

PRIMJENA ELEKTROKOAGULACIJSKOG UREĐAJA S CILJEM SMANJENJA KONCENTRACIJE AMONIJAKA

prof. dr. sc. Goran Lončar,
dipl. ing. građ.
Građevinski fakultet
Sveučilišta u Zagrebu
Kačićeva 26, 10000 Zagreb
gloncar@grad.hr

doc. dr. sc. Ivan Halkijević,
dipl. ing. građ.
Građevinski fakultet
Sveučilišta u Zagrebu
Kačićeva 26, 10000 Zagreb

Hana Posavčić, mag. ing. aedif.
Građevinski fakultet
Sveučilišta u Zagrebu
Kačićeva 26, 10000 Zagreb

Ivica Ban, mag. ing. aedif.
Građevinski fakultet
Sveučilišta u Zagrebu
Kačićeva 26, 10000 Zagreb

Analizirana je učinkovitost elektrokoagulacijskog (EK) uređaja u postupku pročišćavanja vode opterećene povišenom koncentracijom amonijaka. Postupak optimizacije EK procesa pročišćavanja proveden je temeljem mjerenja na pilot uređaju, te primjenom 3D numeričkog modela strujanja i pronosa. U provedbi analiza na pilot uređaju variran je protok kroz reaktore sa žrtvujućim željeznim (Fe) i aluminijskim (Al) elektrodama te inicijalna koncentracija $NaCl$. Osim koncentracije amonija (mjerenog preko NH_4-M), u komori EK uređaja praćene su i promjene koncentracija nitrata (NO_3-M), otopljenog kisika (DO), aluminijskih (Al^{3+}) i klorida (Cl^-), te promjene temperature vode i pH . Također su mjerene i brzine strujanja na odgovarajućem broju pozicija.

Primjenom 3D numeričkog modela definirana su polja strujanja i koncentracije primarnih procesnih varijabli (NH_4-N i NO_3-M) u procesu njihovog pronosa. Modelska parametrizacija oslanja se na rezultate mjerenja.

Rezultati provedenog istraživanja pokazali su da je efikasnost pročišćavanja primarno ovisna o inicijalnoj koncentraciji $NaCl$, a sekundarno i o protoku kroz reaktore. Izbor materijala elektrode (Fe ili Al) ima manje značajnu ulogu. Pri protoku kroz elektrode reaktore od 0.03 dm s^{-1} , uz primjenu gustoće struje od 150 A m^{-2} i uz inicijalnu koncentraciju $NaCl$ od 2 g dm^{-3} , nakon 120 minuta rada elektrode postignuto je smanjenje koncentracije amonija NH_4-N od 36 % (Al elektroda), odnosno 17 % (Fe elektroda). Povećanje koncentracije nitrata (NO_3-M) u navedenim uvjetima iznosilo je 81 % (Al elektroda), odnosno 19 % (Fe elektroda).

Ključne riječi: elektrokoagulacija, pilot uređaj, numerički model, amonijak

1. UVOD

Tehnologija obrade otpadnih voda obuhvaća široki spektar primijenjenih procesnih tehnologija s ciljem postizanja zahtijevanog standarda kakvoće efluenta. Industrija obrade otpadnih voda ima visoki stupanj zrelosti, pri čemu je većina parcijalnih procesa pročišćavanja nepromijenjena tijekom nekoliko posljednjih desetljeća. Razvoj pojedinog procesnog koncepta događa se postepeno kroz unaprijeđenje efikasnosti u segmentu potrošnje kemikalija i potrebne energije.

Potencijal elektrokemijskih metoda u rješavanju problema konačne dispozicije voda u okoliš prepoznat je i u okviru akademske zajednice. Prva primjena elektrokoagulacije (EK) datira još iz 1889. godine (Vik et al., 1984.). Prva primjena aluminijske i željezne elektrode za elektrolizu otpadne vode dogodila se 1909. godine u SAD-u (Vik et al., 1984.). U pionirskim primjenama EK tretirane su vode opterećene suspendiranom krutom tvari (Matteson et al., 1995.), teškim metalima (Osipenko i Pogorelyi, 1977.), produktima obrade nafte (Amosov et al., 1976.), bojama (Do i Chen, 1994.), florom (Mameri et al., 1998.) i otpadne vode sustava javne odvodnje (Pouet i Grasmick, 1995.). Tijekom posljednjih dvadesetak godina EK tehnologija doživjela je primjenu i u tretmanu voda opterećenih tekstilnim bojama, polimerima, organskom tvari, nitratima, fenolima, arsenom, te u tretmanu procjednih voda i otpadnih voda iz proizvodnje maslinovog ulja (Zidane et al., 2008.; Bukhari, 2008.; Emamjomeh i Sivakumar, 2009.; Oreščanin et al., 2011.; Oreščanin i Kollar, 2012.a, Oreščanin et al., 2012.b; Oreščanin et al., 2013.; Hakizimana, 2017.). Najveći broj spomenutih slučajeva primjene EK metode vezan je uz upotrebu elektroda od aluminijske, željezne i nehrđajućeg čelika.

