообмінний матеріал використовувався природний цеоліт Сокирницького родовища, синтетичний цеоліт типу NaA, катіоніт КУ-2-8 та катіоніт Purolite C104.

2.2.1. Природний цеоліт. Для досліджень використовувався природний цеоліт Сокирницького родовища (Закарпаття).

Нижче наведені основні фізико-хімічні властивості цеолітів цього родовища.

- мольне відношення $\mathbf{SiO_2/Al_2O_3}$ - 9,2;
- склад катіонів: **K+Na>Ca+Mg**;
- максимальна ємність $\mathbf{H_2O}$ у відношенні до пари води, - 5,8 ммоль/г;
- те ж після активізації - 5,6 ммоль/г;
- границя термостабільності - 800°С.

Оптимальний режим прожарювання клиноптилоліту 250-300°С впродовж 2-3 годин.

Сокирницьке родовище природних цеолітів є одним із найбільших у світі. Цеолітові породи представлені двома туфовими горизонтами висотою 70-80 м, розділені пластом туфоартилітів висотою біля 20 м. Продукти продуктивної товщі заглиблюються в західному напрямку під кутом 7-11°. Покриваючі породи представлені суглинками, глинами, галечниками, аргілітами.

Мінеральний склад цеолітової породи представлений клиноптилолітом 60-90%, кварцом та польовим шпатом 6-7%, глинистими мінералами - 2-6%, плагіоклазом - до 2%.

Оксидний склад цеоліту Сокирницького родовища (масова частка, %) представлено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Оксидний вміст цеоліту Сокирницького родовища

Оксид	Вміст, %	Оксид	Вміст, %
SiO_2	70,21	TiO_2	0,14
Al_2O_3	12,27	MnO	0,073
Fe_2O_3	1,2	P_2O_5	0,033
FeO	0,55	Na_2O	1,77
K_2O	3,05	SO_3	0,10
CaO+MgO	10,09		

Клиноптилоліт зберігає структуру і не змінює дифрактометричних характеристик після прожарювання до температури 550°С впродовж 3-х годин.

Природний цеоліт перемелювався після чого відсіювалась фракція +0,71 - 1,00 мм, яка використовувалась у експериментах з іонообміну.

2.2.2. Синтетичний цеоліт NaA типу. Цеоліт цього типу має діаметри пор 4 Å, що пояснює комерційну назву цього цеоліту «4А». Цей цеоліту має брутто формулу $Na_{12}[Al_{12}Si_{22}O_{48}]\cdot 27H_2O$. З хімічної точки зору, контакт з водою не приводить до порушення структури цеоліту, зберігається стабільність в розведених лужних розчинах. З іншої сторони, кристалічний каркас руйнується під дією сильних кислот. Синтетичні цеоліти - це дрібні кристали з розміром частинок 1-6 мкм. У зв'язку з цим цеоліти гранулюють з використанням звязуючих речовин. Деякі характеристики синтетичного цеоліту подані у таблиці 2.2.

Цеоліт, що використовувався у цій роботі, поставлявся у формі екструдату діаметром 4 мм. Екструдат перемелювався після чого відсіювалась фракція +0,71 -1,00 мм, яка використовувалась у експериментах з іонообміну.

Таблиця 2.2 – Характеристики цеоліту NaA

Параметр	Значення
Діаметр екструдату, мм	40
Насипна густина, г/см^3	0,7
Механічна міцність, кг/мм^2	0,7
Динамічна ємність за водяною парою, мг/см^3	97

2.2.3. Катіоніт КУ-2-8. Гелевий катіоніт полімеризаційного типу, що містить тільки один вид іоногенної групи – сульфогрупу SO_3H. Має високу хімічну стійкість до кислот, лугів та окисників. Застосовується для помягшення води, очищення стічних вод, в гідрометалургії для розділення та виділення кольорових та рідкісноземельних металів. Поставляється в Н формі. Іноземні аналоги: Amberlite IR-120, Diaion SK-1A, Dowex 50, Duolite C-20, Imac C-12, Kastel C-300P, Lewatit S-100, Varion KS, Wofatit KPS-200. Деякі характеристики катіоніту подані у таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Характеристики катіоніта КУ-2-8

Параметр	Значення
Розмір зерен, мм	0,315-1,25
Вміст робочої фракції, %	не менше 96
Ефективний розмір зерен	0,40-0,55
Коефіцієнт однорідності	не більше 1,6
Масова частка вологи, %	48-58
Питомий об'єм у Н формі, $см^3/г$	не більше 2,8
Повна статична обмінна ємність, $ммоль/см^3$	не менше 1,8
Динамічна обмінна ємність з заданою витратою регенеруючого розчину, $моль/м^3$	не менше 526
Осмотична стабільність, %	не менше 94,5
Вміст дивенілбензолу, %	8

2.2.4. Катіоніт Purolite C104. Purolite C104 - це гелевий катіоніт у виді сферичних частинок з карбоксильними функціональними групами, що характеризуються високою обмінною ємністю і готові до використання як в побутових, так і в промислових системах водопідготовки. Основне застосування – вилучення тимчасової твердості та основності. Деякі характеристики катіоніту подані у таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 – Характеристики катіоніта Purolite C104

Параметр	Значення
Розмір зерен, мм	0,3-1,19
Кількість цілих частинок, %	не менше 95
Ефективний розмір зерен, мм	0,55
Коефіцієнт однорідності	1,8
Середня насипна густина, г/дм^3	735-770
Питома густина, г/см^3	1,19
Масова частка вологи, %	45-52
Повна обмінна ємність, моль/дм^3	не менше 4,5
Зворотнє набрякання, $H^+ \rightarrow Na^+$	не більше 70%

2.3. Методика та експериментальна установка з дослідження іонообмінних процесів

Основу лабораторної установка (Рис. 2.2) складає скляна колона діаметром 10 мм заповнена іонообмінним матеріалом.

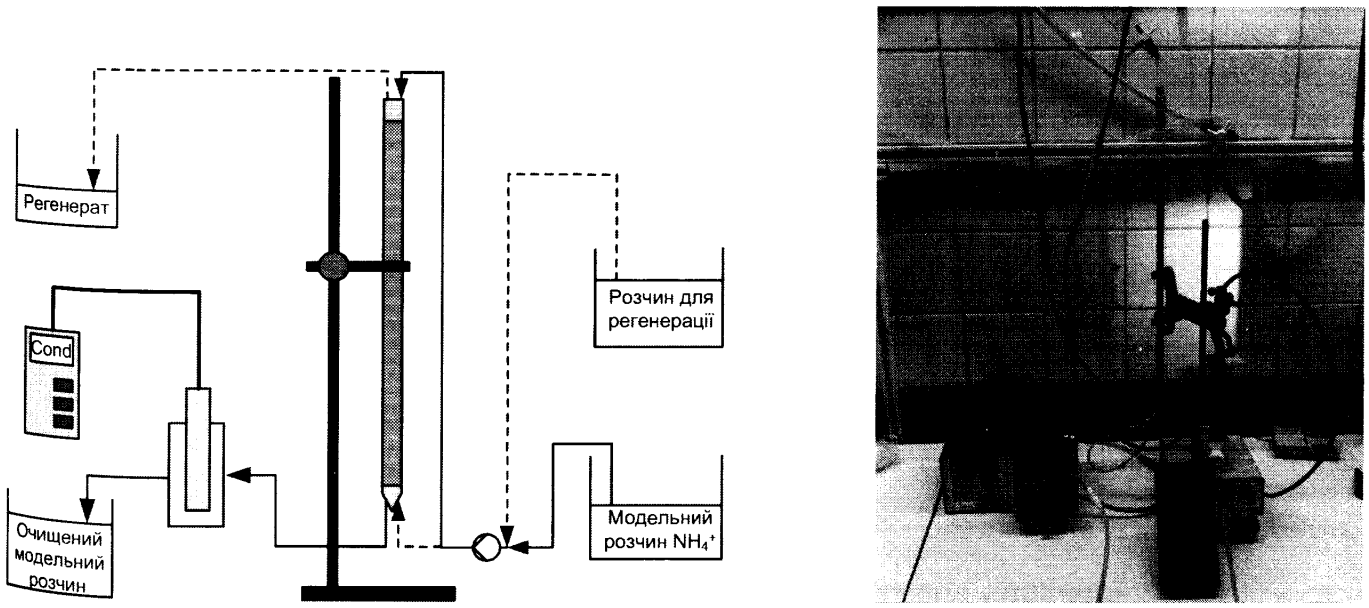

Рисунок 2.2 – Схема та фото лабораторної установки.

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. З розчину на виході з колони регулярно відбирались проби, у яких визначалась концентрація амонію. В окремих експериментах, описаних в розділі 3, вимірювалась також електропровідність проб, а також аналізувався вміст іонів твердості. Насичення іонообмінного матеріалу іонами амонію, у експериментах описаних у підрозділах 3.1-3.8, проводилось з використанням трьох модельних розчинів (Табл. 2.5).

Таблиця 2.5 – Склад модельних розчинів

№	$NH_4^+ - N$, мг/дм^3 (NH_4Cl)	Na^+, мг/дм^3	K^+, мг/дм^3 (KCl)	Mg^{2+}, мг/дм^3 ($MgCl_2$)	Ca^{2+}, мг/дм^3 ($CaCl_2$)	Основність, ммоль/дм^3	Вміст катіонів, мекв/дм^3	pH
1	40	-	-	-	-	0	2,46	5,9
2	40	95 (Na_2CO_3)	6,5	18	21	4,13	9,7	9,12
3	40	95 (NaCl)	6,5	18	21	0	9,7	6,2

Примітка: В дужках вказана сіль, яка використовувалась для отримання необхідної концентрації катіонів.

Вміст іонів амонію в цих розчинає є однаковим і відповідає середньому вмісту амонію у міських стоках. Перший розчин не містить інших компонентів окрім хлориду амонію. Другий розчин є наближеним до того, що використовувався у праці [112], де стверджувалось, що склад розчину відповідає складу реальних стоків. Результати наших досліджень показали, що вилучення амонію з такого розчину було практично неможливим, тому як альтернатива використовувався модельний розчин №3. У розділі 3.9 використовувались реальні міські стоки СОСВ Хенріксдал (м. Стокгольм, Швеція), які попередньо проходили стадію осадження та анаеробного розкладу органічних речовин у UASB реакторі. Стоки перед подачою у іонообмінну колону фільтрувались через паперовий фільтр.

Як іонообмінний матеріал використовувався природний цеоліт Сокирницького родовища, синтетичний цеоліт типу NaA, катіоніт КУ-2-8 та катіоніт Purolite C104, як регенераційний розчин – розчин NaCl у дистильованій воді з концентрацією 10-30 г/дм^3, або розчин HCl з концентрацією 6,24 г/дм^3. Регенерація іонообмінних матеріалів проводилась за приблизно однакової об'ємної витрати регенеруючого розчину, яка вибиралась таким чином, щоб запобігти псевдозрідженню іонообмінного матеріалу і перемішуванню шарів іоніту [136].

Висота шару катіоніту КУ-2-8, укомпактненого після декількох циклів насичення-регенерації становила 0,403 м у експериментах описаних у підрозділах 3.1-3.3, 3.5-3.8, 0,43 м у експериментах описаних у підрозділі 3.9 (цикл 19 та 20) та 0,378 м у експериментах описаних у підрозділі 3.9 (цикли 21-23). Після уточнення вологості катіоніту (який є вологою масою) визначили масу сухого катіоніту, яким заповнювали колону, яка складала 11,1 г (для експериментів описаних у розділах 3.1-3.3, 3.5-3.8), та 11,9 г у експериментах описаних у підрозділі 3.9 (цикл 19 та 20) та 10,4 г у експериментах описаних у підрозділі 3.9 (цикли 21-23). Висота укомпактненого шару катіоніту Purolite C104 в H формі становила 0,23 м, а після переведення у Na форму складала 0,321 м. Після уточнення вологості катіоніту (який є вологою масою) визначили масу сухого катіоніту, яким заповнювали колону (складала 7,0 г). Маса сухого природного та синтетичного цеоліту, що використовувався у експерименті, складала відповідно 27,3 г та 17,4 г відповідно, висота заповнення колон з природним та синтетичним цеолітом (яка істотно не змінювалась з ходом експерименту) – 0,378 м. Для дослідження іонообмінних процесів застосовують колони різних об'ємів з різною кількістю іонообмінного матеріалу. У наукових працях швидкість прокачування рідини, а також її об'єм прийнято відносити до об'єму іонообмінного матеріалу, що дає можливість порівнювати результати, отримані з використанням колон різного розміру а також з різним об'ємом завантаження. Тому у цій роботі об'єм рідини буде вказуватись у розмірності «об'єм колони (ОК)» і розраховуватись як відношення об'єму у дм^3 до об'єму завантаження колони іонообмінним матеріалом.

Оскільки катіоніт КУ-2-8 поставляється у Н - формі, а багаторазова регенерація розчином NaCl передбачає основне його використання у Na-формі, після завантаження катіоніту він промивався регенераційним розчином з витратою $4{,}2 \cdot 10^{-4}$ дм^3/с, що еквівалентно 0,0125 ОК/с. Велось спостереження за зміною pH і катіоніт вважався переведеним у Na-форму після того, як показник pH перестав зростати. Природний та синтетичний цеоліт перед використанням також промивався еквівалентною кількістю регенераційного розчину. Катіоніт Purolite C104 постачається у Н-формі і його використанню у якості іонообмінного матеріалу повинен передувати процес нейтралізації. Катіоніт нейтралізувався шляхом промивки 0,01 М розчином NaOH у дистильованій воді і процес переведення відслідковувався шляхом вимірювання pH розчину на виході з колони. Завдяки промиванню іонообмінних колон перед використанням, з них вилучались бульбашки повітря, що покращувало контакт іонообмінного матеріалу з рідиною. Усі експерименти проводились за кімнатної температури, рівної 22-25°С.

Динамічна обмінна ємність матеріалів визначалась як кількість поглинутого амонію до моменту детектування перших слідів амонію на виході із колони віднесена до маси іонообмінного матеріалу. Коефіцієнт селективності Т для експериментів, описаних у розділі 3.6, розраховувався для моменту кінця фази насичення за формулою:

$$T_{\frac{NH_4^+}{Ca^{2+}+Mg^{2+}}} = \frac{q_{NH_4^+} \cdot C_{Ca^{2+}+Mg^{2+}}}{q_{Ca^{2+}+Mg^{2+}} \cdot C_{NH_4^+}} \qquad (2.1)$$

де $q_{NH_4^+}$ та $q_{Ca^{2+}+Mg^{2+}}$ відповідно кількості поглинутого амонію та іонів твердості (у ммоль-екв), а $C_{Ca^{2+}+Mg^{2+}}$ та $C_{NH_4^+}$ відповідно концентрації іонів твердості та амонію на виході з колони (у ммоль-екв/дм^3).

2.4. Методика та експериментальна установка з дослідження біологічного процесу вилучення амонію зі стоків з підвищеним солевмістом

У цій роботі використовувались два ідентичні біологічні реактори (Рис. 2.3), які працювали для перевірки двох різних стратегій підвищення солевмісту.

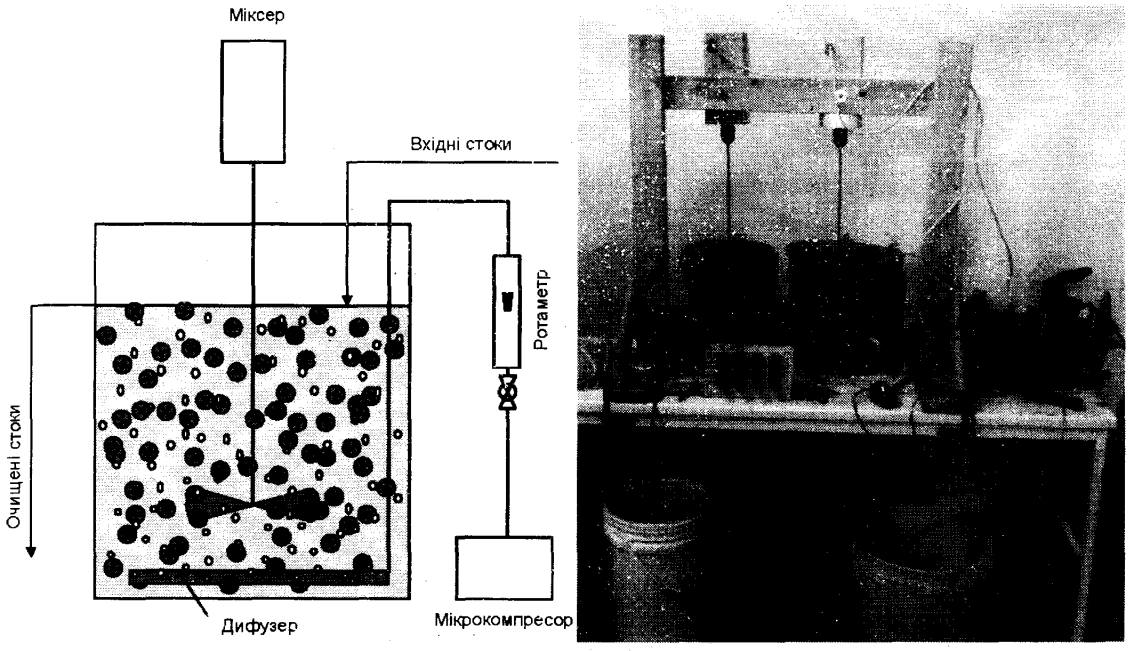

Рисунок 2.3 – Схема та фото біологічних реакторів з насадками

Згідно плану експерименту, солевміст вхідних стоків повинен був підвищуватись кожних 2 тижні, причому крок підвищення солевмісту у реакторі 1 складав 5 г/дм^3, а у реакторі 2 – 2,5 г/дм^3. План зміни солевмісту коригувався відповідно до отриманих результатів ефективності очищення та активності біомаси.

Об'єм кожного реактора становив 10 л та заповнювався 4 дм^3 біоносіїв (Kaldnes K1). Біоносії виготовлені з поліетилену та мають 10 мм у діаметрі та 7 мм у висоту з питомою поверхнею 500 м^2/м^3. Носії з іммобілізованою біомасою нітрифікуючих та Anammox-бактерій (Рис. 2.4) було взято з промислового реактора, що очищає фільтрат станції анаеробного розкладу на станції очищення стічних вод (СОСВ) Хімерф'єрден, Стокгольм, Швеція. Згідно результатів мікробіологічного аналізу домінантним видом Anammox бактерій у цій біомасі є *Candidatus "Brocadia fulgida"*.

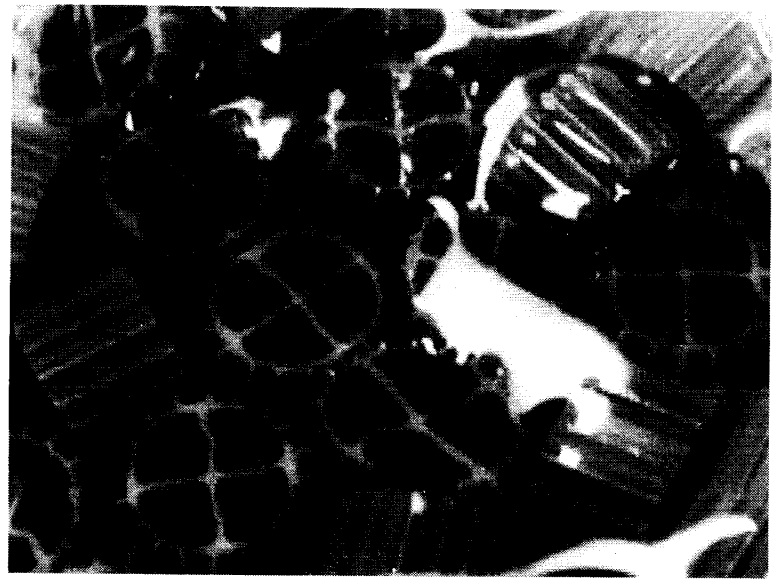

Рисунок 2.4 – Біоносії Kaldnes K1 з імобілізованою біомасою

Об'єм рідини у реакторі після заповнення біоносіями становив 8 дм^3. Перемішування здійснювалось за допомогою міксерів, закріплених над реакторами, з частотою обертання лопатей 1,3 об/с. Температура у реакторах підтримувалась у межах 26-27 °С. Реактори аерувались за допомогою мікрокомпресорів; інтенсивність подачі повітря регулювалась за допомогою ротаметрів та вентилів для підтримання рівня РК у межах 0,4-1 мг/дм^3. Проте, оскільки регулювання подачі повітря здійснювалось вручну, а споживання кисню залежало від активності біомаси та наявності субстрату, концентрація РК під час усього періоду роботи реакторів тимчасово знижувалась до мінімальних значень 0,1 та підвищувалась до значення не більше 3,7 мг/дм^3. Стоки подавались за допомогою перистальтичних насосів. Як вхідні стоки використовувався фільтрат анаеробного розкладу, розбавлений водопровідною водою до концентрації 300-900 мг NH_4^+-N/дм^3 з добавлянням різної кількості NaCl в залежності від фази експерименту. Впродовж всього часу роботи реакторів ефективність очищення стоків оцінювалась за допомогою результатів аналізу амонійної, нітритної та нітратної форми азоту на виході з реактора та амонійного азоту на його вході. Також проводились регулярні вимірювання pH та електропровідності (ЕП) вхідних стоків та pH, ЕП, концентрації РК та температури у об'ємі реактора.

Тести на визначення специфічної активності Anammox бактерій (САА, SAA) та швидкості поглинання кисню (ШПК) проводились один-два рази на тиждень з вико-

ристанням буферного розчину з таким солевмістом, з яким працював на даний момент відповідний реактор. Окрім цього, на 14-16, 70 та 159 добі роботи проводився ряд визначень САА та ШПК для солевмісту 0-30 г/дм^3 для того, щоб дослідити адаптацію біомаси до підвищеного солевмісту.

2.5. Методика та експериментальна установка з дослідження біологічного очищення розчину, утвореного в процесі регенерації іонообмінної колони

Концентрований розчин амонію, який утворювався в процесі регенерації катіоніту КУ-2-8 описаного у підрозділі 3.9, очищався від амонію біологічним способом з використанням культури нітрифікуючих та Anammox бактерій. Процес проводився у поліетиленовій ємності загальним об'ємом 2 дм^3, установленій на магнітній мішалці (Рис. 2.5). Ємність наповнювали регенератом та додавали 250 см^3 біоносіїв з імобілізованими нітрифікуючими та Anammox бактеріями.

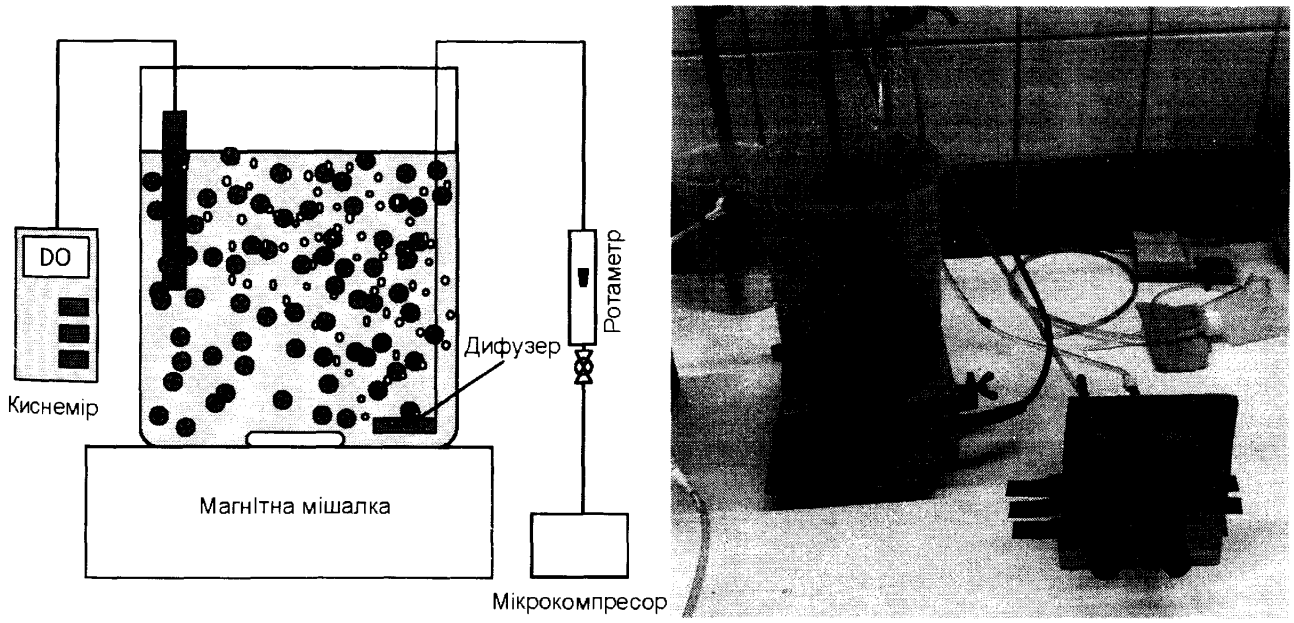

Рисунок 2.5 – Схема та фото лабораторної установки з дослідження біологічного очищення регенерату іонного обміну

Вміст реактора аерувався за допомогою мікрокомпресора та кам'яного дифузора повітря, встановленого на дні реактора. Концентрація РК у реакторі підтримувалась на рівні 1,0 мг/дм^3 шляхом регулювання інтенсивності подачі повітря. Оскільки

регенерат в основному складається з розчинених солей NaCl та NH_4Cl, а для проведення процесу нітрифікації потрібен вміст іону гідрокарбонату як джерела основності, то на початку експерименту в реактор додавали 4,7 г $NaHCO_3$ на кожен г азоту, що містився у регенераті. Ще 4,7 г додавали приблизно через 27 год. після початку процесу. Ця кількість $NaHCO_3$ є на 30% більшою від теоретичної потреби в основності згідно стехіометрії процесу (рівняння 1.7).

2.6. Методики вимірювання та аналізу фізико-хімічних показників об'єкту дослідження

Азот у стоках може знаходитись у органічно зв'язаній формі, у амонійній формі (як іон NH_4^+ та розчинений NH_3), у нітритній та нітратній формах. У цій роботі у різних її частинах визначались усі форми азоту, окрім органічно зв'язаної, спектрофотометричними методами. Для проведення усіх аналізів реальних стоків проби попередньо фільтрувались через целюлозо-ацетатний фільтр, що має пори розміром 0,45 мкм.

Визначення амонійного азоту проводилось одним з методів:

- Згідно КНД 211.1.4.030-95 «Методика фотометричного визначення амоній іонів реактивом Неслера в стічних водах» [137] з використанням фотометра ФЕК-56М.
- Згідно методу LCK 303 Ammonium-Nitrogen [138] з використанням спектрофотометра Hach Lange Xion 500.
- З використанням проточно-інжекційного методу аналізу з використанням аналізатора Tecator Aquatec-5400 analyzer разом з автоматичним пробовідбірником Tecator Aquatec-5027 sampler згідно з інструкцією до використання обладнання [139].

Визначення нітритного азоту проводилось одним з методів:

- Згідно методу LCK 341 Nitrite [140] з використанням спектрофотометра Hach Lange Xion 500.
- З використанням проточно-інжекційного методу аналізу з використанням аналізатора Tecator Aquatec-5400 analyzer разом з автоматичним пробовідбірником

Tecator Aquatec-5027 sampler згідно з інструкцією до використання обладнання[139].

Визначення нітратного азоту проводилось одним з методів:

- Згідно методу LCK 340 Nitrate [141] з використанням спектрофотометра Hach Lange Xion 500.
- З використанням проточно-інжекційного методу аналізу з використанням аналізатора Tecator Aquatec-5400 analyzer разом з автоматичним пробовідбірником Tecator Aquatec-5027 sampler згідно з інструкцією до використання обладнання[139].

Загальна твердість (ЗТ) визначалась методом комплексонометричного титруванням згідно з методикою [142].

Величина pH визначалась за методикою [143] з використанням pH метра WTW pH 330i з електродом WTW SenTix 41 або за методикою [144] з використанням pH метра Hach SensIon 2 з електродом 51935-00.

Електропровідність визначалась за методикою [145] з використанням кондуктометра WTW Cond 330i з електродом WTW Tetra Con 325 або за методикою [146] з використанням кондуктометра SensIon 5 з електродом 51975-00.

Концентрація розчиненого кисню визначалась за методикою [147] з використанням киснеміра Hach HQ30d з електродом Hach Lange LDO 101 або за методикою [148] з використанням киснеміра YSI Model 57 з електродом YSI 5905 BOD probe.

Температура визначалась за методикою [145] з використанням кондуктометра WTW Cond 330i з електродом WTW Tetra Con 325 (з вбудованим термометром опору) або за методикою [147] з використанням киснеміра Hach Lange HQ30d разом з електродом Hach Lange LDO 101 (з вбудованим термометром опору).

2.7. Визначення специфічної активності Anammox-бактерій (САА, SAA)

Методологія, яка використовувалась для визначення специфічної активності Anammox-бактерій із використанням замірів тиску газу, є добре відомою і адаптованою до тієї, яка використовувалась у [149]. Головним принципом, на якому грунту-

ється методика, є те, що під час проходження реакції Anammox утворюється молекулярний азот, що спричинює ріст тиску у герметичній посудині.

Тести на визначення САА проводились у скляному флаконі, загальний об'єми якого складав 38 $см^3$, де 13 $см^3$ займала газова фаза. Для того, щоб підтримувати pH на стабільному рівні під час тестів, субстрат був приготовлений із використанням фосфатного буферного розчину (0,14 $г/дм^3$ KH_2PO_4 та 0,75 $г/дм^3$ K_2HPO_4). Значення pH свіжоприготовленого буферного розчину становило 7,8. У експериментах, описаних в розділі 4.1, pH буферного розчину коригувалось шляхом додавання невеликих кількостей розчину NaOH або HCl до необхідного значення. Солевміст буферного розчину коригувався до потрібного рівня шляхом добавляння відповідної кількості NaCl.

У флакон поміщали 15 біоносіїв з іммобілізованими бактеріями, які попередньо двічі промивали приготовленим буферним розчином, флакон заповнювали буферним розчином до об'єму 24 $см^3$. Потім флакон щільно закривався корком з гумовою прокладкою. Для того, щоб видалити увесь кисень з газової фази флакону, її промивали газоподібним азотом впродовж 5 хв. Після видалення кисню флакон поміщали у водяну баню і утримували в ній впродовж усього експерименту. Усі визначення САА, описані у підрозділах 4.2-4.3, проводились за температури 25 °C та початкових концентрацій амонію та нітриту рівних 70 мг $N/дм^3$.

Через 7 хв температура у флаконі урівноважувалась і у нього за допомогою шприцу добавлялось по 0,5 $см^3$ концентрованих розчинів $NaNO_2$ та NH_4Cl. Концентрація концентрованих розчинів була в 50 разів вищою ніж та, яку необхідно було досягнути у флаконі.

Після додавання розчинів амонію та нітриту об'єм рідкої фази та біоносіїв складав 25 $см^3$, а об'єм газової фази – 13 $см^3$. Тиск усередені флакону урівноважувався з атмосферним шляхом проколу гумової прокладки голкою і це служило початком відліку часу.

Тиск всередині флакону вимірювався на початку експерименту та кожні 15-40хв залежно від активності Anammox-бактерій використовуючи мікроманометр виробництва Centrepoint Electronics, який здатний вимірювати надлишковий тиск у

проміжку 0-5 psi (0-34,5 кПа). На рис. 2.6 зображено процес вимірювання тиску всередині флакона.

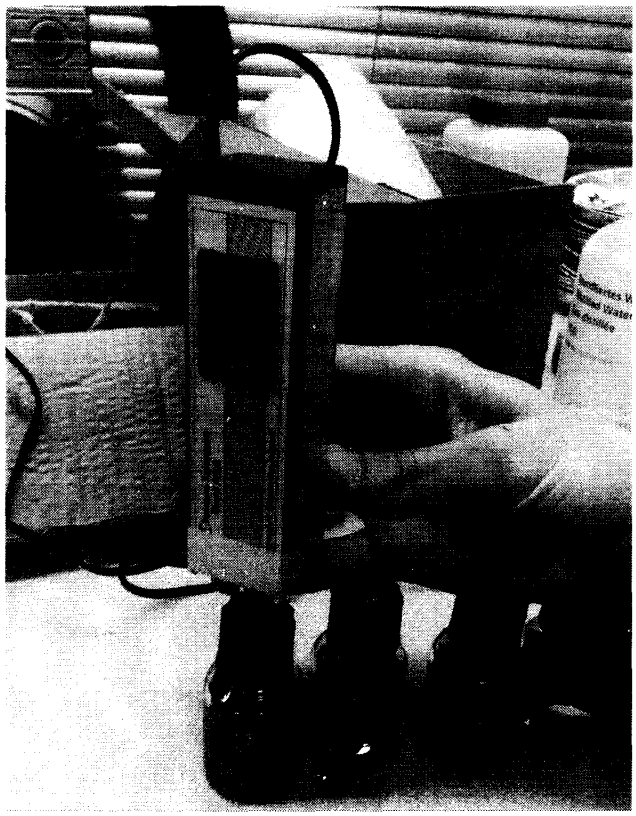

Рисунок 2.6 – Вимірювання тиску всередині флаконів під час проведення визначення САА

Розрахунок тиску з мм. рт. ст. у кількість молекулярного азоту, який утворюється внаслідок життєдіяльності Anammox-бактеріями, у мг N/дм^3 можна здійснити за допомогою рівняння ідеального газу:

$$v = \frac{\frac{p_{mmHg}}{0{,}133} \cdot 0{,}013}{R \cdot (273{,}15 + t)} \cdot M(N_2) \cdot \frac{1000}{0{,}025} \qquad (2.2)$$

де p_{mmHg} - надлишковий тиск у флаконі, мм. рт. ст.;

0,133 – коефіцієнт для перетворення мм. рт. ст. у кПа;

0,013 – об'єм газової фази флакона, дм^3;

R – універсальна газова стала, що рівна 8,31 кПа·дм^3/(моль·К);

t – температура, °С;

$M(N_2)$– молярна маса газоподібного азоту, що рівна 28 г/моль;

1000 – перетворення г у мг;

0,025 – об'єм рідкої фази флакона, $дм^3$.

Кожне виміряне значення тиску було перетворено з використоанням формули (2.2) з наступною побудовою графіку цих значень як функції часу. Точки, які лежали на прямій лінії використовувались для визначення середньої швидкості видалення v використовуючи стандартну функцію SLOPE програми Microsoft Excel. Це значення використовувалось для визначення САА:

$$CAA = \frac{v \cdot 0{,}025 \cdot 60 \cdot 24}{1000 \cdot 0{,}007} \qquad (2.3)$$

де v - середня швидкість видалення азоту, г $N/(дм^3 \cdot с)$;

0,025 – об'єм рідкої фази та біоносіїв у флаконі, $дм^3$;

60·24 – кількість хвилин в одній добі;

1000 – перетворення мг у г;

0,007 – поверхня 15 біоносіїв, $м^2$.

2.8. Визначення швидкості поглинання кисню (ШПК, OUR) культурами бактерій

Оскільки аеробні бактерії в процесі своєї життєдіяльності споживають кисень, вимірювання швидкості його поглинання можна використовувати для оцінки їх активності. Метод ґрунтується на вимірюванні швидкості зміни концентрації розчиненого кисню (РК) середовища в процесі його споживання бактеріями. У випадку, якщо визначається споживання кисню не усіма аеробними мікроорганізмами, а певною групою, прийнято говорити про специфічну швидкість поглинання кисню (СШПК).

У цій роботі визначались як ШПК так і СШПК. Для визначення СШПК була використана методологія описана в [150], яка грунтується на інгібуванні аеробних бактерій - окисників амонію та бактерій - окисників нітриту за допомогою специфі-

чних інгібіторів. Для проведення тесту використовувався бутиль Вульфа з трьома горловинами загальним об'ємом 1,56 дм^3. Бутиль заповнювався фільтратом анаеробного розкладу, розбавленим до концентрації амонійного азоту 100 мг/дм^3 з солевмістом 0-30 г/дм^3 корегованим додаванням відповідної кількості солі NaCl. Бутиль поміщався в водяну баню на магнітну мішалку і рідина аерувалась до концентрації РК більшої за 6 мг/дм^3. Усі визначення проводились за температури 25 °С. Після досягнення необхідної концентрації РК та температури розчину у бутиль додавалось 100 см^3 (107 шт.) біоносіїв з іммобілізованою біомасою. Дві горловини бутля закривались силіконовими корками, а в одну герметично вставлявся електрод киснеміра. Активність аеробних бактерій спричинювала зменшення концентрації РК, що фіксувалось киснеміром. Після досягнення стабільного зменшення концентрації РК (що займає 5-20 хв в залежності від активності бактерій), через силіконовий корок шприцом у об'єм бутля вводилось 4см^3 концентрованого рочину $NaClO_3$ до кінцевої концентрації у бутлі 17 мМ. Така концентрація $NaClO_3$ спричинює інгібування НОБ але не впливає на активність АОБ та гетеротрофних бактерій [150–152]. Після досягнення стабільного зниження концентрації РК (ще 5-20 хв) у об'єм бутля вводилось 3 см^3 концентрованого розчину алілтіосечовини (АТС, $C_4H_8N_2S$) до концентрації у бутлі 0,1 мМ. Така концентрація АТС спричинює інгібування АОБ але не впливає на активність гетеротрофних бактерій [153]. Після введення АТС концентрація РК фіксувалась ще 5-20 хв.

Для вимірювання концентрації РК використовувався киснемір YSI Model 57 з електродом YSI 5905 BOD probe, який через реєстратор даних Testo 175 під'єднувався до комп'ютера. Дані реєструвались комп'ютерною програмою Testo Comfort Software V 3.4 і після завершення тесту переводились у формат Microsoft Excel. На рис. 2.7. приведена фотографія лабораторного устаткування, що використовувалось для проведення визначення ШПК.

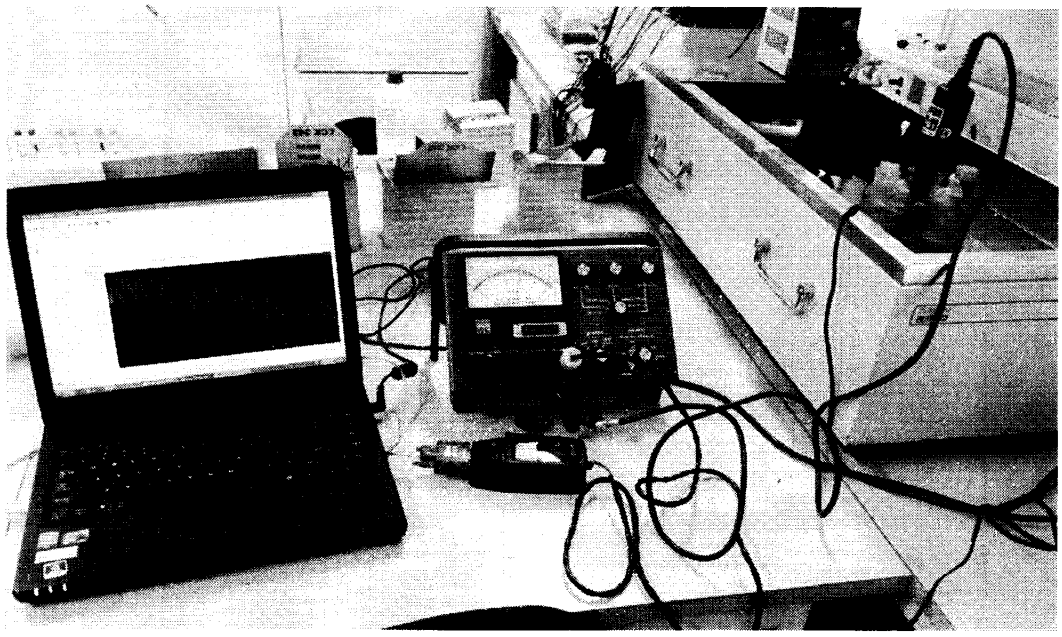

Рисунок 2.7 – Лабораторне устаткування для проведення визначення ШПК

На рис. 2.8. показаний типовий профіль зміни концентрації РК під час проведення визначення СШПК. Початок фази I починається з добавляння біоносіїв у бутиль, після чого концентрація РК різко спадає. Поступово зменшення розчинного кисню стабілізується (фаза II) і цей період використовувався для визначення активності усіх аеробних бактерій. Потім у бутиль добавляється розчин $NaClO_3$, що є інгібітором бактерій-окисників нітриту. Швидкість поглинання кисню у фазі III використовувалась для визначення суми активності бактерій-окисників амонію та гетеротрофних бактерій (ГБ). Фаза III закінчується добавлянням АТС, що є інгібітором АОБ та НОБ. У фазі IV активними є лише гетеротрофні бактерії і їх активність визначалась за спадом концентрації РК. Дані концентрацій РК у фазах II, III та IV апроксимувались лініями тренду. Коефіцієнти k показували спад концентрації РК у розмірності мг $O_2/(дм^3 \cdot с)$ і перетворювались до розмірності г $O_2/(м^2 \cdot добу)$ використовуючи площу поверхні біоносіїв та об'єм бутля. Шляхом віднімання активності у фазі IV від активності у фазі III визначалась активність АОБ, а шляхом віднімання активності у фазі III від активності у фазі II визначалась активність НОБ.

