

- максимальної концентрації у контрольному створі сукупності випусків зворотних вод [Текст] / В.С. Кресін, С.М. Остроумов, О.М. Лесов // Проблеми охорони навколишнього природного середовища та екологічної безпеки: Зб. наук. пр. УкрНДІЕП. – Харків: ВД „Райдер”, 2009. – Вип. XXXI. – С. 133-142.
3. Озмидов, Р.В. Диффузия примесей в океане [Текст] / Р.В. Озмидов – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 277 с.
 4. Баранник, В.А. Расчет кратности основного разбавления сточных вод, поступающих в водохранилище из рассеивающего выпуска сложной конструкции [Текст] / В.А. Баранник, В.С. Кресин // Охрана вод речных бассейнов: Сб. науч. тр. ВНИИВО – Харьков, ВНИИВО, 1987. – С. 132 – 137.
 5. Родзиллер, И. Д. Прогноз качества воды водоемов-приемников сточных вод [Текст] / И. Д. Родзиллер – М.: Стройиздат, 1984. – 262 с.
 6. Кресін, В. С. Прогнозування якості води річкових систем з урахуванням точкових та дифузних джерел і стоків води [Текст] / В.С. Кресін, С.М. Остроумов // Проблеми охорони природного середовища та екологічної безпеки: Зб. наук. пр. УкрНДІЕП. – Харків: ВД «Райдер», 2008. – Вип. XXX. – С. 63-81.
 7. Методические основы оценки и регламентирования антропогенного влияния на качество поверхностных вод. [Текст] / Под ред. А.В. Караушева. – Л.: Гидрометеиздат, 1987. – 285 с.
 8. Атавин, А.А. Расчет неустановившегося течения воды в разветвленных системах русел или каналов. [Текст] / А.А. Атавин // Математические вопросы механики. – Новосибирск, 1975. – Вип. XXII. – С. 25-38.
 9. Справочник по гидравлике [Текст] / Ю.А. Большаков, Ю.М. Константинов и др. – К.: Вища школа, 1984. – 343 с.
 10. Лесов, А.М. Определение характеристик диффузных источников загрязнения воды для речного участка, не содержащего притоков [Текст] / А.М. Лесов // зб. наук. ст. VIII Міжнародної науково-практичної конференції «Екологічна безпека: проблеми та шляхи вирішення» // УкрНДІЕП. – Харків: ВД «Райдер», 2012. – т. 1, С. 280-282.

У даній статті обґрунтовано теоретичні засади конкуруючої адсорбції багатокомпонентних систем на мінеральних сорбентах. Експериментально досліджено сорбційну ємність цеоліту щодо іонів амонію в статичних та динамічних умовах. Досліджено вплив фосфатних сполук і білка на рівновагу та швидкість сорбції амонійного йону

Ключові слова: *нітроген амонійний, цеоліт, зовнішня дифузія, стічні води*

В данной статье обоснованы теоретические основы конкурирующей адсорбции многокомпонентных систем на минеральных сорбентах. Экспериментально исследована сорбционная емкость цеолита относительно аммония в статических и динамических условиях. Изучено влияние фосфатных соединений и белка на равновесие и скорость сорбции аммонийного иона

Ключевые слова: *азот аммонийный, цеолит, внешняя диффузия, сточные воды*

Ключевые слова: азот аммонийный, цеолит, внешняя диффузия, сточные воды

УДК 543.3:614:628.1

ВНЕШНЕДИФФУЗИОННАЯ КИНЕТИКА АДсорбЦИИ ИОНОВ АММОНИЯ В ПРИ- СУТСТВИИ ДРУГИХ ИОНОВ

Я. М. Гумницкий

Доктор технических наук, профессор*

E-mail: jgumnitsky@ukr.net

В. В. Сабадаш

Кандидат технических наук, доцент*

E-mail: virasabadash@gmail.com

О. В. Мацуська

Ассистент

Кафедра экологии

Львовский национальный университет ветеринарной медицины и

биотехнологий имени С.З. Гжицького

Ул. Пекарская 50, Львов, Украина 79010

E-mail: kasanam@meta.ua

*Кафедра прикладной экологии и

сбалансированного природопользования

Национальный университет «Львовская политехника»

Площадь св. Юра 3/4, Львов, Украина, 79000

1. Введение

Сорбционные процессы с участием твердых сорбентов (адсорбция, абсорбция, ионный обмен, хроматография) широко используются в химической, нефтяной, пищевой, фармацевтической промышленности и, особенно, в охране окружающей среды. Вслед-

ствие неоднородности загрязнителей сточных вод и многокомпонентности их состава, значительный интерес представляет исследование конкурирующей адсорбции многокомпонентных систем в динамических условиях. В данном сообщении исследуется очистка сточных вод перед их сбросом в природные водоемы.