Jakost struje je primarni parametar o kojem ovisi brzina otpuštanja metala s elektroda, a time i elektrolitska produkcija koagulanta/flokulanta te sama efikasnost elektrokemijskog/EK procesa pročišćavanja vode (Chen, 2004.). Primijenjena gustoća struje uglavnom se nalazi u rasponu 10 – 1000 A m⁻² (Kabdasli, 2012.).

Zbog kontinuirane produkcije hidroksil iona na katodi, pH otopina tretirana EK procesom uobičajeno završava s pH većim od 8 (Rebhun i Lurie, 1993.). Osnovni tehnički problem u EK je pojava pasivacije elektroda (Nikolaev, 1982.). Djelomično rješenje moguće je jednostavnom zamjenom polova elektroda, mehaničkim i hidrodinamičkim čišćenjem.

Rezultati primjene elektrokemijskog postupka s ciljem smanjenja amonijaka i nitrata prikazani su u radu Emamjomeh i Sivakumar (2005.), Ilhan et al. (2008.), Wang et al (2012.), Yang et al. (2011.), Ahmadian et al. (2012.), Desai Raj et al. (2016.), Yang et al. (2016.).

Utjecaj inicijalne koncentracije NaCl na brzinu smanjenja koncentracije NH₄-N tijekom 120 minuta elektrokemijskog tretmana, uz primjenu gustoće

struje 300 A m⁻², analiziran je u radu Wang et al (2012.). Primjenom Ti/RuO₂-Pt anode i Cu katode ostvaren je učinak 100 % smanjenja inicijalne koncentracije od 120 mg dm⁻³ NH₄-N, uz uvjet inicijalne koncentracije 1 g dm⁻³ NaCl. U istraživanju (Wang et al. 2012.) nije praćena koncentracija nitrata. Komparativno istraživanje učinka klasičnih metoda pročišćavanja (kemijske koagulacije) i EK u obradi procjedne vode s visokom koncentracijom KPK i NH₄-N prezentirano je u radu Ilhan et al. (2008.). Rezultati ovog istraživanja pokazali su da je nakon 30 minuta primjene Al ili Fe elektrode (razmak elektroda 6.5 cm) s gustoćom struje od 631 A m⁻² učinak smanjenja inicijalne koncentracije 2240 mg dm⁻³ NH₄-N dosegao 10 % (Al elektroda), odnosno 8 % (Fe elektroda). Promjena koncentracije NO₃-N nije praćena. Utjecaj trajanja elektrokemijskog postupka s Al elektrodom, inicijalne vrijednosti pH i gustoće struje na smanjenje koncentracije NO₃-N, odnosno povećanja koncentracije NH₄-N, prepoznat je iz rezultata istraživanja prezentiranog u radu Yang et al. (2011.) te Emamjomeh i Sivakumar (2005.).

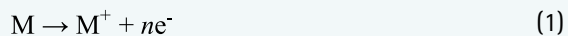
U radu Li i Liu (2009.) navode da se brzina oksidacije amonijaka RuO₂/Ti elektrodama može izraziti linearnim zakonom, odnosno umnoškom gustoće struje (mA cm⁻²), koncentracije Cl⁻ (mg dm⁻³) i koeficijenta 0.0024. Autori upućuju da se predloženi obrazac koristi samo u rasponu gustoće struje 38 – 154 (A m⁻²) i pH 7 – 9.

Obzirom da se u procesima EK istovremeno odvija cijeli niz reakcija, svi autori se slažu s činjenicom da je vrlo teško pouzdano modelirati i kontrolirati cjelokupni proces s pratećim mehanizmom uklanjanja amonijaka. Također je potrebno napomenuti da do danas nije postignut jedinstveni empirijski ili sistematski pristup u dizajniranju EK reaktora.

Cilj provedbe ovog istraživanja je određivanje stupnja efikasnosti EK uređaja namijenjenog za pročišćavanje vode primarno opterećene povišenom koncentracijom amonijaka. Istraživanje je provedeno kroz nekoliko sukcesivnih koraka, primjenom tehnika numeričkog i fizikalnog modeliranja.

2. TEORIJSKA POSTAVKA ELEKTROKOAGULACIJE

Prolazeći kroz metalne elektrode struja oksidira metal (M) s anode u katione (M⁺), jednadžba (1). Istovremeno, voda se na katodi reducira u vodik i hidroksilne ione (OH⁻), jednadžba (2).