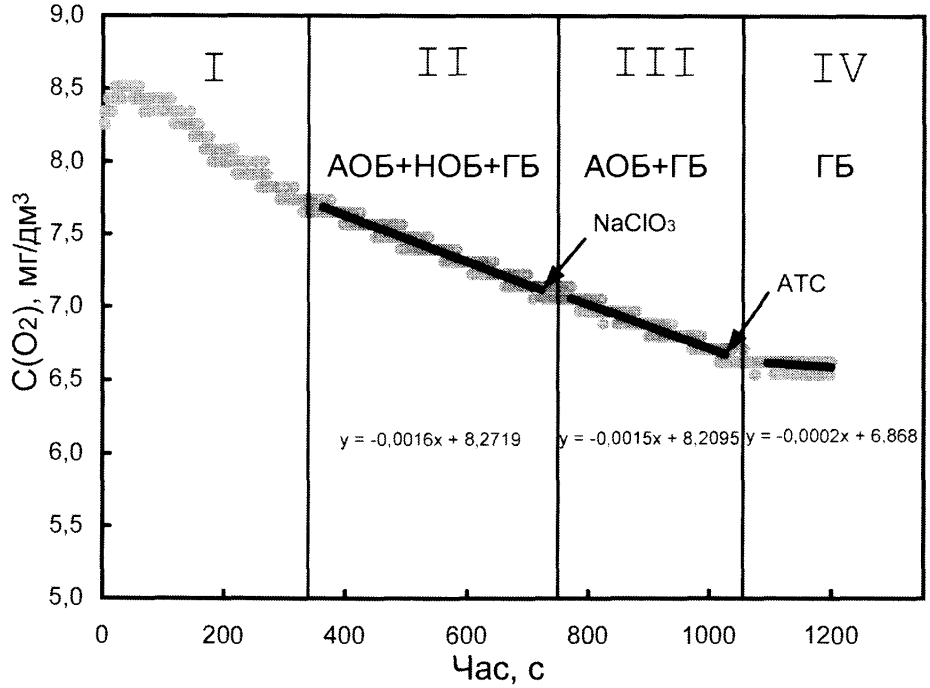

Рисунок 2.8 – Типовий профіль зміни концентрації РК під час проведення визначення СШПК

2.9. Методика вивчення впливу температури та вмісту субстрату на активність Anammox бактерій

Для того, щоб спланувати експерименти, за результатами яких можна було б оцінити вплив температури та вмісту субстрату на активність Anammox бактерій була обрана програма MODDE версії 7.0 розроблена Umetrics AB. Ця програма дає можливість визначити залежність відгуку системи від різних факторів (до 20 факторів) із використанням мінімальної кількості експериментів.

Першим кроком роботи з програмою є створення робочого проекту, де вибираються фактори, що будуть досліджуватись та параметр-відгук, на який ці фактори чинять вплив. У цій роботі досліджувався вплив трьох факторів – температури, відношення вільного аміаку (ВА) до вільної азотистої кислоти (ВАК) та загального азоту. Як параметр відгуку використовувалась специфічна активність Anammox бактерій (САА).

Моделювання поверхні відклику (response surface modeling - RSM) було вибрано як тип моделі, що буде використовуватись. Програма MODDE може використовувати різну кількість експериментів для того, щоб побудувати модель. Чим більша

кількість експериментів, тим точнішою буде побудована модель і тим більше часу та ресурсів буде затрачено на побудову моделі. У цій роботі використовувалась модель, складена за принципом центрування на грані (composite face centered – CCF) та повнофакторна модель. Перша з них використовує результати 16-ти експериментів, а друга – 30.

Наступним кроком програма створює сукупність експериментів з різними умовами, які повинні бути створені у системі та для яких повинні бути визначені значення параметра-відгуку. Комплект експериментів, що пропонується MODDE, є комбінацією різних значень факторів, що знаходяться або на кінцях, або всередині проміжку фактора. Після того як експерименти виконані, значення відгуків заноситься у програму і на базі отриманих результатів будується модель. У цій роботі використовувалась модель основана на методі багатопараметрової лінійної регресії (Multiple Linear Regression – MLR).

Результатом створення моделі є узагальнюючий графік, який є стовпчиковою діаграмою, що показує наскільки точно модель ідентифікує експериментальні дані. Для кожного отриманого відгуку в узагальнюючому графіку створюється 4 стовпчики. Перший стовпчик "R^2" показує коефіцієнт детермінації моделі, тобто показує наскільки добре експериментальні дані погоджуються з тими, які розраховуються моделлю. Другий стовпчик "Q^2" показує фракцію варіації відгуку, яка може бути передбачена моделлю, або яку частину відгуку модель може передбачити. Ці два значення є числами між 0 та 1, хоча деколи для дуже поганих моделей можливі негативні значення для Q^2. Значення, які є близькими до 1 для R^2 та Q^2, визначають дуже хороші моделі з доброю здатністю передбачення. Третім стовпчиком є достовірність моделі. Коли стовпчик достовірності моделі є вищим 0,25, це означає, що немає недоліку в створеній моделі (похибка моделі є в тому ж проміжку що і істинна похибка). Четвертим стовпчиком є відтворюваність і це є мірою варіації відгуку за тих же ж умов у порівнянні з загальною варіацією відгуку.

В загальному, чим вищими є чотири стовпчики – тим кращою є модель. Якщо модель не може бути добре підігнаною до експериментальних даних, що проявляється в низьких значеннях описаних чотирьох стовпчиків, це може означати, що де-

які з отриманих даних є грубими помилками (outlier). Це означає, що могла бути зроблена велика помилка під час експерименту, яка привела до великої зміни відгуку. Наприклад для визначення САА методом вимірювання тиску така груба помилка може бути спричинена поганим ущільненням кришки флакона (що спричинює витік газу та веде до невірного результату).

Грубі помилки визначались за допомогою графіку нормальної ймовірності залишків (Normal Probability Plot of Residuals). На цьому графіку залишки, розраховані за критерієм Стюдента (Deleted Studentized Residuals) будуються на шкалі кумулятивної нормальної імовірності. Якщо деякі точки відхиляються від лінії нормальної імовірності, або мають велике абсолютне значення залишків (вище ніж ±4 стандартних відхилень), тоді експеримент, якому відповідає ця точка, є можливою грубою помилкою.

Створена модель може розраховувати відгук для кожної точки у проміжку факторів, які були зазначені під час планування моделі, а також межу 95% довірчої ймовірності обчислених даних.

Також, програма може будувати графік коефіцієнтів для вибраного відгуку з рівнем достовірності. Чим вищим є абсолютне значення коефіцієнту фактора – тим вищим є вплив цього фактора на відгук. Проте, якщо фактор має досить високе абсолютне значення коефіцієнту, але один з його показників похибки знаходиться близько до нульової лінії, можливо те, що фактор не має сильного впливу на відгук, або впливає на відгук і позитивно і негативно у різних частинах аналізованого проміжку фактора.

Одна з найбільш корисних функцій програми є можливість представити відгук як тривимірну поверхню, де два фактори вибрані як змінні. Це дає можливість швидко оцінити вплив факторів на відгук та визначити значення факторів, за яких спостерігається мінімум та максимум відгуку. Ця функція є також корисною для представлення великого масиву даних у формі, яку легко сприйняти візуально.

2.10. Висновки та узагальнення до 2 розділу

У 2 розділі дисертаційної роботи сформульована загальна характеристика об'єкту та предмету дослідження, розроблений алгоритм послідовності проведення теоретичних та експериментальних досліджень.

Приведена характеристика застосовуваних іонообмінних матеріалів: природного цеоліту, синтетичного цеоліту NaA типу, катіоніту КУ-2-8, катіоніту Purolite C104.

Приведена схема експериментальної установки, яка використовувалась для досліджень концентрування іонів амонію шляхом іонного обміну, та методика цих досліджень. Описана методика досліджень біологічного процесу вилучення амонію зі стоків з підвищеним солевмістом на сконструйованій установці. Розроблена методика експериментальних досліджень біологічного очищення розчину, утвореного в процесі регенерації іонообмінної колони. Описані адаптовані до умов проведення експерименту методи вимірювання та аналізу фізико-хімічних показників об'єкту дослідження та методики специфічної активності Anammox-бактерій, швидкості поглинання кисню культури бактерій, а також впливу температури та вмісту субстрату на активність Anammox бактерій.

Методики, які описані у 2 розділі дисертаційної роботи, відображені в публікаціях [135,154–156].

РОЗДІЛ 3.
ДОСЛІДЖЕННЯ ІОНООБМІННИХ ПРОЦЕСІВ

3.1. Порівняння ємності іонообмінних матеріалів, які застосовувались для очищення синтетичних стоків різного складу

У цьому розділі подані результати виснаження обмінної ємності (насичення) катіоніту КУ-2-8, природного та синтетичного цеоліту амонієм з трьох модельних розчинів стоків, склад яких поданий у таблиці 2.5. Регенерацію цих матеріалів проводили розчином NaCl концентрацією 30 г/дм^3.

Як показали криві насичення іонообмінних матеріалів амонієм, подані у формі залежності концентрації амонійного азоту очищених стоків (C_{eff}) від об'єму прокачаних стоків (V_{eff}) (Рис. 3.1-3.3), склад модельного розчину має суттєвий вплив на перебіг процесу насичення.

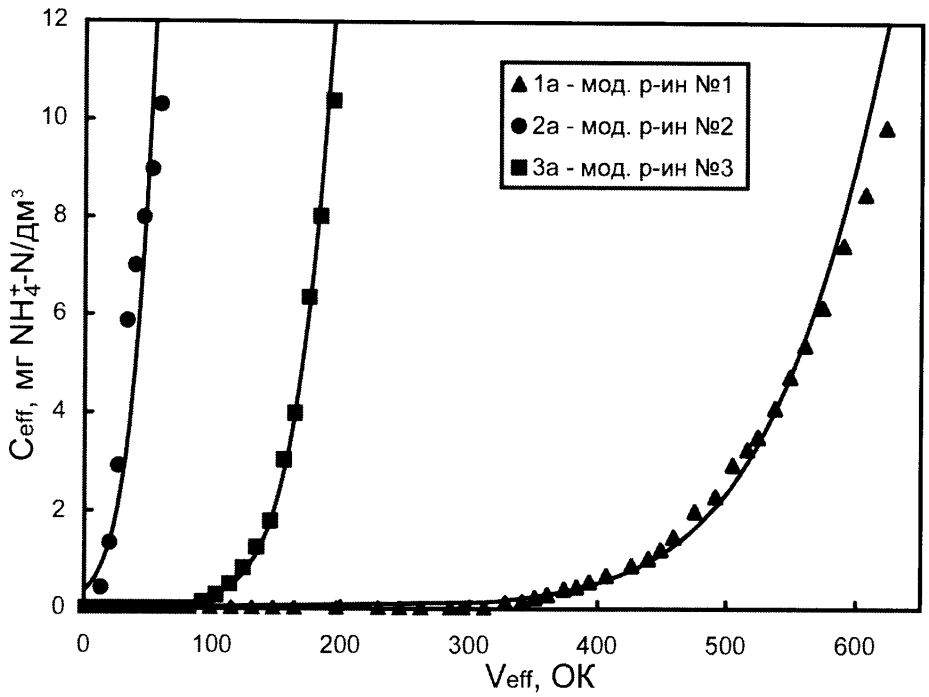

Рисунок 3.1 – Криві насичення катіоніту КУ-2-8 амонієм з 3 модельних розчинів (тут і надалі позначення кривої відповідає номеру циклу насичення (а) або регенерації (б))

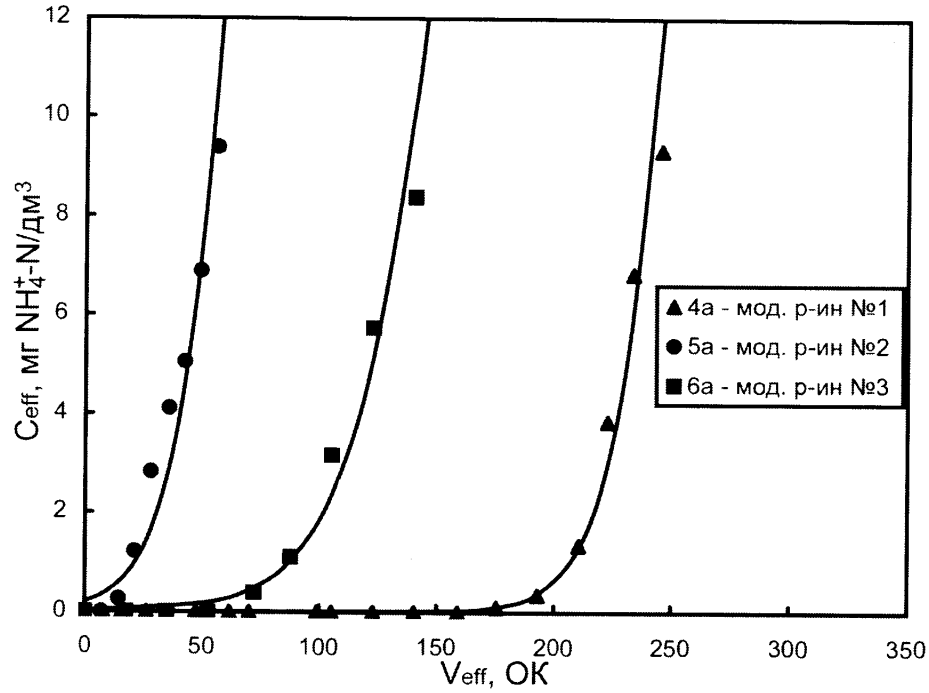

Рисунок 3.2 – Криві насичення природного цеоліту амонієм з 3 модельних розчинів

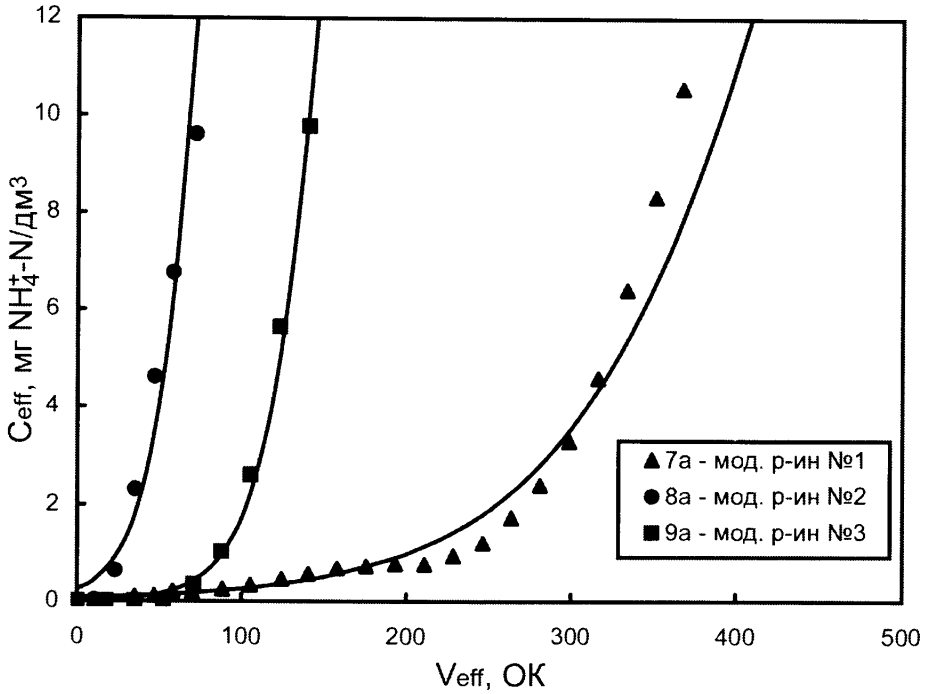

Рисунок 3.3 – Криві насичення синтетичного цеоліту амонієм з 3 модельних розчинів

Як видно, очищення модельного розчину №2 від іонів амонію практично не відбувалось. Імовірною причиною цього є високе значення pH такого розчину. Згідно теоретичних даних [77] для pH=9,12 та температури 25 ^{0}C 43% азоту (17,1 мг/дм^3)

модельного розчину №2 знаходиться у формі розчиненого аміаку, а решта – у формі іону амонію. Оскільки в основному в колонному апараті відбуваються іонообмінні процеси, то розчинений аміак іонообмінними матеріалами практично не вилучається, що і спричинює високе значення амонійного азоту на виході з колони. Тому, було прийняте рішення про проведення експерименту ще і з модельним розчином №3, у якому як джерело іонів натрію виступала сіль NaCl а не Na_2CO_3 як у розчині №2. Такий розчин мав нижче pH і очищення від амонію з нього проходило набагато ефективніше.

Графіки регенерації катіоніту КУ-2-8, насиченого модельними розчинами 1-3 (Рис. 3.4), мають подібну форму; кількість розчину, яка необхідна для повної регенерації, є приблизно однаковою. Матеріальний баланс іонів амонію, сорбованого катіонітом, та регенерованого збігаються у всіх циклах, що свідчить про повну регенерацію катіоніту. Максимальна концентрація амонію на виході з колони на стадії регенерації була різною і змінювалась в залежності від кількості амонію, насиченого у першій фазі циклу.

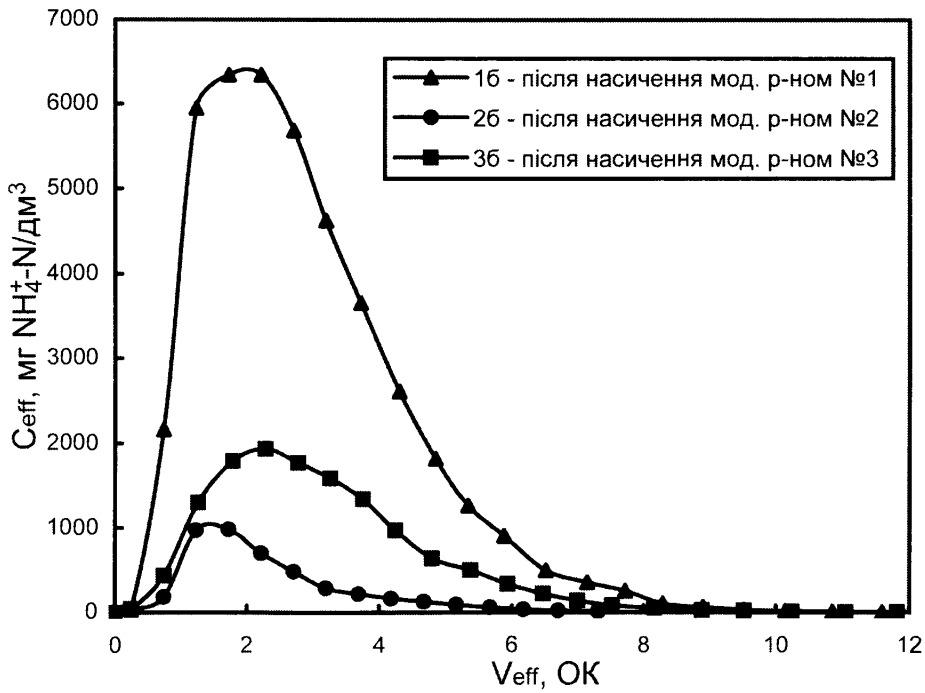

Рисунок 3.4 – Криві регенерації катіоніту після насичення амонієм з трьох модельних розчинів

регенерація синтетичного та особливо природного цеоліту вимагали прокачування набагато більшої кількості розчину для регенерації, ніж у випадку регенерації катіоніту КУ-2-8 (Рис. 3.5).

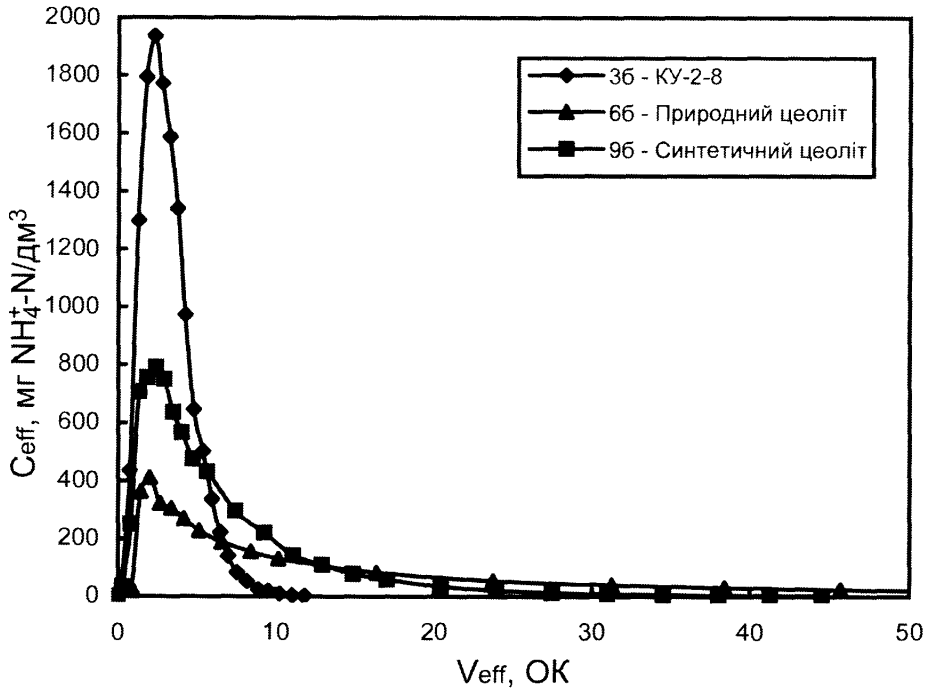

Рисунок 3.5 – Криві регенерації іонообмінних матеріалів після насичення модельним розчином №3

Початковий різкий стрибок концентрації змінюється дуже повільним спадом концентрації амонію в регенераті. Повної регенерації природного та синететичного цеоліту не вдалося досягти навіть після довгої промивки його регенеруючим розчином, що краще видно на графіках, представлених у логарифмічній шкалі (Рис. 3.6).

Імовірною причиною цього є структура цеоліту. Амоній, який сорбований на зовнішній поверхні цеоліту, обмінюється з іонами Na^+ досить швидко, проте вилучення його з внутрішніх пор проходить дуже повільно. Аналогічні результати були отримані також у інших працях [109,113].

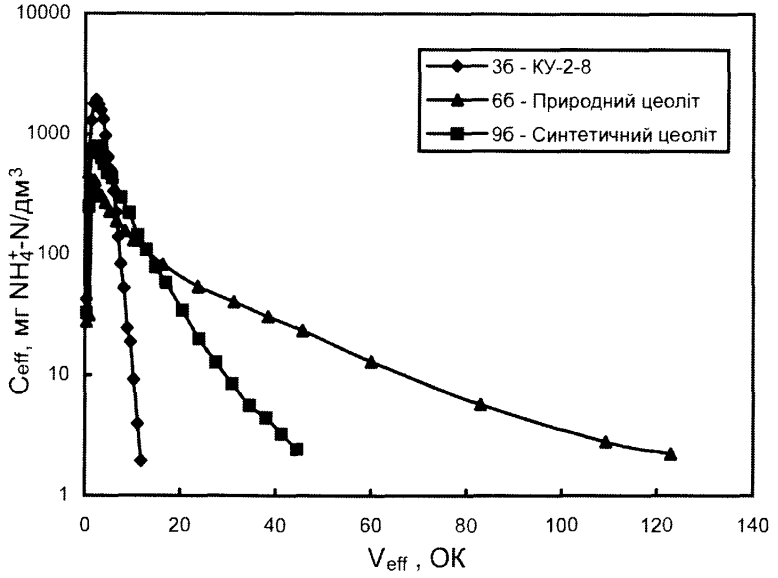

Рисунок 3.6 – Криві регенерації іонообмінних матеріалів після насичення модельним розчином №3 в логарифмічній шкалі

Динамічна обмінна ємність визначалась як кількість поглинутого амонію до моменту детектування перших слідів амонію на виході із колони віднесена до маси іонообмінного матеріалу. Якщо порівнювати динамічну обмінну ємність трьох іонообмінних матеріалів за умови насичення модельним розчином №3, що має катіонний склад та pH найбільш наближені до реальних міських стоків, то можна відзначити, що природний та синтетичний цеоліт показали майже однакову ємність, яка є нижчою за ємність катіоніту КУ-2-8 (Рис. 3.7).

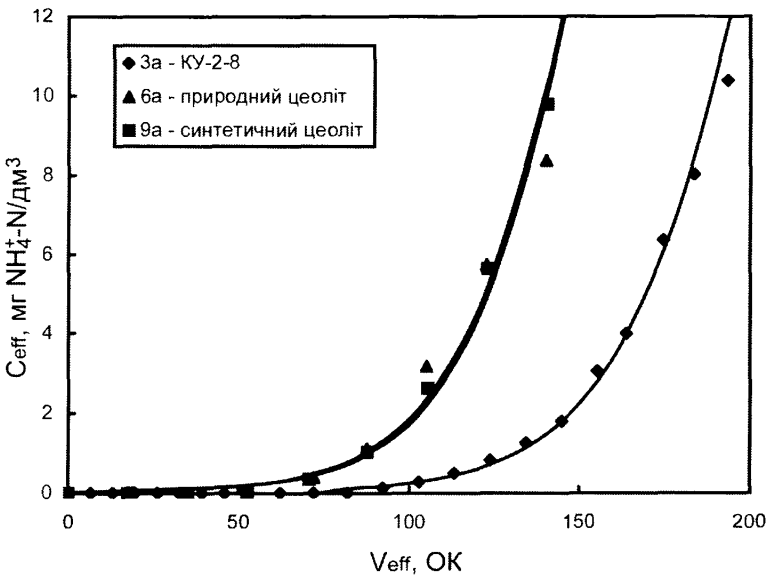

Рисунок 3.7 – Криві насичення іонообмінних матеріалів модельним розчином № 3

Як видно з рис. 3.1-3.3, обмінна ємність зменшується у випадку збільшення солевмісту модельного розчину і є найменшим для природного цеоліту. Імовірною причиною цього є більша селективність природного цеоліту до обміну іонів амонію. Обмінна ємність клиноптилоліту, визначена у цій роботі, узгоджується з даними, отриманими вченими для клиноптилоліту з інших родовищ [109,113].

Результати усіх циклів насичення-регенерації іонообмінних матеріалів подано у таблицях 3.1 та 3.2.

Таблиця 3.1 – Результати насичення іонообмінних матеріалів амонієм

№ циклу	№ модельного р-ну	Об'ємна витрата модельного р-ну 10^{-4} дм^3/с	10^{-3} ОК/с	Перші сліди NH_4^+ в очищеній воді, ОК	Досягнення концентрації 10 мг NH_4^+-N/дм^3, ОК	Динамічна обмінна ємність, мг NH_4^+-N/г
Катіоніт КУ-2-8						
1а	1	3,47	11,4	328	623	36,1
2а	2	2,78	9,11	13	57	1,4
3а	3	3,65	12,0	92	192	10,1
Природний цеоліт						
4а	1	2,3	8,1	193	249	8,1
5а	2	2,28	8,0	14	58	0,6
6а	3	2,47	8,7	72	149	3,0
Синтетичний цеоліт						
7а	1	2,45	8,6	35	361	2,3
8а	2	2,52	8,8	23	74	1,5
9а	3	2,37	8,3	71	141	4,7

Таблиця 3.2 – Результати регенерації іонообмінних матеріалів

№ циклу	Об'ємна витрата р-ну для регенерації, 10^{-4} дм^3/с	Об'ємна витрата р-ну для регенерації, 10^{-3} ОК/с	Максимальна концентрація регенерату, мг NH_4^+-N/дм^3	Об'єм розчину для регенераці, ОК	Ступінь регенерації, %	Середня розрахункова концентрація регенерату, мг NH_4^+-N/дм^3
Катіоніт КУ-2-8						
1б	0,58	1,9	6350	13,0	100	1860
2б	0,55	1,8	990	9,5	100	220
3б	0,57	1,9	1950	12,8	100	580
Природний цеоліт						
4б	0,6	2,1	1840	122,9	95	74
5б	0,57	2,0	340	129,3	92	19
6б	0,6	2,1	410	122,9	88	38
Синтетичний цеоліт						
7б	0,48	1,7	3800	42,5	92,5	305
8б	0,53	1,9	390	42,7	92	57
9б	0,67	2,3	800	46,2	95	118

3.2. Дослідження впливу швидкості прокачування на ємність катіоніту КУ-2-8

У цій частині дослідження катіоніт КУ-2-8 насичувався амонієм з модельного розчину стоків №1 (розчин NH_4Cl у дистильованій воді) за швидкостей прокачування $11{,}4\cdot10^{-3}$, $17{,}1\cdot10^{-3}$ та $30{,}6\cdot10^{-3}$ ОК/с. Як показали криві насичення катіоніту амонієм (Рис. 3.8) більш повного використання іонообмінної ємності матеріалу можна досягти за менших об'ємних швидкостей прокачування. Проте, виграш у більшій динамічній обмінній ємності є невеликий у порівнянні з різницею між об'ємними швидкостями прокачування. Перші сліди амонію на виході з колони були детекто-

вані після прокачування 296-328 ОК модельного розчину, що відповідає динамічній обмінній ємності 32,4-36,1 мг NH_4^+-N/г.

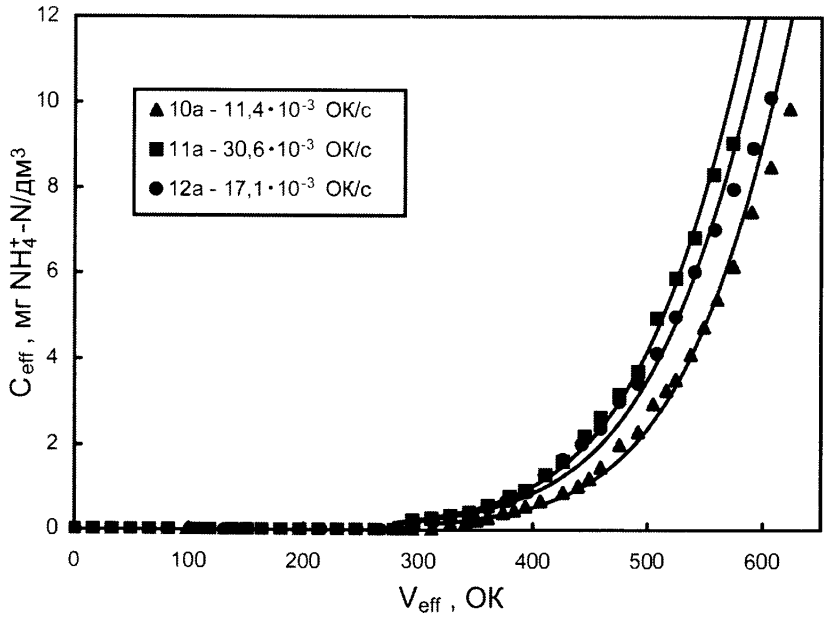

Рисунок 3.8 – Криві насичення катіоніту КУ-2-8 за різних швидкостей прокачування

Колона була регенерована розчином NaCl концентрацією 30 г/дм^3 (Рис. 3.9) з приблизно однаковою об'ємною витратою (1,7-1,9·10^{-3} ОК/с).

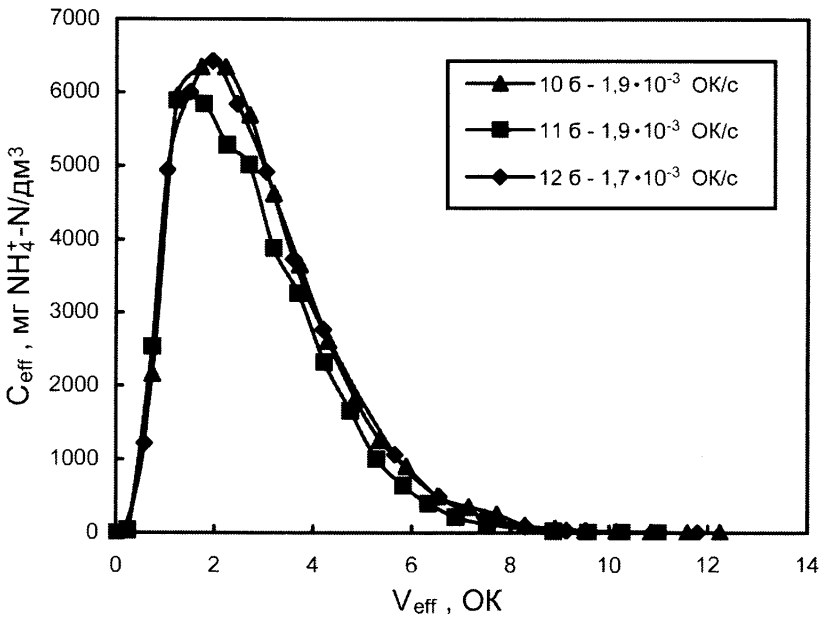

Рисунок 3.9 – Криві регенерації катіоніту КУ-2-8 після насичення амонієм з модельного розчину №1

Графіки регенерації мають однакову форму, що пояснюється однаковими умовами регенерації та однаковою кількістю амонію, який міститься у катіоніті.

3.3. Дослідження впливу складу регенераційного розчину на регенерацію катіоніту КУ-2-8

З літературних даних відомо, що сильно кислотний катіоніт регенерують в основному розчином NaCl або кислоти (HCl). Для наступного вилучення амонію з регенерату біологічними методами необхідно, щоб утворений регенерат не був токсичним для біологічної культури бактерій, які використовуються у цих методах. У розділі 4.3 буде показано, що солевміст має негативний вплив на активність нітрифікуючих та Anammox бактерій, проте бактерії адаптовуються до солевмісту аж до рівня 30 г/дм^3. Тому важливим питанням є дослідження впливу концентрації NaCl на ефективність регенерації катіоніту. Якщо як регенеруючий розчин, використовують розчин кислоти (наприклад HCl), то утворений регенерат потрібно нейтралізовувати перед застосуванням біологічних методів (наприклад з використанням NaOH).

У цій частині дослідження було проведено 4 цикли насичення-регенерації катіоніту КУ-2-8. Катіоніт насичувався амонієм з модельного розчину №3 і регенерувався розчинами NaCl з концентраціями 30, 20 та 10 г/дм^3 (цикли 13, 14 та 15 відповідно), а також розчином HCl концентрацією 6,24 г/дм^3 (цикл 16). Така концентрація HCl відповідає молярній концентрації 0,17 М, що є еквівалентна концентрації NaCl 10 г/дм^3. Після циклу 15 іоніт переводився в Н-форму шляхом пропускання через колону надлишку розчину HCl концентрацією 6,24 г/дм^3.

Як показали криві насичення (Рис. 3.10) у випадку використання катіоніту у Н-формі його обмінна ємність використовується повніше. Так, перші сліди амонію в очищених стоках для катіоніту у Na-формі спостерігались після пропускання 98,4 ОК модельного розчину, а для катіоніту у Н-формі – після пропускання 164 ОК, що відповідає динамічній обмінній ємності відповідно 10,8 та 18,0 мг NH_4^+-N/г. Це можна пояснити тим, що селективність сильнокислотного катіоніту згідно з рівнян-

нням (1.9) змінюється в ряду $NH_4^+ > Na^+ > H^+$. Тому, обмін іону водню на іон амонію відбувається швидше і повніше ніж для іону натрію.

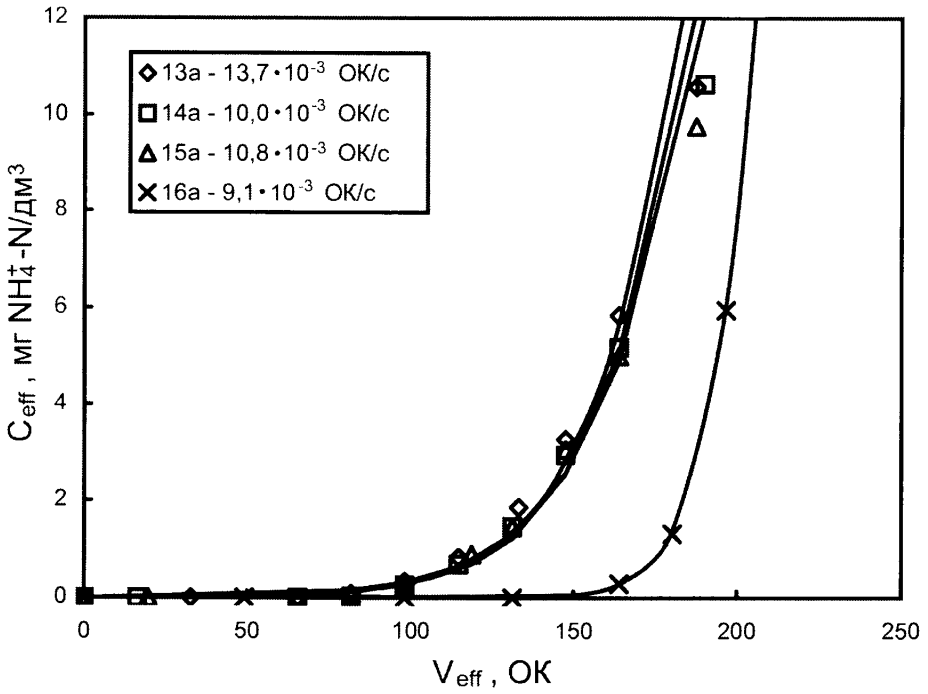

Рисунок 3.10 – Криві насичення катіоніту КУ-2-8 амонієм з модельного розчину №3

З кривих регенерації (Рис. 3.11) видно, що за нижчої концентрації NaCl у розчині процес регенерації відбувається повільніше. У випадку використання для процесу регенерації розчину HCl початкова фаза (до пропускання 10 ОК регенераційного розчину) протікає приблизно з тою ж швидкістю, що спостерігається у випадку використання розчину NaCl з тією ж молярною концентрацією (0,17 М). Проте кінцева фаза регенерації (після пропускання 10 ОК регенераційного розчину) проходить набагато повільніше.

