

Аналогічно досліджувався і вплив ВА/ВАК на САА.

Результати аналізу експериментальних даних показали, що температура має найбільший вплив на САА і вплив її залежить в значній мірі від інших факторів. Оптимальним є проведення процесу за підвищених температур, проте оскільки економічно необґрунтованим через високі енергетичні затрати є нагрівати стічну воду, важливо підтримання інших параметрів, що впливають на процес, на оптимальному рівні. У випадку високої температури вихідної стічної води (наприклад фільтрату центрифугування мулу анаеробного розкладу), слід вжити заходів для збереження її найвищою до подачі у біологічний реактор. Інгібіція процесу ЗА значно залежить від температури і за вищої температури бактерії можуть працювати за вищих значень ЗА, а оптимум ЗА лежить у проміжку 400-500 мг/л за температур вищих 22,5 °С. Проте підтримання ЗА у реакторі ідеального змішування постійної дії на такому рівні означає, що вихідний потік буде мати таку ж високу концентрацію азоту, а ціллю застосування процесу Анамокс є зменшення рівня ЗА у стічній воді до мінімуму. Такий результат також означає, що чим нижчою є бажана концентрація на виході з реактора, тим довшим має бути гідравлічний час затримання у реакторі. Оптимум відношення ВА/ВАК лежить у проміжку 0,1-1. Встановлено, що ВА та ВАК залежать від концентрацій амонію та нітриту відповідно, а також від значення рН. Ріст рН підвищує значення ВА/ВАК за сталих концентрацій амонію та нітриту. Для досягнення низького значення ВА/ВАК, концентрація амонію повинна бути мінімальною з максимальною концентрацією нітриту та низьким рН.

МОДЕЛЮВАННЯ СТАТИКИ ТА КІНЕТИКИ АДСОРБЦІЇ ЙОНІВ АМОНІЮ

Мацуська О.В., Гумницький Я.М., Параняк Р.П., Сабадаш В.В.

Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій
імені С.З. Гжицького

Національний університет «Львівська політехніка»

До промислових забрудників навколишнього середовища належать сільськогосподарські тваринницькі комплекси і комбінати з перероблення м'ясної та молочної продукції. Адже відомо, що перероблення сільськогосподарської сировини супроводжується споживанням значної кількості води, яка після її промислового використання збагачується органічними речовинами, а також рядом біогенних елементів, насамперед, сполук Нітрогену та Фосфору. А надходження цих елементів у водні об'єкти стає лімітуючим фактором для водної рослинності, оскільки спричинює явище евтрофікації, де внаслідок бурхливого розвитку рослинності різко зменшується розчинений у воді Оксиген, порушується процес її самоочищення, що призводить до загибелі аеробної флори та фауни гідроекосистем.

Особливо небезпечними для людей, тварин і рослин є сполуки Нітрогену, які мають здатність накопичуватись у поверхневих та ґрунтових водах, а також у повітрі.

Концентрація амонійного азоту у стоках м'ясопереробних підприємств значно перевищує їх гранично допустиму концентрацію ($\text{ГДКNH}_4^+ < 1,1 \text{ мг*екв/дм}^3$), тому стічні води перед скидом із підприємства потребують обов'язкового очищення. З метою зменшення навантаження на водні об'єкти існує багато методів очищення стоків даних підприємств. З огляду на те, що очищенню підлягають значні об'єми стічних вод, найбільш економічно доцільним є застосування природних сорбентів.

Тому для досліджень нами було використано цеоліт, основною складовою частиною якого є клиноптилоліт у натрієвій формі та досліджено статику і кінетику сорбції іонів амонію на ньому у діапазоні низьких концентрацій, характерних для стічних вод м'ясокомбінатів. Також досліджувався вплив супутніх забруднень стоків на процеси поглинання йонів NH_4^+ .

Результати досліджень рівноваги сорбції йонів амонію із розчинів, що моделюють стічні води м'ясопереробних підприємств показали, що клиноптилоліт ефективно вилучає цей забруднюючий компонент із розчину. Аналізуючи одержані нами ізотерми адсорбції можемо стверджувати проте, що криві ізотерми лежать в області низьких концентрацій і є першими стадіями перебігу ізотерм Ленгмюра, що відповідає прямолінійній залежності і описуються лінійним рівнянням Генрі:

$$a^*_{\text{NH}_4} = m_1 * C_{\text{NH}_4}, \quad a^*_{\text{NH}_4} = 0,271 * C_{\text{NH}_4}, \quad (1)$$

де $a^*_{\text{NH}_4}$ - рівновага адсорбції амонійного азоту, мг/г; C_{NH_4} - рівноважні концентрації забруднюючих речовин, мг/дм³; t_1 - коефіцієнт пропорційності у рівнянні Генрі.

Дослідження адсорбційної здатності клиноптилоліту до йонів амонію у присутності інших компонентів розчину, а саме фосфатів та білкових фракцій свідчить про зниження обмінної ємності цеоліту через його конкуренцію за активні центри поглинання.

Обґрунтування кінетики іонного обміну та її математичний опис базується на механізмі сорбції, який дозволяє встановити лімітуючу стадію процесу. В результаті експериментальних досліджень нами одержано залежності зміни концентрації амонійного азоту у розчині в залежності від часу, де аналіз одержаних кінетичних кривих адсорбції йонів амонію дозволяє говорити про динаміку зниження їх вмісту у розчині за певні проміжки часу контактування із сорбентом, причому значна кількість амонійного катіона знижується уже за перший інтервал часу - 5 хвилин та досягає гранично допустимих показників за 20 хвилин.