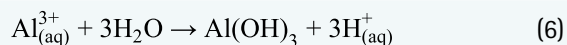
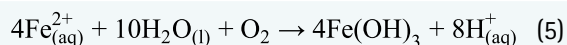
Na taj se način, korištenjem žrtvujućih anoda stvaraju metalni kationi „in situ“. Žrtvujuće anode, koje je nakon određenog vremena potrebno zamijeniti, najčešće su izrađene od željeza, nehrđajućeg čelika ili aluminija. Cjelokupan proces uklanjanja onečišćenja je kombinacija zajedničkog djelovanja pojedinih mehanizama uklanjanja. Prevladavajući mehanizam može varirati ovisno o dinamici procesa, odnosno značajno će se mijenjati ovisno o uvjetima tretmana, operativnim parametrima, a naročito o vrsti prisutnog onečišćenja. Ovisno o korištenju željeznih ili aluminijskih anoda, jednadžbe (3) - (13) predstavljaju dva mehanizma proizvodnje metalnih hidroksida, (Mollah et al., 2001.).

Mehanizam 1

Anoda:



U vodi:



Katoda:

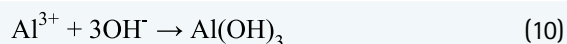


Mehanizam 2

Anoda:



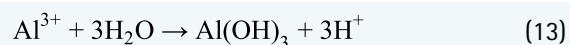
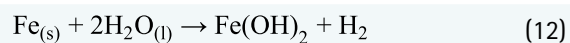
U vodi:



Katoda:



Ukupno:



U EK procesu kationi (Al^{3+} , Fe^{2+}) stvoreni na anodi formiraju monomerne i polimerne hidroksilne spojeve koji sudjeluju u destabilizaciji koloidnih čestica. Ovakvi metalni hidroksilni spojevi imaju veliku sposobnost adsorpcije te formiraju čvrste agregate (flokule) s onečišćenjima (Min et al., 2004.). Opseg stvaranja hidroksilnih spojeva ovisi o ukupnoj koncentraciji metalnih kationa i pH vrijednosti, kao i o vrsti i koncentraciji drugih tvari prisutnih u vodi (Szpyrkowicz et al., 2005.). Elektrolitičkom reakcijom, pri čemu se na željeznoj anodi anodnom oksidacijom oslobađa Fe^{2+} , stvara se željezni hidroksid $\text{Fe}(\text{OH})_n$, gdje n može biti 2 ili 3. $\text{Fe}(\text{OH})_n(\text{s})$ ostaje u tekućoj fazi kao amorfnu suspenziju koja kao koagulant može ukloniti onečišćenja iz otpadne vode.

U otopini, amonijak se može nalaziti u dva oblika, kao neionizirani oblik (NH_3) i/ili ionizirani oblik (NH_4^{+}), pri čemu se neionizirani oblik puno lakše oksidira. Ova dva oblika uspostavljaju ravnotežu prema sljedećoj jednadžbi:



Metodom EK amonijak se može ukloniti iz otpadne vode pomoću dva procesa. Prvi proces odnosi se na isparavanje amonijaka, kada je pH veći od 9.5, zbog čega je ovaj proces uklanjanja jako povezan sa povećanjem pH vrijednosti koje se javlja prilikom EK procesa. Kada EK proces započne blizu neutralne pH vrijednosti, pH otopina kontinuirano raste kao posljedica formiranja katodnih hidroksila i može doseći alkalnu pH vrijednost veću od 9.5, rezultirajući s isparavanjem amonijaka. Feng et al. (2007.) istaknuli su da mjehurići vodika, proizvedeni na katodi tijekom EK procesa, potpomažu isplivavanje amonijaka, a time i njegovom isparavanju.

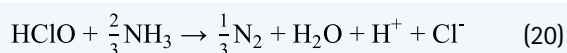
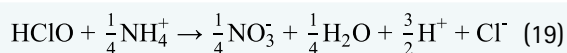
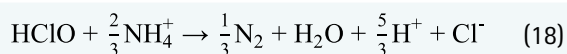
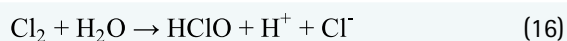
Drugi proces uklanjanja, pri nižim vrijednostima pH kada je prisutan NH_4^{+} , je indirektna razgradnja amonija do dušika uz prisutnost klora/hipoklorita proizvedenih u EK procesu dodavanjem natrijevog klorida. Proces je opisan jednadžbama (15) - (20) (Feng et al., 2007.).

U vodi koja ne sadrži kloride, učinkovitost uklanjanja amonija, koja proizlazi iz direktne i indirektno oksidacije, je spora i ne može se detektirati tijekom 24 h elektrokemijske oksidacije u rasponu od pH 7.0 - 9.2, niti za široki raspon početne koncentracije amonija ($32-1053 \text{ mg dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{-M}$) (Li i Liu, 2009.).