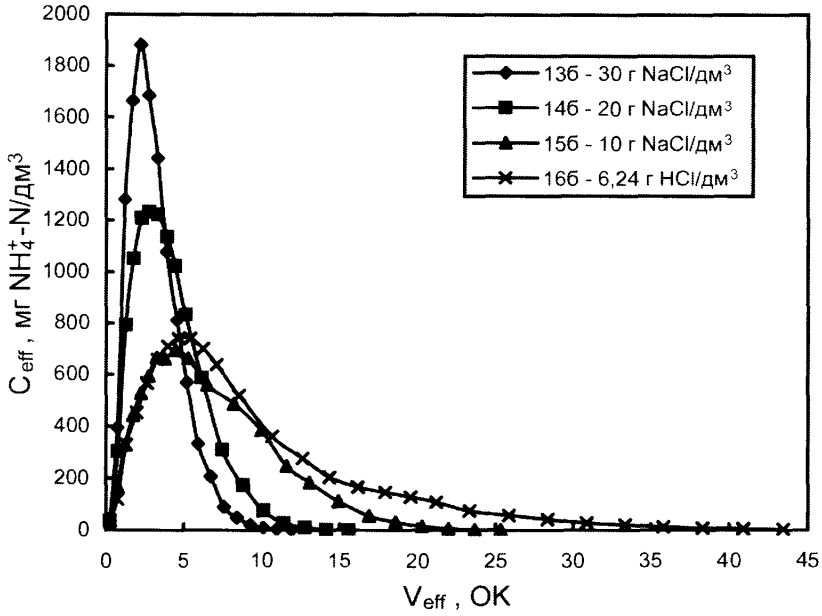

Рисунок 3.11 – Криві регенерації катіоніту КУ-2-8 з використанням регенераційного розчину різного складу

Як видно з таблиці 3.3, найвищої концентрації амонію у регенераті можна досягти з використанням як регенераційного розчину NaCl концентрацією 30 г/дм^3, а найнижчої - з використанням розчину HCl концентрацією 6,24 г/дм^3. Проте досягнені концентрації в усіх випадках дозволяють використовувати процес біологічного очищення з використанням нітрифікуючих та Anammox бактерій.

Таблиця 3.3 – Результати насичення катіоніту КУ-2-8 у H- та Na- амонієм та його регенерації розчинами різного складу

№ циклу	Об'єм стоків до проскоку, ОК	Динамічна обмінна ємність, мг NH_4^+-N/г	Регенераційний розчин	Об'єм регенераційного розчину, ОК	Середня концентрація в регенераті, мг NH_4^+-N/дм^3	Фактор зменшення об'єму
13			30 г NaCl/дм^3	10,1	706	18,4
14	98,4	10,8	20 г NaCl/дм^3	15,5	460	12
15			10 г NaCl/дм^3	25,2	283	7,4
16	164	18,0	6,24 г HCl/дм^3	43,2	165	4,7

3.4. Дослідження впливу pH регенераційного розчину на хід регенерації природного цеоліту

У працях, присвячених дослідженню іонообмінних властивостей природного цеоліту, часто регенерацію проводять за підвищеного pH для інтенсифікації процесу регенерації [110,111,113,126]. У цій роботі було проведено два цикли насичення природного цеоліту з наступною його регенерацією розчином NaCl концентрацією 30 г/дм^3 з коректуванням pH до 11 та без його коректування.

Згідно з отриманими результатами (Рис. 3.12) підвищення pH регенераційного розчину не спричинює значного пришвидшення процесу регенерації. Ймовірною причиною цього є те, що природний цеоліт має розвинену внутрішню поверхню, регенерація якої переважно визначається внутрішньою дифузією всередині частинки цеоліту, а pH не відіграє значного впливу на цей процес.

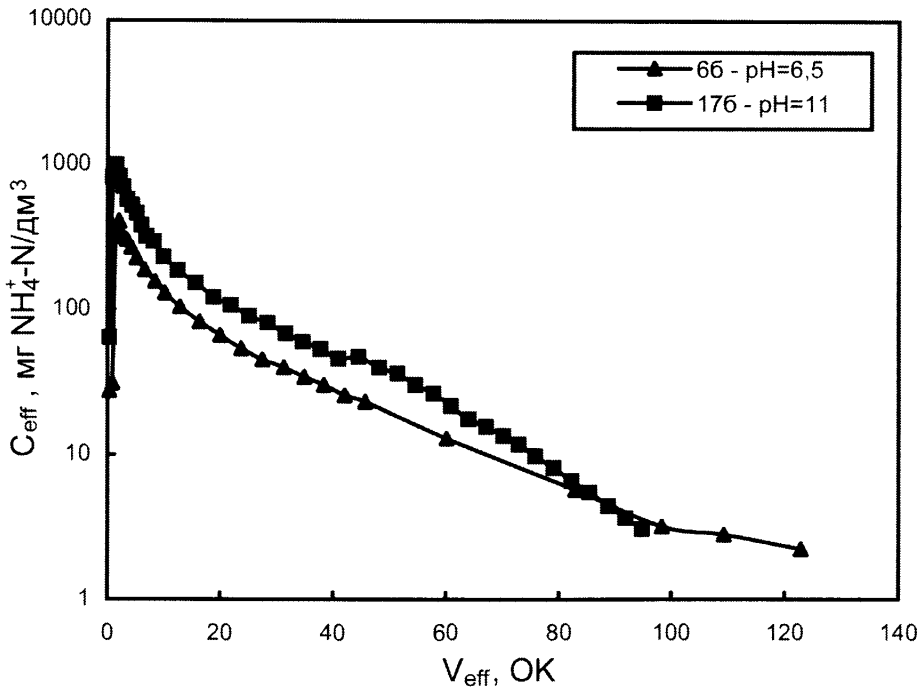

Рисунок 3.12 – Криві регенерації природного цеоліту з використанням розчину з різним значенням pH

З огляду на отримані результати регенерування природного цеоліту краще проводити розчином з нейтральним pH. Для підвищення середньої концентрації амонію в регенераті можна використовувати неповну регенерацію (Рис. 3.13).

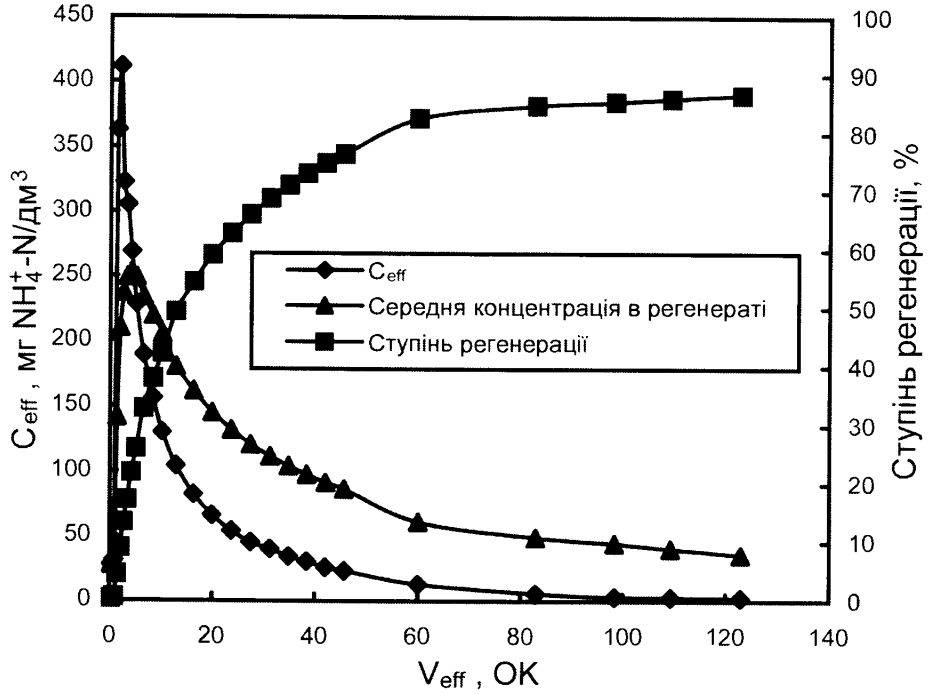

Рисунок 3.13 – Хід регенерації природного цеоліту (цикл 6б)

Для прикладу, в процесі пропускання 35 ОК регенеруючого розчину замість 123 ОК, середня концентрація амонійного азоту в регенераті зростає з 35 до 104 мг/дм^3 із зменшенням повноти регенерації з 87 до 71 %.

3.5. Порівняння ефективності застосування катіонітів КУ-2-8 та Purolite C104 з метою концентрування амонію зі стоків

У цій частині дослідження було проведено порівняння 2 циклів насичення регенерації сильнокислотного катіоніту КУ-2-8 з 1 циклом з використанням слабокислотного катіоніту Purolite C104. Як стоки використовували модельний розчин №3, як регенерат – розчин NaCl концентрацією 10 г/дм^3 та розчин HCl концентрацією 6,24 г/дм^3.

Незважаючи на свою високу обмінну ємність [125] Purolite C104 показав гірші результати очищення у порівнянні з катіонітом КУ-2-8 (Рис. 3.14). Проскок іонів амонію починається практично одразу після початку подачі стоків. Це пояснюється низькою селективністю цього типу катіоніту до іонів амонію (див. рівняння 1.10).

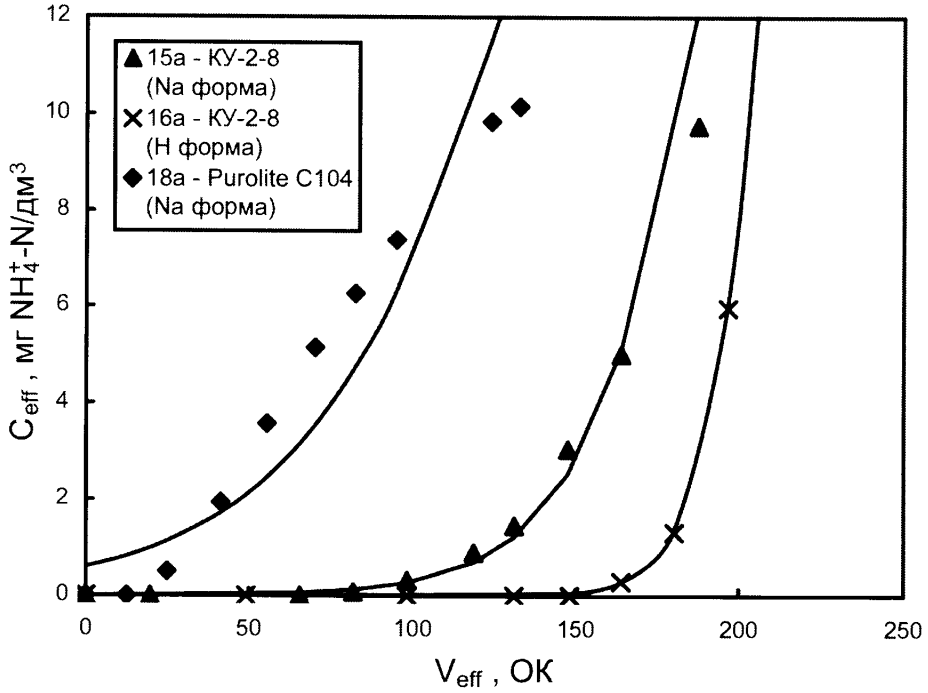

Рисунок 3.14 – Насичення сильно- та слабокислотних катіонітів амонієм з модельного розчину №3

Швидкість регенерації катіоніту Purolite C104 (Рис. 3.15) можна порівняти з відповідною швидкістю регенерації катіоніту КУ-2-8 з використанням розчину NaCl концентрацією 10 г NaCl/дм^3. Так, кількість регенераційного розчину, необхідна для повної регенерації, є приблизно однаковою. Проте, оскільки у фазі насичення катіонітом Purolite C104 було затримано набагато менше амонію, то і середня концентрація амонію у регенераті є нижчою. Так, розрахунок показав, що середня концентрація амонію в регенераті становить 178 мг NH_4^+-N/дм^3. Отже доцільність застосування катіоніту Purolite C104 для концентрування амонію з стоків є низькою.

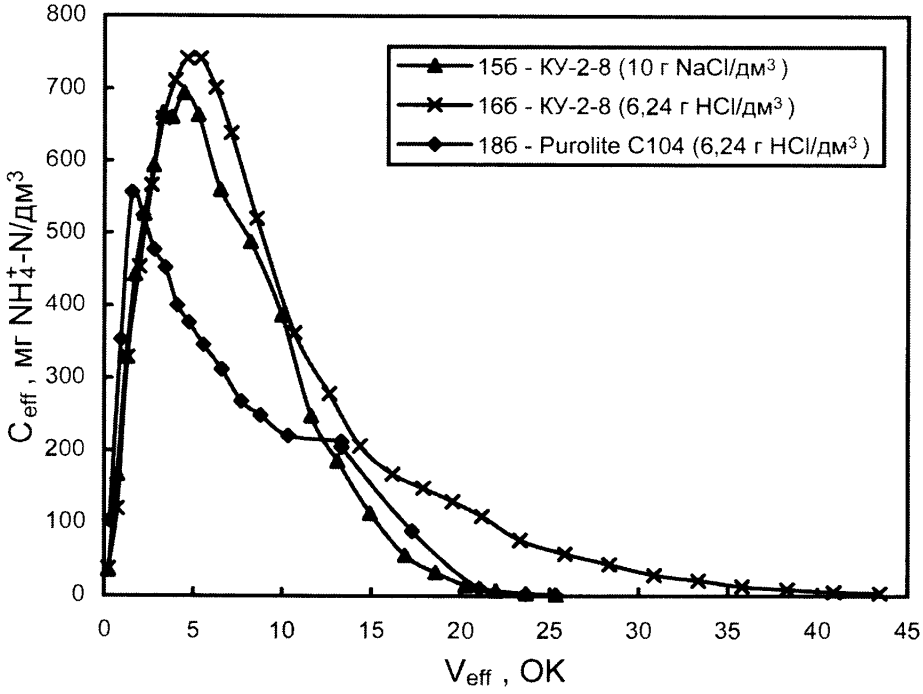

Рисунок 3.15. Регенерація сильно- та слабокислотного катіоніту

3.6. Порівняння селективності іонообмінних матеріалів до вилучення іонів амонію

У міських стоках окрім іонів амонію містяться інші іони, основними з яких є іони Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}. У підрозділі 3.1 було показано, що підвищення солевмісту стоків негативно відображається на процесі концентрування амонію. Проте ще одним недоліком підвищеного солевмісту є те, що не тільки амоній, але й інші іони можуть затримуватись іонообмінним матеріалом і концентруватись у регенераті. Концентрування іонів кальцію та магнію може призводити до випадання відповідних карбонатів у осад в процесі біологічного очищення, що може приводити до надмірної витрати джерела основності. Тому важливим є дослідження селективності іонообмінних матеріалів до поглинання амонію. У цій частині роботи іонообмінні матеріали насичувались амонієм з модельного розчину стоків №3. Окрім аналізу очищених стоків на амоній проводились аналізи на визначення загальної твердості стоків.

Як видно з графіків зміни концентрацій амонію та іонів твердості для вхідних та очищених стоків (Рис. 3.16-3.19), усі матеріали окрім природного цеоліту є більш селективними до поглинання іонів твердості. Для них ЗТ практивно не змінюється

впродовж усього експерименту і залишається на низькому рівні. Для природного цеоліту ЗТ очищених стоків стрімко зростає на початку експерименту і до його кінця майже досягає значень ЗТ для вхідних стоків.

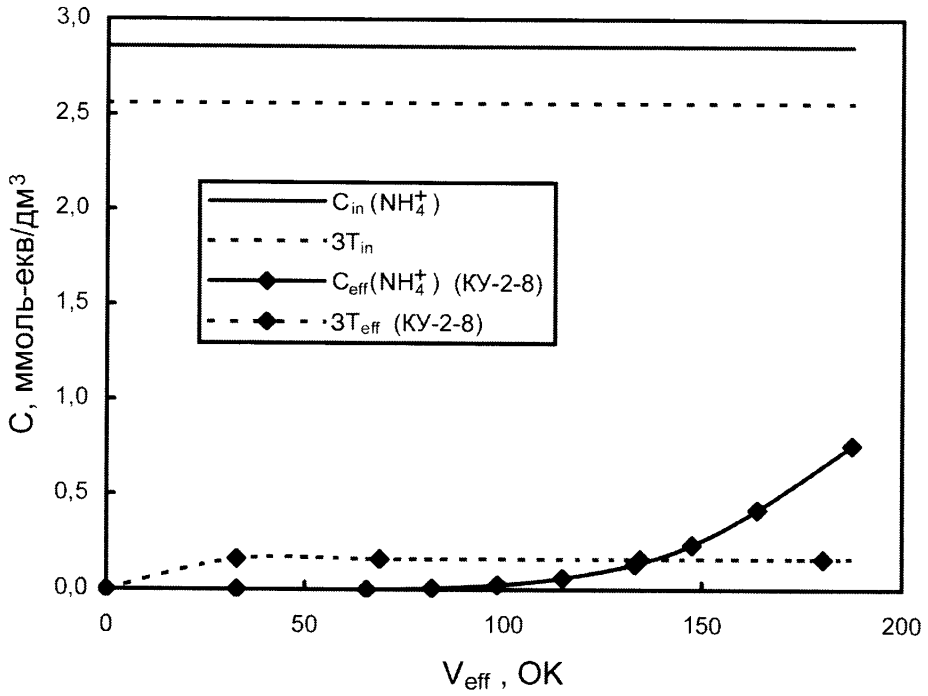

Рисунок 3.16 – Поглинання амонію та іонів твердості катіонітом КУ-2-8 (цикл 13а)

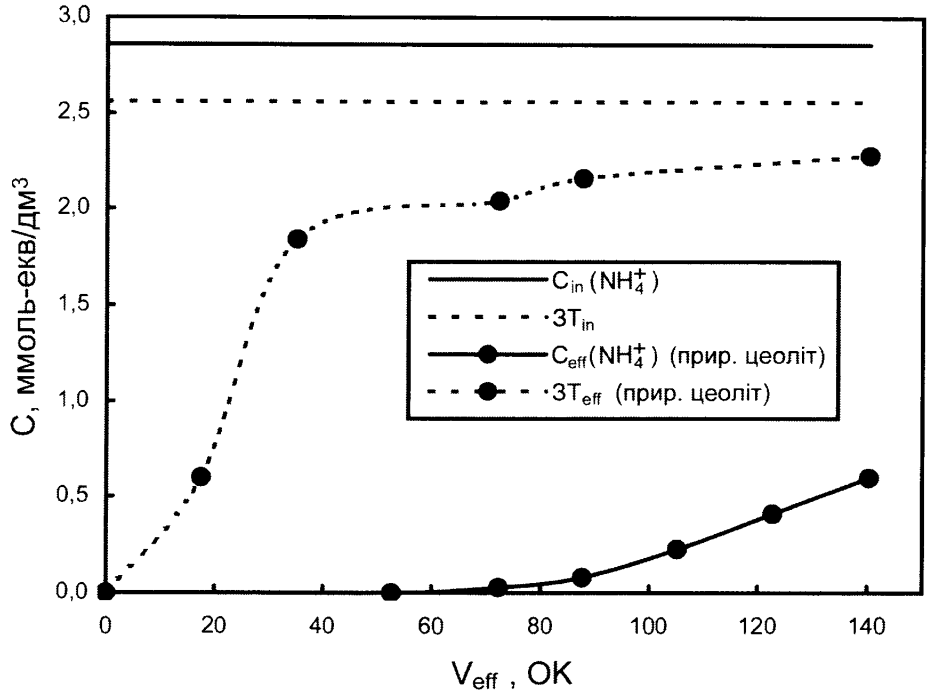

Рисунок 3.17 – Поглинання амонію та іонів твердості природним цеолітом (цикл 6а)

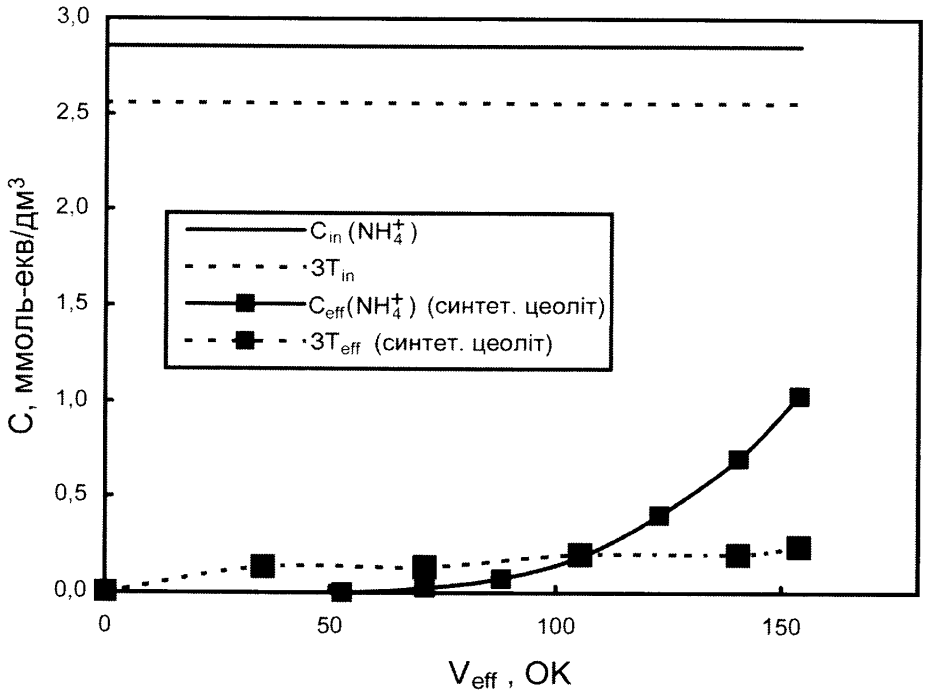

Рисунок 3.18 – Поглинання амонію та іонів твердості синтетичним цеолітом (цикл 9а)

Ці результати можна пояснити рядами селективності для сильно- та слабокислотних катіонітів та природного цеоліту (рівняння 1.9, 1.10 та 1.8 відповідно). Кількісно селективність поглинання амонію можна оцінити за допомогою коефіцієнтів селективності, розрахованих згідно рівняння (2.1). Цей коефіцієнт складає 13,1 для природного цеоліту, 0,3 для синтетичного цеоліту, 0,2 для катіоніту КУ-2-8, та 0,1 для катіоніту Purolite C104. Після проведення фази насичення природного цеоліту, лише менше ¼ центрів обміну зайняті іонами кальцію та магнію. Отже у відношенні до селективності вилучення амонію зі стоків, найкращих результатів можна досягнути з використанням природного цеоліту, тоді як інші іонообмінні матеріали є більш селективними до іонів твердості.

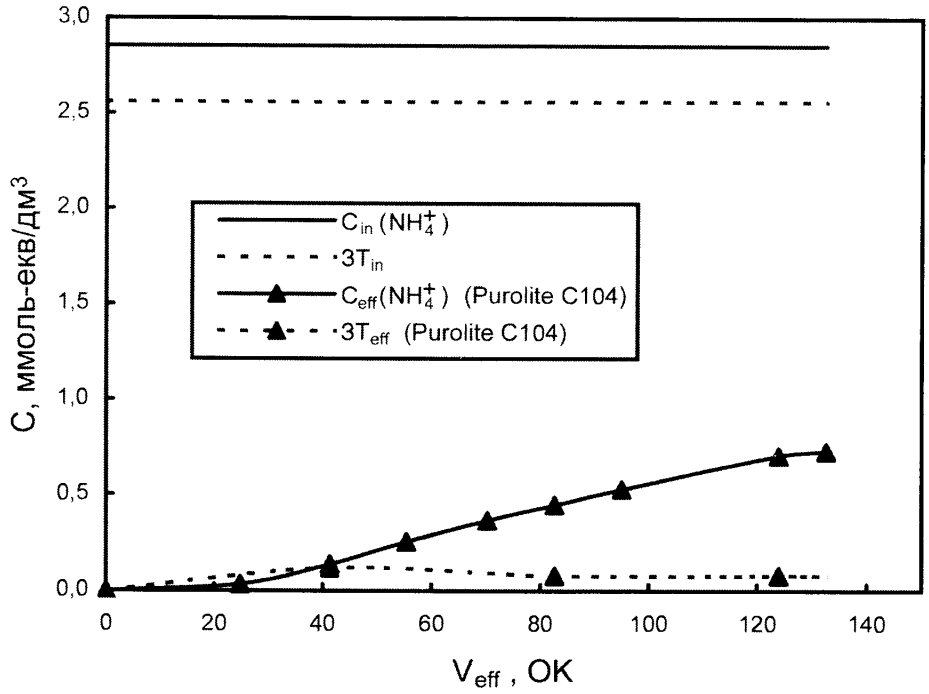

Рисунок 3.19 – Поглинання амонію та іонів твердості катіонітом Purolite C104 (цикл 18а)

3.7. Використання електропровідності для відслідковування процесу насичення іонообмінних матеріалів

Електропровідність у водному середовищі залежить від концентрації іонів, присутніх у ньому, їхньої активності та температури середовища. В процесі обміну іонів амонію на іон Na^+ у іонообмінних процесах ЕП зменшується, що пояснюється вищим значенням граничної еквівалентної провідності для іону амонію. У цій роботі було проведено 3 цикли насичення катіоніту КУ-2-8 з модельного розчину №3 та по одному циклу для природного та синтетичного цеоліту з паралельним вимірюванням ЕП очищених стоків.

Як показали результати (Рис. 3.20а) електропровідність стоків починає зростати після проскоку іонів амонію.

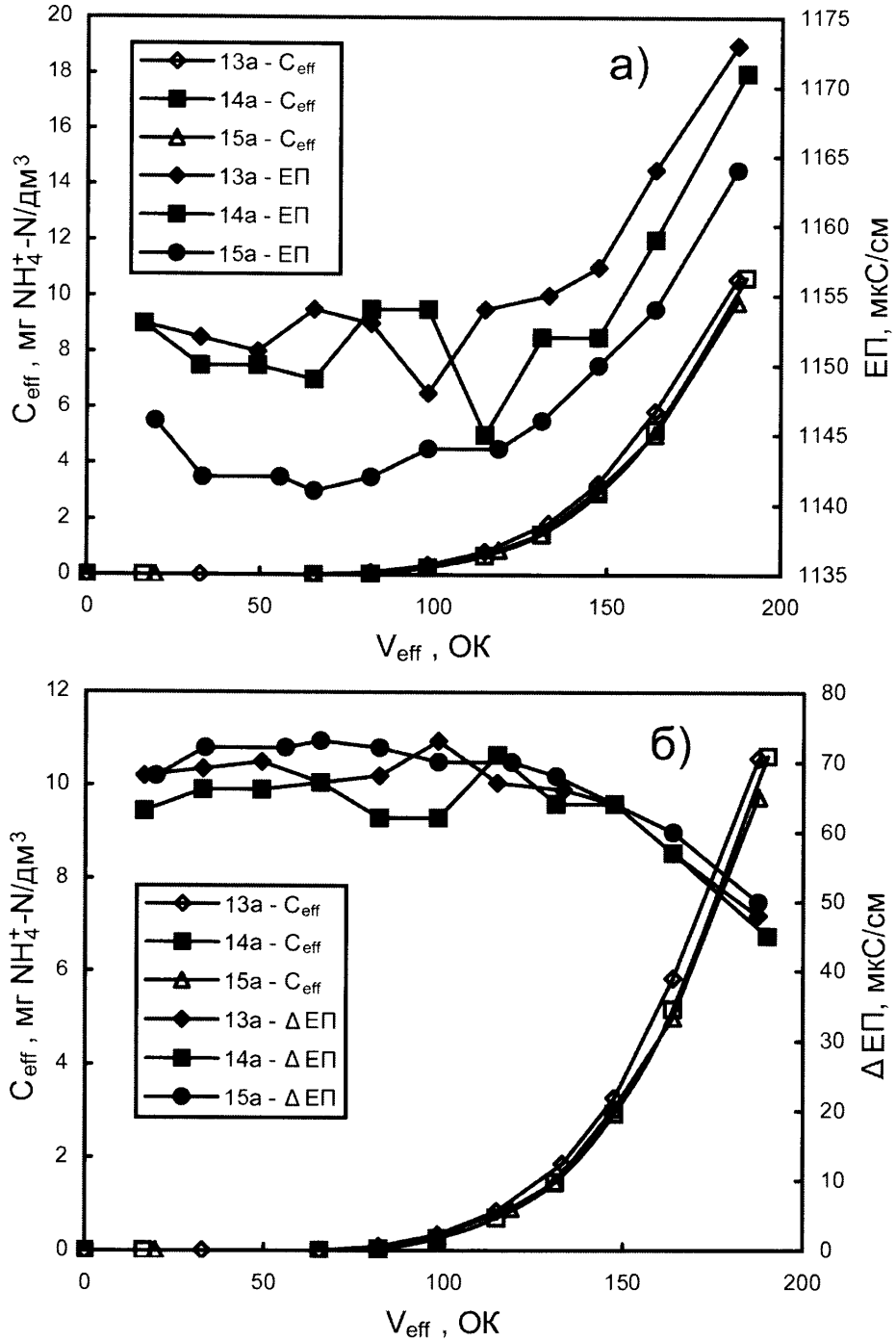

Рисунок 3.20 – Зміна електропровідності під час насичення катіоніту КУ-2-8 амонієм з модельного розчину №3: а – абсолютні значення ЕП, б – різниця ЕП для вхідних та очищених стоків.

Проте, кореляція ЕП з концентрацією амонію C_{eff} на виході з колони є неможливою, оскільки початкові значення для очищених стоків є у трьох випадках різними. Це пояснюється тим, що початкова ЕП модельного розчину була у трьох випадках дещо різною. Тому, якщо побудувати графіки у формі зміни ЕП вхідних та очи-

щених стоків, то графіки будуть практично накладатись (Рис. 3.20б). Це дає можливість побудови графіка кореляції ΔЕП з концентрацією амонію на виході з колони (Рис. 3.21).

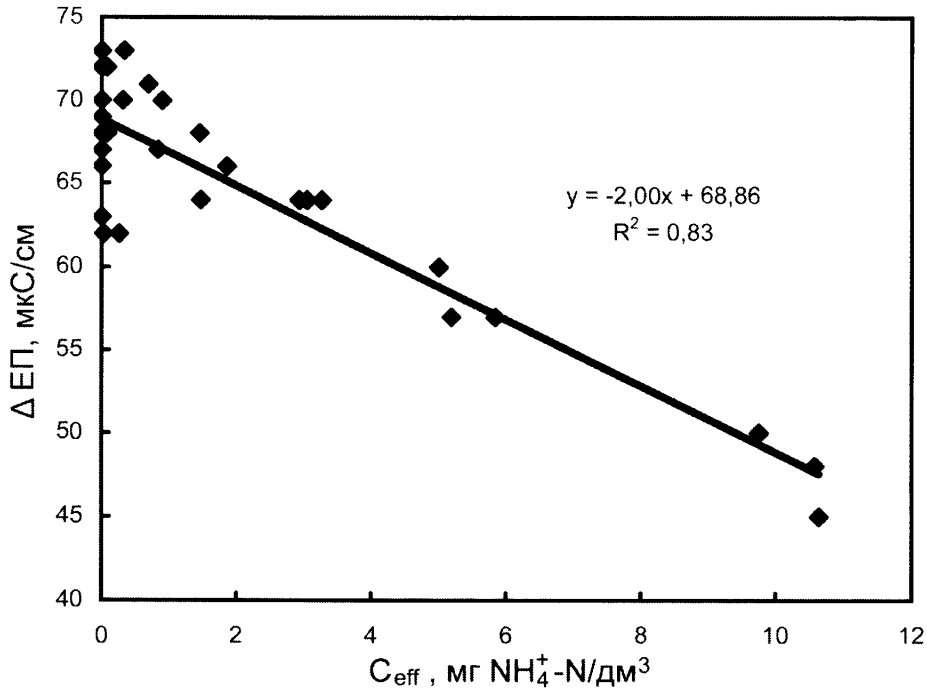

Рисунок 3.21 – Кореляція ΔЕП з концентрацією амонію на виході з колони для модельного розчину №3

Порівнюючи відповідні залежності для природного та синтетичного цеолітів (Рис. 3.22) можна прийти до висновку, що завжди спостерігається ріст електропровідності після виснаження ємності іонообмінного матеріалу, проте для кожного з матеріалів зміна ЕП є різною.

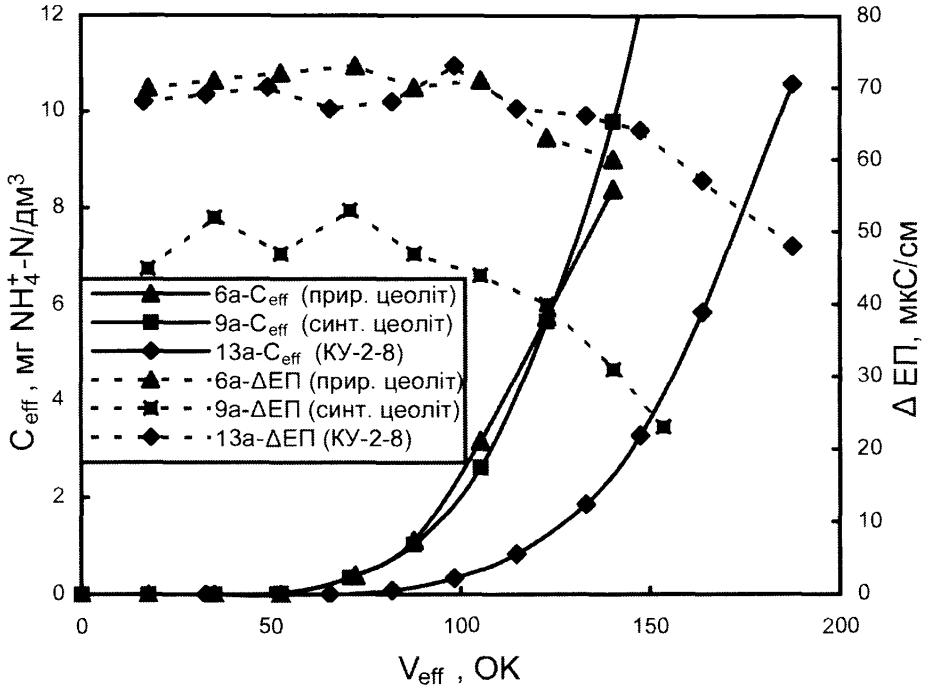

Рисунок 3.22 – Зміна електропровідності під час насичення іонообмінних матеріалів амонієм з модельного розчину №3

3.8. Моделювання процесу насичення іонообмінних матеріалів

Моделювання процесу насичення іонообмінних матеріалів було здійснено з використанням моделей Томаса та Адамса Богарта, описаних у розділі 1.3.5. У цьому розділі представлені результати моделювання для циклів насичення 1а-9а. Моделі також використовувались для апроксимації результатів інших циклів.

Згідно рівнянь моделей (1.11) та (1.12), будувались графіки залежності $\ln(C_0/C-1)$ від прокачаного об'єму стоків у моделі Томаса (рис. 3.23) та залежності $\ln(C/C_0)$ від часу з початку прокачування стоків у моделі Адамса Богарта (рис. 3.24). З рівнянь ліній тренду визначались кінетичні коефіцієнти процесу та максимальні обмінні ємності для різних модельних розчинів.

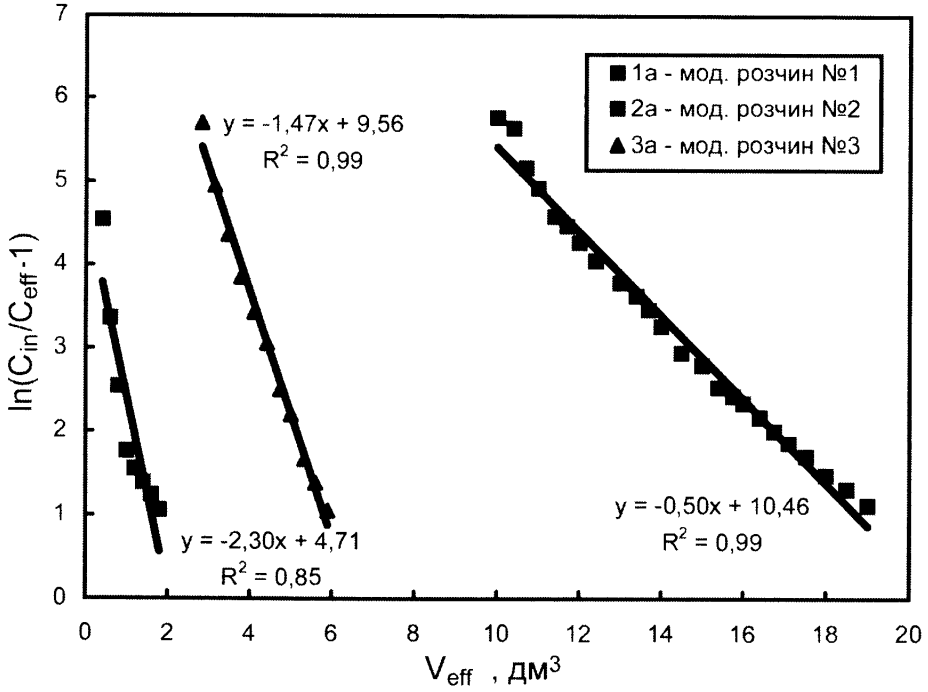

Рисунок 3.23 – Моделювання процесу насичення катіоніту КУ-2-8 з використанням моделі Томаса

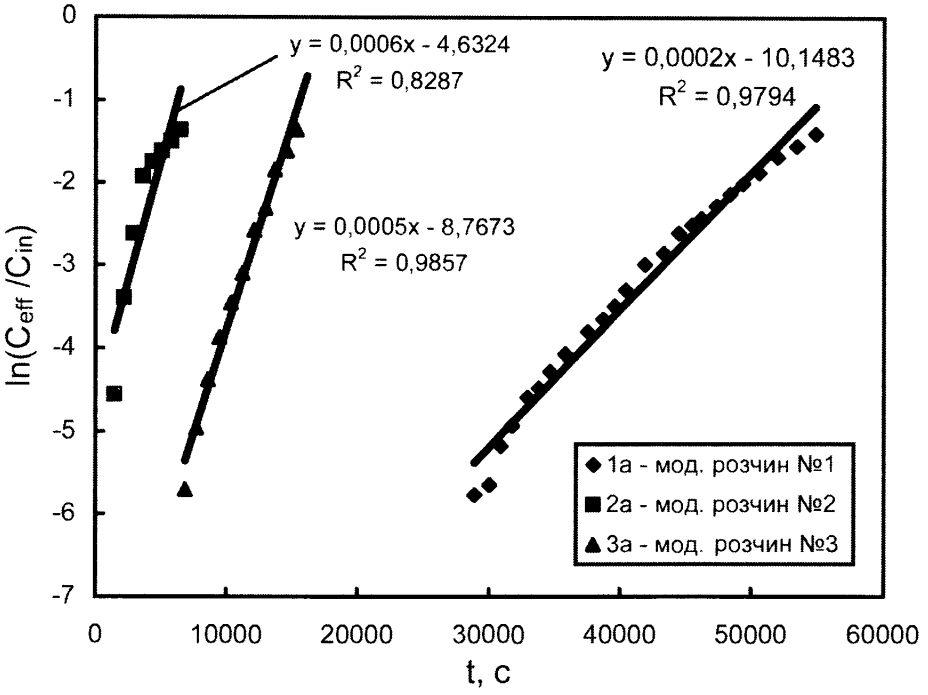

Рисунок 3.24 – Моделювання процесу насичення катіоніту КУ-2-8 з використанням моделі Адамса-Богарта

Як видно з результатів апроксимації (Таблиця 3.4), розрахована максимальна сорбційна ємність q_0 для умов досліджень для двох моделей відрізняється несуттєво.