2. Анализ литературных источников и постановка проблемы

Адсорбция принадлежит к числу сложных массообменных процессов, определяемых внешней и внутренней диффузией, а также процессом встраивания компонента на поверхность адсорбента. Последний процесс протекает быстро, поэтому основное внимание уделяется кинетике внешней и внутренней диффузии.

Вначале процесса адсорбции имеет место внешнедиффузионный процесс и адсорбат концентрируется на внешней поверхности зерен адсорбента [1, 2]. Очевидно, некоторая часть диффундирует внутрь зерен адсорбента, однако этот процесс протекает значительно медленнее, чем внешнедиффузионный [3, 4]. В качестве аналогии можно привести процесс сушки (десорбция влаги из твердых тел) [5, 6]. Существует первый период сушки, протекающий при постоянной скорости и являющийся внешнедиффузионным, хотя влага может диффундировать из внутренних слоев частицы.

В начальном промежутке времени от 0 до некоторого небольшого промежутка времени τ_1 концентрация адсорбтива изменяется линейно от C_n до C_1 , что подтверждает внешнедиффузионный процесс [3, 7, 8].

Среднее значение C на этом участке определяется как среднеарифметическое, а количество массы вещества ΔM , поглощенного адсорбентом будет равно:

$$\Delta M = V(C_n - C_1), \quad (1)$$

где V – объем жидкости, m^3 ; C_n – начальная концентрация адсорбтива в жидкости, $кг/m^3$.

Концентрация вещества на адсорбенте в момент времени τ_1 определяется:

$$C_{a1} = \frac{\Delta M}{m}, \quad (2)$$

где m – масса адсорбента, $кг$.

В условиях низких концентраций адсорбтива изотерма описывается уравнением Генри. Учитывается, что приповерхностный слой жидкости находится в равновесии с поверхностью твердого тела (согласно теории массообменных процессов), концентрация вещества в приповерхностном слое C_{s1} будет равна:

$$C_{s1} = \frac{C_{a1}}{\Gamma} \quad (3)$$

где Γ – тангенс угла наклона изотермы адсорбции.

Воспользовавшись полученным значением C_{s1} в момент времени τ_1 находим среднеарифметическое значение C_s , которое подставляется в уравнение массопередачи [9].

В условиях механического перемешивания значения коэффициента массоотдачи β могут быть определены на основании теории локальной изотропной турбулентности, согласно которой турбулентность определяется не как скорость движения

жидкости, а средним значением пульсаций жидкости в потоке. Значение коэффициента β при этом равно [9]:

$$\beta = 0,267(\epsilon_0 v)^{\frac{1}{4}} Sc^{\frac{3}{4}}, \quad (4)$$

где ϵ_0 – удельная энергия, v – кинематическая вязкость, m^2/c ; Sc – число Шмидта.

Уравнение (5) успешно применяется при анализе процессов растворения твердых тел, когда точно известна концентрация растворенного вещества на твердой поверхности, указанная теория может быть применена и для адсорбции [1, 10].

3. Цель и задачи исследования

Целью работы было исследование кинетических закономерностей процесса сорбции ионов аммония цеолитом в диапазоне низких концентраций, характерных для сточных вод предприятий пищевой промышленности, а также влияния сопутствующих загрязнений стоков на процессы поглощения NH_4^+ .

Для достижения цели исследований необходимо теоретически обосновать и экспериментально подтвердить кинетические закономерности процесса адсорбции из одно- и многокомпонентных растворов, сорбрующих ион аммония.