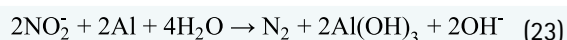
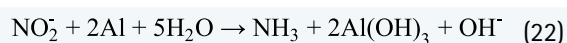
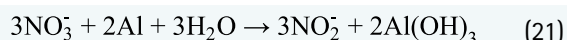
Na anodi:



U vodi:



Nitrat je još jedan oblik dušika prisutan u otpadnoj vodi (Tunay et al., 2010.). Mehanizam i učinkovitost elektrokemijskog uklanjanja nitrata ovise o materijalu katode koja se koristi u EK procesu. Stoga je glavni mehanizam uklanjanja nitrata metodom EK/flotacije s aluminijским elektrodama objašnjen procesom smanjenja nitrata pomoću aluminija u prahu (Murphy, 1991.). Prema ovom procesu aluminij se oksidira na anodi koja može razložiti i reducirati nitrata u nitrite iz vode, nakon čega se nitriti pretvaraju u amonijak i dušik putem sljedećih reakcija (Emamjomeh, 2009.):

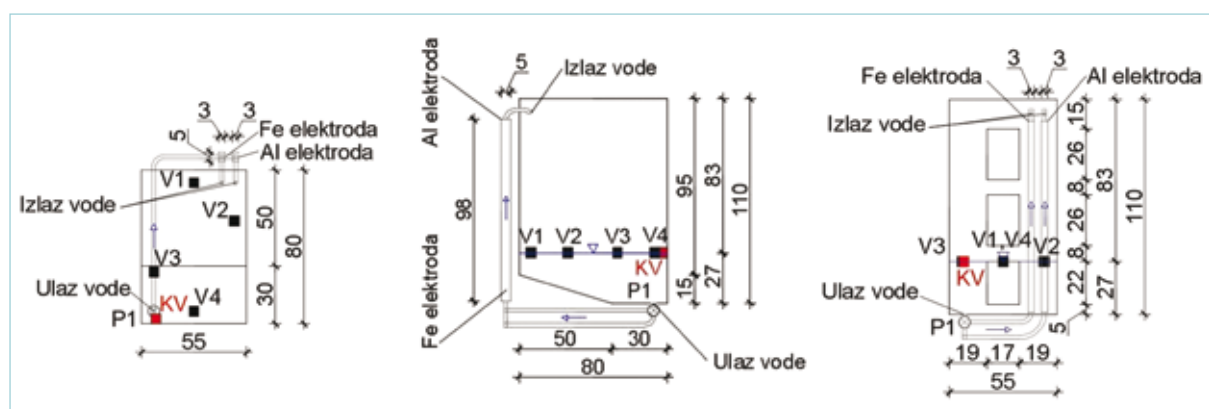


Kako bi se povećala provodljivost otpadne vode tretirane elektrokemijskim postupkom, najčešće se

koristi *NaCl*. *NaCl* povećava učinkovitost EK smanjujući pasivizaciju površine aluminijske elektrode (Li i Liu, 2009.). Dodatak *NaCl*, povećava provodljivost otpadne vode, čime se štedi električna energija i tako smanjuju operativni troškovi, jer se napon na izvoru struje smanjuje s povećanjem provodljivosti pri konstantnoj gustoći struje. Nadalje, smanjuje se ukupna električna otpornost otpadne vode te se smanjuje i potrošnja električne energije. Također, treba uzeti u obzir da pretjerana koncentracija *NaCl* uzrokuje i prekomjernu potrošnju anode zbog javljanja lokalne korozije (Mollah et al., 2009.). S druge strane, tijekom EK uz prisutnost *NaCl*, moguće je formiranje hipoklorita (*OCl*) i hipoklorične kiseline (*HOCl*). Stoga *NaCl*, osim što služi kao elektrolit, može služiti i kao dodatno, in situ formirano oksidacijsko sredstvo kako bi *pH* ostao ispod 11 i kako se temperatura reakcije ne bi značajno povećala (Liu et al., 1997.).

3. MATERIJALI I METODE

Tijek istraživanja mogućnosti smanjenja koncentracije amonijaka EK procesom je interaktivan u smislu alternirajućeg korištenja numeričkog i fizikalnog modela (pilot EK uređaja). Implementacija numeričkog modela provedena je u svrhu prepoznavanja pojedinih hidrauličkih komponenti koje značajnije utječu na promjenu koncentracije onečišćenja u pojedinoj fazi procesa. Rezultati provedenih numeričkih simulacija mogu pomoći u smanjenju broja pokusa na fizikalnom modelu (pilot uređaju) te razumijevanju potreba za relativno skupim izmjenama fizičkih komponenti samog pilot uređaja. Geometrija komore i reaktora, uključujući pozicije ponora (usisa) i izvora (unos), istovjetna je za fizikalni i numerički model (slika 1). Pozicije usisa u cijevi kojima se vrši cirkulacija iz komore u elektrode, te ponovnog unosa vode u komoru nakon prolaza kroz elektrode, definirane su izvedbom samog fizikalnog modela (slika 1) i ostale su nepromijenjene tijekom istraživanja.