вірогідність апроксимації в більшості випадків є більшою за 0,97, що говорить про задовільну відповідність моделей експериментальним даним. У випадку насичення модельним розчином №2 вірогідність апроксимації є нижчою. В усіх випадках апроксимація є кращою у випадку використання моделі Томаса. Тому саме ця модель використовувалась для апроксимації експериментальних даних. Результати показані на рис. 3.1-3.3, 3.7-3.8, 3.10 та 3.14, де суцільні лінії побудовані з використанням апроксимації експериментальних даних з використанням моделі Томаса. Отримані параметри для моделі Томаса дають можливість передбачати зміну концентрації іонів амонію на виході з колони для відповідних іонообмінних матеріалів за певних умов проведення іонного обміну.

Таблиця 3.4 – Результати моделювання процесу насичення іонообмінних матеріалів

№ циклу	Модель Томаса			Модель Адамса-Богарта			
	k_{Th}, дм^3/(г·с)	q_0, мг/г	R^2	k_{AB}, 10^{-7} г/с	N_0, мг/дм^3	q_0, мг/г	R^2
Катіоніт КУ-2-8							
1а	15,7	74,7	0,99	0,41	27898	76,7	0,98
2а	57,5	7,4	0,85	1,45	2906	8	0,83
3а	48,4	23,4	0,99	1,26	8778	24,1	0,99
Природний цеоліт							
4а	52,1	10,8	0,99	1,37	10459	10,9	0,98
5а	55,3	2,9	0,90	1,38	2979	3,1	0,88
6а	37,7	6,8	0,97	0,98	6753	7,0	0,96
Синтетичний цеоліт							
7а	10,5	31,8	0,97	0,28	19412	20,3	0,97
8а	46,9	5,7	0,93	1,19	3712	6,1	0,91
9а	37,1	10,6	0,99	0,93	6846	11,2	0,98

3.9. Використання катіоніту КУ-2-8 для концентрування амонію з реальних міських стоків

У цій частині роботи було проведено 5 циклів насичення-регенерації катіоніту КУ-2-8 з використанням реальних міських стоків після стадії анаеробного розкладу. У перших двох циклах (№ 19 та 20) порівнювались дві стратегії проведення процесу насичення. У циклі №19а процес насичення зупинявся коли C_{eff} було вище за $0,25C_0$; у циклі №20а процес насичення зупинявся як тільки C_{eff} було вище за межу чутливості методу аналізу. Регенерацію проводили розчином NaCl концентрацією 30 г/дм^3. У циклах 21-23 насичення проводили з використанням реальних стоків а регенерацію – з використанням розчину NaCl концентрацією 10 г/дм^3. В усіх п'яти циклах проводили постійне вимірювання електропровідності очищених стоків. Насичення та регенерація проводились за приблизно однакових витрат стоків та регенераційного розчину. Регенерат, отриманий у циклах 21-23, пізніше очищали від іонів амонію біологічним методом, результати очищення описані у розділі 4.4.

Оскільки використовувались реальні стоки, початкова концентрація амонію у них в п'яти циклах була різною (Таблиця 3.5).

Таблиця 3.5 – Результати насичення та регенерації катіоніту КУ-2-8 у циклах 19-23

	Насичення				Регенерація		
№ циклу	Концентрація амонію вихідних стоків, мг NH_4^+-N/дм^3	pH	ЕП$_{in}$, мкС/см	Динамічна обмінна ємність, мг NH_4^+-N/г	Регенер. р-ин	Об'єм регенер. р-ну, ОК	Середня конц. в регенераті, мг NH_4^+-N/дм^3
19	26,6	7,73	712	10,2	30 г	13,2	566
20	24,8	7,77	641	12,6	NaCl/дм^3	11,9	445
21	40,4	7,44	869	13,6	10 г	24,5	367
22	21,8	7,35	722	7,3	NaCl/дм^3	24,5	188
23	37,9	7,46	823	12,7		22,7	330

Як показали результати циклів 19-20 (Рис. 3.25) у випадку проведення процесу насичення катіоніту лише до моменту появи іонів амонію на виході з колони досягається менша динамічна обмінна ємність. Тому більш раціонально проводити процес насичення до концентрації амонію на виході з колони в межах 5-8 мг NH_4^+-N/дм^3. Так, кінцева концентрація амонію на виході з колони у циклі 19 була 7,2 мг NH_4^+-N/дм^3, а середня концентрація амонію в очищених стоках – 1,1 NH_4^+-N/дм^3, що у більшості випадків є достатнім ступенем очищення.

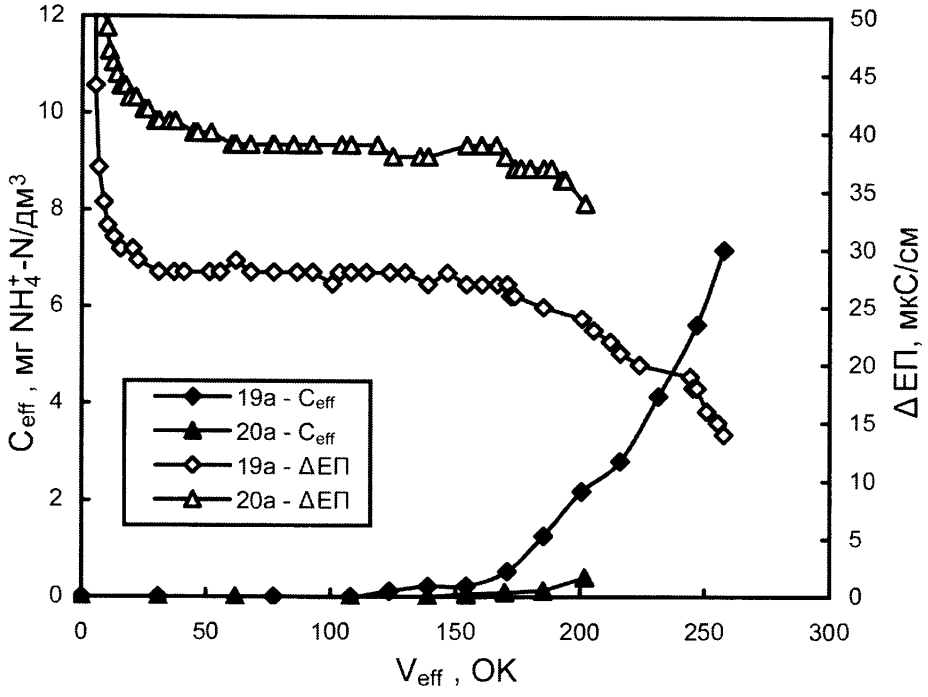

Рисунок 3.25 – Процес насичення катіоніту КУ-2-8 з використанням реальних стоків

В процесі регенерації катіоніту у циклі 19 (Рис. 3.26) отримується розчин амонію з концентрацією 566 мг NH_4^+-N /дм^3, що є на 27% вищим значенням ніж те, що отримане у циклі 20, де досягалась менша динамічна обмінна ємність катіоніту. Об'єм затраченого регенераційного розчину є однаковим у двох циклах. Середня концентрація амонію в регенераті отримана для реальних стоків є співрозмірною з концентрацією, отриманою для модельного розчину №3 (цикл 3, див. табл. 3.2).

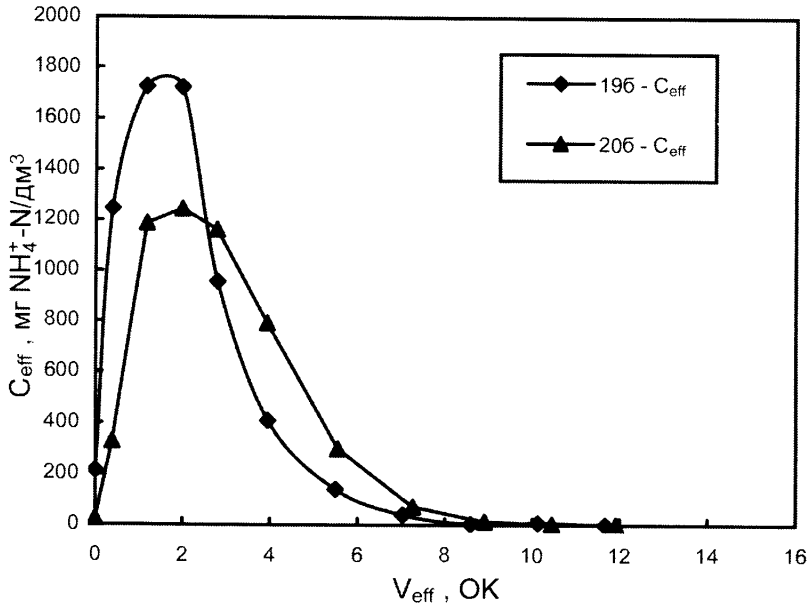

Рисунок 3.26 – Процес регенерації катіоніту КУ-2-8 після насичення амонієм з реальних стоків

У розділі 3.3 було показано, що навіть у випадку використання для регенерації розчину NaCl концентрацією 10 г/дм^3, концентрація амонію в отриманому регенераті є достатньою для застосування процесу автотрофного вилучення амонію для його очищення. Результати насичення катіоніту КУ-2-8 амонієм з реальних стоків (Рис. 3.27) та його регенерації розчином NaCl концентрацією 10 г/дм^3 (Рис. 3.28) підтверджують результати отримані у розділі 3.3.

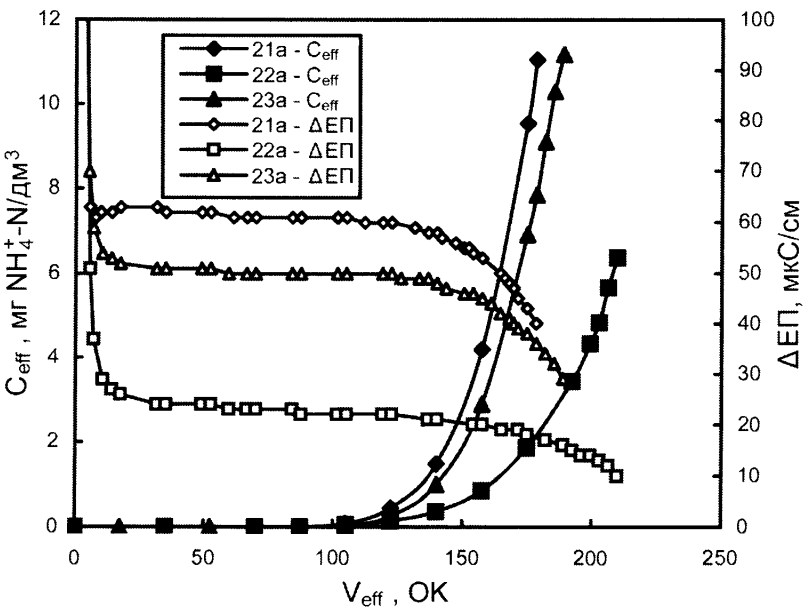

Рисунок 3.27 – Процес насичення катіоніту КУ-2-8 з використанням реальних стоків

Повної регенерації катіоніту можна досягти після пропускання 22,7-24,5 ОК регенераційного розчину. Отриманий регенерат має концентрацію амонію в межах 188-367 мг NH_4^+-N /дм^3.

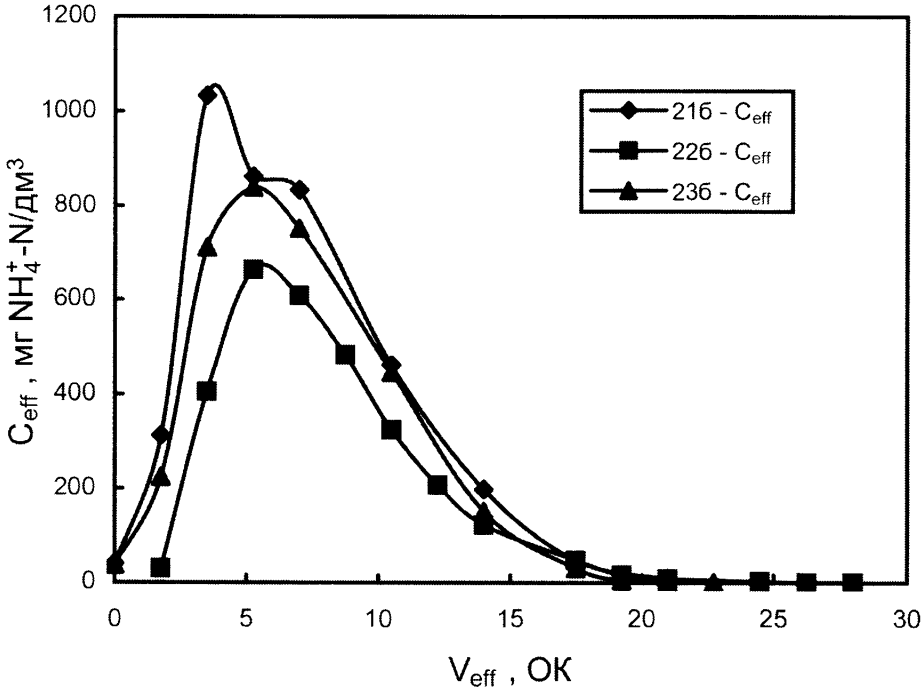

Рисунок 3.28 – Процес регенерації катіоніту КУ-2-8 після насичення амонієм з реальних стоків

Як видно з Рис. 3.25 та 3.27, 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 вхідних та очищених стоків є різною у всіх 5 випадках, що внеможливлює побудову залежності аналогічної до тої, що представлена на Рис. 3.21. Різну початкову ΔЕП можна пояснити відмінними концентраціями амонію, а також інших катіонів, у вхідних стоках. Можна припустити, що зміна відношення різниці ЕП вхідних та очи-

щених стоків до початкової різниці ЕП з врахуванням концентрації амонію у вхідних стоках може корелювати з концентрацією амонію на виході з колони:

$$C_{eff} = k\frac{ЕП_{in} - ЕП_{eff}}{ЕП_{in} - ЕП^0}\cdot C_{in}, \qquad (3.1)$$

де C_{eff} та $ЕП_{eff}$ – концентрація амонію та електропровідність очищених стоків, C_{in} та $ЕП_{in}$ - концентрація амонію та електропровідність вхідних стоків, $ЕП^0$ – електропровідність сталого періоду до моменту проскоку, k - коефіцієнт.

Перевірка цієї залежності була здійснена з використанням даних циклів 15, 19, 21-23, де використовувались модельний розчин стоків №3 та реальні стоки (Рис. 3.29).

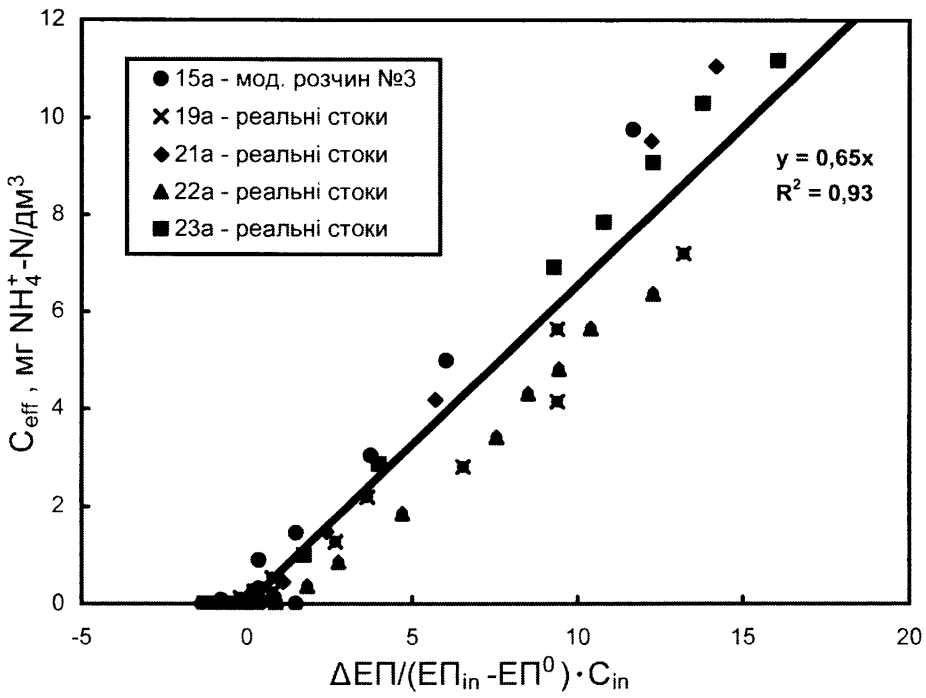

Рисунок 3.29 – Кореляція ΔЕП з концентрацією амонію на виході з колони для різного типу стоків

Дані теоретичної моделі добре апроксимуються з отриманими значеннями концентрації амонію на виході з колони, коефіцієнт детермінації становить 0,93. Згідно рис. 3.29 рівняння 3.1 набуває вигляду:

$$C_{eff} = 0{,}65\frac{ЕП_{in} - ЕП_{eff}}{ЕП_{in} - ЕП^{0}} \cdot C_{in} \qquad (3.2)$$

3.10. Висновки та узагальнення третього розділу

Згідно з результатами, отриманими в процесі проведення експериментів, описаних у розділі 3, можна зробити такі висновки:

- Ємність катіоніту КУ-2-8, природного та синтетичного цеоліту до іонів амонію зменшується за умови зростання pH та підвищення солевмісту стоків.
- У випадку використання стоків, наближених за катіонним складом до міських, найвища ємність досягається для катіоніту КУ-2-8, тоді як природний та синтетичний цеоліт показують майже однакову ємність, яка є нижчою за ємність катіоніту КУ-2-8.
- Найшвидша регенерація спостерігалась для катіоніту КУ-2-8, а найповільніша – для природного цеоліту. Регенерація синтетичного цеоліту проходила за швидкостей, що мають проміжні значення.
- Зменшення швидкості прокачування з $30{,}6 \cdot 10^{-3}$ ОК/с до $11{,}4 \cdot 10^{-3}$ ОК/с приводить до незначного зростання обмінної ємності катіоніту КУ-2-8.
- Навіть за концентрації NaCl у регенераційному розчині 10 г/дм^3 отриманий регенерат має високий вміст амонійного азоту (283 мг/дм^3), що дозволяє застосовувати біологічний процес часткової нітритації/Anammox для його очищення. Проводити регенерацію розчином кислоти є недоцільно.
- Застосовувати катіоніт Purolite C104 з метою концентрування амонію зі стоків є недоцільно через низьку ємність цього катіоніту до іонів амонію.
- Катіоніт КУ-2-8 та синтетичний цеоліт є більш селективними до поглинання іонів твердості, тоді як природний цеоліт є більш селективним до поглинання іонів амонію. Тому катіоніт КУ-2-8 рекомендується для використання з метою концентрування амонію за високого молярного відношення амонію до іонів твердості, тоді як для стоків з низьким значенням цього відношення рекомендується застосовувати природний цеоліт. Регенерацію природного цеоліту варто здійснювати розчином NaCl без коректування pH.

- Моделі Томаса та Адамса-Богарта добре апроксимують експериментальні дані процесу насичення іонообмінних матеріалів амонієм, причому модель Томаса показує вищі коефіцієнти детермінації.
- Електропровідність може успішно використовуватись для відслідковування процесу насичення іонообмінних матеріалів.
- Концентрування амонію з реальних міських стоків з використанням катіоніту КУ-2-8 проходить з ефективністю близькою до тої, що отримана для модельних стоків.

Основні результати досліджень, описаних у 3 розділі дисертаційної роботи, відображені в публікаціях [156–160].

РОЗДІЛ 4
ДОСЛІДЖЕННЯ БІОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

4.1. Оцінка факторів, що мають вплив на активність Anammox бактерій

У цьому розділі показані результати дослідження залежності швидкості процесу Anammox від сумісного впливу температури та вмісту субстрату. Амоній та нітрит є головними субстратами для бактерій Anammox, тому підвищення вмісту субстрату повинно збільшувати активність бактерій в зв'язку з пришвидшенням дифузії їх у глибину біоплівки та через мембрани бактерій. Водночас, підвищена концентрація амонію та нітриту зменшує активність бактерій Anammox [78,149]. Проте зменшення активності бактерій у різних працях спостерігалось за різних концентрацій.

В усіх вище згаданих працях дослідники, які вивчали інгібування процесу Anammox амонієм та нітритом, використовували концентрацію у мг/дм^3 або ммоль/дм^3 для позначення рівня амонію та нітриту, які подавлюють процес. Проте Антонізен [77], який вивчав нітритацію та нітратацію, зробив висновок, що не іони амоню та нітриту, а неіонізовані їхні форми – вільний аміак та вільна азотиста кислота пригнічують нітрифікацію. Ситуація може бути аналогічною і з процесом Anammox і саме ВА та ВАК можуть бути прямими субстратами процесу, тому у цій роботі відношення ВА/ВАК та сума амонійного та нітратного азоту (загальний азот) використовувались як параметри, що показували вміст субстрату процесу Anammox.

Оскільки перша група експериментів не виявила максимальних значень САА для проміжку значень факторів, що вивчались, то було вирішено зробити другу групу тестів і змістити проміжки значень факторів у напрямку збільшення САА. Значення параметру ВА/ВАК використовувались у логарифмічній шкалі для того, щоб дослідити ширший інтервал значень. Інтервали дослідження двох тестів є наведені у Таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Проміжки значень факторів, що вивчались у двох групах експериментів

	Перша група експериментів			Друга група експериментів		
	ЗА, мг N/дм^3	ВА/ВАК	Т, °С	ЗА, мг N/дм^3	ВА/ВАК	Т, °С
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

Для першої групи експериментів використовувалась CCF модель з двома центральними точками (16 експериментів). Експериментальна робота для другої групи включала 17 експериментів. У цьому випадку використовувалась повнофакторна модель з двома центральними точками для того, щоб використати дані першої групи експериментів, що лежали у проміжку другої групи. Значення для концентрацій амонійного та нітратного азоту та pH для проведення визначень САА були вибрані такими, щоб досягались значення ЗА та ВА/ВАК відповідно до плану експерименту. Концентрації ВА та ВАК розраховувались згідно формул (4.1) та (4.2) відповідно, які вперше були описані у [77].

$$BA = \frac{10^{pH}}{e^{\frac{6344}{T}} + 10^{pH}} \cdot C_{NH_4-N} \tag{4.1}$$

$$BAK = \frac{1}{e^{\frac{-2300}{T}} \cdot 10^{pH}} \cdot C_{NO_2-N} \tag{4.2}$$

4.1.1. Результати першої групи експериментів. Список першої групи експериментів разом з значеннями Т, ЗА, ВА/ВАК, pH, C(NH_4^+-N) та C(NO_2^--N), що використовувались в експериментах, а також визначена САА для цих умов наведені у таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Список параметрів першої групи тестів

Номер експерименту	ЗА, мг/дм^3	ВА/ВАК	Т, °С	pH	C(NH_4^+-N), мг/дм^3	C(NO_2^--N), мг/дм^3	САА, г N/(м^2·доба)
N1	100	0,3	15	6,26	50	50	1,06
N2	100	0,3	30	5,93	50	50	2,74
N3	500	0,3	15	6,26	250	250	1,14
N4	500	0,3	30	5,93	250	250	5,15
N5	100	3000	15	8,27	50	50	0,71
N6	100	3000	30	7,95	50	50	2,57
N7	500	3000	15	8,27	250	250	0,71
N8	500	3000	30	7,95	250	250	3,99
N9	300	30	15	7,26	150	150	0,87
N10	300	30	30	6,93	150	150	3,92
N11	100	30	22,5	7,09	50	50	1,33
N12	500	30	22,5	7,09	250	250	2,28
N13	300	0,3	22,5	6,09	150	150	2,63
N14	300	3000	22,5	8,10	150	150	1,74
N15	300	30	22,5	7,09	150	150	2,05
N16	300	30	22,5	7,09	150	150	2,08

Після створення моделі використання методу MLR дозволило класифікувати експеримент N2 як грубу помилку. Після виключення експерименту з даних, що опрацьовувались програмою, та створення моделі за новим масивом даних був побудований остаточний графік (Рис. 4.1). Значення для стовпчиків в узагальнюючому графіку такі: R^2>0,99, Q^2=0,98, достовірність моделі=0,61, повторюваність>0,99. Ці значення показують, що модель добре узгоджується з експериментальними даними і може використовуватись для прогнозування значень САА у аналізованому проміжку значень факторів.

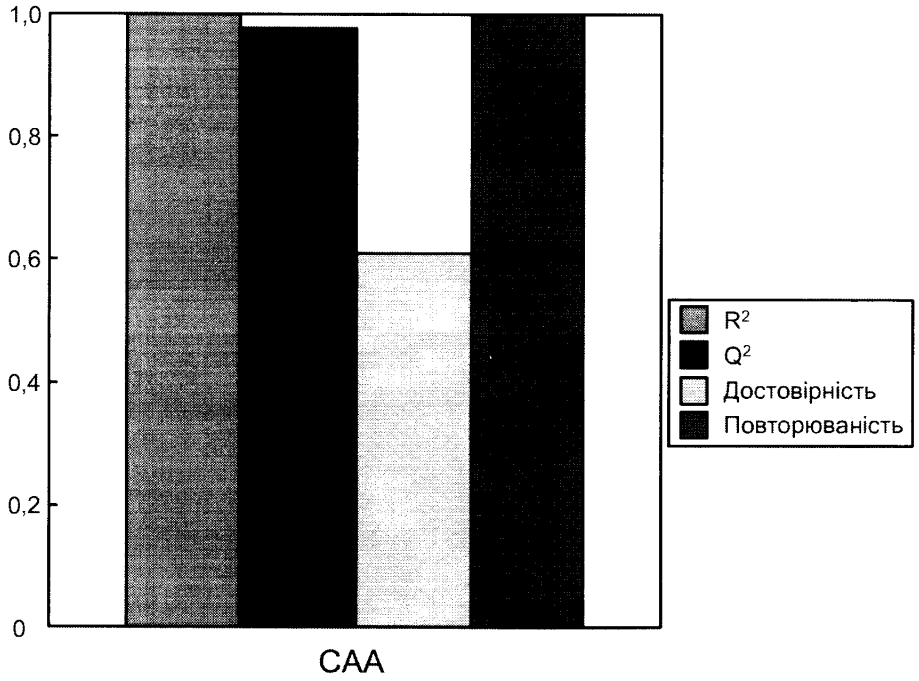

Рисунок 4.1 – Графік результату побудови моделі для першої групи експериментів

Після створення моделі було побудовано графік коефіцієнтів для того, щоб оцінити наскільки вибрані фактори впливають на CAA (Рис. 4.2). Абсолютні значення коефіцієнтів факторів такі: β_T=1,48, $\beta_{ЗА}$=0,39, $\beta_{ВА/ВАК}$=-0,39.

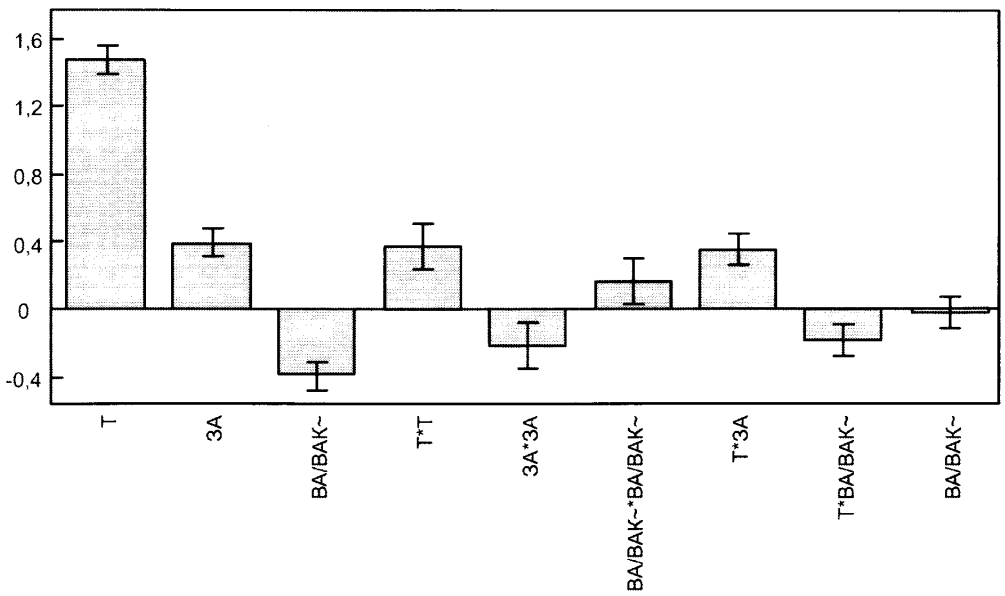

Рисунок 4.2 – Коефіцієнти впливу для першої групи експериментів

Відповідно до графіку коефіцієнтів (Рис. 4.2) найбільший вплив на відгук має температура. Два інші фактори – ЗА та ВА/ВАК – також впливають на САА, але менше ніж температура. Співвідношення між факторами також відповідно має вплив на САА. З графіка видно, що підвищення температури та загального азоту має позитивний вплив на САА, а підвищення ВА/ВАК веде до пониження САА. Зі значення коефіцієнтів можна сказати, що ЗА та ВА/ВАК мають однаковий абсолютний вплив.

Для наступного аналізу моделі будувались тривимірні поверхневі графіки. На Рис. 4.3 а-в показана залежність САА від Т та ВА/ВАК за незмінних значень ЗА, які становлять 100, 300 та 500 мг/дм^3 відповідно. Варто зазначити, що оскільки була обрана логарифмічна трансформація значень ВА/ВАК для створення проекту, значення параметру показані у логарифмічній формі.

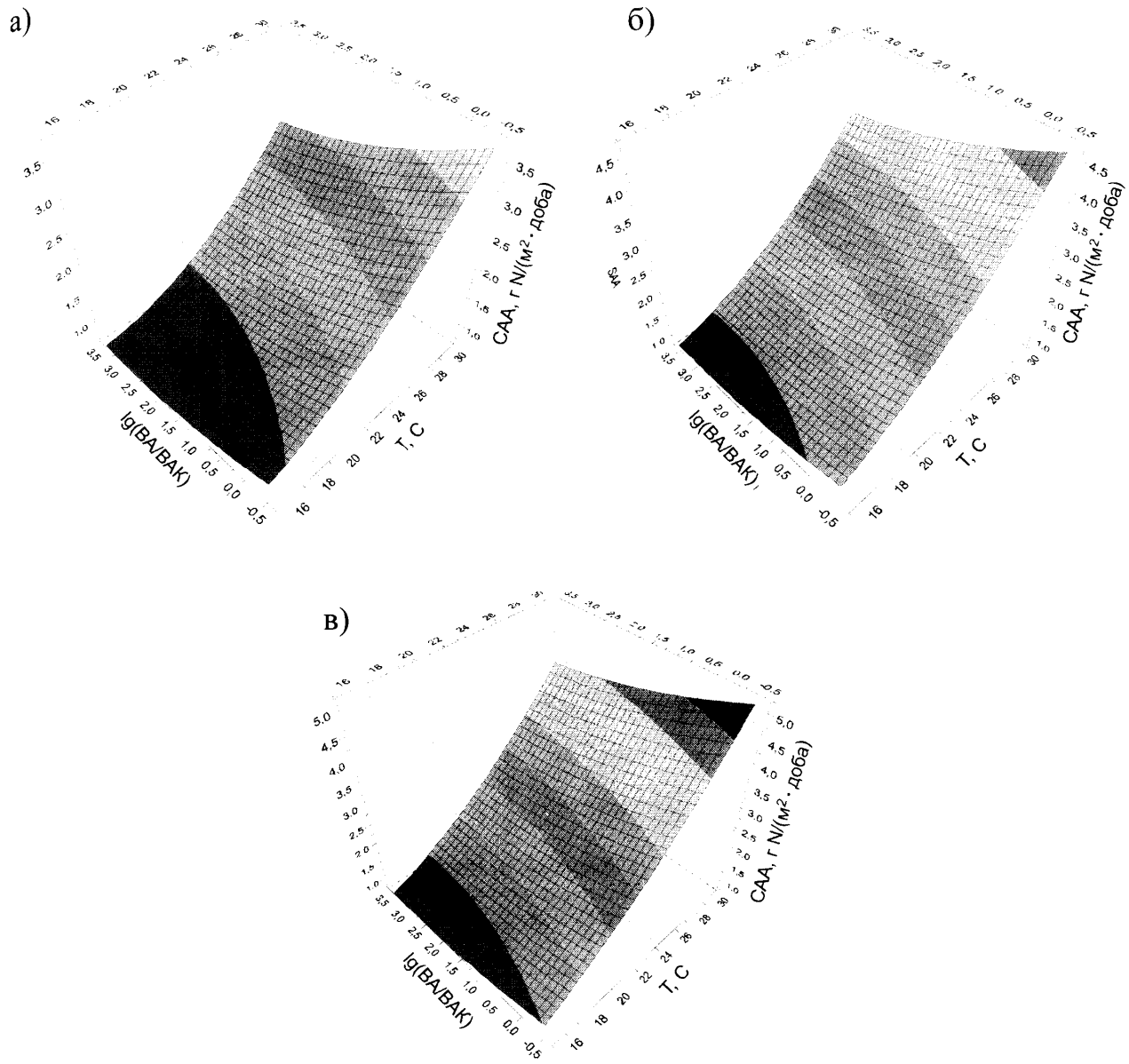

Рисунок 4.3 – Залежність САА від температури та ВА/ВАК за незмінних значень ЗА: а) ЗА=100 мг/дм^3; б) ЗА=300 мг/дм^3; в) ЗА=500 мг/дм^3

Те, що температура має найбільший вплив на САА, можна також побачити з графіків, приведених на рис. 4.3. Форма графіків росту САА з ростом температури є приблизно такою ж для різних умов (ВА/ВАК та ЗА). На Рис. 4.4 показано графік залежності САА від температури з ЗА та ВА/ВАК, що знаходяться на середніх значеннях, а також інтервал 95% достовірності.

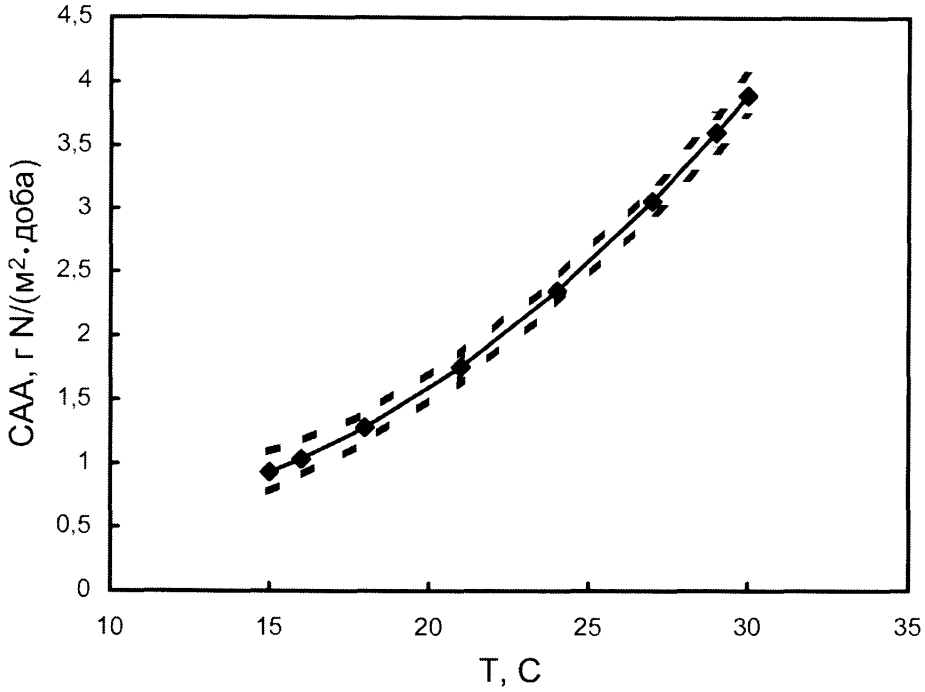

Рисунок 4.4 – САА як функція температури з ЗА рівним 300 мг/дм^3 та ВА/ВАК рівним 30. Штрихові лінії показують інтервал 95% достовірності

Щоб визначити незалежний вплив температури на САА, були побудовані графіки відносного росту САА з ростом температури, де ЗА та ВА/ВАК знаходяться у нижніх, центральних та вищих значеннях (Рис. 4.5 а-е). Найнижче значення САА було вибрано за базове значення.

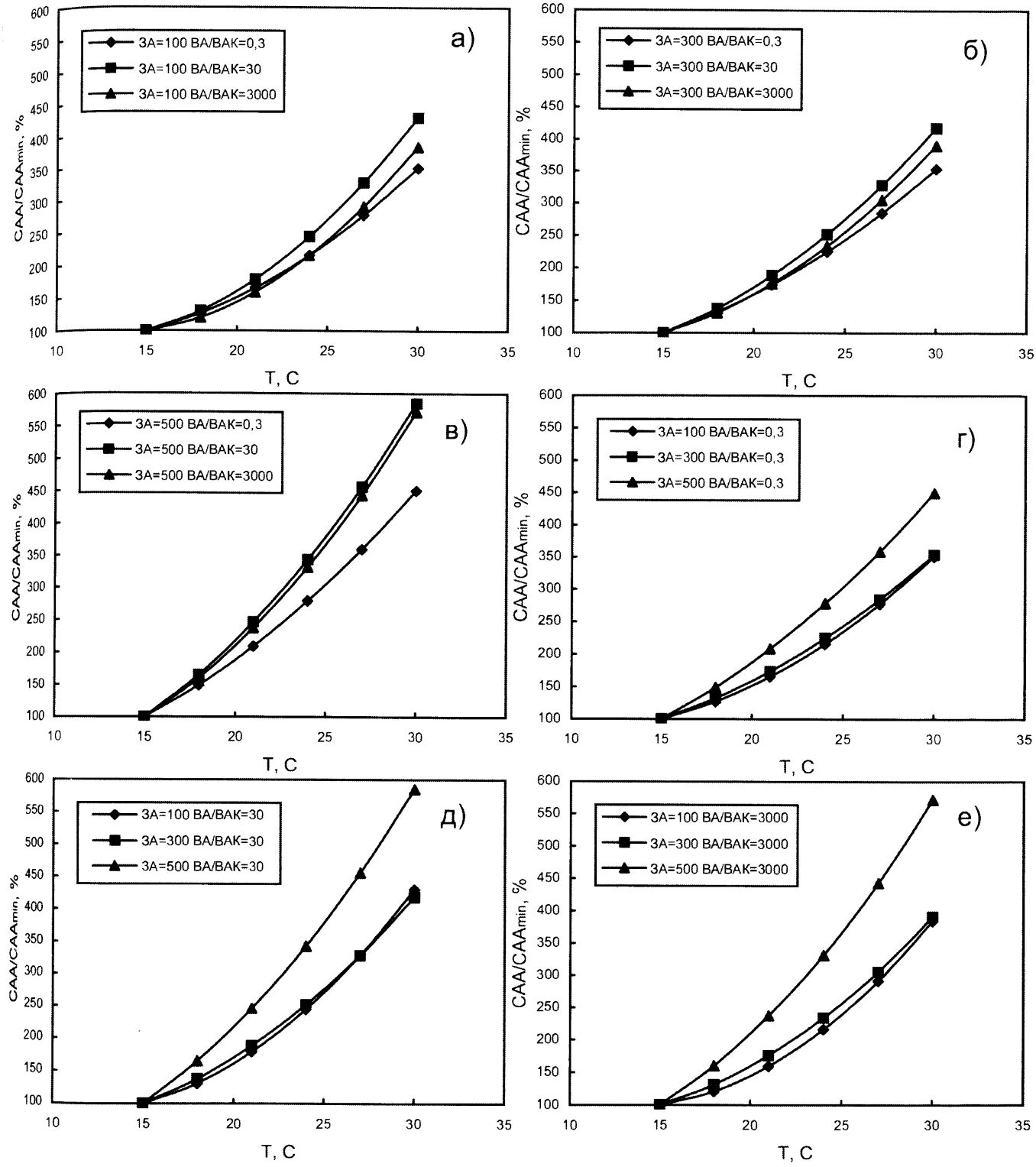

Рисунок 4.5 – Відносний ріст САА залежно від температури для різних значень ЗА та ВА/ВАК

Як видно з наведених графіків, температура має різний вплив на САА залежно від значень ЗА та ВА/ВАК. З графіків також чітко видно, що найбільший відносний ріст САА спостерігається за високих значень ЗА. Ріст температури з 15 до 30 °С

призводить до росту САА на 250-484%, що відповідає росту САА на 8,7-12,5% для кожного підвищення температури на 1 °С.