4. Экспериментальные данные и их обработка

Адсорбция компонентов осуществлялась на природном, основной составной частью которого является клиноптилолит. Характерной особенностью цеолита является однородная структура межкристаллического порового пространства с окнами точно определенного размера. Диаметр канала для клиноптилолита составляет 0,38-0,62 нм, а свободный внутрикристаллический объем адсорбента равен 0,34 $\frac{m^3}{m^3 \text{цеол}}$ от об-

щего объема цеолита [1, 2]. Для веществ с диаметром, меньшим диаметра каналов, это означает, что адсорбированное вещество может находиться не только на поверхности, но и заполнять внутренний объем, являющийся достаточно большим. Удельная поверхность клиноптилолита составляет около 59 m^2/g [3].

Статика сорбции ионов аммония на цеолите. Для определения адсорбционной емкости ионов аммония в стеклянные колбы отмеряли по 200 мл раствора нитрата аммония приготовленного в дистиллированной воде различных начальных концентраций C_n 0,55-3,33 $мг.экв/дм^3$ и добавляли одинаковые навески клиноптилолита ~ 1г. Диапазон концентраций соответствовал концентрациям аммонийной группы в реальных сточных водах. Колбы герметично закрывали и оставляли при периодическом перемешивании на двое суток при температуре $20 \pm 0,5$ °C. Сорбент отделяли от раствора, анализировали на содержание ионов аммония на фотоэлектроколориметре по известной методике [11].

Следующими этапами было исследование адсорбционной емкости цеолита по отношению к ионам ам-

мония в присутствии в растворе двух и трех загрязняющих компонентов одновременно. Среди этих загрязнителей в сточных водах присутствуют фосфаты и белки, концентрация которых также регламентируется. Двухкомпонентной системе отвечал модельный раствор, в котором присутствовали аммонийный азот и фосфаты. Адсорбцию аммонийного азота на клиноптилолите в присутствии фосфатов с начальными концентрациями аммонийного азота C_n 0,55-3,33 мг.экв/дм³ и начальным содержанием фосфатов C_n 0,03-0,2 мг.экв/дм³ осуществляли при периодическом перемешивании водных растворов при температуре $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Соотношение раствор адсорбент составляло 200 мл 1 г клиноптилолита. Время контактирования - двое суток. Сорбцию ионов аммония с трехкомпонентной системы, где в качестве третьей загрязнитель добавлялся альбумин с начальными концентрациями C_n 0,013-0,13 мг.экв/дм³, проводили в аналогичных условиях. Анализировали растворы на содержание ионов аммония, фосфат – ионов и белка-альбумина по известным методикам [11].

Кинетика сорбции ионов аммония на цеолите.

Для определения кинетики поглощения аммонийного азота из сточных вод на клиноптилолите в три стеклянные колбы отмеряли по 1 дм³ предварительно приготовленных растворов. В первом сосуде находился раствор с содержанием аммонийного азота C_n 2,19 мг.экв/дм³, во второй - модельный двухкомпонентный раствор с содержанием иона аммония C_n 2,17 мг.экв/дм³ и фосфатов с начальной концентрацией C_n 0,207 мг.экв/дм³. Третий раствор представлял собой трехкомпонентную систему с начальной концентрацией аммонийного азота C_n 2,17 мг.экв/дм³, фосфатов C_n 0,213 мг.экв/дм³ и альбумина C_n 0,077 мг.экв/дм³. рН трехкомпонентного раствора - 6,6. Заметим, что концентрации загрязняющих компонентов в модельных растворах соответствующие содержанию тех же загрязнителей в реальных сточных водах мясоперерабатывающих предприятий.

К растворам добавляли одинаковые навески сорбента ~ 10 г. Колбы закрывали и с помощью механической мешалки осуществляли перемешивание, отбирая пробы через определенные промежутки времени контактирования раствора с адсорбентом при числе оборотов $n=200$ об./мин. Опыты проводились при температуре $20 \pm 5^\circ\text{C}$. Отобранные пробы раствора анализировали на содержание ионов аммония на фотоэлектроколориметре по методике [11].

Данный сорбент было нами также использовался для исследования кинетики поглощения им вышеупомянутых загрязняющих компонентов из реальных сточных вод с последующим содержанием начальных концентраций - ионов аммония C_n 1,73 мг-экв/дм³, фосфатов C_n 0,15 мг-экв/дм³ и белка C_n 0,071 мг-экв/дм³. Методика проведения эксперимента и анализ содержания ионов аммония аналогично как и в модельном исследовании. рН сточной воды составляет величину 7,68.

Коэффициент массоотдачи β определяется на основе уравнения массоотдачи за начальный небольшой промежуток времени $\Delta t = \tau_1$, позволяющий использовать средние на данном промежутке времени значения концентраций.