Slika 1: Elektrokoagulacijski uređaj sa shematskim prikazom i naznakom pozicija mjerenja brzina (V1 – V4) na dubini 3 cm, te pozicije uzorkovanja vode za mjerenje parametara kvalitete vode u površinskom sloju (KV); (a) tlocrt, (b) pogled s boka, (c) prednja strana

3.1. Pilot elektrokoagulacijski uređaj – fizikalni model

Pilot EK uređaj napravljen je u hidrotehničkom laboratoriju Građevinskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Shematski prikaz i fotografija uređaja prikazani su na slici 1.

Cjelokupni proces pročišćavanja vode podijeljen je u nekoliko faza. Primarna komora se puni vodom iz vodoopskrbnog sustava Grada Zagreba do dubine $h = 0.275$ m (što odgovara volumenu od 90 dm^3 , slika 1). Nakon unosa i miješanja 25 % otopine NH_3 (72 ml) do postizanja homogene inicijalne koncentracije od 200 mg dm^{-3} , te unosa i miješanja odgovarajuće količine NaCl do postizanja homogene inicijalne koncentracije od 0.2 g dm^{-3} (rezidualna koncentracija) i 2 g dm^{-3} aktivira se crpka P1 (slika 1) s kojom se ostvaruje usis vode u pridnom sloju i njezino provođenje kroz Fe ili Al elektrode. Nakon prolaska vode kroz elektrode s protokom $0.03 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$, $0.1 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ i $0.2 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ voda se vraća na površinski sloj vode u komori na poziciji naznačenoj na slici 1. Trajanje protjecanja kroz reaktor je 120 minuta. Nakon isteka 120 minuta, odnosno nakon prekida rada reaktora i uzimanja uzorka, aktivira se crpka P2 s kojom se voda prebacuje u drugu, taložničku komoru.

Uzorci vode za mjerenje koncentracija uzimaju se neposredno prije aktivacije reaktora (početno stanje), nakon 60 minuta (polovica trajanja procesa) i 120 minuta (prekid rada reaktora – kraj procesa) na poziciji KV (slika 1). Mjere se koncentracije amonijaka ($\text{NH}_4\text{-N}$), nitrata ($\text{NO}_3\text{-N}$), otopljenog kisika (DO), aluminija (Al^{3+}) i klorida (Cl^-), te promjene temperature vode i pH . Mjerenje brzina provedeno je na 4 mjerne točke, na dubini 3 cm (slika 1) s koordinatama prikazanim na slici 1. Registracija brzina se odvija u trajanju od 1 minute na svakoj mjernoj točki.

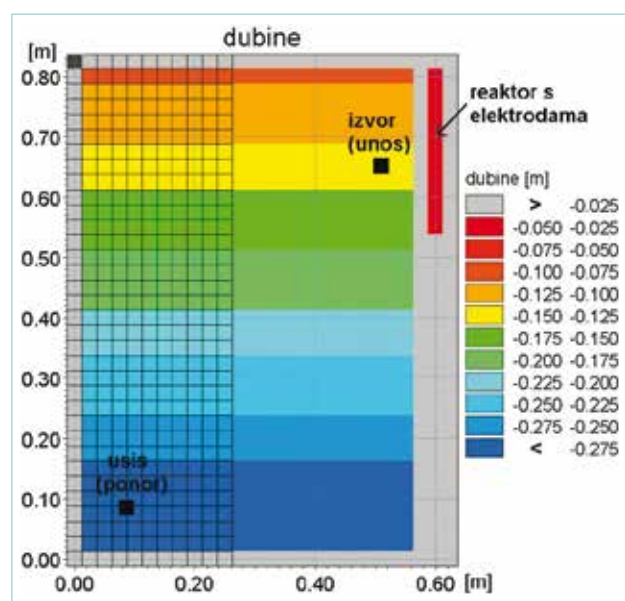
Raspored i razmak između elektroda određuju odnos površine (A) i radnog volumena (V) elektrode (A/V odnos) koji direktno utječe na sam EK proces. Ovaj odnos je jedini parametar pri projektiranju EK uređaja koji omogućava potpun razvoj laboratorijske opreme uz isti međusoban razmak elektroda. A/V odnos najčešće iznosi između $15 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ i $45 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$, a njegovo povećanje utječe na smanjenje trajanja procesa, ali i smanjenje optimalne gustoće struje (Mameri, 1998.). A/V odnos korištenog pilot EK uređaja iznosi $450 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$.