Вплив температури на біологічні процеси, як і на хімічні, може бути виражений енергією активації. У роботі [161] використовувалась форма рівняння Арреніуса доб змоделювати залежність продуктивності процесу CANON від температури:

$$CAA_T = CAA_{293} \cdot e^{-\frac{E_{act} \cdot (293-T)}{R \cdot 293 \cdot T}} \quad (4.3)$$

де CAA_T – специфічна активність Anammox за температури Т;

CAA_{293} – специфічна активність Anammox за температури 293 К;

E_{act} – енергія активації реакції Anammox;

R – універсальна газова стала, рівна 8,31 Дж/(моль К).

Енергія активації, яка може бути обчислена з цього рівняння, використовується як міра температурної залежності швидкості біологічних процесів.

Для графіків, наведених на Рис. 4.5 а-е енергія активації була розрахована за формулою (4.3) та складала від 67 до 86 кДж/моль. Ці значення узгоджуються зі значенням у 70 кДж/моль, що було отримано у праці [162] та є близькими до 63 кДж/моль, яке отримане у [73].

На Рис. 4.6 а-в наведені графіки залежності САА від ЗА та ВА/ВАК з температурою, що становить 15, 22,5 та 30 °С відповідно.

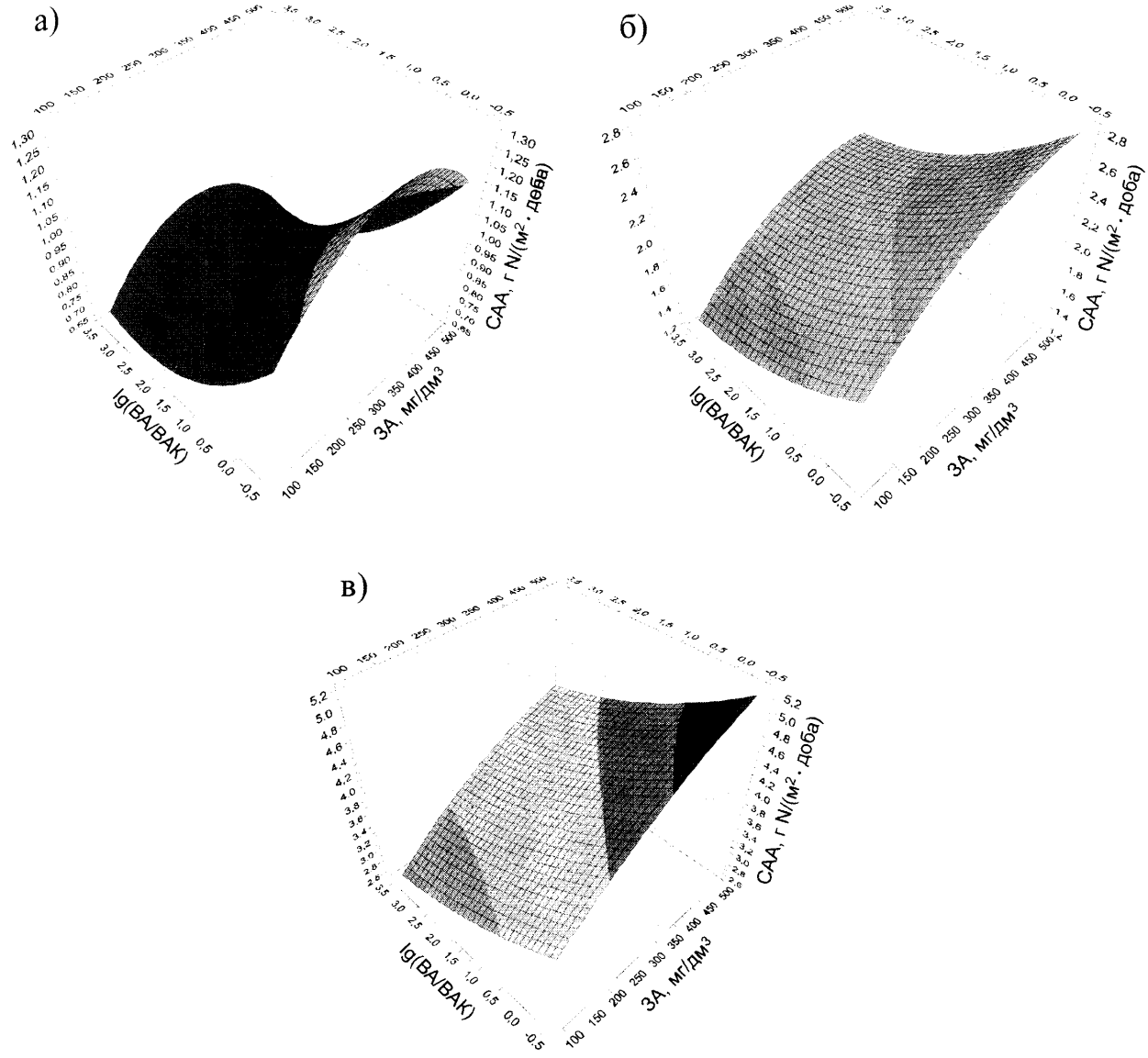

Рисунок 4.6 – Залежність САА від ЗА та ВА/ВАК для сталих значень температури: а) Т=15 °С; б) Т=22,5 °С; в) Т=30 °С

Оскільки нагрівати вхідну стічну воду є невигідно через високі енергозатрати, важливо підтримувати інші параметри, що впливають на САА на оптимальних рівнях. З Рис. 4.6 видно, що зниження значення ВА/ВАК завжди спричинює зростання САА у межах досліджуваних значень. Зростання САА є неоднаковим для різних температур та ЗА. Це ілюструють побудовані графіки відносного росту САА (центральна точка була взята за основу) зі спаданнямм ВА/ВАК для температур 15, 22,5 та 30 °С та ЗА, рівному 300 мг/дм^3, які наведені на Рис.4.7.

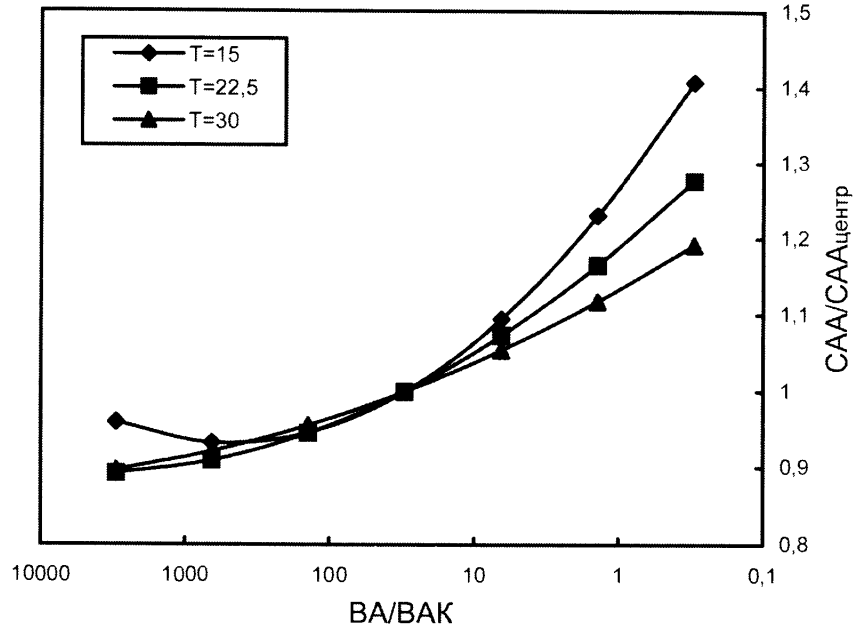

Рисунок 4.7 – Відносна залежність САА від ВА/ВАК для концентрації ЗА 300 мг/дм^3

Як видно із графіків (Рис. 4.7), з ростом температури залежність САА від ВА/ВАК дещо зменшується. З Рис.4.6 а також видно, що вплив ЗА на САА є різним для різних температур. Для температури 15 °С САА досягає максимальних значень коли ЗА є у проміжку 300-350 мг/дм^3. Добре це ілюструє графік, приведений на рис. 4.8.

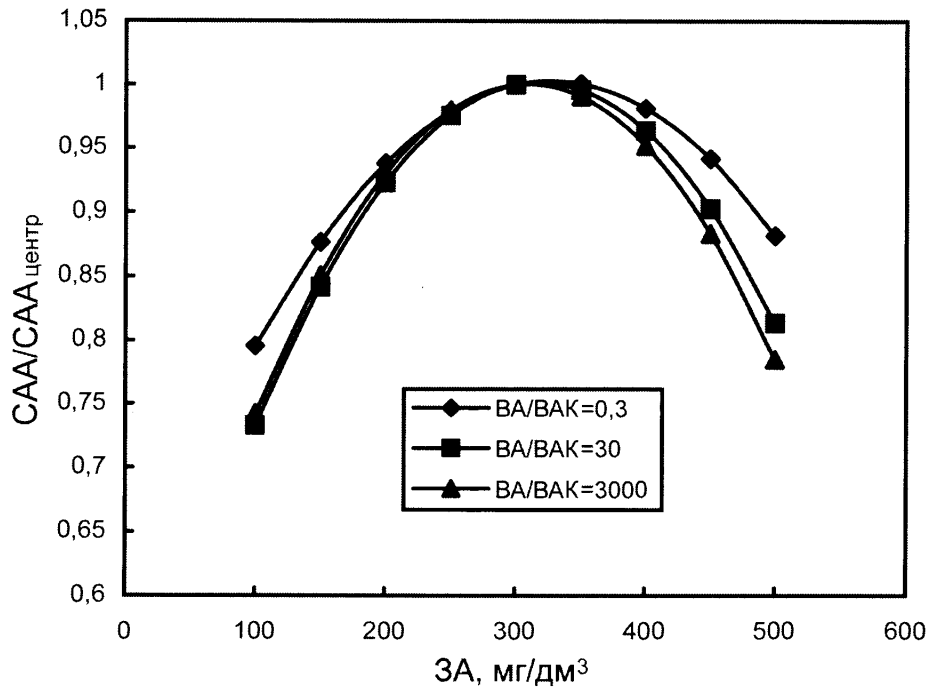

Рисунок 4.8 – Відносна залежність САА від ЗА за Т=15 °С

Для температур 22,5 та 30 °С підвищення ЗА у проміжку досліджуваних значень факторів експерименту ведуть до підвищення САА. На Рис. 4.9 а-б показані відповідні графіки відносного підвищення САА.

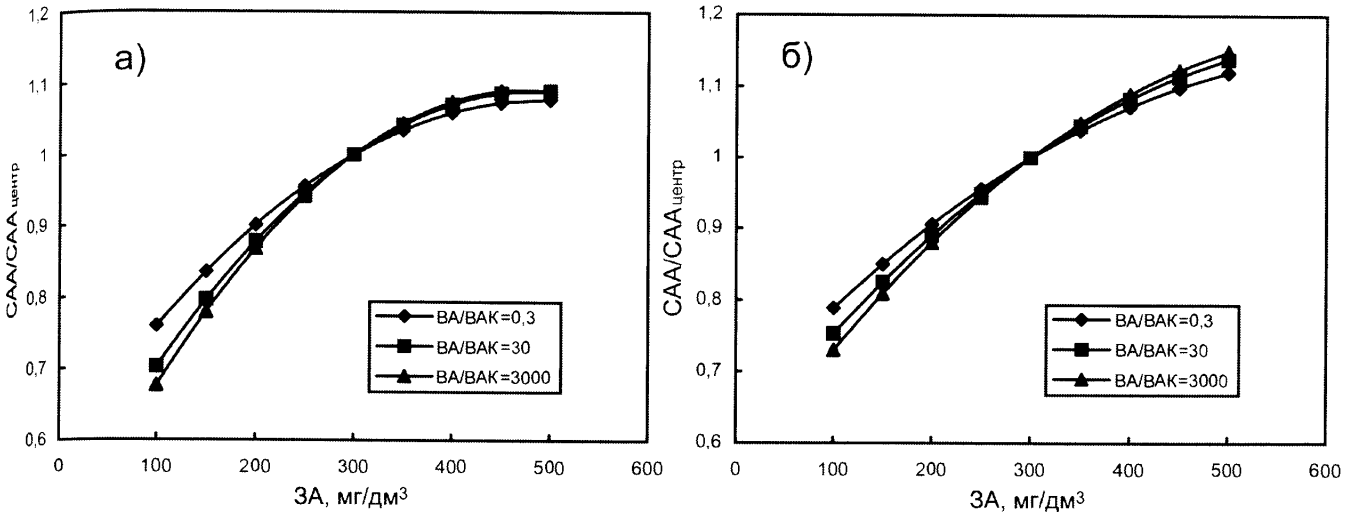

Рисунок 4.9 – Відносна залежність САА від ЗА: а)Т=22.5 °С; б)Т=30 °С

Графік залежності САА від ЗА для температури 22,5 °С (Рис. 4.9а) показує, що максимум САА досягається за умови, коли ЗА є у проміжку 450-500 мг/дм^3. Для температури 30 °С (Рис. 4.19б) максимум значень САА не був досягнутий. Рис. 4.8 та 4.9 а-б показує, що інгібування загальним азотом значно залежить від температури і має тенденцію росту значення ЗА, за якого спостерігається максимум активності, із ростом температури.

4.1.2. Результати другої групи експериментів. Список другої групи експериментів разом зі значеннями Т, ЗА, ВА/ВАК, pH, C(NH_4^+-N) та C(NO_2^--N), що використовувались в експериментах, а також визначена САА для цих умов наведені у Таблиці 4.3. Дані, що були взяті з першої групи експериментів, наведені на сірому фоні.

Після створення моделі, використовуючи метод MLR був побудований графік результату створення моделі (Рис. 4.10). Значення стовпчиків графіку такі: R^2=0,96, Q^2=0,79, достовірність моделі=0,74, повторюваність=0,97. Ці значення показують, що модель добре узгоджується з експериментальними даними і може з високою достовірністю пояснювати та передбачати значення САА у аналізованому проміжку

значень факторів. Проте у порівнянні з першою групою експериментів (Рис. 4.1) похибка обчислень моделі є більшою.

Таблиця 4.3 – Список параметрів другої групи експериментів

Назва експерименту	ЗА, мг/дм^3	ВА/ВАК	Т, °С	pH	C(NH_4^+-N), мг/дм^3	C(NO_2^--N), мг/дм^3	САА, г N/(м^2·доба)
N1	300	0,003	22,5	6,09	150	150	2,66
N3	300	0,003	37,5	5,26	30	270	7,54
N5	500	0,003	30	5,53	30	470	4,48
N7	700	0,003	22,5	5,77	30	670	1,24
N9	700	0,003	37,5	5,46	30	670	7,49
N10	300	30	30	6,93	150	150	2,63
N11	300	0,3	30	6,28	50	250	5,38
N13	500	0,3	22,5	6,39	100	400	1,97
N14	500	0,3	30	5,93	250	250	5,15
N15	500	0,3	37,5	5,97	150	350	7,83
N17	700	0,3	30	6,61	30	670	4,34
N19	300	30	22,5	7,09	150	150	2,06
N20	300	30	30	6,93	150	150	3,92
N21	300	30	37,5	6,79	150	150	5,77
N22	500	30	22,5	7,09	250	250	2,28
N23	500	30	30	6,93	250	250	4,19
N24	500	30	37,5	6,97	150	350	7,15
N25	700	30	22,5	7,77	30	670	1,68
N27	700	30	37,5	7,47	30	670	4,94
N28	500	0,3	30	5,93	250	250	5,23
N29	500	0,3	30	5,93	250	250	4,54

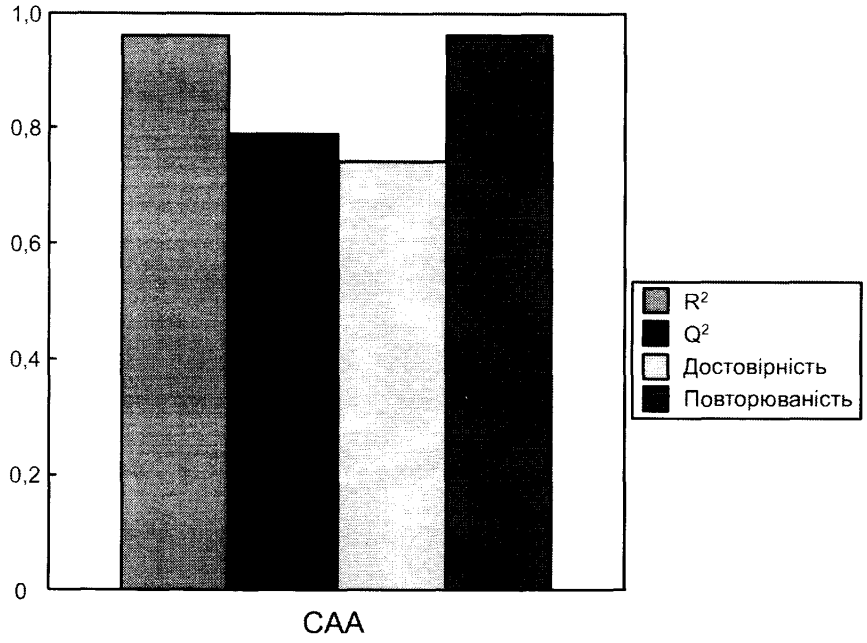

Рисунок 4.10 – Узагальнюючий графік для другої групи експериментів

Після створення моделі було побудовано графік коефіцієнтів для того, щоб оцінити наскільки вибрані фактори впливають на CAA (Рис. 4.11) Абсолютні значення коефіцієнтів факторів такі: β_T=2,48, $\beta_{ЗА}$=-0,36, $\beta_{ВА/ВАК}$=-0,39.

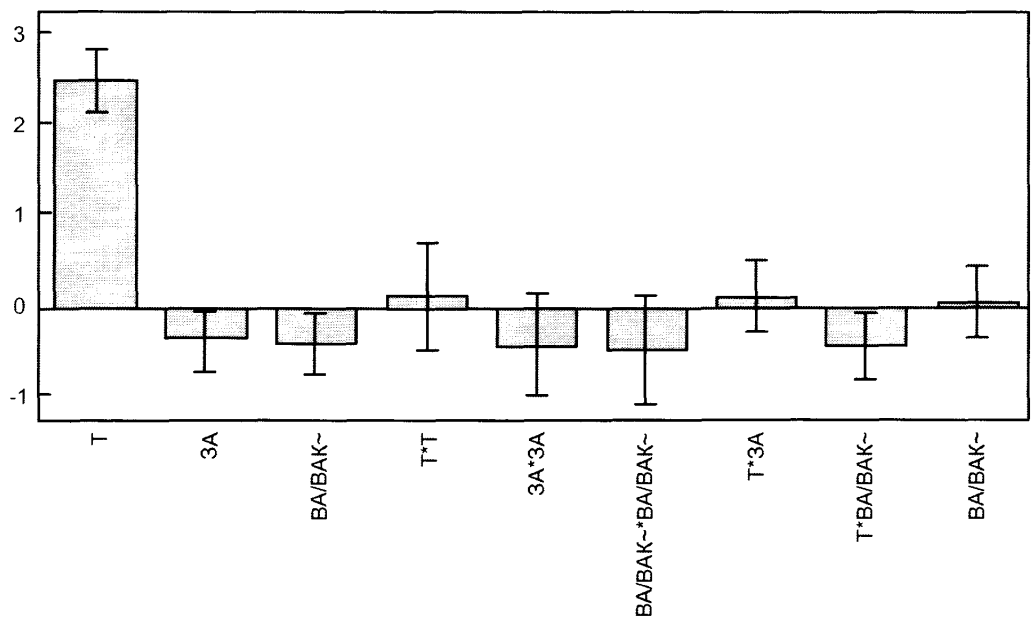

Рисунок 4.11 – Коефіцієнти впливу для другої групи експериментів

Графік коефіцієнтів для другої групи експериментів (Рис. 4.11) погоджується з графіком коефіцієнтів першої групи експериментів у тому, що температура є факто-

ром, який впливає на САА найбільше. Проте вплив ЗА та ВА/ВАК оцінюється по іншому. Перш за все, через вищу похибку передбачення, показники похибки для факторів ЗА та ВА/ВАК є ширшими. По-друге, як буде показано пізніше, ці фактори мають різний вплив на САА у різних проміжках їх значень. Співвідношення між факторами не важливі, оскільки проміжок похибки є надто широким та близьким до нульової лінії.

Для пошуку оптимальних умов здійснення процесу будувались тривимірні поверхневі графіки. На Рис. 4.12 а-в показана залежність САА від Т та ВА/ВАК з сталим ЗА, що становить 300, 500 та 700 мг/дм^3 відповідно.

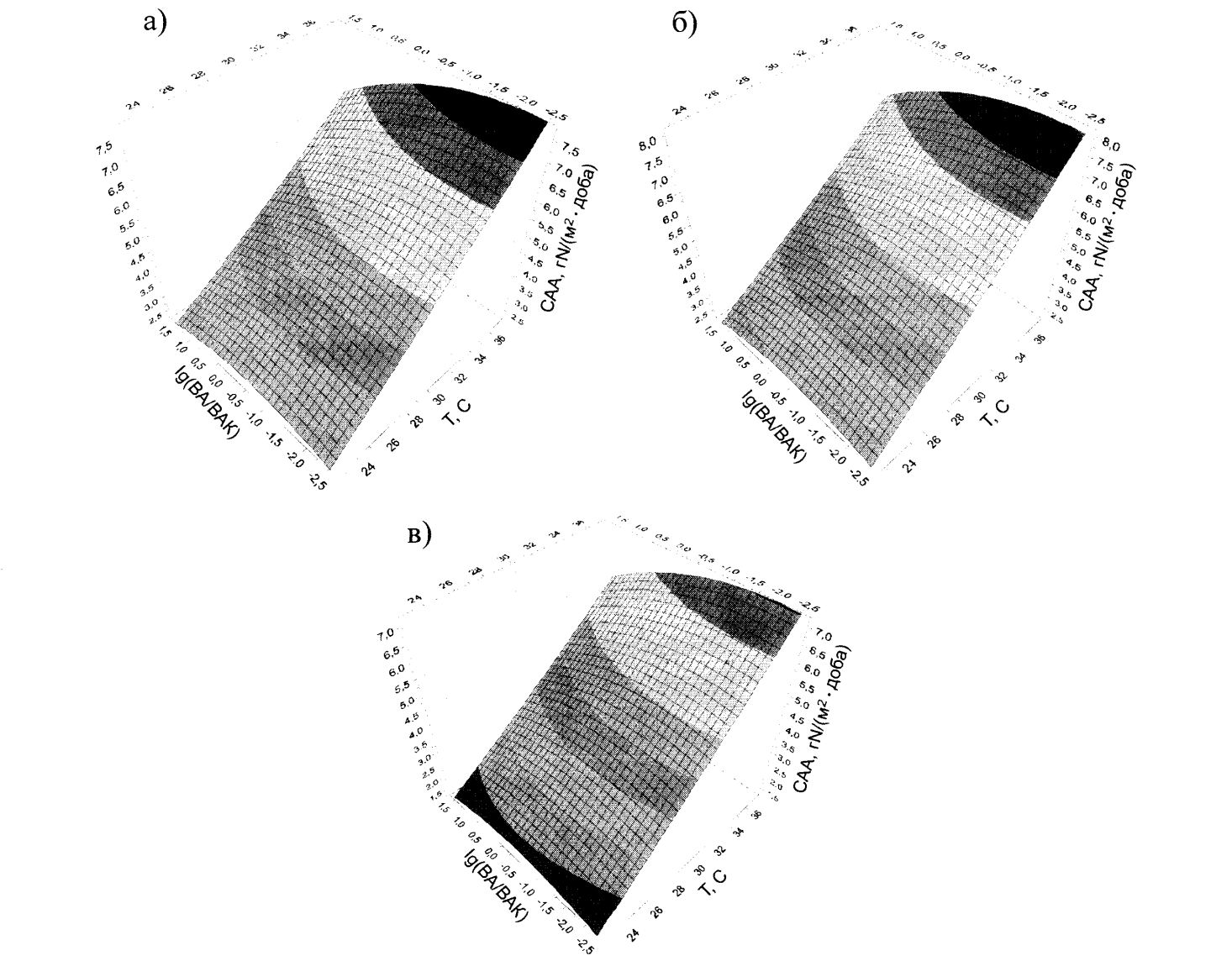

Рисунок 4.12 – Залежність САА від температури та ВА/ВАК за незмінних значень ЗА: а) ЗА=300 мг/дм^3; б) ЗА=500 мг/дм^3; в) ЗА=700 мг/дм^3

Тривимірні графіки залежності САА від температури та ВА/ВАК для другої групи (Рис 4.12) схожі до тих, які отримані для першої групи (Рис 4.3) у відношенні залежності від температури. Для того щоб це проілюструвати, були побудовані графіки температурної залежності для обох тестів для значень ЗА = 300 мг/дм^3 та ВА/ВАК = 30 (Рис. 4.13 а) а також для ЗА = 500 мг/дм^3 та ВА/ВАК = 0,3 (Рис. 4.13 б).

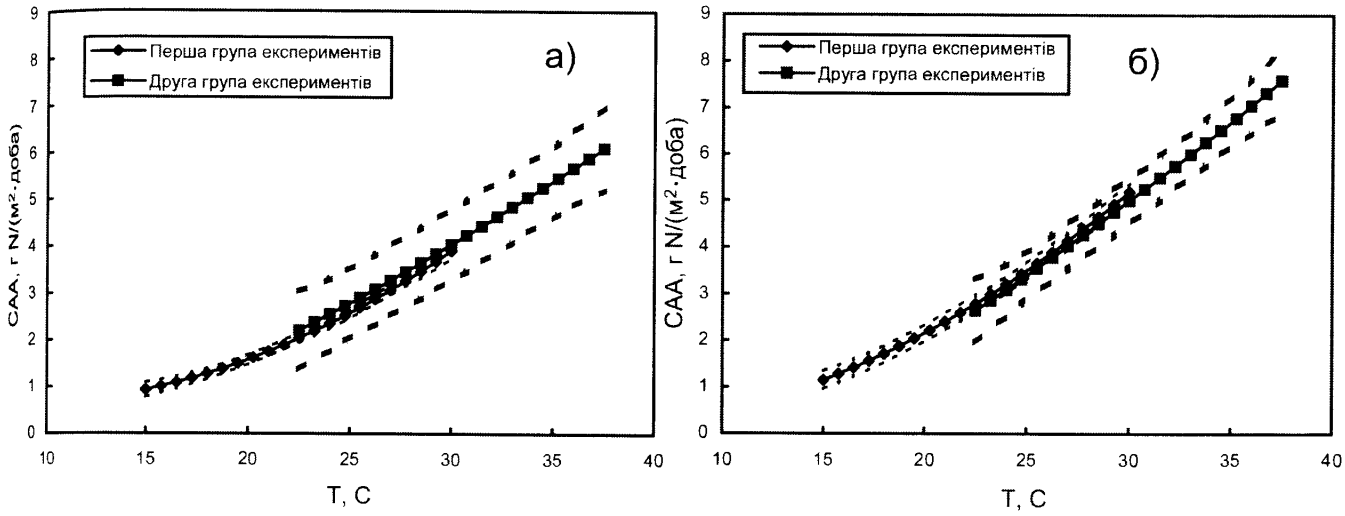

Рисунок 4.13 – САА як функція від температури. Штрихові лінії показують інтервал 95% достовірності: а) ЗА=300 мг/дм^3, ВА/ВАК=30; б) ЗА=500 мг/дм^3, ВА/ВАК=0,3

Як видно з графіків, дані обох тестів узгоджуються між собою і САА продовжує зростати майже лінійно з підвищенням температури до 37,5°С.

Проводити дослідження для вищих температур ми вважали недоцільним, оскільки температура стоків ніколи не є вищою від цього значення. Інтервал 95% достовірності є набагато ширший для другої групи тестів ніж для першої через нижче значення Q^2 моделі.

На Рис. 4.14 а-в наведені графіки залежності САА від ЗА та ВА/ВАК за сталих значень температури, які становлять 22,5, 30 та 37,5°С відповідно.

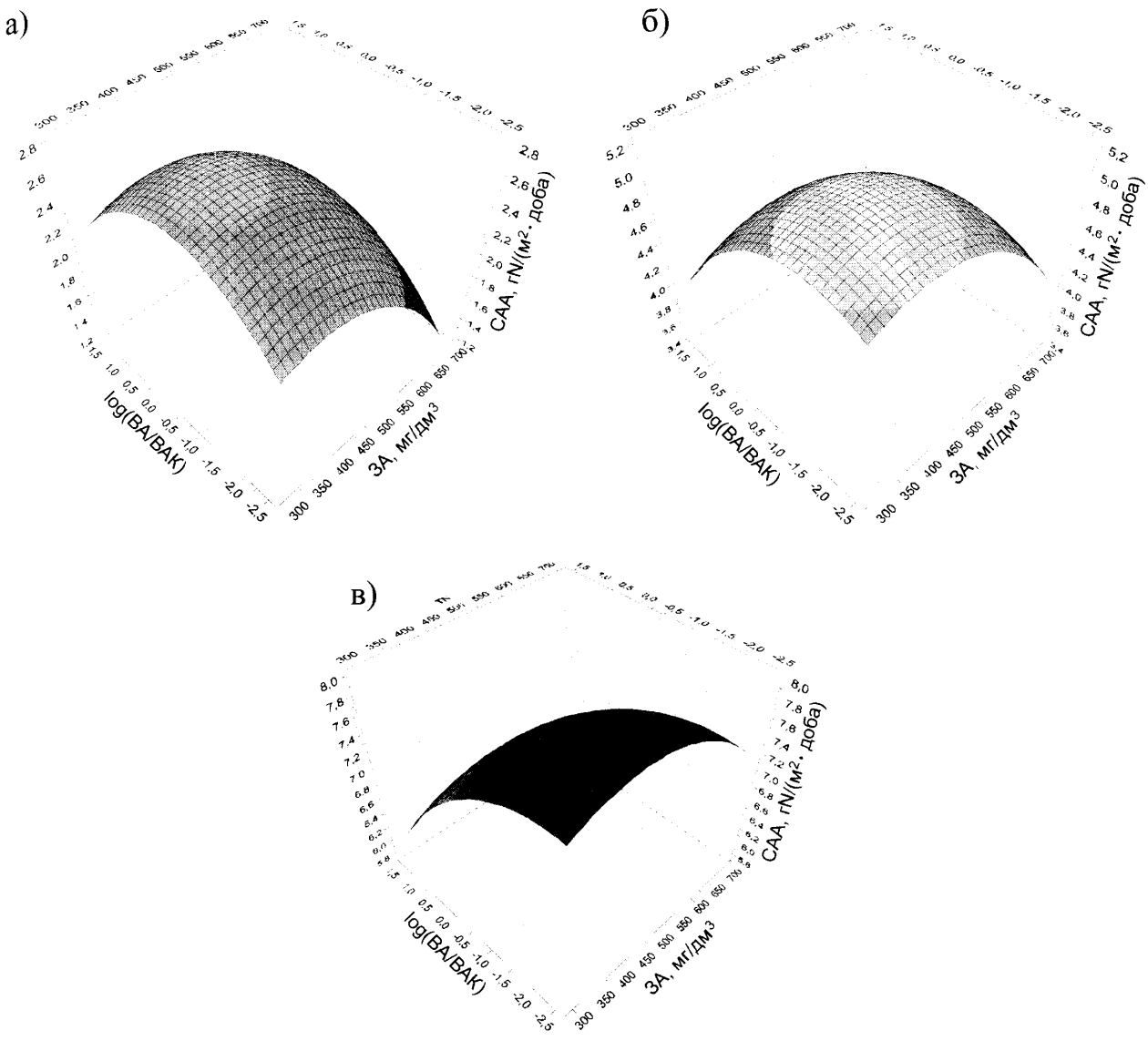

Рисунок 4.14 – Залежність САА від ЗА та ВА/ВАК за сталих значень температури: а)Т=15 °С; б) Т=22,5 °С; в) Т=30 °С

Такі ж графіки, як на рис. 4.13 були побудовані для порівняння залежності САА від ЗА та ВА/ВАК (Рис. 4.15 та 4.16).

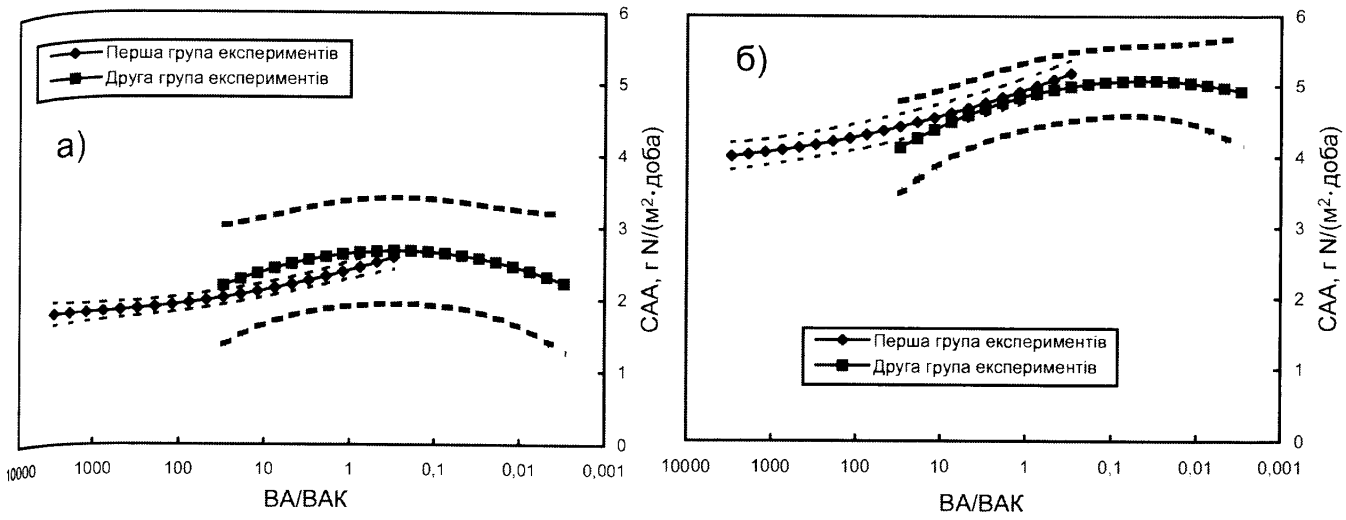

Рисунок 4.15 – САА як функція ВА/ВАК. Штрихові лінії показують інтервал 95% достовірності: а) ЗА=300 мг/дм^3, Т=22,5°С; б) ЗА=500 мг/дм^3, Т=30°С

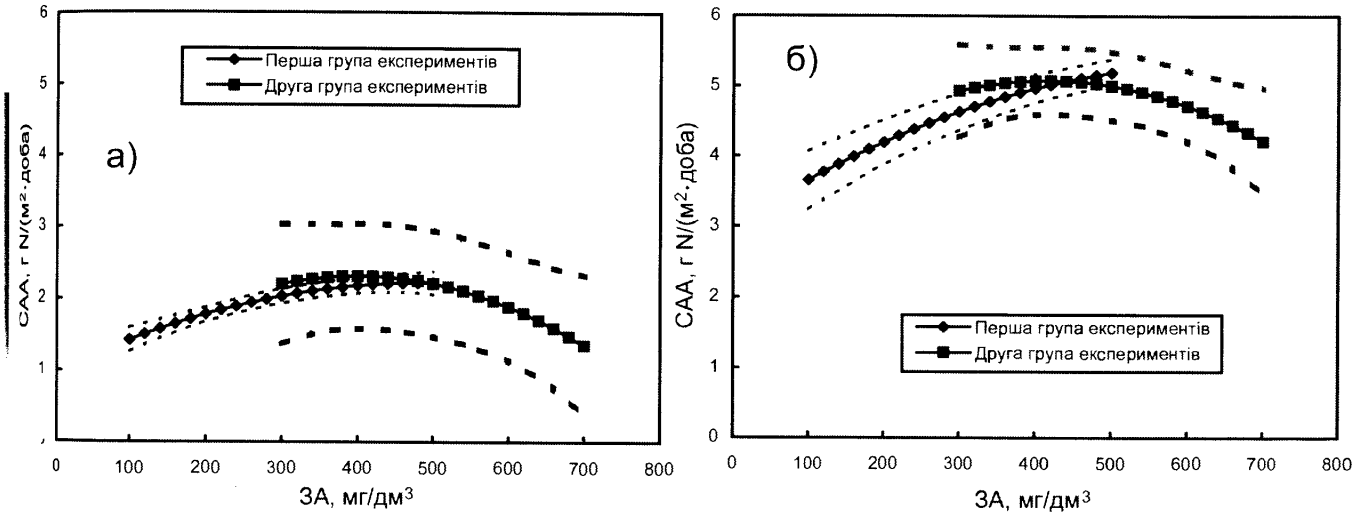

Рисунок 4.16 – САА як функція ЗА. Штрихові лінії показують інтервал 95% достовірності: а) Т=22,5°С, ВА/ВАК=30; б) Т=30°С, ВА/ВАК=0,3

Як видно з графіків, що наведені на Рис. 4.15 та 4.16, у другій групі тестів був досягнений максимум САА на проміжку досліджуваних значень як ЗА, так і ВА/ВАК. Зменшення САА за високих значень ЗА може бути пояснено інгібуванням. Загальним висновком обох тестів є те, що оптимальний рівень ЗА залежить від температури та ВА/ВАК, але лежить у проміжку 400-500 мг/дм^3 для більшості випадків. Проте такі високі значення ЗА невигідно підтримувати у реакторах промислових установок. Підтримання ЗА у безперервному реакторі на таких рівнях означає, що і на виході з реактора будуть такі ж високі значення концентрацій азоту, а метою за-

стосування процесу Anammox є зменшення рівня ЗА у стічній воді до мінімальних значень. Результат також означає, що чим нижчою є бажана концентрація ЗА на виході з реактора, тим довшим повинен бути гідравлічний час затримування у реакторі.

Грунтуючись на результатах обох груп тестів можна сказати, що оптимальні значення ВА/ВАК знаходяться у проміжку 0,1-1 для більшості випадків. Згідно рівнянь (4.1) та (4.2), ВА та ВАК залежать від концентрацій амонію та нітриту відповідно, а також від значення pH. Підвищення pH веде до вищих значень ВА/ВАК коли концентрації амонію та нітриту є сталими. Це означає, що для досягнення низьких значень ВА/ВАК у системі повинно бути як можна менше амонію, як можна більше нітриту за низьких значень pH. Цей висновок є дійсним лише для процесу Anammox. У системі одностадійної деамоніфікації повинні підтримуватись умови, які підходять і для Anammox і для нітритації.

У одностадійній системі деамоніфікації значення ВА/ВАК у проміжку 0,1-1 є недопустимими. Перш за все, усунення амонію у одностадійному процесі деамоніфікації зазвичай лімітується нітрифікацією [43]. Це означає, що нітритація протікає повільніше ніж процес Anammox і більшість нітриту, що виробляється, одразу ж і засвоюється. Для того, щоб підвищити концентрацію нітриту у системі потрібно підвищити швидкість процесу нітритації. Це може бути зроблено підвищенням рівня РК у реакторі. Оскільки РК є інгібітором Anammox, підвищення РК спричинює зменшення САА. Встановлення балансу між швидкістю нітрифікації та Anammox, в тому розумінні, щоб пропорція нітриту до амонію була найвищою а концентрація нітриту не настільки високою, щоб спричинювати інгібування, є важливим завданням, вирішення якого впливає на загальну ефективність процесу деамоніфікації.