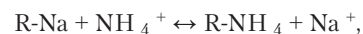
$$\beta = \frac{\Delta M}{F(C - C_s)\Delta t}, \quad (5)$$

где F – внешняя поверхность адсорбента, м².

Промежуток времени Δt отсчитывается от начала процесса, когда концентрация адсорбтива в растворе равна начальной C_n , а у поверхности адсорбтива $C_s=0$. Концентрацией адсорбтива у поверхности следует считать его количество в первом мономолекулярном слое жидкости. Причем значение концентрации адсорбата в порах сорбента C_n будет равновесным со значением концентрации адсорбата на поверхности адсорбента C_a . Определение концентрации поэтому вызывает определенные трудности в отличии от массообменных процессов с твердой фазой, как растворение, кристаллизация, сушка в первом периоде, где концентрация адсорбированного вещества на поверхности твердой фазы имеет не изменяющееся во времени значение.

5. Результаты и их обсуждение

Особенностью цеолитов является тот факт, что они выступают и как адсорбенты, и как ионообменники [9, 12]. Во втором случае противоионами являются ионы натрия, которые обладают способностью обмениваться с положительно заряженными катионами из раствора. Обменную реакцию между цеолитом и ионом NH_4^+ можно записать:



где R-фиксированные ионы, образующие каркас ионообменника и не могут переходить в раствор. Полученные нами зависимости между концентрацией иона NH_4^+ в растворе $C_{\text{NH}_4^+}$ и концентрацией NH_4^+ в твердой фазе (обменная емкость цеолита) a^* представлены на рис. 1 (кривая 1), из которого видно, что для заданного интервала концентраций $C_{\text{NH}_4^+}$ зависимость носит линейный характер и для заданной постоянной температуры $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$ является изотермой ионообменной сорбции, которая соответствует первому линейному участку изотермы Ленгмюра и эта зависимость описывается линейным уравнением Генри [1, 9], которое для исследуемой области мг-экв/дм³ $0 < C_{\text{NH}_4^+} < 2$, имеет вид:

$$a^* = 0,271C_{\text{NH}_4^+}. \quad (6)$$

Кривая 2 (рис. 1) соответствует изотерме сорбции аммонийного азота в присутствии фосфатов (нормированный загрязнитель сточных вод предприятий пищевой промышленности). Эти значения свидетельствуют о снижении обменной емкости цеолита из-за конкуренции за активные центры поглощения. Об уменьшении сорбционной емкости свидетельствует и изотерма адсорбции NH_4^+ в присутствии фосфатов:

$$a_{\text{ф}}^* = 0,19C_{\text{NH}_4^+}. \quad (7)$$

При наличии в растворе третьего компонента (белкового вещества-альбумина) наблюдается еще боль-

шее снижение сорбционной способности цеолита к ионам аммония (кривая 3). Так, если в присутствии фосфатов равновесная емкость снижается примерно на 30%, то в трехкомпонентной системе ее уменьшение составляет около 70%, а изотерма сорбции аммонийного азота в присутствии фосфатов и альбумина примет вид:

$$a_{\text{ф+а}}^* = 0,08C_{\text{NH}_4^+} \quad (8)$$

Обоснование кинетики ионного обмена и ее математическое описание базируется на механизме сорбции, который позволяет установить лимитирующие стадии процесса. В результате экспериментальных исследований нами получены зависимости изменения концентрации аммонийного азота в растворе в зависимости от времени t (рис. 2).

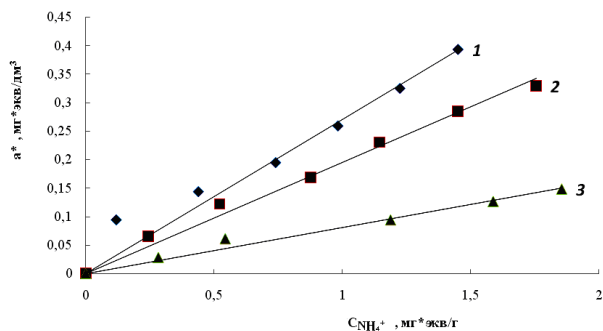


Рис 1. Изотерма сорбции аммонийного азота на природном цеолите: ▲ - изотерма сорбции аммонийного азота; ■ - изотерма сорбции аммонийного азота в присутствии фосфатов; ◆ - изотерма сорбции аммонийного азота в присутствии фосфатов и альбумина