Як відомо, механізм іонного обміну складається з 5 стадій:

1. дифузія йонів NH_4^+ з розчину до поверхні обмінника;
2. внутрішня дифузія йонів NH_4^+ у зерні сорбенту;
3. хімічна реакція заміщення протиіону Na^+ на NH_4^+
4. внутрішня дифузія протиіону Na^+ до поверхні зерна сорбенту;
5. дифузія Na^+ з поверхні зерна до розчину.

Стадія реакції іонного обміну (3) відбувається дуже швидко, тому лімітуючими можуть виступати лише дифузійні процеси: зовнішня або внутрішня дифузія.

Зовнішньо-дифузійні процеси (стадії 1 і 5) визначаються гідродинамікою. У випадку інтенсивного перемішування, що мало місце у наших дослідах, зовнішньо дифузійний опір є значно меншим від опору внутрішньо-дифузійного, тому кінетика процесу лімітується стадіями 2 і 4 та математично описується диференціальними рівняннями молекулярної дифузії у капілярно-пористих тілах. Приймаючи форму зерен адсорбенту кулястою, диференціальне рівняння молекулярної дифузії має вид:

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} = D^* \left(\frac{\partial^2 C_a}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_a}{\partial r} \right), \quad (2)$$

де C_a – об'ємна концентрація йонів NH_4^+ всередині зерна цеоліту; r – біжучий радіус зерна; t – час.

Дане рівняння послужило для визначення коефіцієнту дифузії (D^*) у процесі адсорбції амонійного катіону на цеоліті.

Задача доповнюється початковими і граничною умовами і умовою симетрії розподілу концентрацій по зерну цеоліту. Використовуючи безрозмірні параметри: $\varphi = \frac{r}{R}$;

$Fo = \frac{D^* t}{R^2}$ число Фур'є, задача може бути записана у виді системи рівнянь:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_a}{\partial Fo} = \frac{\partial^2 C_a}{\partial \varphi^2} + \frac{2}{\varphi} \frac{\partial C_a}{\partial \varphi} \\ \bar{C}_a = 3 \int_0^1 \varphi^2 C_a d\varphi \\ \alpha \left(1 - \frac{C_1}{C_{10}} \right) = \frac{\bar{C}_a}{C_{a\infty}} \\ \left(\frac{\partial C_a}{\partial \varphi} \right)_{\varphi=0} = 0 \\ C_a(\varphi, Fo=0) = 0; C_1(Fo=0) = C_{10} \\ C_1(\varphi \geq 1, \tau) = C_1 \end{array} \right. \quad (3)$$

Рішення системи проводили операційним методом оснований на перетворенні Лапласа. У зображеннях система має нульовий корінь та множину коренів, що визначаються з характеристичного рівняння: $tg \mu = \frac{3\mu}{3 + \alpha\mu^2}$.

З врахуванням нульового та множини коренів загальне рішення системи, представлене через зміни концентрації C_x у рідкій фазі її зміни в умовах періодичного процесу йонообмінної сорбції При великих значеннях кореня та великому часі I значення експоненти прямує до нуля, тому можна обмежитись першим коренем характеристичного рівняння (область регулярного режиму), а рівняння може бути приведенне до виду:

$$\frac{\frac{c_1}{c_{10}} + \frac{\alpha}{\alpha + 1}}{\frac{1}{\alpha + 1}} = A_1 e^{-\mu_1^2 Fo} \quad (4)$$

яке в напівлогарифмічній системі координат $\ln \frac{\frac{c_1}{c_{10}} + \frac{\alpha}{\alpha + 1}}{\frac{1}{\alpha + 1}} = f(t)$ дає пряму лінію.

Для умов досліду (початкова концентрація для йонів амонію $39,5 \text{ мг/дм}^3$, рівноважна об'ємна ємність цеоліту $=10,7 \text{ мг/г}_{\text{ад}}$, густина цеоліту $\rho_{\text{ад}} = 2150 \text{ г/дм}^3$, пористість зерна $p=0,3$, діаметр фракції цеоліту $d=3,0 \text{ мм.}$) коефіцієнт дифузії (D^*) рівний $1,904 \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с.}$, що й підтверджує внутрішньо дифузійні процеси сорбції йонів амонію на цеоліті.

Кінцеве значення концентрації C_1 для даних умов періодичного перемішування, що відповідатиме числу $Fo = \infty$, а умови – рівноважним, із рівняння (4) буде рівним:

$$\frac{c_{1\text{ривн}}}{c_{10}} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} = 0,269 = 0,269; c_{1\text{ривн}} = 10,645 \text{ мг/дм}^3.$$

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ З РАДИКАЛАМИ ГІДРОКСИЛУ У ВОДІ ЗА КАВІТАЦІЙНИХ УМОВ

Т. Вітенько, Я. Гумницький, Р. Петрус

ТНТУ ім. І. Пулюя, НУ “Львівська політехніка”, Politechnika Rzeszowska

Експериментальні дослідження, присвячені вивченню механізму й енергетики процесів під впливом ультразвукової кавітації на воду, засвідчили, що фізичні процеси, зумовлені динамікою кавітаційних порожнин, призводять до ініціювання значної кількості хімічних реакцій у парогазовій і рідкій фазах. Роботи, присвячені гідродинамічній кавітації,