Величина pH є важлимим параметром не тільки для проходження процесу Anammox, але і для процесу нітритації. Для процесу нітритації потребуються вищі значення pH в основному через потребу у основності. Під час процесу нітритації pH спадає через споживання основності. Підтримання концентрації ЗА очищених стоків на мінімальному рівні приводить до максимального зниження pH, що у свою чергу є сприятливим для процесу Anammox.

У випадку використання двостадійної схеми деамоніфікації низькі рівні ВА/ВАК можуть досягатись, якщо нітрит, вироблений у попередньому нітрифікуючому реакторі, та амоній, присутній у вхідних стоках, дозують у реактор Anammox у такому співвідношенні, що досягається необхідне відношення між амонієм та нітритом. Для двостадійної системи величина pH також може бути понижена оскільки потреба у основності для процесу Anammox є надзвичайно малою в порівнянні з процесом нітритації.

4.2. Вплив вмісту NaCl у стоках на активність ключових груп мікроорганізмів, залучених у процес часткової нітритації/Anammox

У цій частині роботи досліджувався вплив концентрації NaCl на активність 3 груп аеробних бактерій та бактерій Anammox шляхом проведення тестів САА та СШПК за солевмісту в межах 0-30 г/дм^3. Біомаса використовувалась для очищення несолоних стоків тому бактерії біомаси не були адаптовані до підвищеного солевмісту.

Результати тесту СШПК (Рис. 4.17) показали, що основними аеробними організмами в біомасі є АОБ. Другою за величиною групою є гетеротрофні бактерії, а НОБ у біомасі знаходяться у кількості, що є на межі чутливості методу. З результатів видно, що з ростом солевмісту активність бактерій-окисників амонію та гетеротрофних бактерій знижується. Оскільки активність НОБ є дуже низькою, важко стверджувати про вплив солевмісту на активність цих мікроорганізмів. Проте, у праці [102] було показано, що НОБ є більш чутливими до підвищення солевмісту у порівнянні з АОБ.

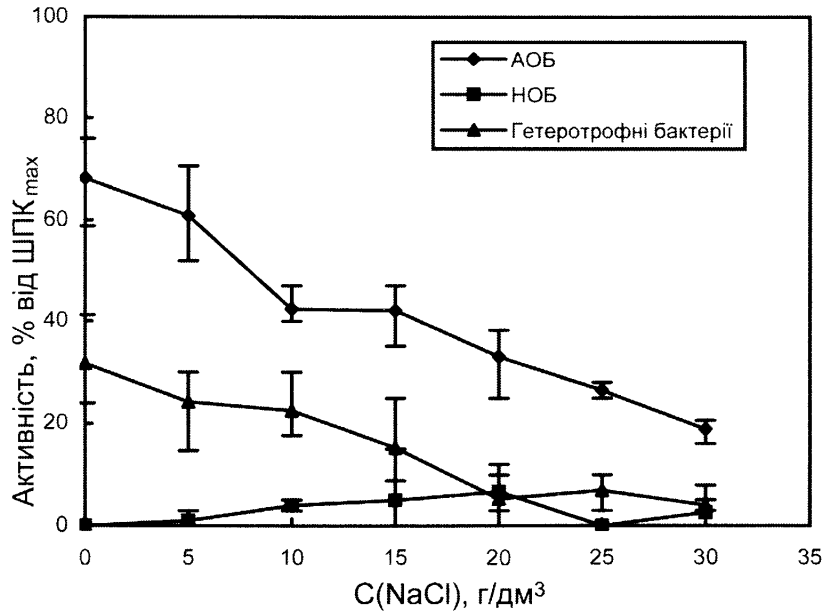

Рисунок 4.17 – Вплив концентрації NaCl на активність аеробних бактерій у біомасі. Активність показана у відсотках від максимального значення ШПК, яке спостерігається за концентрації NaCl = 0 г/дм^3

Серед аеробних мікроорганізмів тільки активність АОБ є необхідною для ефективного протікання процесу часткової нітритації. Інші групи бактерій є небажаними у складі біомаси, проте вони є у ній в зв'язку з сприятливими умовами для їхньої життєдіяльності. Якщо дивитись на вплив солевмісту на активність лише АОБ (Рис. 4.18), то можна прийти до висновку, що підвищення концентрації NaCl до 10 г/дм^3 приводить до зменшення активності на 20-40%, а подальше підвищення концентрації до 30 г/дм^3 приводить до втрати 70-80 % активності у порівнянні з активністю у несолоних стоках.

Результати тестів САА (Рис. 4.19) показали, що бактерії Anammox також інгібуються присутністю NaCl і що інгібування для них є сильнішим ніж для АОБ. За концентрації NaCl рівної 10 г/дм^3 можна очікувати 25-60% падіння активності у відношенні до активності, яку бактерії проявляють за відсутності солі. Подальше підвищення солевмісту до 20 г/дм^3 та вище приводить до падіння активності до межі чутливості методу.

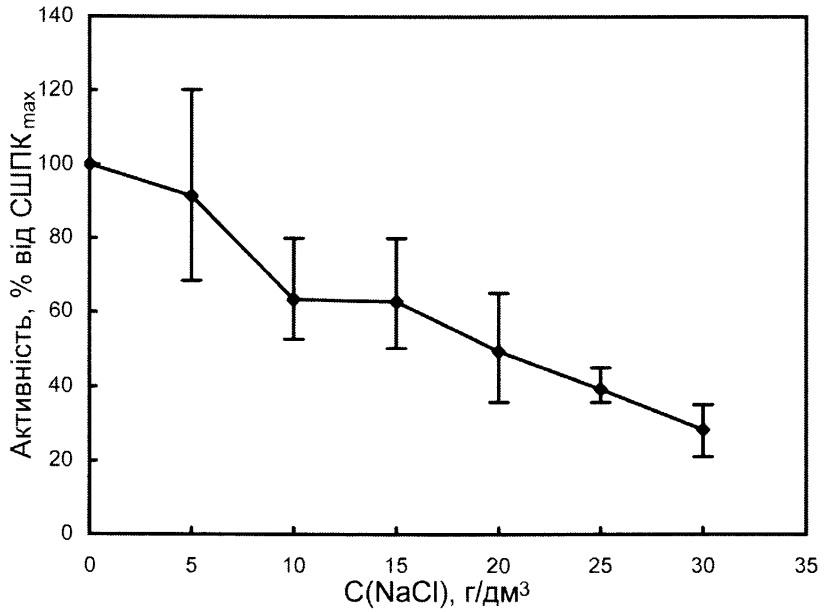

Рисунок 4.18 – Вплив концентрації NaCl на активність АОБ. Активність показана у відсотках від максимального значення СШПК, яке спостерігається за концентрації NaCl = 0 г/дм^3

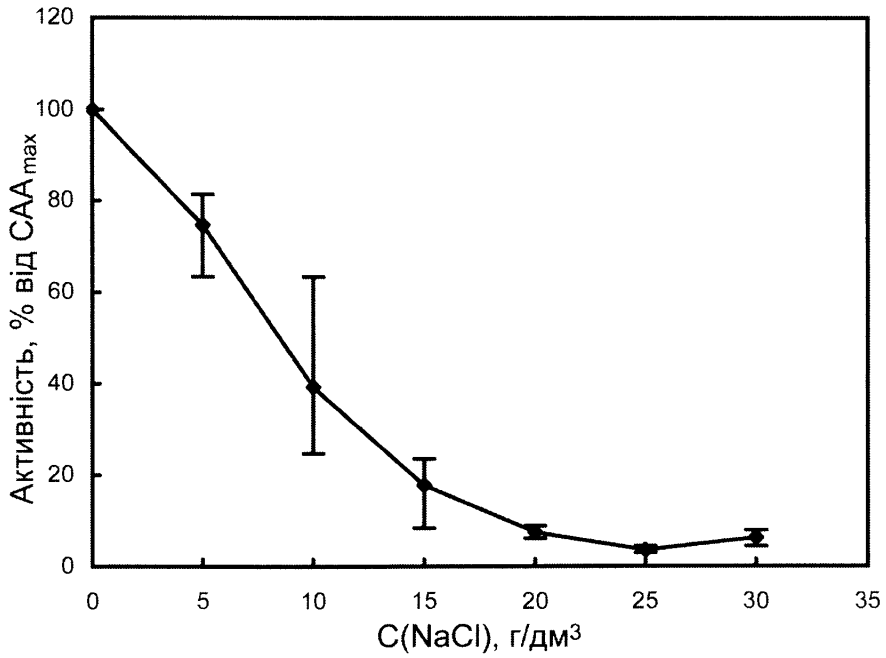

Рисунок 4.19 – Вплив концентрації NaCl на активність Anammox бактерій. Активність показана у відсотках від максимального значення САА, яке спостерігається за концентрації NaCl = 0 г/дм^3

Ці результати узгоджуються з даними, поданими у працях [104–106], де також досліджувались ефекти інгібування АОБ та Anammox бактерій високим солевмістом.

4.3. Дослідження адаптації АОБ та Anammox бактерій до підвищеного солевмісту

Для того, щоб з'ясувати довготерміновий вплив підвищеного солевмісту та стабільність біомаси під час очищення стоків з підвищеним солевмістом були проведені дослідження з адаптації мікроорганізмів до підвищеного солевмісту з використанням двох біореакторів, описаних у підрозділі 2.4. Реактори працювали за різних стратегій підвищення солевмісту, що давало можливість порівняти їх і вибрати оптимальну стратегію.

4.3.1. Робота реактора 1. Результати аналізу вхідних та очищених стоків подані на Рис. 4.20. Впродовж перших 55 діб роботи реактора спостерігається висока ефективність очищення стоків. У середньому за перші 55 діб ефективність вилучення азоту становить 82%. Слід зазначити, що робота обох реакторів керувалась таким чином, щоб уникнути інгібування бактерій амонієм та нітритом а також запобігти активному розвитку бактерій - окисників нітриту. Тому коригуючи такі параметри, як концентрація РК, гідравлічний час затримування та початкова концентрація амонію у стоках, робота реакторів керувалась таким чином, щоб не допустити підвищення концентрації амонійного та нітратного азоту вище 200 мг/дм^3 та концентрації нітритного азоту вище 20 мг/дм^3.

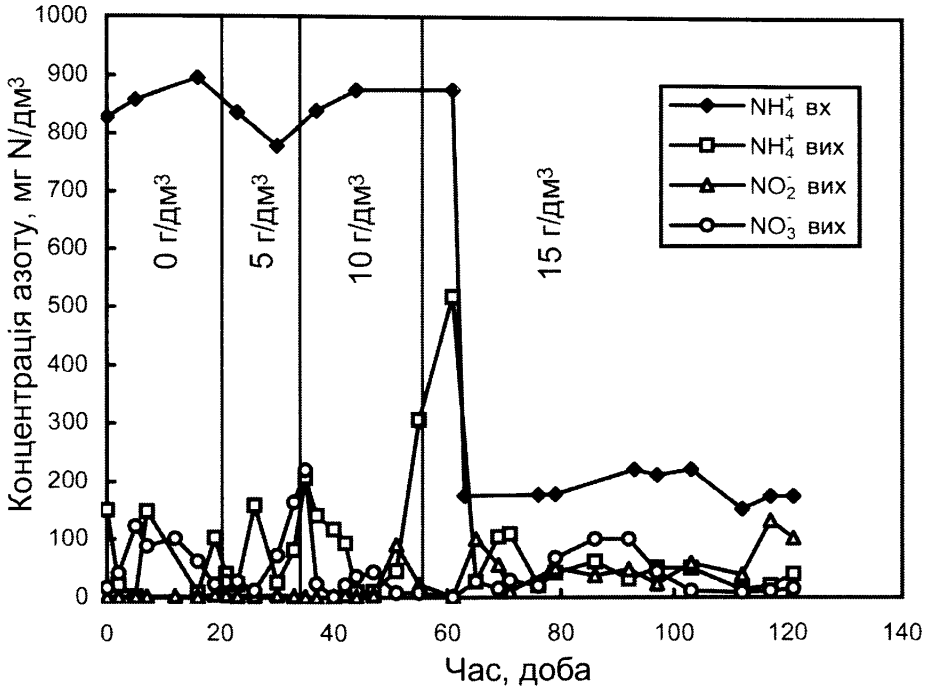

Рисунок 4.20 – Концентрації форм азоту вхідних та очищених стоків для реактора 1

Судити про зміну продуктивності реактора можна з даних, поданих на Рис. 4.21. З цього рисунку видно, що навантаження за азотом (НА) на реактор коригувалось у відповідності зі зміною швидкості вилучення азоту (ШВА). Так, ШВА впродовж перших 23 діб зростає, проте після підвищення солевмісту стоків проходить інгібування бактерій і ємність системи за вилученням азоту спадає. У період 34-51 доби, коли вміст NaCl у стоках, які подаються в реактор, складає 10 г/дм^3, ШВА дещо зростає. Проте, після подальшого підвищення солевмісту до 15 г/дм^3 після 55 доби спостерігається різке зростання концентрації амонію у стоках та падіння ШВА.

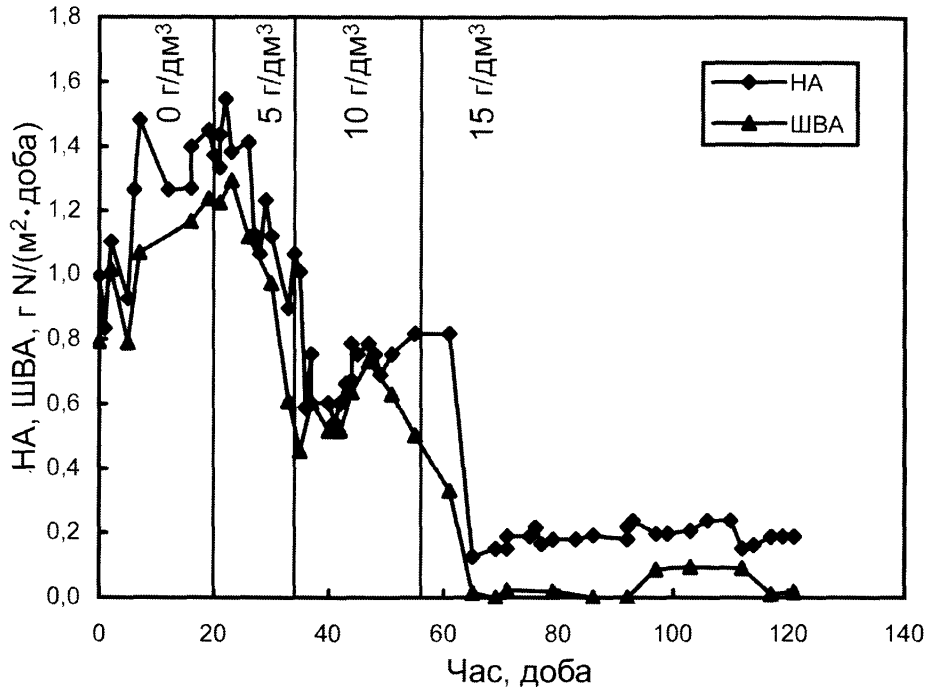

Рисунок 4.21 – Навантаження за азотом (НА) та швидкість його вилучення (ШВА) для реактора 1

Для уникнення інгібування бактерій високою концентрацією амонію, а також для підтримання гідравлічного часу затримання у реакторі менше 5 діб, починаючи з 63 доби концентрація азоту в вхідних стоках понижується до рівня 170-220 мг/дм^3 за збереження солевмісту рівного 15 г/дм^3. Проте, такі заходи не привели до покращення стану біомаси за виключенням короткого періоду між 97 та 112 добами, коли спостерігається практично нульова ефективність вилучення азоту і реактор був зупинений після 139 діб роботи.

Динаміку зміни активності аеробних бактерій та бактерій Anammox можна оцінити з Рис. 4.22, де подано результати визначення ШПК та САА. Дані активності корелюються з ШВА. Так, значне падіння активності у фазі очищення стоків з солевмістом 10 г/дм^3 корелюється з низькою ШВА. Після 50 доби активність Anammox бактерій є дуже низькою, що і спричинило зупинку процесу.

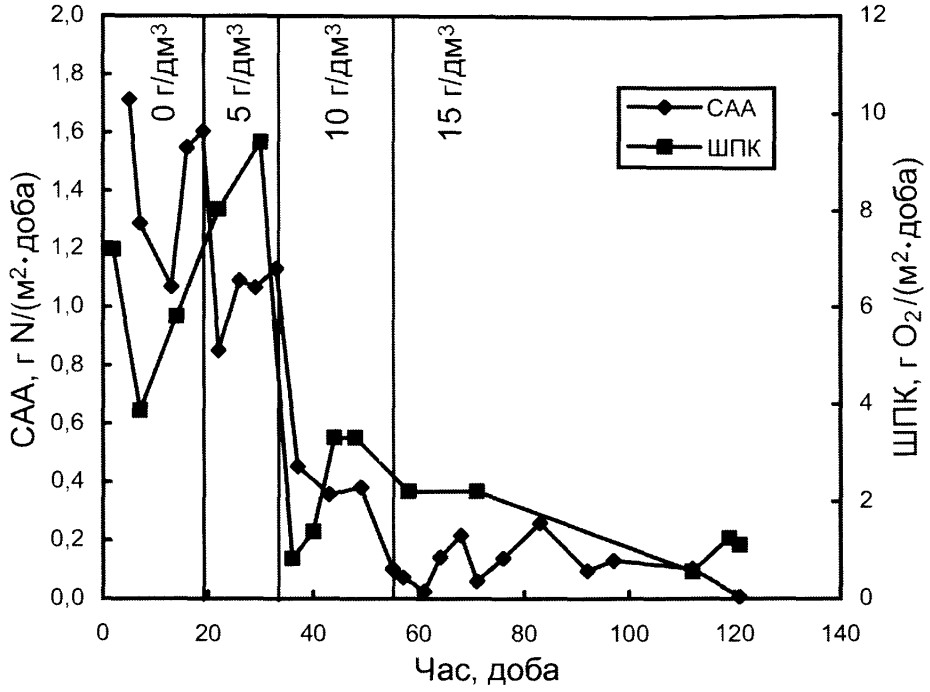

Рисунок 4.22 – Зміна САА та ШПК для реактора 1

4.3.2. Робота реактора 2. Результати аналізу вхідних та очищених стоків подані на рис. 4.23. Впродовж періоду роботи реактора за солевмісту стоків 0 та 2,5 г/дм^3 якість очищення стоків можна оцінити як задовільну за виключенням 12 дня, коли концентрація нітратного азоту досягає значень вище 300 мг/дм^3 (імовірно через надто велику концентрацію РК у реакторі) та 26 дня, коли концентрація амонійного азоту була вищою за 200 мг/дм^3 (імовірно через замалу концентрацію РК у реакторі), коли ефективність вилучення азоту спостерігалась на рівні 75-92%. У середньому ШВА у фазі роботи за солевмісту 0 г/дм^3 дещо зростає, а у фазі 2,5 г/дм^3 залишається стабільною (Рис. 4.24).

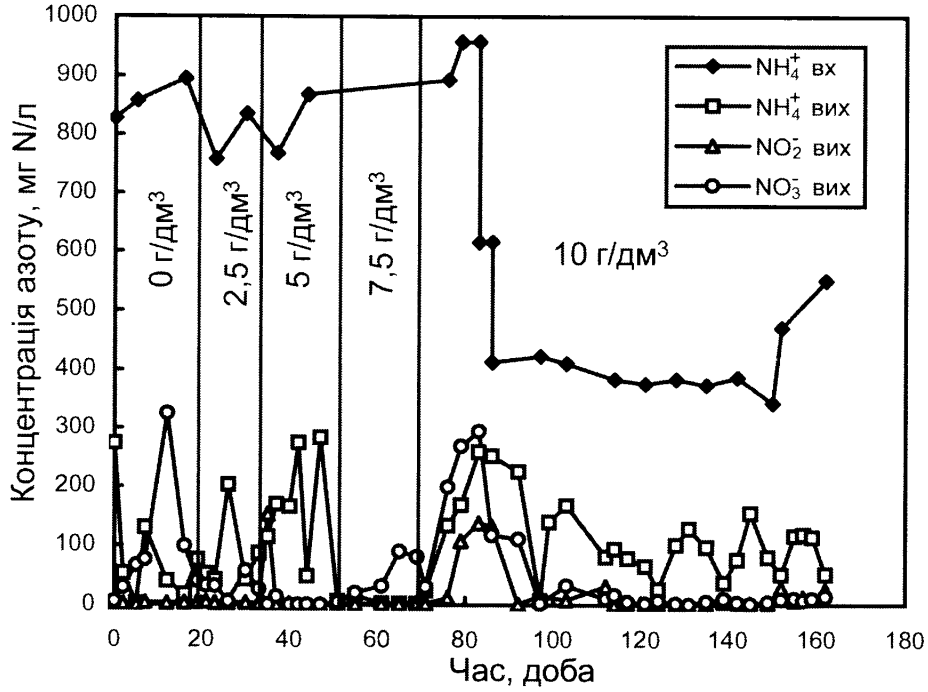

Рисунок 4.23 – Концентрації форм азоту вхідних та очищених стоків для реактора 2

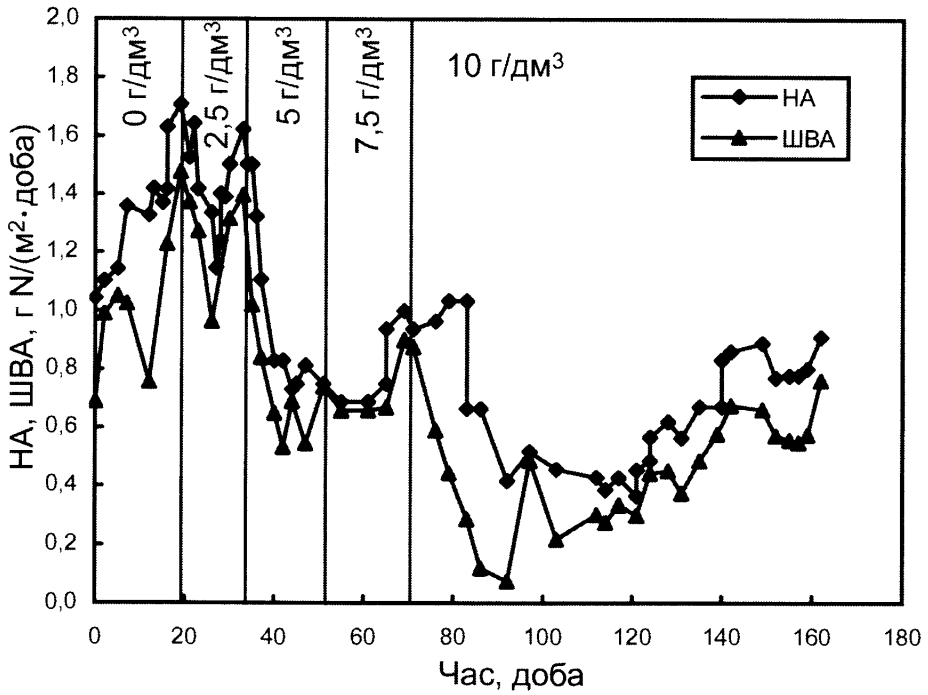

Рисунок 4.24 – Навантаження за азотом (НА) та швидкість його вилучення (ШВА) для реактора 2

Фаза роботи реактора за солевмісту 0-2,5 г/дм^3 характеризується досить стабільним значенням САА, яке знаходиться у межах 1-1,5 г N/(м^2·добу) (Рис. 4.25). Значення ШПК у цій фазі зростає від 0,9 до 1,7 г O_2/(м^2·добу). Підвищення солевмісту

стоків до 5 г/дм^3 супроводжується нестабільністю роботи реактора, концентрація амонійного азоту очищених стоків зростає до значень вище 200 мг/дм^3. Зниження ШВА вимагає зменшення НА для стабілізації роботи реактора. В кінці фази роботи за солевмісту 5 г/дм^3 стан реактора стабілізується і до кінця фази роботи за солевмісту 7,5 г/дм^3 ШВА навіть дещо зростає від 0,65 до 0,9 г N/(м^2·добу). Активність Anammox бактерій у цих фазах є нижчою, ніж у попередніх, і продовжує спадати. Активність аеробних бактерій з підвищенням солевмісту до 5 г/дм^3 різко спадає, проте дещо підвищується до кінця фази роботи за 7,5 г NaCl/дм^3.

Після підвищення солевмісту до 10 г/дм^3 ШВА починає спадати, що приводить до накопичення усіх трьох форм азоту у очищених стоках. Для підтримання реактора у робочому стані в цей час НА було поступово понижене за рахунок коректування гідравлічного навантаження та початкової концентрації амонію у стоках. Цей період супроводжується падінням активності ключових груп бактерій у біомасі. Після 92 дня бактерії адаптуються до підвищеного солевмісту, ШВА поступово зростає. Активність аеробних бактерій та бактерій Anammox також у цей період зростає. На 162-у добу роботи реактора спостерігається швидкість вилучення азоту 0,76 г N/(м^2·добу). Це значення є співрозмірним зі значеннями, які спостерігались одразу після запуску реактора (близько 1 г N/(м^2·добу)).

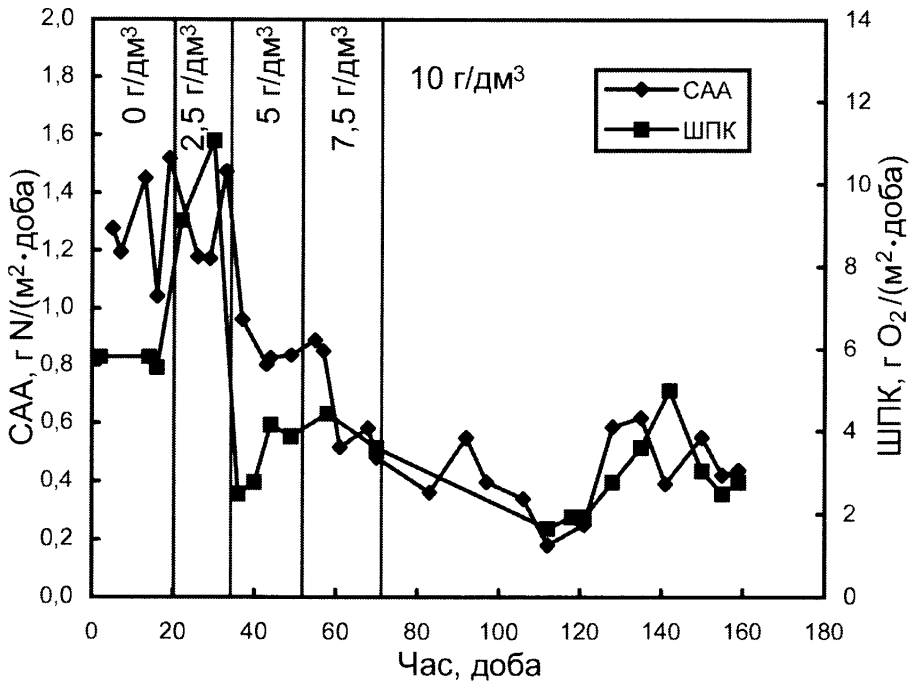

Рисунок 4.25 – Зміна САА та ШПК для реактора 2

Активність ключових груп бактерій за різного солевмісту стоків була досліджена на 14-16, 70 та 159-ій добі роботи реактора (Рис. 4.26, 4.27).

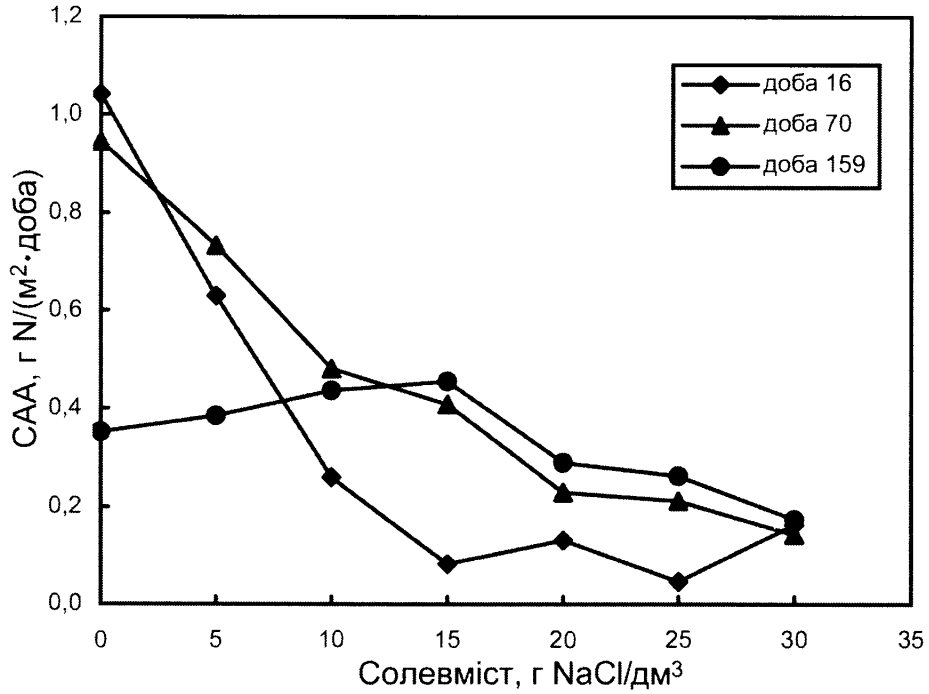

Рисунок 4.26 – Активність Anammox бактерій за різного солевмісту середовища для реактора 2

Порівнюючи залежність САА та ШПК від солевмісту для неадаптованої біомаси (доба 14) видно, що активність аеробних бактерій зменшується не так стрімко з підвищенням солевмісту стоків як активність Anammox бактерій. Так, за солевмісту стоків 15 г/дм^3 та вище активність Anammox бактерій знаходиться на рівні чутливості методу. Активність же аеробних бактерій за солевмісту 15 г/дм^3 лише на 57% менша, а за солевмісту 30 г/дм^3 на 86% менша за відповідну активність у безсолевому середовищі.

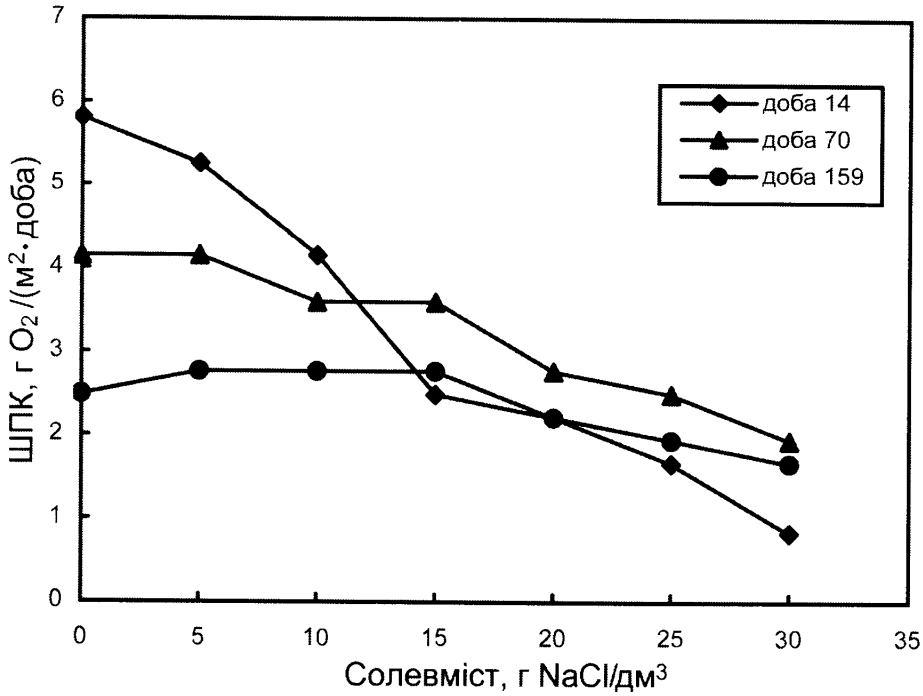

Рисунок 4.27 – Активність аеробних бактерій за різного солевмісту середовища для реактора 2

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 Anammox бактерій найвища за солевмісту 15 г/дм^3, а активність аеробних бактерій найвища та стала за солевмісту 5-15 г/дм^3. Той факт, що максимальна активність Anammox бактерій спостерігається за солевмісту 15 г/дм^3, в той час, як реактор працював за солевмісту вхідних стоків 10 г/дм^3 можна пояснити тим, що реальний солевміст у реакторі був вищим за солевміст вхідних стоків, оскільки довгий час затримування стоків у реакторі та підвищена температура спричинювали випаровування води з реактора і таким чином ріст солевмісту. Реальний середній солевміст стоків за даними вимірювання електропровідності у реакторі у період 131-162 доби, для прикладу, становив 11,7 г/дм^3.

Узагальнюючи отримані результати можна зробити висновок, що аеробні бактерії є більш стійкими до підвищення солевмісту, в той час як бактерії Anammox втрачають близько 85% своєї активності в процесі підвищення солевмісту до 15 г/дм^3 та вище.

Поступове підвищення солевмісту у стоках дозволяє уникнути інгібування бактерій біомаси та зупинки процесу. Порівнюючи дві стратегії підвищення солевмісту, можна прийти до висновку, що підвищення солевмісту на 2,5 г/дм^3 кожні два тижні є кращою стратегією і ця стратегія є прийнятною для адаптації культури бактерій. Для стратегії з кроком підвищення солевмісту 5 г/дм^3, активність Anammox бактерій падає різкіше. Так, для цієї стратегії у кінці фази роботи за солевмісту 10 г/дм^3 САА біомаси є на 90% нижчою, ніж початкове значення активності одразу після початку роботи реактора. У порівнянні з іншими працями, присвяченими адаптації Anammox бактерій до підвищеного солевмісту, у цій роботі спостерігається повільніша адаптація бактерій. Причиною цього може бути те, що Anammox бактерії роду *Candidatus Brocadia*, які використовувались у роботі, адаптуються повільніше ніж бактерії роду *Candidatus Kuenenia* та Anammox бактерії, що належать до груп *KSU-1, AnDHS-2* та *KU2*, які використовувались у інших працях [102–104,106,108]. Окрім того, нестабільність концентрації РК у реакторах також впливало на швидкість адаптації.

Після того як солевміст стоків у реакторі 2 досяг 10 г/дм^3, реактор працював впродовж 92 діб. У цей період середня швидкість вилучення азоту складала 0,39 г N/(м^2·добу), а середня ефективність вилучення азоту була 59%, активність аеробних бактерій та бактерій Anammox підвищувались. Ці результати дають можливість стверджувати, що процес автотрофного вилучення азоту може використовуватись для очищення стоків з вмістом NaCl до 30 г/дм^3. Адаптація бактерій також підтверджується результатами визначень САА та ШПК за різних рівнів солевмісту. У кінці періоду роботи реактора 2 максимум активності Anammox бактерій спостерігався за концентрації NaCl 15 г/дм^3, а активність аеробних бактерій була найвищою та сталою за солевмісту 5-15 г/дм^3.

4.3.3. Використання фізичних параметрів для контролю процесу. У праці [43] було показано, що електропровідність очищених стоків корелюється з концентрацією неорганічного азоту (сумою концентрацій амонійного, нітратного та нітратного азоту), а зміна pH стоків до та після очищення корелюється з кількістю окисненого амонію. Нами також проводились вимірювання електропровідності та pH вхід-

них та очищених стоків для оцінки можливості використання цих параметрів для контролю за перебігом процесу очищення.

Електропровідність стоків, в основному, залежить від суми концентрацій іонів, які в них присутні (основними іонами, які присутні у фільтраті анаеробного розкладу є іони амонію та гідрокарбонату). Під час протікання процесу очищення стоків з використанням процесів часткової нітритації та Anammox ці іони вилучаються, що приводить до зниження електропровідності. На рис. 4.28 показана кореляція електропровідності очищених стоків із вмістом в них неорганічного азоту для періоду роботи реакторів за солевмісту стоків 0 г/дм^3.

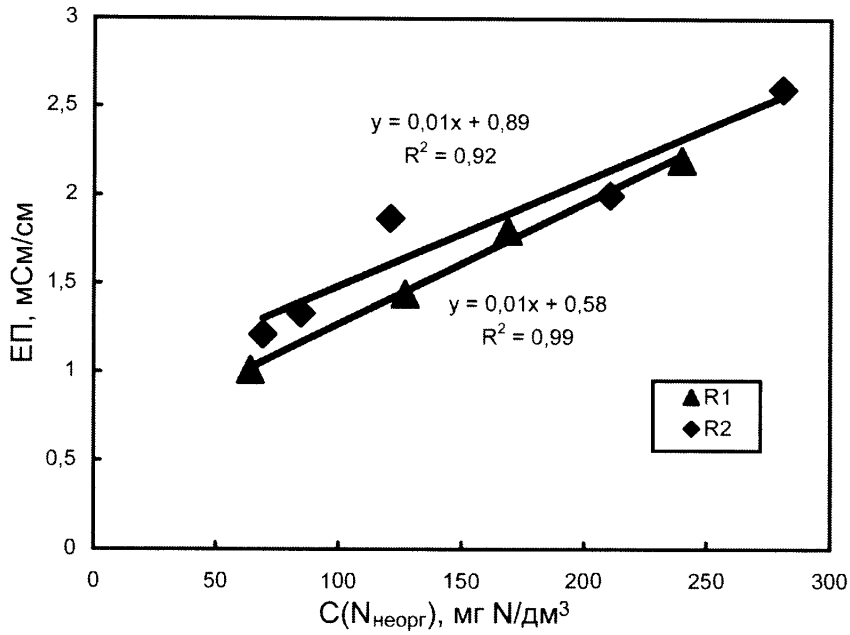

Рисунок 4.28 – Кореляція ЕП та концентрації неорганічного азоту в очищених стоках.

З цих результатів видно, що електропровідність очищених стоків корелюється з концентрацією неорганічного азоту, що підтверджує результати отримані у [43]. Проте за підвищеного солевмісту вхідних стоків ця залежність не є настільки явною. У таблиці 4.4 показані результати апроксимування для фаз роботи за різного вмісту солі, згідно з якими можна зробити висновок, що електропровідність не може використовуватись як параметр контролю в процесі очищення стоків за підвищеного солевмісту.

Таблиця 4.4 – Апроксимування концентрації неорганічного азоту очищених стоків з їх електропровідністю

Солевміст вхідних стоків, г/дм^3	Реактор 1		Реактор 2	
	Рівняння апроксимації	R^2	Рівняння апроксимації	R^2
0	y = 0,0069x + 0,584	0,99	y = 0,0065x + 0,807	0,92
2,5	-	-	y = 0,0135x + 4,93	0,72
5	y = 0,0275x + 6,38	0,74	y = 0,0132x + 8,49	0,27
7,5	-	-	y = -0,0049x + 15,7	0,50
10	y = -0,258x + 64,0	0,002	y = 0,0109x + 17,8	0,35
15	y = -0,0694x + 41,5	0,07	-	-

Примітка: у рівняннях y – концентрація неорганічного азоту в очищених стоках у мг N/дм^3; x – ЕП очищених стоків у мСм/см

Ці результати можна пояснити тим, що за підвищеного солевмісту вплив іонів амонію та гідрокарбонату на електропровідність у відсотковому відношенні є меншим, а основний вплив чинить саме розчинений NaCl. У цій роботі швидкість подачі стоків змінювалась у відповідності з ефективністю роботи реактора. За низького гідравлічного навантаження випаровування води з реактора спричинювало те, що електропровідність очищених стоків була вищою за електропровідність вхідних стоків. Також за зміни солевмісту вхідних стоків солевміст всередині реактора змінюється поступово. Імовірно що за сталого гідравлічного навантаження та сталого солевмісту вхідних стоків використання електропровідності для моніторингу процесу є можливим, проте навіть тоді кореляція електропровідності зі ступенем очищення буде нижчою, ніж у випадку очищення стоків з низьким солевмістом.