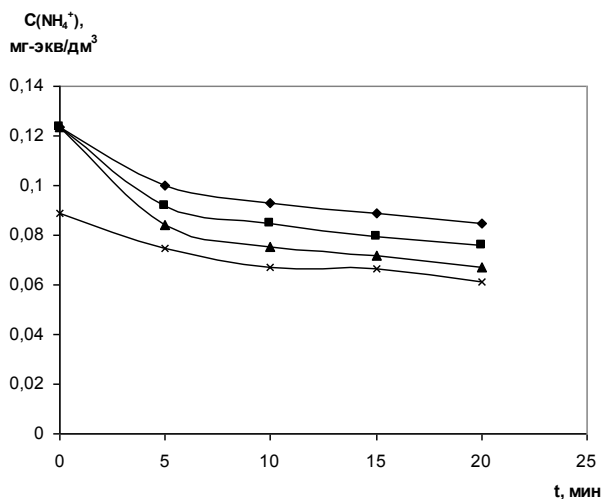


Рис. 2. Кинетика ионообменной сорбции аммонийного азота: ◆ - сорбция аммонийного азота; ■ - сорбция аммонийного азота в присутствии фосфатов; ▲ - сорбция аммонийного азота в присутствии фосфатов и альбумина; х - сорбции аммонийного азота сточной воды

Анализируя кинетическую кривую адсорбции аммонийного азота (рис. 2, кривая 1) наблюдается динамика снижения содержания ионов аммония в растворе по времени контактирования данного раствора с сорбентом, причем значительное количество аммонийного катиона снижается уже за первый интервал времени (5 мин) и постепенно уменьшается его содержание за последующие отрезки времени. Через 20 минут контакта раствора с сорбентом концентрация аммонийного азота снизилась относительно исходной примерно в два раза и достигла предельно допустимой нормы, которая разрешается на сброс стоков в общей канализационной сети ($\text{ПДК}_{\text{NH}_4^+} < 1,1 \text{ мг-экв/дм}^3$). На рис. 2 приведена также кинетика поглощения ионов аммония с реальной сточной воды предприятий пищевой промышленности. Коэффициенты массоотдачи процесса адсорбции аммония цеолитом, в присутствии фосфатов, в присутствии фосфатов и альбумина, при сорбции аммонийного азота сточной воды представлены в табл. 1.

Таблица 1

Значения коэффициентов массоотдачи при адсорбции аммония в динамических условиях в присутствии других веществ

Состав раствора	Аммоний	Аммоний, фосфаты	Аммоний, фосфаты, альбумин	Сточная вода предприятий мясоперерабатывающей промышленности
Коэффициент массоотдачи $\beta, \frac{\text{м}}{\text{с}}$	$4,69 \cdot 10^{-5}$	$6,62 \cdot 10^{-5}$	$8,85 \cdot 10^{-5}$	$3,97 \cdot 10^{-5}$

Приведенные данные свидетельствуют о том, что скорость поглощения NH_4^+ адекватна кривой 3, что соответствует модельному раствору с наличием трехкомпонентной системы.

6. Выводы

В данной статье проанализирован существующий теоретический аппарат описания адсорбционных процессов. Разработан механизм и методы идентификации экспериментальных данных теоретическим моделям. Экспериментально исследованы кинетические особенности адсорбции ионов аммония на природных сорбентах. Экспериментально исследована сорбционная емкость цеолита относительно ионов аммония в статических и динамических условиях. Исследовано влияние фосфатных соединений и белка на равновесие и скорость сорбции аммонийного иона. Идентифицированы экспериментальные данные теоретическим моделям адсорбции и установлено значение кинетических констант процесса адсорбции. Установлено, что наличие в растворе посторонних ионов существенно снижает сорбционную емкость цеолита относительно ионов аммония.