Za mjerenje koncentracije $\text{NH}_4\text{-N}$ i $\text{NO}_3\text{-N}$ korišten je digitalni fotometar NANOCOLOR 500D (proizvođač Eutech) fotometrijske točnosti ± 1 %. Primijenjene su metode 0081 (Test 0-08, ref 985 008), za $\text{NH}_4\text{-N}$, te 0641 (Test 0-64, ref 985 064), za $\text{NO}_3\text{-N}$. Koncentracije Al^{3+} i Cl^- procijenjene su indikator listićima Quantofix Aluminium u rasponu od $5\text{-}500 \text{ mg dm}^{-3}$ Al^{3+} i Quantofix Chloride u rasponu $500\text{-}3000 \text{ mg dm}^{-3}$ Cl^- , proizvođača Macherey-Nagel. Mjerenje protoka provedeno je ultrazvučnim mjeracem FLUXUS F601 (proizvođač Flexim). Multisonda CyberScan PCD 650 (proizvođač Eutech) korištena je za mjerenje temperature vode,

pH (rezolucija i točnost: 0.001 pH , $\pm 0.002 \text{ pH}$) i koncentracije otopljenog kisika (rezolucija i točnost: 0.01 mg dm^{-3} , $\pm 0.2 \text{ mg dm}^{-3}$). Brzine su mjerene 3D akustičkim mjeracem Vectrino, proizvođača Nortek (promjer volumena uzorkovanja 6 mm , raspon brzina od ± 0.03 do $\pm 4 \text{ m s}^{-1}$, točnost ± 0.5 %).

3.2. Numerički model

Korišten je 3D numerički model Mike 3 (tvrtke DHI). Model je zasnovan na metodi konačnih diferencija, sa „z“ koordinatnim sustavom u vertikalnom smjeru uz strukturiranu prostornu diskretizaciju. U horizontalnom smjeru prostorna domena (slika 2) diskretizirana je ekvidistantnim korakom $\Delta x = \Delta y = \Delta z = 0.025 \text{ m}$ ($22 \times 32 \times 11$ ćelija).



Slika 2: Strukturirana proračunska mreža za diskretizaciju prostorne domene primarne komore s elektrodama

Modelski sustav temelji se na rješavanju 3D Reynoldsovih jednadžbi za nestišljivu Newtonovu tekućinu (RANS). Sustav jednadžbi je sačinjen od jednadžbe kontinuiteta (24), jednadžbe količine gibanja za tri smjera (25) i konvektivno-disperzivne jednadžbe pronosa za analizu skalarnog polja temperature (26) (Rodi, 1993.):

$$\frac{1}{\rho c_s^2} \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial u_j}{\partial x_j} = 0 \quad (j = 1, 2, 3) \quad (24)$$

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + \frac{\partial (u_i u_j)}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} + g_i + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\nu_T \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \delta_{ij} k \right) \quad (25)$$

($i = 1, 2, 3$; $j = 1, 2, 3$)

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (C u_j) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\nu_T}{\sigma_{temp}} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) \quad (j = 1, 2, 3) \quad (26)$$

gdje je: ρ lokalna gustoća tekućine, c_s brzina zvuka u promatranoj tekućini, u_i usrednjena komponenta brzine u x_i smjeru ($x_i = x_1 = x \rightarrow u_1 = u$, $x_i = x_2 = y \rightarrow u_2 = v$, $x_i = x_3 = z \rightarrow u_3 = w$), p usrednjeni tlak, ν_T kinematski koeficijent turbulentne viskoznosti, k turbulentna kinetička energija; t vrijeme, C koncentracija skalarnog polja u pronosu (otopljena tvar, salinitet, temperatura); σ_c Prandtlov broj (odnos koeficijenta turbulentne difuzije za skalarno polje i kinematskog koeficijenta turbulentne viskoznosti).

Temperatura i tlak vezani su s gustoćom kroz jednadžbe stanja usvojenih iz preporuka UNESCO-a (1981.). Naprezanja na dnu τ_D definirana su na sljedeći način:

$$\tau_D / \rho = C_D V_D | V_D \quad (27)$$

$$C_D = \left[\frac{\kappa \left(1 - \frac{k_D}{30z_D} \right)}{\log \left(\frac{30z_D}{k_D} \right) - \left(1 - \frac{k_D}{30z_D} \right)} \right]^2 \quad (28)$$

gdje je: C_D koeficijent otpora dna, V_D proračunata brzina u prvom numeričkom diskretizacijskom čvoru iznad dna, k_D karakteristična dužina za hrapavost (usvojena kao prostorno homogena s vrijednosti 0.001 m u svim analizama), κ von Karman-ova konstanta, z_D vertikalna dimenzija proračunske ćelije na dnu.