З результатів вимірювання pH видно, що pH очищених стоків завжди нижче за pH вхідних стоків. Це зниження в основному спричинене використанням іону гідрокарбонату під час окиснення іону амонію. Іони гідрокарбонату використаються також для росту автотрофної біомаси (АОБ, НОБ та Anammox бактерії). Чим нижчою

є концентрація амонію на виході з реактора, тим вище значення основності стоків і тим вищим відповідно є значення pH. У праці [43] була показана залежність pH очищених стоків від концентрації неорганічного азоту в межах pH 7,4-8,2. За низького pH рівновага $CO_2 \leftrightarrow HCO_3^-$ зміщується у бік CO_2, частина якого видувається з повітрям, що подається для аерації. Окрім цього за низького pH основність (і відповідно буферна ємність) стоків є низькою і навіть невелике споживання основності спричинює значну зміну pH. У цій роботі спостерігалась задовільна кореляція pH до концентрації амонію очищених стоків впродовж усього періоду роботи реакторів (Рис. 4.29). Це було можливим тому, що зміна солевмісту стоків не приводила до зміни pH, оскільки і катіон натрію і аніон хлору є іонами сильної основи та кислоти відповідно, тому вплив гідролізу був незначним.

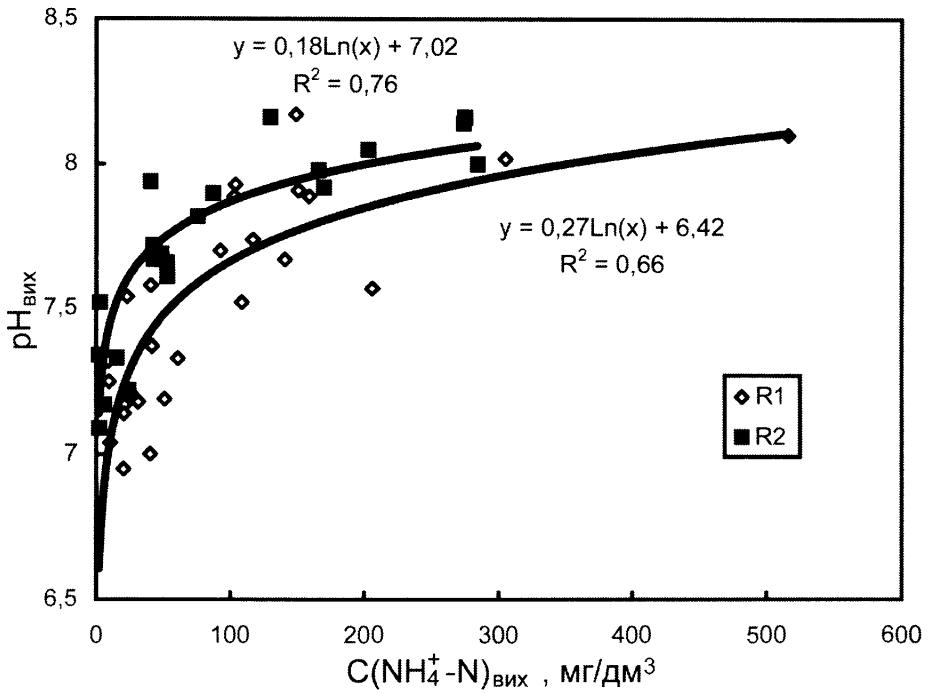

Рисунок 4.29 – Кореляція pH та концентрації амонійного азоту в очищених стоках

4.4. Дослідження біологічного очищення розчину, отриманого в процесі регенерації іонообмінної колони

Розчин, отриманий в процесі регенерації катіоніту в циклах 21-23 в подальшому очищався біологічним методом з використанням культури нітрифікуючих та Anammox бактерій згідно методики, описаної у підрозділі 2.5. Оскільки повної реге-

нерації катіоніту у цих циклах було досягнуто після прокачування 700 $см^3$ розчину NaCl концентрацією 10 $г/дм^3$, то саме ці перших 700$см^3$ регенерату кожного циклу використовувалось для біологічного очищення.

Як видно з графіків концентрацій азоту (Рис. 4.30 а-в) впродовж всього експерименту концентрація амонію постійно спадала, а концентрація нітриту та нітрату спочатку зростала, а пізніше знаходилась приблизно на однаковому рівні. Слід зазначити, що оскільки проби брались лише під час робочого дня, то визначити точно момент вилучення всього азоту було неможливим. Встановлено, що 48 годин було достатньо для вилучення практично всього амонію, що був присутній у стоках. Період сталого спаду концентрації азоту використовувався для обчислення швидкості перебігу процесу. Ці та інші результати біологічного очищення згр уповані у таблиці 4.5.

Результати описаних експериментів показали, що регенерат іонного обміну може ефективно очищатись біологічним методом з використанням нітрифікуючих та Anammox бактерій.

Таблиця 4.5 – Результати біологічної очистки регенерату іонного обміну

Номер експерименту	ШВА, $г\ N/(м^2 \cdot доба)$	Кінцеві концентрації форм азоту			Ефективність очистки, %
		NH_4^+-N, $мг/дм^3$	NO_2^--N, $мг/дм^3$	NO_3^--N, $мг/дм^3$	
21в	0,71	0	29,05	21,25	79,0
22в	0,46	0,1	1,06	7,93	94,6
23в	1,06	0	3,44	17,02	93,8

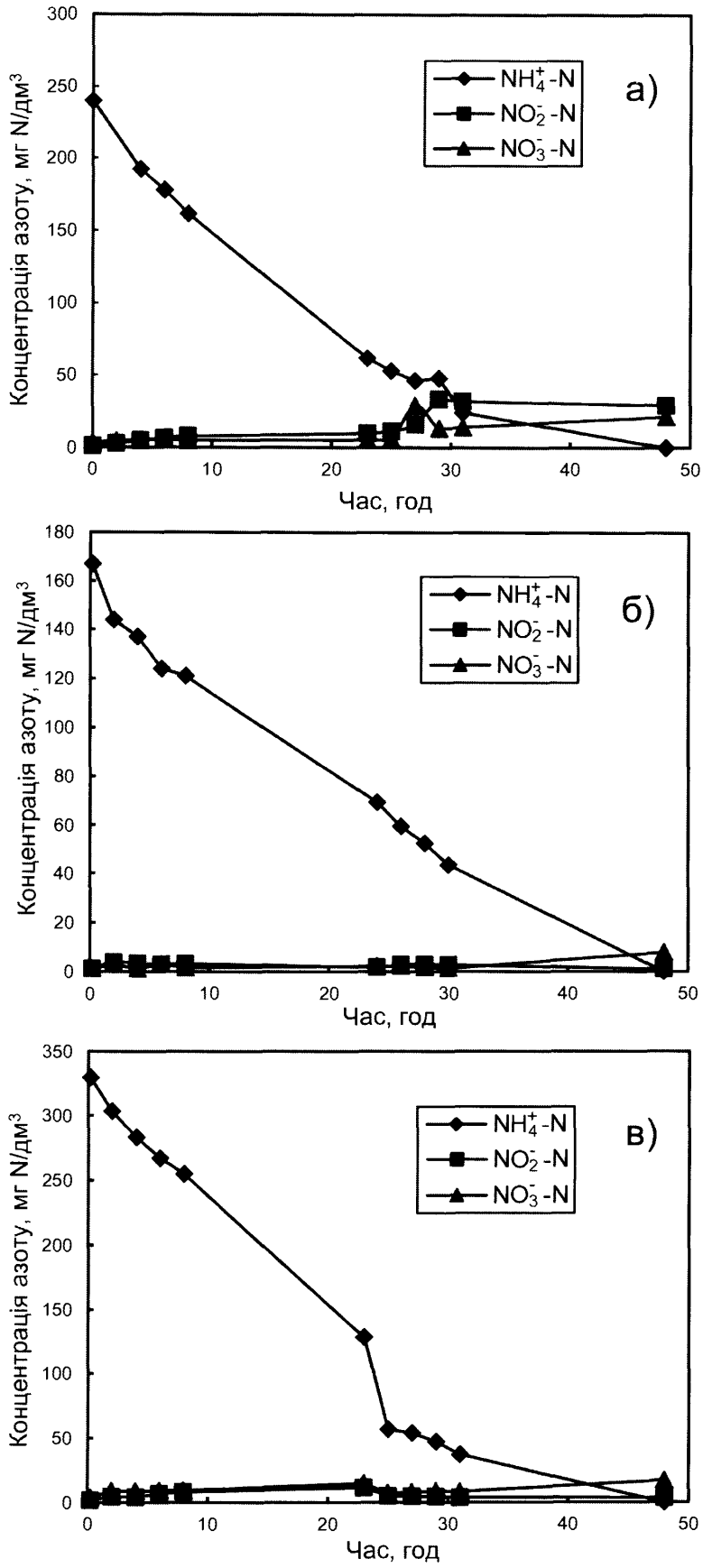

Рисунок 4.30 – Зміна концентрацій форм азоту під час проведення біологічного очищення регенерату іонного обміну: а - цикл 21в; б – цикл 22в; в – цикл 23в

4.5. Висновки та узагальнення четвертого розділу

Згідно з результатами, отриманими в процесі проведення експериментів, описаних у розділі 4, можна зробити такі висновки:

- Найбільший вплив на активність Anammox бактерій серед факторів, що досліджувались у роботі, має температура, підвищення якої приводить до росту активності. Енергія активації процесу знаходиться в межах 67-86 кДж/моль.
- Інгібування процесу Anammox загальним азотом значно залежить від температури і за вищої температури бактерії можуть працювати за вищих значень ЗА. Оптимум ЗА лежить у проміжку 400-500 мг/дм^3 за температур вищих 22,5 °С, а оптимум відношення ВА/ВАК – у проміжку 0,1-1.
- Підвищення солевмісту приводить до зниження активності АОБ, гетеротрофних бактерій та бактерій Anammox, причому аеробні бактерії є стійкішими до підвищення солевмісту, в той час як бактерії Anammox втрачають близько 85% своєї активності з підвищенням солевмісту до 15 г/дм^3 та вище.
- Підвищення солевмісту на 2,5 г/дм^3 кожні два тижні є кращою стратегією, прийнятною для адаптації культури бактерій аеробних та анаеробних окисників амонію.
- Після поступової адаптації культури бактерій, процес автотрофного вилучення азоту може використовуватись для очищення стоків з вмістом NaCl до 30 г/дм^3.
- Вимірювання ЕП не може використовуватись як параметр контролю за перебігом процесу вилучення амонію зі стоків з підвищеним солевмістом. Значення pH у проміжку 7,4-8,2 корелюється з концентрацією амонійного азоту очищених стоків, проте низький коефіцієнт детермінації свідчить про малу достовірність отриманої кореляції.
- Очищення регенерату іонного обміну може проводитись з використанням процесу часткової нітритації/Anammox з досягненням ефективності очищення вище 90%.

Основні результати досліджень, описаних у 4 розділі дисертаційної роботи, відображені в публікаціях [135,154,155,158,163–165].

РОЗДІЛ 5
ЗАСТОСУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЇ У ПРОМИСЛОВИХ МАСШТАБАХ

5.1. Загальна стратегія очищення стоків з використанням комбінації іонообмінних та біологічних процесів

Загальна схема комбінування іонообмінних процесів з біологічними показана на рис. 5.1.

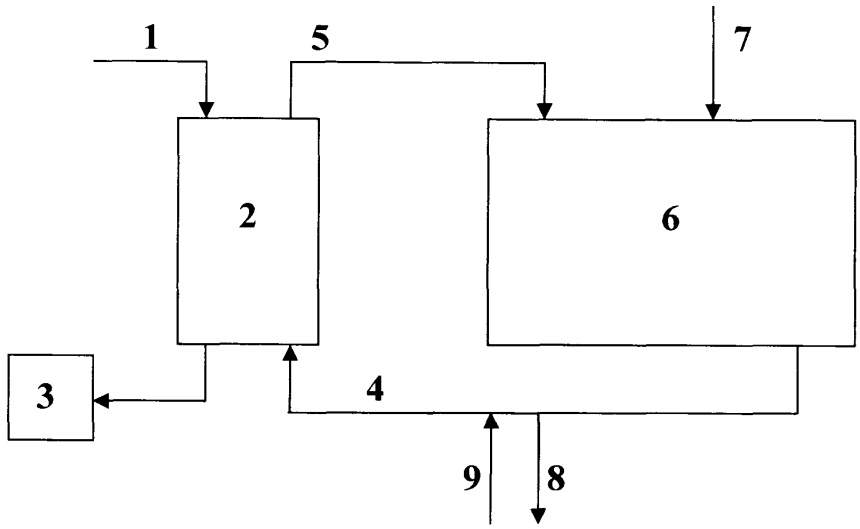

Рисунок 5.1 – Схема комбінування іонообмінних та біологічних процесів очистки стоків від азоту

Стоки, що містять амонійний азот у концентрації 20-65 мг/дм^3 подають трубопроводом 1 на іонообмінний фільтр 2, заповнений іонообмінним матеріалом, де іони амонію затримуються, а очищена вода поступає у приймач 3. Таким чином, іонообмінний матеріал насичують амонієм з первинного потоку стоків. Тип іонообмінного матеріалу слід вибирати в залежності від складу стоків. Керуючись результатами, отриманими у розділі 3, для стоків з високим вмістом кальцію та магнію доцільно застосовувати природний цеоліт, оскільки він дає можливість селективно поглинати амоній. Для стоків з молярним відношенням іонів твердості до іонів амонію меншим 2, більш раціонально використовувати сильнокислотний катіоніт (наприклад КУ-2-8), оскільки швидка регенерація дозволяє отримувати регенерат з вищою концентрацією амонію. Стан досягнення насичення іонообмінного матеріалу відслідковують

за допомогою показів амоній-селективного електроду або вимірюванням електропровідності у воді, що виходить з іонообмінного фільтру. Після детектування проскоку іонів амонію на виході з іонообмінного фільтру проводять його регенерацію розчином NaCl з концентрацією 10-30 г/дм^3, який подають трубопроводом 4. Концентрація NaCl залежить від того, скільки часу працює система. Оскільки бактерії адаптуються до підвищеного солевмісту, то з часом концентрацію NaCl можна підвищувати.

Насичення та регенерацію іонообмінного матеріалу доцільно проводити в апаратах неперервної дії застосовуючи часткову рециркуляцію регенераційного розчину та використовуючи інші заходи для збільшення обмінної ємності катіоніту та повнішої його регенерації з меншою витратою регенераційного розчину.

Вторинний потік, що містить у собі регенерований амонійний азот, подають трубопроводом 5 на очищення в біологічну систему очищення стічних вод від амонійного азоту 6, де амонійний азот переводять в молекулярний в дві стадії за рахунок нітритуючих та Anammox-бактерій, адаптованих до підвищеного солевмісту. Дві стадії процесу проводять одночасно в одному реакторі або послідовно в двох або більше реакторах з залученням різних систем контролю та управління процесом.

Підтримання значення pH середовища в реакторі, в якому відбувається процес нітритації, в межах 7-8 проводять шляхом додавання $NaHCO_3$, Na_2CO_3 або NaOH трубопроводом 7. Нижчі та вищі значення pH приводять до інгібування бактерій. Раціональніше проводити процес за умови pH = 7,3 - 7,5. У такому випадку зменшується осадження карбонатів кальцію та магнію.

Вторинний потік, очищений від амонійного азоту, використовують для регенерації іонообмінного фільтру повторно з частковим вилученням розчину трубопроводом 8 та заміною його свіжим розчином NaCl трубопроводом 9.

5.2. Можливості застосування іонного обміну разом з біологічними процесами часткової нітритації та Anammox для очищення міських стоків

Існують декілька можливих варіантів інтегрування процесу вилучення амонію іонообмінним методом у технологію очищення міських стоків. Перша можливість передбачає вилучення амонію перед стадією вилучення розчинних органічних речо-

вин. У цьому випадку стоки проходять через решітки, піскопастки, первинні відстійники та стадію глибокого вилучення завислих речовин, після чого подаються на іонообмінну колону (Рис. 5.2). Після вилучення амонію за рахунок проведення іонообмінних процесів стоки подаються на систему вилучення розчинних органічних речовин, яка може бути як аеробного типу (наприклад класична система аеробного очищення активним мулом), так і анаеробного (з використанням наприклад реакторів UASB).

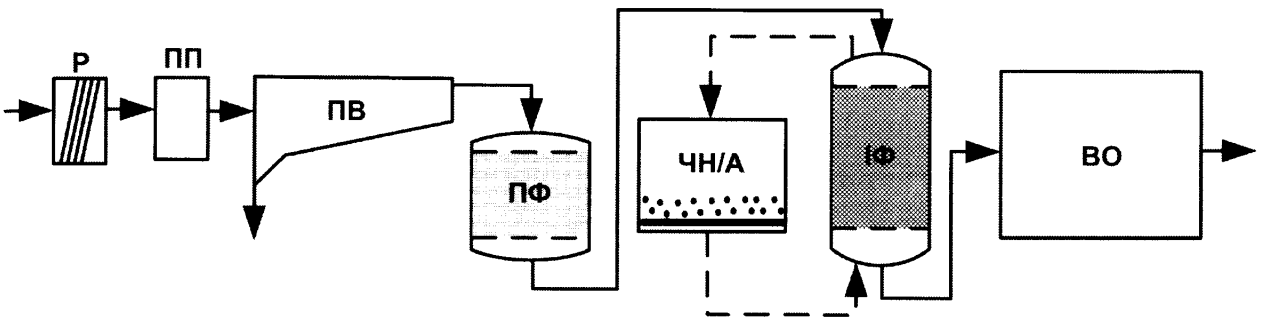

Рисунок 5.2 – Застосування іонного обміну перед стадією вилучення розчинених органічних речовин: Р – решітки, ПП – піскопастка, ПВ – первинний відстійник, ПФ – піщаний фільтр, ІФ – іонообмінний фільтр, ЧН/А – часткова нітритація / Anammox, ВО – стадія вилучення органічних сполук

Варто зазначити, що іонообмінна колона затримує також суспендовані частки і тому виконує роль фільтру. Для того щоб запобігти замулюванню колони та не допустити високого вмісту органічних речовин у регенераті, необхідно на іонообмінний фільтр подавати стоки, що пройшли стадію глибокого вилучення завислих речовин. Одним з можливих варіантів глибокого вилучення завислих речовин є використання піщаних фільтрів, що і зображено на рис. 5.2-5.4. Іншим варіантом може бути проведення коагуляційного осадження.

Недоліком цієї схеми є те, що необхідно проводити контроль за тим, скільки азоту поступає на наступну стадію вилучення органіки. Гетеротрофні бактерії аеробного та анаеробного типу вимагають певної кількості азоту для свого росту. Також під час розкладу білків вивільняється азот у формі іонів амонію. Якщо на стадію вилучення органіки подаються стоки з занадто низьким вмістом азоту, ріст та розмно-

ження мікроорганізмів може пригнічуватись. Якщо ж вміст азоту є занадто високим, то це спричинює зниження загальної ефективності вилучення азоту.

Іншим можливим варіантом технологічної схеми є вилучення амонію після стадії аеробного очищення стоків активним мулом (Рис. 5.3). У цьому випадку увесь вміст амонію може вилучатись за допомогою іонного обміну. Недоліком цієї схеми є те, що час затримання мулу (SRT) на стадії очищення активним мулом повинен підтримуватись на низькому рівні для пригнічення процесу нітрифікації. Частина амонію у будь-якому випадку буде окиснена до нітриту та нітрату і присутньою у очищених стоках.

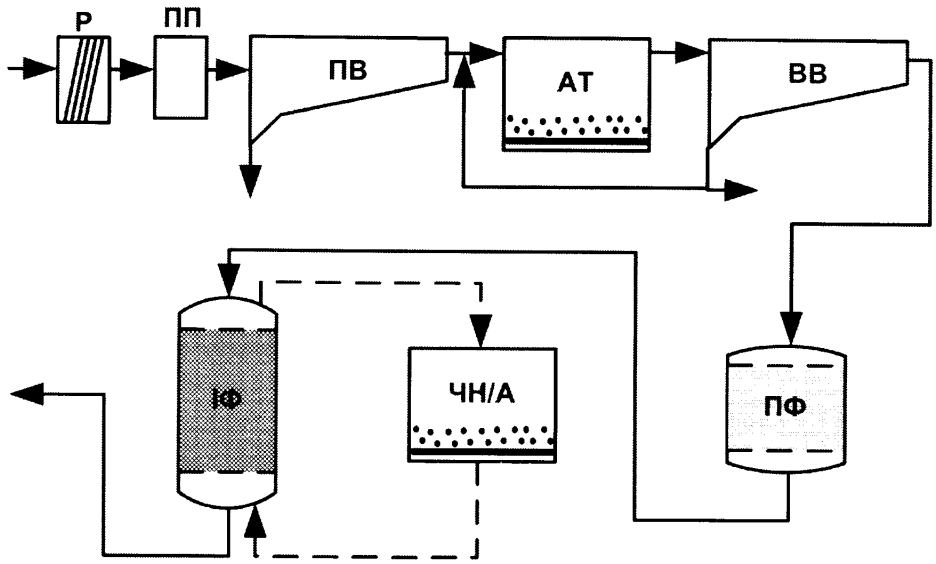

Рисунок 5.3 – Застосування іонного обміну після вилучення органіки на стадії аеробного очищення стоків активним мулом: Р – решітки, ПП – піскопастка, ПВ – первинний відстійник, АТ – аеротенк, ВВ – вторинний відстійник, ПФ – піщаний фільтр, ІФ – іонообмінний фільтр, ЧН/А – часткова нітритація / Anammox

Третім варіантом є використання анаеробного розкладу розчинених органічних речовин у, для прикладу, UASB реакторі (Рис. 5.4). У цьому випадку увесь вміст амонію у стоках може вилучатись іонообмінним методом і завдяки виробництву біогазу цей варіант є найбільш економічно обґрунтованим.

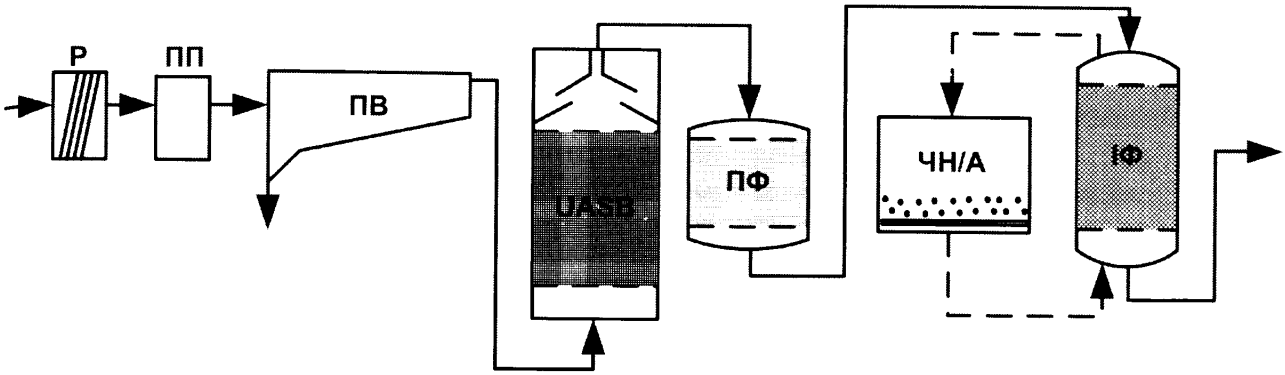

Рисунок 5.4 – Застосування іонного обміну після стадії вилучення органіки у UASB реакторі: Р – решітки, ПП – піскопастка, ПВ – первинний відстійник, ПФ – піщаний фільтр, ІФ – іонообмінний фільтр, ЧН/А – часткова нітритація / Anammox

Стосовно вилучення амонію з концентрату з використанням процесу часткової нітритації/ Anammox, існують певні обмеження про які слід зазначити. Перш за все, регенерат іонного обміну окрім високого вмісту амонію має підвищений солевміст. У розділі 4.3 було досліджено як впливає солевміст на стабільність біомаси бактерій і результати показали, що адаптація бактерій до підвищеного солевмісту вимагає поступового підвищення солевмісту для збереження стабільності системи та є тривалим процесом.

Ще одним моментом, який слід брати до уваги, є те, що для проведення процесу часткової нітритації необхідним є джерело основності. Згідно стехіометрії процесів нітритації та Anammox (рівняння 1.7) для протікання процесу на кожен моль амонію поглинається 1,17 моль основності. Це відповідає 7 кг $NaHCO_3$, 3,34 кг NaOH або 4,43 кг Na_2CO_3 на кілограм амонійного азоту. Також, у разі високого вмісту кальцію та магнію можливе осадження карбонатів цих іонів, що приводить до підвищення витрати джерела основності.

Для того, щоб зменшити витрату солі на проведення процесу регенерації, очищений регенерат використовують повторно декілька разів після стадії біологічного очищення. Проте, частину регенерату слід замінювати свіжим розчином, оскільки накопичення інших катіонів (в основному Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}) а також аніону NO_3^-, який утворюється в процесі протікання Anammox реакції, може приводити до зниження загальної ефективності очищення стоків. Можливим є також використання

морської води як регенераційного розчину після попереднього очищення її від завислих речовин.

5.3. Розрахунок кінцевої концентрації хлоридів в очищених стоках

Оскільки згідно пропонованої технології частина вторинного потоку стоків, що має підвищену концентрацію хлоридів, замінюється на свіжоприготовлений розчин NaCl, важливим є недопущення перевищення ліміту щодо скиду хлорид-іонів в очищених стоках.

Для розрахунку кінцевої концентрації хлорид-іонів використовувались такі дані:

- Згідно з [37] концентрація хлоридів у міських стоках м. Києва складає 70,9 мг/дм^3;
- Згідно з результатами, представленими у розділі 3.9, середнє значення об'єму стоків, пропущених через іонообмінну колону складало 5360 см^3. Для регенерації колони було затрачено 700 см^3 розчину 10 г/дм^3 NaCl.

Згідно з цими даними концентрація хлорид-іонів в очищених стоках буде складати, за умови використання використання регенераційного розчину:

- 1 раз – 764 мг/дм^3
- 2 рази – 438 мг/дм^3
- 3 рази – 321 мг/дм^3
- 4 рази – 261 мг/дм^3

Згідно СанПиН № 4630–88 [10], у якому регламентується якість води, призначеної для господарсько-питного та культурно-побутового використання, гранично допустима концентрація (ГДК) хлоридів складає 350 мг/дм^3. Таким чином, навіть якщо не враховувати розведення очищених стоків за рахунок скиду в водний об'єкт, концентрація хлорид-іонів буде меншою за ГДК за умови використання регенераційного розчину 3 рази (заміна 33% регенераційного розчину після кожного циклу).

5.4. Економічний розрахунок ефективності застосування технології

Пропоновану технологію порівнювали з технологією вилучення азоту з використанням процесів нітрифікації та денітрифікації, а саме з процесом пост-

денітрифікації. Розрахунок проводили за умови вилучення 1 кг амонійного азоту. В розрахунок включали лише вартість затрат електроенергії та хімічних речовин. Капітальні затрати, вартість заміни іонообмінного матеріалу не брались до уваги, оскільки оцінити їх важко. Ціни на хімічні речовини брали з веб-сайту alibaba.com станом на 01.08.2012р. На цьому сайті зібрані пропозиції фірм-виробників зі всього світу. Оскільки ціни відрізнялись в значній мірі в залежності від географічного положення фірми-виробника та об'єму поставки, для розрахунку бралась мінімально доступна ціна. Усі ціни переводились у гривні використовуючи офіційний курс Національного банку України станом на 01.08.2012р.

Кількість кисню, необхідна для окиснення амонію у двох технологіях розраховувалась згідно з рівнянь 1.2, 1.3 та 1.7. Згідно з [166] для перенесення 1 кг кисню з повітря у стоки необхідно затратити 2-4 кВт·год, у залежності від типу аераторів. Для розрахунку використовувалось середнє значення – 3 кВт·год. Ціна 1 кВт·год для промислових підприємств згідно з [167] на серпень 2012р. становить 0,7437-0,9467 грн. без ПДВ в залежності від класу напруги підключення до електромережі. Для розрахунку використовувалось середнє значення – 0,8452 грн/кВт·год.

Для розрахунку кількості мулу, що утворюється в результаті проведення очищення, використовувались значення приросту біомаси різних груп бактерій: 0,14 г/г N для АОБ [90], 0,072 г/г N для НОБ [90], 0,049 г/г N для бактерій Anammox [30] та 1,1 г/г N для гетеротрофних денітрифікуючих бактерій [92]. У [168] вказувалось, що вартість утилізації мулу з вологістю 22% становить 60 євро/тону. Маса сухого мулу, визначена згідно коефіцієнтів приросту, переводилась до маси вологого мулу та перемножувалась на вартість утилізації.

У випадку використання процесу пост-денітрифікації необхідною умовою є додавання джерела вуглецю. Як джерело вуглецю найчастіше використовують метанол, етанол або відходи харчової галузі. Для відновлення 1 кг нітратного азоту до молекулярного азоту необхідно 3,25 кг метанолу або 3,53 кг етанолу. За ціни 0,4 та 0,58 дол. США за кілограм метанолу та етанолу відповідно, економічно більш вигідним є використання метанолу.

В підрозділі 5.2 вказувалось, що у пропонованій технології є необхідним додавання джерела основності – 7 кг $NaHCO_3$, 3,34 кг NaOH або 4,43 кг Na_2CO_3 на кілограм амонійного азоту. За умови цін на ці сполуки 0,15, 0,22 та 0,10 дол. США/кг відповідно, більш економічно вигідним є використання Na_2CO_3.

Розрахунок кількості NaCl проводився з використанням результатів 3 циклів з реальними міськими стоками (цикли 21-23) та припущенням, що регенераційний розчин використовується тричі (заміна 33% після кожного циклу). Результати економічного розрахунку для двох технологій подані у таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 – Економічний розрахунок

	Ціна, долар США	Ціна, грн	Нітрифікація-денітрифікація		Іонний обмін- часткова нітрифікація/Anammox	
			Кількість	Сума, грн	Кількість	Сума, грн
Аерація, кг 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 (Na_2CO_3), кг	0,1	0,8	0	0	4,43	3,54
NaCl, кг	0,05	0,4	0	0	11,29	4,51
Разом				**15,03**		**8,87**

Таким чином, очікувані затрати на вилучення 1 кг амонійного азоту за пропонованою технологією є на 6,16 грн менші, ніж у випадку використання процесу пост-денітрифікації. За середньої концентрації амонійного азоту у міських стоках 35 г/м^3 це відповідає економії 216 грн при очищенні кожної тисячі м^3 стоків.

5.5. Апробація технології на стендовій установці та аспекти використання результатів дисертаційних досліджень в промислових умовах

Іонообмінно-біологічна технологія очищення стоків апробована на стендовій установці на навчально-науковій станції очищення міських стоків Хаммарбі Хьошгадсверк (Додаток А).

Результати дисертаційної роботи передано в ВАТ «Інститут гірничохімічної промисловості» для використання у проектуванні технологій очищення міських стоків м.Дрогобича (Додаток Б). Очікуваний економічний ефект від впровадження однієї установки очищення міських стоків продуктивністю 15 000 м^3/добу, розрахований відділом кошторисів ВАТ «ГІРХІМПРОМ», складе щорічно 1 млн 180 тис.грн.

Наукові та практичні результати дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес кафедри прикладної екології та збалансованого природокористування Національного університету «Львівська політехніка» у лекційному курсі та курсі практичних робіт з дисципліни «Технології та устаткування для очищення промислових стічних вод» (Додаток В).

5.6. Висновки та узагальнення п'ятого розділу

Згідно з матеріалом викладеним у п'ятому розділі можна зробити такі висновки:

- Запропонована принципова технологічна схема технології іонообмінно-біологічного вилучення амонію з міських стоків;
- Проаналізовані можливі варіанти інтегрування запропонованої технології у комплексну схему очищення міських стоків;

- Встановлено, що найбільш економічно виправданим варіантом інтегрування є застосування технології вилучення амонію після анаеробного розкладу розчинених органічних речовин у UASB реакторі;
- Технологію очищення стоків апробовано на стендовій установці та передано проектному інституту для застосування.

Основні результати досліджень, описаних у 5 розділі дисертаційної роботи були покладені в основу для підготовки патенту [169] та висвітлені у публікації [170].

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 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 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 Anammox 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 солевмісту приводить до зниження активності АОБ, гетеротрофних бактерій та бактерій Anammox, причому аеробні бактерії є більш стійкими до підвищення солевмісту, в той час як бактерії

Anammox втрачають близько 85% своєї активності за підвищеного солевмісту до 15 г/дм^3 та вище.

3. Результати роботи біологічних реакторів, що працювали за різних стратегій регулювання солевмісту, показали, що підвищення солевмісту вихідних стоків на 2,5 г/дм^3 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 нітритації та Anammox. Реалізація цих рішень дозволяє підвищити ефективність вилучення азотовмісних сполук зі стічних вод із 40% (яка досягається у загальновживаних 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^3 стоків.

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

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Chorus I. Toxic Cyanobacteria in Water : A guide to their public health consequences , monitoring and management / I. Chorus, J. Bartram. E & FN Spo – London, – 1999. – p. 400.
2. Wetzel R. G. Limnology, Third Edition: Lake and River Ecosystems / R. G. Wetzel. Academic Press, – 2001. – p. 1006.
3. Міністерство екології та природних ресурсів України. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2010 році / Міністерство екології та природних ресурсів України. ТОВ "Центр екологічної освіти та інформації". – Київ, – 2011. – с. 253.
4. Міністерство охорони навколишнього природного середовища України. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2007 році / Міністерство охорони навколишнього природного середовища України. ТОВ "Центр екологічної освіти та інформації". – Київ, – 2008. – с. 302.
5. Directive 91/271/EEC concerning urban waste-water treatment / European Commission. – Official Journal. – 1991. – № L 135 –16 P.
6. Directive 2000/60/EC establishing a framework for Community action in the field of water policy / European Commission. – Official Journal. – 2000. – № L 327/1 –72 P.
7. Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption / – Official Journal. – 1998. – № L 330/32 –23 P.
8. Directive 2006/44/EC on the quality of fresh waters needing protection or improvement in order to support fish life / Official Journal. – 2006. – № L 264/22 –12 P.
9. Інструкція про порядок розробки та затвердження гранично допустимих скидів (ГДС) речовин у водні об'єкти із зворотними водами. – Офіц. вид. – 1994. – 42 с. (Нормативний документ Міністерства охорони навколишнього природного середовища України).
10. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения СанПиН 4630-88 / Министерство здравоохранения СССР, Главное санітарно-эпидемиологическое. – Офиц. изд. – 1988. – 60 с.
11. Перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов / Министерство здравоохранения СССР. – 1990. – 188 с.
12. Правила охорони поверхневих вод від забруднення зворотними водами. – Офіц. вид. – 1999. – 4 с. (Нормативний документ Кабінету міністрів України)

13. Водний кодекс України / Верховна Рада України. – Офіц. вид. – К. : Парлам. вид-во, 1995. – 42 с – (Бібліотека офіційних видань).

14. Naqvi W. Marine nitrogen cycle / W. Naqvi // The Encyclopedia of Earth. – 2006.

15. Tandoi V. Activated Sludge Separation Problems: Theory, Control Measures, Practical Experience / V. Tandoi, D. Jenkins, J. Wanner. IWA Publishing, – 2006. – p. 201.

16. Martens-Habbena W. Ammonia oxidation kinetics determine niche separation of nitrifying Archaea and Bacteria / W. Martens-Habbena, P. M. Berube, H. Urakawa, J. R. de la Torre, D. A. Stahl // Nature. – 2009. – № 461(7266). – p. 976–979.

17. Baalsrud K. Studies on thiobacillus denitrificans / K. Baalsrud, K. S. Baalsrud // Archiv für Mikrobiologie. – 1954. – № 20(1). – p. 34–62.

18. Broda E. Two kinds of lithotrophs missing in nature / E. Broda // Zeitschrift für allgemeine Mikrobiologie. – 2007. – № 17(6). – p. 491–493.

19. Патент США 5078884, МПК^{7} C02F3/34. Anoxic ammonia oxidation / A. Mulder. – №WO89/07089, заявл.2.02.89, опубл.07.01.92.

20. van de Graaf A. A. Anaerobic oxidation of ammonium is a biologically mediated process / A. A. van de Graaf, A. Mulder, P. de Bruijn, M. S. . Jetten, L. a Robertson, J. G. Kuenen // Applied and environmental microbiology. – 1995. – № 61(4). – p. 1246–1251.

21. Kuypers M. M. M. Anaerobic ammonium oxidation by anammox bacteria in the Black Sea / M. M. M. Kuypers, A. O. Sliekers, G. Lavik, M. Schmid, B. B. Jørgensen, J. G. Kuenen, J. S. S. Damsté, M. Strous, M. S. . Jetten // Nature. – 2003. – № 422. – p. 608–611.

22. Dalsgaard T. N2 production by the anammox reaction in the anoxic water column of Golfo Dulce, Costa Rica / T. Dalsgaard, D. E. Canfield, J. Petersen, B. Thamdrup, J. Acuña-González // Nature. – 2003. – № 422(6932). – p. 606–608.

23. Gebhardt S. Hydroxylamine (NH2OH) in the Baltic Sea / S. Gebhardt, S. Walter, G. Nausch, H. W. Bange // Biogeosciences Discussions. – 2004. – № 1(1). – p. 709–724.

24. Engström P. Anaerobic ammonium oxidation by nitrite (anammox): Implications for N production in coastal marine sediments / P. Engström, T. Dalsgaard, S. Hulth, R. C. Aller // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2005. – № 69(8). – p. 2057–2065.

25. Гвоздяк П. І. Простий метод виявлення та оцінки інтенсивності анаеробних процесів, що супроводжуються виділенням газів / П. І. Гвоздяк, О. В. Сапура // Мікробіологія і біотехнологія. – 2009. – № 8. – с. 53–57.

26. Гвоздяк П. І. Експериментальний доказ існування Anammox-процесу в аеротенках очисних споруд України / П. І. Гвоздяк, В. П. Демчина, О. В. Сапура, М. В. Безкровна // Коммунальное хозяйство городов. – 2010. – № 93. – с. 94–97.

27. Ножевникова А. Н. Анаэробное окисление аммония (Анаммокс) в биопленках иммобилизованного активного ила при очистке сточных вод с низкой концентрацией загрязнений / А. Н. Ножевникова, Ю. В. Литти, В. К. Некрасова, И. С. Куличевская, Н. В. Григорьева, Н. И. Куликов, М. Г. Зубов // Микробиология. – 2012. – № 81(1). – с. 28–38.

28. Siegrist H. Nitrogen loss in a nitrifying rotating contactor treating ammonium-rich wastewater without organic carbon / H. Siegrist, S. Reithaar, G. Koch, P. Lais // Water Science and Technology. – 1998. – № 38(8-9). – p. 241–248.

29. Schmid M. Candidatus "Scalindua brodae", sp. nov., Candidatus "Scalindua wagneri", sp. nov., Two New Species of Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria / M. Schmid, K. Walsh, R. Webb, W. I. Rijpstra, K. van de Pas-Schoonen, M. J. Verbruggen, T. Hill, B. Moffett, J. Fuerst, S. Schouten, J. S. Sinninghe Damsté, J. Harris, P. Shaw, M. Jetten, M. Strous // Systematic and Applied Microbiology. – 2003. – № 26(4). – p. 529–538.