Литература

1. Kuliyeva, T. L. Natural zeolite -clinoptilolite identification [Text] / T. L. Kuliyeva, N. N. Lebedeva, V. I. Orbuh, Ch. A. Sultanov // Fizika. — 2009. — № 3. — pp. 43-45.
2. Breck, D. W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use [Text] / D. W. Breck. — New York: Wiley, 1974. — 784 p.
3. Vasylechko, V. O. Adsorption of Copper on Transcarpathian Clinoptilolite [Text] / V. O. Vasylechko, G.V. Gryshchouk, L.O. Lebedynets, Yu.B. Kuz'ma, L.O. Vasylechko, Zakordonskiy V.P. // Adsorp. Sci. Technol. — 1999. — Vol.17. — № 2. — pp.125-134.
4. Савченко, И. Л. Охрана среды от загрязнения отходами животноводства [Текст] / И. Л. Савченко, В. Н. Благодатный. — К.: Урожай, 1986. — 128 с.
5. Даценко, И. И. Современные проблемы гигиены окружающей среды [Текст] / И. И. Даценко, А. Б. Денисюк, С. Л. Долошицкий и др. — Львов, 1997. — 136 с.
6. Ткаченко, С. И. Биоконверсия органических отходов АПК и экологически сбалансированные технологии [Текст] / С. И. Ткаченко, Е. П. Ларюшкин, Д. В. Степанов // Экологический вестник. — № 5-6. — 2002. — с. 6-7.
7. Дистанов, У.Г. Природные сорбенты СССР [Текст] / У. Г. Дистанов, А. С. Михайлов, Т. П. Конюхова. — М.: Недра, 1990. — 208 с.
8. Чельшев, Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты - новый тип минерального сырья [Текст] / Н.Ф. Чельшев, Б.Г. Беренштейн, В.Ф. Володин. — М.: Недра, 1987. — 176 с.
9. Petrus, R. Wymiana masy w ukladzie cialo stale - ciecz [Text] / R. Petrus , G. Akselrud, J. Gumnicki, W. Piantkowski — Rzeszow, Wyd. Politechniki Rzeszowskiej, 1998. — 365 s.
10. Шифрин, С. М. Очистка сточных вод мясной и молочной промышленности [Текст] / С. М. Шифрин, Г. В. Иванова, Б. Микулов, Ю. А. Фенофанов. — 1981 г. — 272 с.
11. ПНД Ф 14.1:2.1-95. МВИ массовой концентрации ионов аммония в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера [Текст] — М.: Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ, 2004.
12. Петрушка, И. М. Внешнедиффузионная кинетика адсорбции красителя анионного красного 8С на глауконите [Текст] / И. М. Петрушка, Я. М. Гумницкий, М. С. Мальваный // Теор. основы химической технологии.—Т.47, №2.-2013.-С.191-195.

Значна кількість нових реагентів для інтенсифікації освітлення природних вод вимагає детального дослідження їх ефективності при очищенні стічних вод та водопідготовці. В представленому матеріалі наведено результати вивчення ефективності трьох видів флокулянтів, встановлено умови їх ефективного використання, досліджено інтенсивність освітлення в різних умовах.

Ключові слова: флокулянт, освітлення, бентоніт, відстоювання, залишкові концентрації

Значительное количество новых реагентов для интенсификации осветления природных вод требует детального исследования их эффективности при очистке сточных вод и водоподготовке. В представленном материале приведены результаты изучения эффективности трех видов флокулянтов, установлены условия их эффективного использования, исследована интенсивность осветления в разных условиях.

Ключевые слова: флокулянт, осветление, бентонит, отстаивание, остаточные концентрации

УДК 628.16

ОСВІТЛЕННЯ ПРИРОДНИХ ВОД З ВИКОРИСТАННЯМ ФЛОКУЛЯНТІВ

Я. В. Радовенчик
Асистент*

E-mail: m.gomelya@kpi.ua

А. О. Костриця
Кафедра екології

Національний університет «Києво-Могилянська
Академія»

вул. Г. Сковороди, 2, м. Київ, Україна, 04655

E-mail: kostritsia@gmail.com

В. М. Радовенчик
Доктор технічних наук, професор*

*Кафедра екології та технології рослинних полімерів
Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут»

пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

E-mail: dokeco@ukr.net

1. Вступ

Природні води завжди в тій чи іншій мірі містять в своєму складі різноманітні домішки органічного та неорганічного походження [1]. Найбільш поширеними

з таких домішок є високодисперсні тверді частки. У водойми вони потрапляють як в результаті різноманітних природних процесів (розмивання русел річок, змивання ґрунтів з прилеглих територій, обвали берегів і т.п.), так і із стічними водами, що скидаються в гідросферу