Za rubne uvjete na vertikalnim granicama (stranicama) primijenjena je stacionarna i homogena vrijednost brzine 0 za horizontalne komponente i gradijent brzine u smjeru vanjske normale 0, dok je na dnu i površini vertikalna komponenta brzine jednaka 0. Početni uvjet je definiran stanjem mirovanja.

Zatvaranje modela turbulencije oslanja se na $k-\varepsilon$ formulaciju (Ferziger, 1987.; Rodi, 1993.) u vertikalnom smjeru i Smagorinsky koncept (Smagorinsky, 1993.) u horizontalnom smjeru. Pri tome je za vertikalni smjer korišten Kolmogorov-Prandtlov izraz (29) kao poveznica između jednadžbi osrednjenog strujanja (24, 25, 26) i procesnih varijabli modela turbulencije, turbulentne kinetičke energije k i disipacije turbulentne kinetičke energije ε .

$$\nu_T = c_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (29)$$

Osnovna pretpostavka u $k-\varepsilon$ modelu turbulencije je dominacija turbulentnih fluktuacija nad usrednjenom vrijednosti komponente strujanja u vertikalnom smjeru. Nadalje, primjena relativno grube modelske prostorne diskretizacije omogućuje usvajanje pretpostavke o zanemarivo malom učešću advekcije u lokalnoj bilanci turbulentne kinetičke energije k i disipacije turbulentne kinetičke energije ε (30, 31):

$$\frac{\partial k}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\nu_T}{\sigma_k} \frac{\partial k}{\partial z} \right) + P + G - \varepsilon \quad (30)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\nu_T}{\sigma_\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} \right) + c_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} (P + c_{3\varepsilon} G) + c_{2\varepsilon} \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (31)$$

$$P = \nu_T \left(\left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)^2 \right) \quad (32)$$

$$G = - \frac{g}{\rho} \frac{\nu_T}{\sigma_T} \frac{\partial \rho}{\partial z} \quad (33)$$

$$\sigma_T = \left(\frac{(1 + 3.33 Ri)^3}{1 + 10 Ri} \right)^{1/2} \quad (34)$$

$$Ri = - \frac{g}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial z} \left(\frac{P}{\nu_T} \right)^{-1} \quad (35)$$

gdje je: P produkcija posmičnog naprezanja uslijed nejednolikosti u polju brzina, G član produkcije uzgonskog djelovanja, $c_\mu = 0.09$, $c_{1\varepsilon} = 1.44$, $c_{2\varepsilon} = 1.92$, $c_{3\varepsilon} = 1.0$, $\sigma_k = 1.0$, $\sigma_\varepsilon = 1.3$ empiričke konstante $k-\varepsilon$ modela turbulencije s pripadnim univerzalnim vrijednostima (Rodi, 1993.), Ri lokalni Richardsonov broj. Za razliku od ostalih konstanti, vrijednost konstante $c_{3\varepsilon}$ nije eksplicitno deklarirana, te se temeljem rezultata relativno oskudnog obima istraživanja preporuča primjena vrijednosti 0 za slučaj stabilne stratifikacije i 1 za slučaj nestabilne stratifikacije (Plate et al., 1997.).

Rubni uvjeti na dnu i površini za k i ε dobiveni su temeljem pretpostavke o uspostavljenom logaritamskom graničnom sloju te lokalnoj ravnoteži između produkcije i disipacije turbulentne kinetičke energije.

U horizontalnom smjeru kinematski koeficijent viskoznosti definiran je prema Smagorinsky konceptu (1993.), u kojem je odnos kinematskog koeficijenta turbulentne viskoznosti ν_T prostornog koraka proračunske mreže l i tenzora gradijenta brzina S_{ij} definiran jednadžbom:

$$\nu_T = c_s^2 l^2 \sqrt{2 S_{ij} S_{ij}} \quad (i = 1, 2; j = 1, 2) \quad (36)$$

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (i = 1, 2; j = 1, 2) \quad (37)$$

gdje je: c_s empirijski parametar.

Kao i u slučaju konstante c_{3c} u k - ε modelu turbulencije, empirijski parametar c_5 nema dokazanu univerzalnu vrijednost, a prema Sagaut (2006.) i Lu (2007.) usvojena je vrijednost 0.1.

Model koristi metodu umjetne kompresibilnosti (Chorin, 1967.; Ferziger, 1987.; Rasmussen, 1993.; Casulli, 1999.). Za integraciju jednadžbi kontinuiteta i očuvanja količine gibanja u prostorno-vremenskoj domeni koristi se ADI tehnika (engl. Alternating Direction Implicit). Dobivene matrice jednadžbi za svaki smjer i pojedinačnu liniju proračunske mreže rješavaju se DS (engl. Double Sweep) algoritmom na Arakawa C-mreži (Richtmeyer i Morton, 1967.). Točnost proračunske sheme je drugog reda za sve članove (Abbot i Basco, 1989.). Za rješavanje advekcijско/konvekcijско-disperzijskog problema korištena je Quickest-Sharp shema (Vested et al., 1992.; Gross et al., 2002.).