30. Strous M. The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms / M. Strous, J. J. Heijnen, J. G. Kuenen // Applied microbiology and biotechnology. – 1998. – № 50(5). – p. 589–596.

31. Schalk J. The anaerobic oxidation of hydrazine: a novel reaction in microbial nitrogen metabolism / J. Schalk, H. Oustad, J. G. Kuenen, M. S. . Jetten // FEMS Microbiology Letters. – 1998. – № 158(1). – p. 61–67.

32. Schalk J. Involvement of a novel hydroxylamine oxidoreductase in anaerobic ammonium oxidation / J. Schalk, S. de Vries, J. G. Kuenen, M. S. . Jetten // Biochemistry. – 2000. – № 39(18). – p. 5405–5412.

33. Shimamura M. Isolation of a multiheme protein with features of a hydrazine-oxidizing enzyme from an anaerobic ammonium-oxidizing enrichment culture / M. Shimamura, T. Nishiyama, H. Shigetomo, T. Toyomoto, Y. Kawahara, K. Furukawa, T. Fujii // Applied and environmental microbiology. – 2007. – № 73(4). – p. 1065–1072.

34. Scaglione D. Experimental determination of Anammox decay coefficient / D. Scaglione, S. Caffaz, E. Bettazzi, C. Lubello // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. – 2009. – № 84(8). – p. 1250–1254.

35. Kuenen J. G. Anammox bacteria: from discovery to application / J. G. Kuenen // Nature reviews. Microbiology. Nature Publishing Group, – 2008. – № 6(4). – p. 320–326.

36. ПАТ АК "Київводоканал". Статистичні дані: [Електронний ресурс]. К., URL:

http://www.vodokanal.kiev.ua/index.php?option=com_content&view=article&id=316&Itemid=108. (Дата звернення 01.10.2012)

37. Гомеля М. Д. Вилучення нітратів із очищених комунально-побутових стічних вод / М. Д. Гомеля, О. П. Чеверда, Т. О. Шаблій // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – № 56(6). – с. 33–36.

38. Mulder J.-W. Full-scale application of the SHARON process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering / J.-W. Mulder, M. C. M. van Loosdrecht, C. Hellinga, R. van Kempen // Water Science & Technology. – 2001. – № 43(11). – p. 127–134.

39. Van Hulle S. W. H. Engineering aspects and practical application of autotrophic nitrogen removal from nitrogen rich streams / S. W. H. Van Hulle, H. J. P. Vandeweyer, B. D. Meesschaert, P. a. Vanrolleghem, P. Dejans, A. Dumoulin // Chemical Engineering Journal. – 2010. – № 162(1). – p. 1–20.

40. van der Star W. R. L. Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: experiences from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam / W. R. L. van der Star, W. R. Abma, D. Blommers, J.-W. Mulder, T. Tokutomi, M. Strous, C. Picioreanu, M. C. M. van Loosdrecht // Water research. – 2007. – № 41(18). – p. 4149–4163.

41. Trigo C. Start-up of the Anammox process in a membrane bioreactor / C. Trigo, J. L. Campos, J. M. Garrido, R. Méndez // Journal of biotechnology. – 2006. – № 126(4). – p. 475–487.

42. Tang C.-J. Suppression of anaerobic ammonium oxidizers under high organic content in high-rate Anammox UASB reactor / C.-J. Tang, P. Zheng, C.-H. Wang, Q. Mahmood // Bioresource technology. – 2010. – № 101(6). – p. 1762–1768.

43. Szatkowska B. Performance and control of biofilm systems with partial nitritation and Anammox for supernatant treatment : PhD Thesis: 06.2007 / B. Szatkowska. – Stockholm, Sweden, 2007. – 77p.

44. Wang T. Start-up of the Anammox process from the conventional activated sludge in a membrane bioreactor / T. Wang, H. Zhang, F. Yang, S. Liu, Z. Fu, H. Chen // Bioresource technology. – 2009. – № 100(9). – p. 2501–2506.

45. Arrojo B. Influence of gas flow-induced shear stress on the operation of the Anammox process in a SBR / B. Arrojo, M. Figueroa, A. Mosquera-Corral, J. L. Campos, R. Méndez // Chemosphere. – 2008. – № 72(11). – p. 1687–1693.

46. Arrojo B. Effects of mechanical stress on Anammox granules in a sequencing batch reactor (SBR) / B. Arrojo, A. Mosquera-Corral, J. L. Campos, R. Méndez // Journal of biotechnology. – 2006. – № 123(4). – p. 453–463.

47. Fernández I. Biofilm and granular systems to improve Anammox biomass retention / I. Fernández, J. R. Vázquez-Padín, a. Mosquera-Corral, J. L. Campos, R. Méndez // Biochemical Engineering Journal. – 2008. – № 42(3). – p. 308–313.

48. Strous M. Effects of aerobic and microaerobic conditions on anaerobic ammonium-oxidizing (anammox) sludge / M. Strous, E. van Gerven, J. G. Kuenen, M. S. . Jetten // Applied and environmental microbiology. – 1997. – № 63(6). – p. 2446–2448.

49. Wett B. Solved upscaling problems for implementing deammonification of rejection water / B. Wett // Water Science & Technology. – 2006. – № 53(12). – p. 121–128.

50. Cema G. Biological nitrogen removal from landfill leachate by deammonification assisted by heterotrophic denitrification in a rotating biological contactor (RBC) / G. Cema, J. Wiszniowski, S. Zabczyński, E. Zabłocka-Godlewska, A. Raszka, J. Surmacz-Górska // Water Science and Technology. – 2007. – № 55(8-9). – p. 35–42.

51. Zhang Z. Start-up of the Canon process from activated sludge under salt stress in a sequencing batch biofilm reactor (SBBR) / Z. Zhang, S. Chen, P. Wu, L. Lin, H. Luo // Bioresource technology. – 2010. – № 101(16). – p. 6309–6314.

52. Szatkowska B. Temperature as a factor influencing the Anammox process performance / B. Szatkowska, E. Płaza // Water and Environmental Management Series. – 2006. – № 12. – p. 51–58.

53. Rosenwinkel K.-H. Deammonification in the Moving-Bed Process for the Treatment of Wastewater with High Ammonia Content / K.-H. Rosenwinkel, A. Cornelius // Chemical Engineering & Technology. – 2005. – № 28(1). – p. 49–52.

54. Li X. Granulation of simultaneous partial nitrification and anammox biomass in one single SBR system / X. Li, Y. Xiao, D. Liao, W. Zheng, T. Yi, Q. Yang, G. Zeng // Applied biochemistry and biotechnology. – 2011. – № 163(8). – p. 1053–1065.

55. Vázquez-Padín J. R. Post-treatment of effluents from anaerobic digesters by the Anammox process / J. R. Vázquez-Padín, M. Figueroa, I. Fernández, A. Mosquera-Corral, J. L. Campos, R. Méndez // Water science and technology. – 2009. – № 60(5). – p. 1135–1143.

56. Joss A. Full-scale nitrogen removal from digester liquid with partial nitritation and anammox in one SBR / A. Joss, D. Salzgeber, J. Eugster, R. König, K. Rottermann, S. Burger, P. Fabijan, S. Leumann, J. Mohn, H. Siegrist // Environmental science & technology. – 2009. – № 43(14). – p. 5301–5306.

57. Hanaki K. Nitrification at low levels of dissolved oxygen with and without organic loading in a suspended-growth reactor / K. Hanaki, C. Wantawin, S. Ohgaki // Water Research. – 1990. – № 24(3). – p. 297–302.

58. Wyffels S. Modeling and simulation of oxygen-limited partial nitritation in a membrane-assisted bioreactor (MBR) / S. Wyffels, S. W. H. Van Hulle, P. Boeckx, E. I. P. Volcke, O. Van Cleemput, P. A. Vanrolleghem, W. Verstraete // Biotechnology and bioengineering. – 2004. – № 86(5). – p. 531–542.

59. Liang Z. A control strategy of partial nitritation in a fixed bed biofilm reactor / Z. Liang, Z. Han, S. Yang, X. Liang, P. Du, G. Liu, Y. Yang // Bioresource technology. – 2011. – № 102(2). – p. 710–715.

60. Ganigué R. Operational strategy for a partial nitritation–sequencing batch reactor treating urban landfill leachate to achieve a stable influent for an anammox reactor / R. Ganigué, H. López, M. Ruscalleda, M. D. Balaguer, J. Colprim // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. – 2008. – № 83(3). – p. 365–371.

61. Kartal B. Anammox Process: State of the art / B. Kartal, W. R. L. van der Star, M. C. Schmid, K. van de Pas-Schoonen, C. Picioreau, W. R. Abma, H. Op den Camp, M. S. . Jetten, M. van Loosdrecht, M. Strous : Procedings of CLONIC Final Workshop, (Barcelona, Spain, 2007). – p. 8–21.

62. Wiesmann U. Biological nitrogen removal from wastewater // Biotechnics/wastewater / U. Wiesmann. – Berlin: Springer Berlin, – 1994. – p. 113–154.

63. Yoo H. Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification (SND) via nitrite in an intermittently-aerated reactor / H. Yoo, K.-H. Ahn, H.-J. Lee, K.-H. Lee, Y.-J. Kwak, K.-G. Song // Water Research. – 1999. – № 33(1). – p. 145–154.

64. Wantawin C. Autotrophic nitrogen removal in sequencing batch biofilm reactors at different oxygen supply modes / C. Wantawin, J. Juateea, P. L. Noophan, J. Munakata-Marr // Water science and technology. – 2008. – № 58(10). – p. 1889–1894.

65. Yang J. Influence of aeration conditions on nitrogen removal rate in one stage partial nitrification/anammox process / J. Yang, M. Zubrowska-Sudol, J. Trela, E. Plaza : Procedings of the IWA Specialized conference ["Nutrient recovery and management 2011"], (Miami, USA, 2011) – IWA Publishing, 2011. – p. 1307–1320.

66. Collins C. The effect of temperature control on biological wastewater treatment processes / C. Collins, F. Incropera, C. Grady // Water Research. – 1978. – № 12(8). – p. 547–554.

67. Grunditz C. Development of nitrification inhibition assays using pure cultures of nitrosomonas and nitrobacter / C. Grunditz, G. Dalhammar // Water Research. – 2001. – № 35(2). – p. 433–440.

68. Hellinga C. The sharon process: An innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water / C. Hellinga, A. Schellen, J. Mulder, M. C. M. van Loosdrecht, J. J. Heijnen // Water Science and Technology. – 1998. – № 37(9). – p. 135–142.

69. Jetten M. S. . The anaerobic oxidation of ammonium / M. S. . Jetten, M. Strous, K. T. Pas-Schoonen, J. Schalk, U. G. J. . Dongen, A. A. Graaf, S. Logemann, G. Muyzer, M. C. . Loosdrecht, J. G. Kuenen // FEMS Microbiology Reviews. – 1998. – № 22(5). – p. 421–437.

70. Yang Y. Influence of temperature, pH value and organic substance on activity of ANAMMOX sludge [In Chinese] / Y. Yang, J. Zuo, P. Shen // Huan Jing Ke Xue. – 2006. – № 27(4). – p. 691–695.

71. Egli K. Enrichment and characterization of an anammox bacterium from a rotating biological contactor treating ammonium-rich leachate / K. Egli, U. Fanger, P. J. J. Alvarez, H. Siegrist, J. R. van der Meer, A. J. B. Zehnder // Archives of Microbiology. – 2001. – № 175(3). – p. 198–207.

72. Strous M. Microbiology of anaerobic ammonium oxidation : PhD Thesis / M. Strous. – Delft, Netherlands, – 2000. – 144 p.

73. Dosta J. Short- and long-term effects of temperature on the Anammox process / J. Dosta, I. Fernández, J. R. Vázquez-Padín, A. Mosquera-Corral, J. L. Campos, J. Mata-Alvarez, R. Méndez // Journal of hazardous materials. – 2008. – № 154(1-3). – p. 688–693.

74. Dalsgaard T. Factors controlling anaerobic ammonium oxidation with nitrite in marine sediments / T. Dalsgaard, B. Thamdrup // Applied Environmental Microbiology. – 2002. – № 68(8). – p. 3802–3808.

75. Rysgaard S. Denitrification and anammox activity in Arctic marine sediments / S. Rysgaard, R. N. Glud, N. Risgaard-Petersen, T. Dalsgaard // Limnology and Oceanography. – 2004. – № 49(5). – p. 1493–1502.

76. de Graaff M. S. Long term partial nitritation of anaerobically treated black water and the emission of nitrous oxide / M. S. de Graaff, G. Zeeman, H. Temmink, M. C. M. van Loosdrecht, C. J. N. Buisman // Water research. – 2010. – № 44(7). – p. 2171–2178.

77. Anthonisen A. C. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid / A. C. Anthonisen, R. C. Loehr, T. B. S. Prakasam, E. G. Srinath // Research Journal of the Water Pollution Control Federation. – 1976. – № 48(5). – p. 835–852.

78. Strous M. Missing lithotroph identified as new planctomycete / M. Strous, J. A. Fuerst, E. H. Kramer, S. Logemann, G. Muyzer, K. T. van de Pas-Schoonen, R. Webb, J. G. Kuenen, M. S. Jetten // Nature. – 1999. – № 400(6743). – p. 446–449.

79. Bagchi S. Alkalinity and dissolved oxygen as controlling parameters for ammonia removal through partial nitritation and ANAMMOX in a single-stage bioreactor / S. Bagchi, R. Biswas, T. Nandy // Journal of industrial microbiology & biotechnology. – 2010. – № 37(8). – p. 871–876.

80. Tokutomi T. A novel control method for nitritation: The domination of ammonia-oxidizing bacteria by high concentrations of inorganic carbon in an airlift-fluidized bed reactor / T. Tokutomi, C. Shibayama, S. Soda, M. Ike // Water research. Elsevier Ltd, – 2010. – № 44(14). – p. 4195–4203.

81. Ahn Y. H. ANAMMOX and partial denitritation in anaerobic nitrogen removal from piggery waste / Y. H. Ahn, I. S. Hwang, K. S. Min // Water Science and Technology. – 2004. – № 49(5-6). – p. 145–153.

82. Isaka K. Anaerobic ammonium oxidation (anammox) irreversibly inhibited by methanol / K. Isaka, Y. Suwa, Y. Kimura, T. Yamagishi, T. Sumino, S. Tsuneda // Applied microbiology and biotechnology. – 2008. – № 81(2). – p. 379–385.

83. Güven D. Propionate oxidation by and methanol inhibition of anaerobic ammonium-oxidizing bacteria / D. Güven, A. Dapena, B. Kartal, M. C. Schmid, B. Maas, K. van de Pas-Schoonen, S. Sozen, R. Mendez, H. J. M. Op den Camp, M. S. M. Jetten, M. Strous, I. Schmidt // Applied and environmental microbiology. – 2005. – № 71(2). – p. 1066–1071.

84. Chamchoi N. Inactivation of ANAMMOX communities under concurrent operation of anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) and denitrification / N. Chamchoi, S. Nitisoravut, J. E. Schmidt // Bioresource technology. – 2008. – № 99(9). – p. 3331–3336.

85. Molinuevo B. Anammox for ammonia removal from pig manure effluents: effect of organic matter content on process performance / B. Molinuevo, M. C. García, D. Karakashev, I. Angelidaki // Bioresource technology. Elsevier Ltd, – 2009. – № 100(7). – p. 2171–2175.

86. Okamoto H. Pretreatment studies on nitrogen removal from brewery wastewater using Anammox process / H. Okamoto, Y. Uchihashi, L. N. Khanh, T. Miyahara, K. Kawatura, T. Nishiyama, T. Fujii, K. Furukawa // Kagaku Kogaku Ronbunshu. – 2009. – № 35(3). – p. 318–327.

87. Abma W. The advance of Anammox / W. Abma, C. Schultz, J. W. Mulder, M. van Loosdrecht, W. van der Star, M. Strous, T. Tokutomi // Water. – 2007. – № 21(9). – p. 36–37.

88. Mulder A. The quest for sustainable nitrogen removal technologies / A. Mulder // Water science and technology. – 2003. – № 48(1). – p. 67–75.

89. Fernández I. Evaluation of Deammonification Process by Response Surface Models / I. Fernández, E. Plaza, J. Trela, B. Hultman, R. Méndez // Water, Air, & Soil Pollution. – 2010. – № 215(1-4). – p. 299–309.

90. Blackburne R. Determination of growth rate and yield of nitrifying bacteria by measuring carbon dioxide uptake rate / R. Blackburne, V. Vadivelu // Water Environment Research. – 2007. – № 79(12). – p. 2437–2445.

91. Koike I. Energy yield of denitrification: an estimate from growth yield in continuous cultures of Pseudomonas denitrificans under nitrate-, nitrite- and nitrous oxide-limited conditions / I. Koike, A. Hattori // Microbiology. – 1975. – № 88(1). – p. 11–19.

92. Strohm T. O. Growth yields in bacterial denitrification and nitrate ammonification / T. O. Strohm, B. Griffin, W. G. Zumft, B. Schink // Applied and environmental microbiology. – 2007. – № 73(5). – p. 1420–1424.

93. Bodkhe S. Y. A modified anaerobic baffled reactor for municipal wastewater treatment / S. Y. Bodkhe // Journal of environmental management. – 2009. – № 90(8). – p. 2488–2493.

94. Fan X. Nitrification and mass balance with a membrane bioreactor for municipal wastewater treatment / X. Fan, V. Urbain, Y. Qian, J. Manem // Water Science and Technology. – 1996. – № 34(1-2). – p. 129–136.

95. Kieniewicz A. A reverse osmosis (RO) plant for sewage treatment and nutrient recovery - the influence of pre-treatment methods : Master Thesis : 03.2006 / A. Kieniewicz. – Stockholm, Sweden, 2006. – 68 p.

96. Urban I. Anaerobic treatment of municipal wastewater using the UASB-technology / I. Urban, D. Weichgrebe, K.-H. Rosenwinkel // Water science and technology. – 2007. – № 56(10). – p. 37–44.

97. Tandukar M. Performance comparison of a pilot-scale UASB and DHS system and activated sludge process for the treatment of municipal wastewater / M. Tandukar, A. Ohashi, H. Harada // Water research. – 2007. – № 41(12). – p. 2697–2705.

98. Shinohara T. Partial nitritation treatment of underground brine waste with high ammonium and salt content / T. Shinohara, S. Qiao, T. Yamamoto, T. Nishiyama, T. Fujii, T. Kaiho, Z. Bhatti, K. Furukawa // Journal of bioscience and bioengineering. – 2009. – № 108(4). – p. 330–335.

99. Vredenbregt L. Fluid bed biological nitrification and denitrification in high salinity wastewater / L. Vredenbregt, K. Nielsen, A. Potma, G. Kristensen, C. Sund // Water Science and Technology. – 1997. – № 36(1). – p. 93–100.

100. Dapena-Mora A. Anammox process for nitrogen removal from anaerobically digested fish canning effluents / A. Dapena-Mora, J. L. Campos, A. Mosquera-Corral, R. Méndez // Water Science & Technology. – 2006. – № 53(12). – p. 265–274.

101. van de Vossenberg J. Enrichment and characterization of marine anammox bacteria associated with global nitrogen gas production / J. van de Vossenberg, J. E. Rattray, W. Geerts, B. Kartal, L. van Niftrik, E. G. van Donselaar, J. S. Sinninghe Damsté, M. Strous, M. S. M. Jetten // Environmental microbiology. – 2008. – № 10(11). – p. 3120–3129.

102. Liu S. Assessment of the positive effect of salinity on the nitrogen removal performance and microbial composition during the start-up of CANON process / S. Liu, F. Yang, Z. Gong, Z. Su // Applied microbiology and biotechnology. – 2008. – № 80(2). – p. 339–348.

103. Liu C. Effect of salt concentration in anammox treatment using non woven biomass carrier / C. Liu, T. Yamamoto, T. Nishiyama, T. Fujii, K. Furukawa // Journal of bioscience and bioengineering. – 2009. – № 107(5). – p. 519–523.

104. Dapena-Mora A. Monitoring the stability of an Anammox reactor under high salinity conditions / A. Dapena-Mora, J. R. Vázquez-Padín, J. L. Campos, A.

Mosquera-Corral, M. S. . Jetten, R. Méndez // Biochemical Engineering Journal. – 2010. – № 51(3). – p. 167–171.

105. Windey K. Oxygen-limited autotrophic nitrification-denitrification (OLAND) in a rotating biological contactor treating high-salinity wastewater / K. Windey, I. De Bo, W. Verstraete // Water research. – 2005. – № 39(18). – p. 4512–4520.

106. Kartal B. Adaptation of a freshwater anammox population to high salinity wastewater / B. Kartal, M. Koleva, R. Arsov, W. van der Star, M. S. . Jetten, M. Strous // Journal of biotechnology. – 2006. – № 126(4). – p. 546–553.

107. Jin R.-C. Anammox in a UASB reactor treating saline wastewater / R.-C. Jin, C. Ma, Q. Mahmood, G.-F. Yang, P. Zheng // Process Safety and Environmental Protection. Institution of Chemical Engineers, – 2011. – № 89(5). – p. 342–348.

108. Yang J. Anammox treatment of high-salinity wastewater at ambient temperature / J. Yang, L. Zhang, D. Hira, Y. Fukuzaki, K. Furukawa // Bioresource technology. – 2011. – № 102(3). – p. 2367–2372.

109. Langwaldt J. Ammonium removal from water by eight natural zeolites: a comparative study / J. Langwaldt // Separation Science and Technology. – 2008. – № 43(8). – p. 2166–2182.

110. Breck D. Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use / D. Breck. – 1974. – p. 784.

111. Suhr L. G. Experience with ammonia removal by selective ion exchange and closed-cycle air stripping regenerant renewal / L. G. Suhr : Proceedings of international seminar on control of nutrients in municipal wastewater effluents, (California, USA) – 1980. – p. 137–184.

112. Semmens M. Modeling ammonium exchange and regeneration on clinoptilolite / M. Semmens, J. Klieve, D. Schnobrich, G. W. Tauxe // Water Research. – 1981. – № 15(6). – p. 655–666.

113. Demir A. Ammonium removal from aqueous solution by ion-exchange using packed bed natural zeolite / A. Demir, A. Günay, E. Debik // Water SA. – 2002. – № 28(3). – p. 329–336.

114. Farkas A. Ammonium exchange in leakage waters of waste dumps using natural zeolite from the Krapina region, Croatia / A. Farkas, M. Rozić, Z. Barbarić-Mikocević // Journal of hazardous materials. – 2005. – № 117(1). – p. 25–33.

115. Rahmani A. R. Investigation of clinoptilolite natural zeolite regeneration by air stripping followed by ion exchange for removal of ammonium from aqueous solutions / A. R. Rahmani, M. T. Samadi, H. R. Ehsani // Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering. – 2009. – № 6(3). – p. 167–172.

116. Sprynskyy M. Ammonium sorption from aqueous solutions by the natural zeolite Transcarpathian clinoptilolite studied under dynamic conditions / M. Sprynskyy, M. Lebedynets, A. P. Terzyk, P. Kowalczyk, J. Namieśnik, B.

Buszewski // Journal of colloid and interface science. – 2005. – № 284(2). – p. 408–415.

117. Rahmani A. R. Use of ion exchange for removal of ammonium: a biological regeneration of zeolite / A. R. Rahmani, A. H. Mahvi // Global Nest. – 2006. – № 8(2). – p. 146–150.

118. Кубасов А. А. Цеолиты в катализе: сегодня и завтра / А. А. Кубасов // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – № 6. – с. 44–51.

119. Sherman J. D. Syntetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves / J. D. Sherman // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 1999. – № 96. – p. 3471–3478.

120. Alchin D. Ion exchange resins / D. Alchin // Chemical processes in New Zealand / ed. Packer J., Robertson J., Wansbrough H. New Zealand Institute of Chemistry Education, – 1998. – p. XIII–D–1 – XIII–D–7.

121. Волжинский С. А. Регенерация ионитов / С. А. Волжинский, Г. С. Константинов. – М. : Химия, – 1990. – с. 230.

122. Гребенюк В. Д. Обессоливание воды ионитами / В. Д. Гребенюк, А. А. Мазо. – М. : Химия, – 1980. – с. 256.

123. Yoon T. Parametric studies on the performance of cation exchange for the ammonium removal / T. Yoon, B. Noh, B. Moon // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2000. – № 17(6). – p. 652–658.

124. Leakovic S. Nitrogen removal from fertilizer wastewater by ion exchange / S. Leakovic, I. Mijatovic, S. Cerjan-Stefanovic, E. Hodzic // Water. – 2000. – № 34(1). – p. 185–190.

125. Meyers B. P. Applications of Weak Acid Cation Resin in Waste Treatment / B. P. Meyers : Proceedings of American Electroplaters and Surface Finishers Society Conference. – 1999.

126. Koon J. H. Ammonia removal from municipal wastewaters by ion exchange / J. H. Koon, W. J. Kaufman // Research Journal of the Water Pollution Control Federation. – 1975. – № 47(3). – p. 448–465.

127. Salamatinia B. Modeling of the continuous copper and zinc removal by sorption onto sodium hydroxide-modified oil palm frond in a fixed-bed column / B. Salamatinia, A. H. Kamaruddin, A. Z. Abdullah // Chemical Engineering Journal. – 2008. – № 145(2). – p. 259–266.

128. Cooney E. L. Ammonia Removal from Wastewaters Using Natural Australian Zeolite. I. Characterization of the Zeolite / E. L. Cooney, N. A. Booker, D. C. Shallcross, G. W. Stevens // Separation Science and Technology. – 1999. – № 34(12). – p. 2307–2327.

129. Малик Ю. О. Вивчення кінетики обміну амонійних йонів на катіоніті КУ-2 / Ю. О. Малик, І. М. Петрушка, Н. Б. Поліщук // Вісник Національного університету «Львівська Політехніка». – 2003. – № 488. – с. 234–236.

130. Высоцкий С. П. Применение слабокислотных катионитов в технологиях очистки воды / С. П. Высоцкий, Е. В. Поддубная // Химия и технология воды. – 2002. – № 24(2). – с. 167–173.

131. Синежук И. Б. Исследование кинетики регенерации Na-катионитовых фильтров в промышленных условиях / И. Б. Синежук // Коммунальное хозяйство городов. – 2001. – № 30. – с. 56–60.

132. Синежук И. Б. Влияние использования отработанных регенерационных растворов на продолжительность фильтроцикла / И. Б. Синежук // Проблемы экологии. – 2001. – № 1. – с. 45–48.

133. Кошель Н. Д. О возможности ускорения процесса регенерации ионообменных смол в электрическом поле / Н. Д. Кошель, Е. А. Магдыч, А. М. Акимов // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 5. – с. 180–182.

134. 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.

135. Popovych O. Hrybovychi municipal solid waste landfill reclamation and coherent pollution prevention in holistic approach / O. Popovych, M. Malovanyy, A. Malovanyy, 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, September 23-25, 2009) – Stockholm, Royal Institute of Technology, 2009. – p. 149–156.

136. Мамченко А. В. Псевдоожижение ионитов регенерирующими агентами / А. В. Мамченко, И. М. Косыгина // Химия и технология воды. – 2008. – № 30(5). – с. 490–497.

137. 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).

138. Hach Lange. LCK 303 Ammonium-Nitrogen / Hach Lange. Druckfarbe schwarz, – 2007. – p. 4.

139. Tecator. Instruction manual. The Aquatec System / Tecator. – Höganäs, Sweden, – 1990. – p. 49.

140. Hach Lange. LCK 341 Nitrite / Hach Lange. Druckfarbe schwarz, – 2007. (2). – p. 5.

141. Hach Lange. LCK 340 Nitrate / Hach Lange. Druckfarbe schwarz, – 2007. (3). – p. 4.

142. Набиванець Б. Й. Твердість води / Б. Й. Набиванець, В. І. Осадчий, Н. М. Осадча, Ю. Б. Набиванець // Аналітична хімія поверхневих вод. – К. : Наукова думка, – 2007. – с. 122–129.

143. WTW. Handheld meter pH 330i/340i. Operating manual / WTW. – p. 69.

144. Hach. SensIon 2. Portable pH/ISE meter. Instruction manual / Hach. – 2000. – p. 63.

145. WTW. Handheld meter Cond 330i/340i. Operating manual / WTW. – p. 63.

146. Hach. SensIon 5. Conductivity meter manual / Hach. – 2000. – p. 64.

147. Hach. HQ40d, HQ30d HQ14d, HQ11d User manual / Hach. – 2011. – p. 38.

148. YSI. Instruction manual. YSI Model 57 dissolved oxygen meter / YSI. – 1989. – p. 18.

149. Dapena-Mora A. Evaluation of activity and inhibition effects on Anammox process by batch tests based on the nitrogen gas production / A. Dapena-Mora, I. Fernández, J. L. Campos, a. Mosquera-Corral, R. Méndez, M. S. . Jetten // Enzyme and Microbial Technology. – 2007. – № 40(4). – p. 859–865.

150. Surmacz-Gorska J. Nitrification monitoring in activated sludge by oxygen uptake rate (OUR) measurements / J. Surmacz-Gorska, K. Gernaey, C. Demuynck, P. Vanrolleghem, W. Verstraete // Water Research. – 1996. – № 1354(95). – p. 1228–1236.

151. Belser L. W. Specific inhibition of nitrite oxidation by chlorate and its use in assessing nitrification in soils and sediments / L. W. Belser, E. L. Mays // Applied and Environmental Microbiology. – 1980. – № 39(3). – p. 505–510.

152. Hynes R. K. Inhibition of chemoautotrophic nitrification by sodium chlorate and sodium chlorite: a reexamination / R. K. Hynes, R. Knowles // Applied and Environmental Microbiology. – 1983. – № 45(4). – p. 1178–1182.

153. Ginestet P. Estimation of nitrifying bacterial activities by measuring oxygen uptake in the presence of the metabolic inhibitors allylthiourea and azide / P. Ginestet, J. Audic, V. Urbain, J. C. Block // Applied and environmental microbiology. – 1998. – № 64(6). – p. 2266–2268.

154. Malovanyy A. Evaluation of the factors influencing the specific Anammox activity (SAA) using surface modeling / A. Malovanyy, 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, September 23-25, 2009) – Stockholm, Royal Institute of Technology, 2009. – p. 35–45.

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

156. 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 // Экология и промышленность. – 2011. – № 29(4). – с. 71–78.

157. 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.

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

159. 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.

160. 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 // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – №6. – 2012. – с. 49-54.

161. Hao X. Model-based evaluation of temperature and inflow variations on a partial nitrification-ANAMMOX biofilm process / X. Hao, J. J. Heijnen, M. C. M. Van Loosdrecht // Water research. – 2002. – № 36(19). – p. 4839–4849.

162. Strous M. Key physiology of anaerobic ammonium oxidation / M. Strous, J. G. Kuenen, M. S. . Jetten // Applied and environmental microbiology. – 1999. – № 65(7). – p. 3248–3250.

163. 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 сталий розвиток»], (12-15 травня 2010 року) – Київ : НТУУ "КПІ," – 2010. – с. 94–96.

164. Malovanyy A. M. Influence of temperature and substrate availability on specific Anammox activity / A. M. Malovanyy, E. Plaza, Y. Y. Yatchyshyn, M. S. Malovanyy : Тези доповідей IV міжнародної наукової конференції студентів, магістрантів і аспірантів [«Регіональні екологічні проблеми»] – Одеса : ОДЕКУ, – 2011. – с. 222–223.

165. Мальований А. М. Вилучення амонію зі стоків з підвищеним солевмістом за допомогою біологічних процесів нітрифікації та анаеробного окиснення амонію (Anammox) / А. М. Мальований, Е. Плаза, Й. Трела, Й. Й.

Ятчишин, М. С. Мальований // Екологічна безпека. – 2012. – № 13(1). – с. 99–106.

166. Wagner M. Oxygen transfer and aeration efficiency — influence of diffuser submergence, diffuser density, and blower type / M. Wagner, H. Johannespopel // Water Science and Technology. – 1998. – № 38(3). – p. 1–6.

167. Постанова №1117 від 23.08.2012р "Щодо встановлення на вересень 2012 року роздрібних тарифів на електроенергію з урахуванням граничних рівнів тарифів при поступовому переході до формування єдиних роздрібних тарифів для споживачів на території України". - Офіц. вид. – 2012. – 1 с. (Нормативний документ національної комісії, що здійснює державне регулювання у сфері енергетики)

168. Fernández I. Towards the improvement of start-up and operation of Anammox reactors : PhD Thesis : 2010 / I. Fernández. – Santiago de Compostela, Spain, 2010. –264 p.

169. Патент № 69354, Україна МПК C02F 1/28, C02F 3/30 Спосіб очищення стічних вод від амонійного азоту. Мальований А. М., Ятчишин Й. Й., Мальований М. С. заявл. 19.10.2012., опубл. бюл. №8. – 2012. – С. 3.

170. Malovanyy A. Concentration of ammonium from wastewater using ion exchange materials as a preceding step to partial nitritation / Anammox process / A. Malovanyy, E. Plaza, Y. Yatchyshyn : International Conference ["Environmental (Bio)Technologies"] – Gdansk, Poland, – 2011.

ДОДАТКИ

Certificate

Andriy Malovanyy has performed part of the research on development of combined technology of ion exchange/biological removal of ammonium from municipal wastewater at the Hammarby Sjöstadsverk R&D-facility, which is owned by Swedish Environmental Research Institute (IVL) and Royal Institute of Technology (KTH) in Stockholm, Sweden. The technology was tested in a pilot scale and looked promising alternative for Anammox process application for nitrogen removal from the main stream of municipal wastewater.

Hammarby Sjöstadsverk, operated by Swedish Environmental Research Institute (IVL) and the Royal Institute of Technology (KTH), is a test and demonstration facility for innovative wastewater purification. The facility is used for both national and international research programs/projects, consultancy, testing and development from the industry and other partners.

Andriy Malovanyy has been working here for 12 months within his PhD project. During his stay, he performed his work in a responsible and reliable manner. He worked independently and handled many problems that emerged within the projects. By himself or in collaboration with his colleagues, he managed to solve problems quickly, which was very valuable for the ongoing projects. Moreover, Andriy Malovanyy showed interest in other projects, which he had not been involved in, but for which his contribution was very useful.

Yours sincerely
Hammarby Sjöstadsverk
Royal Institute of Technology (KTH) / Swedish Environmental Research Institute (IVL)

Christian Baresel
PhD, activity coordinator
IVL

Jozef Trela
PhD, Anammox project leader
KTH

www.sjostadsverket.se

«Затверджую»
Технічний директор
ТДВ «Інститут ГІРХІМПРОМ»
к.т.н., чл.-кор АГН України, Лауреат
Державної премії України
_____ Зозуля І.І.
16 березня 2012 року

АКТ

передачі матеріалів дисертаційної роботи Мальованого А.М. для використання в процесі проектування очисних споруд очищення міських стоків м.Дрогобича

Цим актом стверджується, що Мальованим А.М. передано у ТДВ «Інститут ГІРХІМПРОМ» результати його дисертаційної роботи по дослідженню мембранно-біологічної технології очищення міських стоків. Матеріали дисертації будуть використані для розроблення вихідних даних на проектування установки очищення міських стоків м. Дрогобича. Продуктивність очисних споруд складе 5 000 м^3/добу. Очікуваний економічний ефект від впровадження установки, розрахований відділом кошторисів ТДВ «Інститут ГІРХІМПРОМ», складе 1 млн 380 тис.грн в рік.

Від ТДВ «Інститут ГІРХІМПРОМ»
Заступник генерального директора
_____ Гелетій Г.М.

Головний інженер
_____ Ковалишин В.В.

Від НУ «Львівська політехніка»
Зав.кафедри АХ, д.х.н., проф.
_____ Ятчишин Й.Й.

Здобувач
_____ Мальований А.М.

01944

УКРАЇНА

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, тел. (380-32) 237-49-93, 258-27-58, факс: (380-32) 258-26-80
ел. пошта: coffice@lp.edu.ua, інтернет: www.lp.edu.ua

28.11.2012 № 67-01-2342

на №_____

До спеціалізованої вченої ради Д 20.052.05
Івано-Франківського національного технічного
університету нафти і газу

ДОВІДКА
про використання у навчальному процесів
Національного університету «Львівська Політехніка» результатів досліджень та
розробок одержаних при виконанні дисертаційної роботи
Мальованого Андрія Мирославовича на тему «Екологічно безпечні технологічні процеси
іонообмінно-біологічного очищення стічних вод від амонійного азоту»

Основні положення та результати дисертаційного дослідження Мальованого Андрія Мирославовича на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук впроваджені у навчальний процес Національного університету «Львівська Політехніка» та застосовуються при підготовці магістерських кваліфікаційних робіт, викладанні дисципліни «Технології та устаткування для очищення промислових стічних вод» для студентів спеціальностей 6.040106, 7.040106 та 8.040106 «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування». Зокрема у навчальному процесі впроваджено запропоновані Мальованим А.М.:

- Теоретичне та експериментальне обгрунтування доцільності використання катіонообмінної смоли КУ-2-8 та природного цеоліту для очищення стічних вод від амонійного азоту (розділ 6, тема 3 «Термічне знешкодження. Очищення методом йонного обміну»).
- Кінетичні закономірності перебігу біологічного процесу Anammox в залежності від температури та концентрації азотовмісних сполук (розділ 9, тема 1 «Закономірності процесу біологічного очищення. Біоценоз активного мулу і біоплівки. Біологічне очищення в природних умовах»).

Проректор з науково-педагогічної роботи
Національного університету
«Львівська політехніка»,
к.е.н., проф. Загородній А.Г.

виконавець:
Ятчишин Й.Й.
(032) 258-22-15

Видавництво Львівської політехніки. Наклад 5000. Зам. 110447. 2011.

«Затверджую»
Проректор з наукової роботи
Національного університету
"Львівська політехніка"
д.х.н. проф. Піх З.Г.
"__" _____ 2012 р.

АКТ

про використання результатів дисертаційної роботи Мальованого Андрія Мирославовича, представленої на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук, при виконанні науково-дослідної роботи, яка проводилася у рамках наукового напряму кафедри прикладної екології та збалансованого природокористування Національного університету «Львівська політехніка» за темою «Природоохоронні технології очищення рідинних середовищ адсорбційними (селективними) методами» (номер державної реєстрації 0108U001387).

Комісія у складі голови – заступника начальника НДЧ, д.т.н., проф. Лозинського А.О. та членів: д.т.н., проф. кафедри прикладної екології та збалансованого природокористування Гумницького Я.М., завідувача відділу організації наукових досліджень та маркетингу Віннічек Н.Р. та заступника начальника планового відділу Чулой Т.М. цим актом підтверджують, що результати дисертаційного дослідження аспіранта кафедри аналітичної хімії Мальованого Андрія Мирославовича використані при виконанні кафедральної теми Національного університету «Львівська політехніка» «Природоохоронні технології очищення рідинних середовищ адсорбційними (селективними) методами» (номер державної реєстрації 0108U001387).

Зокрема, Мальованим А.М. розроблена модель зміни електропровідності очищених стоків в залежності від ступеня виснаження обмінної ємності природного цеоліту та катіоніту КУ-2-8 при очищенні модельних та реальних міських стоків та розроблена стратегія моделювання процесу насичення іонообмінних матеріалів з використанням моделей Томаса та Адамс-Богарта (Розділ 3 «Дослідження іонообмінних процесів» підрозділ 3.7 «Використання електропровідності для відслідковування процесу насичення іонообмінних матеріалів» та підрозділ 3.8 «Моделювання процесу насичення іонообмінних матеріалів»).

Голова комісії:
Заст. начальника НДЧ, д.т.н., проф. А.О. Лозинський

Члени комісії:
Д.т.н., проф. каф. ПЕП Я.М. Гумницький

Зав. відділу ОНДМ Н.Р. Віннічек

Заст. нач. ПФВ Т.М. Чулой

НТБ
ІФНТУНГ
d464