Prethodno navedene vrijednosti parametara numeričkog modela (hrpavost, Smagorinsky koeficijent, faktori proporcionalnosti za kinematski koeficijent turbulentne viskoznosti i turbulentne difuzije) usvojene su temeljem usporedbe s rezultatima mjerenja brzina ADV uređajem, s objašnjenjima i prikazima rezultata danim u sljedećem poglavlju.

Implementacija modela pronosa provedena je na način da se kreiraju odgovarajući matematički obrasci kojima se interpretira vremenska dinamika otopljenosti ili suspendirane tvari, čestica, sa svim interakcijskim vezama pojedinih varijabli u procesu. Definirane procesne varijable mogu biti prostorno prijenosne kroz vezu s konvektivno disperzivnim dijelom hidrodinamičkog modela ili fiksirane, primjerice, za dno.

U svakom kreiranom matematičkom obrascu koriste se procesne varijable, konstante, parametri prisile i pomoćne varijable, objedinjene kroz jednadžbe procesa. Procesne varijable su one koje daju najbolji uvid u stanje nekog promatranog sustava. Konstante se koriste kao argumenti u matematičkim izrazima procesa i ne mijenjaju se u vremenu, ali mogu biti prostorno varijabilne. Parametri prisile koriste se kao argumenti u matematičkim izrazima procesa te mogu biti prostorno i vremenski varijabilni. Njima se obuhvaćaju vanjski utjecaji koji djeluju na ekosustav poput temperature, solarne radijacije i vjetera. Pomoćne varijable su također argumenti u formiranim i korištenim matematičkim, odnosno numeričkim izrazima procesa u akvatičkoj sredini, a ponekad se koriste samo za direktnu specifikaciju rezultata. Tipični primjeri pomoćnih varijabli su faktori solarne radijacije za dnevnu varijaciju ili relativna duljina dana. Procesi daju matematički opis transformacije procesne varijable, što znači da su procesi korišteni kao argumenti u diferencijalnim jednadžbama koje rješava ovaj model u svrhu određivanja stanja procesne varijable.

Za svaku procesnu varijablu specificirana je odgovarajuća obična diferencijalna jednadžba kojom se obuhvaćaju procesi bitni za promjenu koncentracije specificirane procesne varijable. Ukoliko pojedini proces pogada više od jedne procesne varijable ili ukoliko

postoje interakcijska djelovanja više procesnih varijabli, jednadžbe su međusobno ovisne. Dinamika pronosa procesnih varijabli može se izraziti setom transportnih jednadžbi. Procesne varijable su međusobno spregnute linearno ili nelinearno preko člana izvor/ponor. Definirane numeričke jednadžbe se rješavaju pomoću ugrađenog solvera koji provodi eksplicitnu vremensku integraciju transportnih jednadžbi, dok računa koncentracije za sljedeći vremenski korak. Aproximativno rješenje se dobije kada se član advekcija-disperzija tretira kao konstanta u svakom koraku. Definirani spregnuti set običnih diferencijalnih jednadžbi se rješava integracijom brzine promjene zbog samih procesa modela kvalitete vode i advektivno-disperzivnih procesa.

U nastavku je prezentiran modelski pristup za analizu pronosa amonija i nitrata u EK uređaju. Stoga se prati dinamika procesnih varijabli izraženih u obliku koncentracija amonija (NH_4-N) i nitrata (NO_3-N).

Za opis brzine promjene koncentracije NH_4-N korištena je jednadžba (38) kojom se opisuje dekompozicija amonija u plinoviti dušik N_2 (ponor) i dotok amonija kroz redukciju NO_2-N na anodi (izvor):

$$\frac{d(NH_4 - N)}{dt} = -\text{dekompozicija amonijaka} \\ \text{hipokloritom / hipoklor.kis. u } N_2 \\ + \text{redukcija nitrata u amonijak na anodi} \quad (38a)$$

$$\frac{d(NH_4 - N)}{dt} = -k_1(NH_4 - N)k_T + k_2(NO_3 - N)k_T \quad (38b)$$

Brzina promjene koncentracije nitrata NO_3-N definirana je jednadžbom 39 koja uključuje procese redukcije nitrata u nitrite na anodi (ponor) i oksidacije amonijaka hipokloritom/hipoklorinom kiselinom u nitrate (izvor).

$$\frac{d(NO_3 - N)}{dt} = -\text{redukcija nitrata u nitrite na anodi} \\ + \text{oksidacija amonijaka hipokloritom /} \\ \text{hipoklor.kis. u nitrate} \quad (39a)$$

$$\frac{d(NO_3 - N)}{dt} = -k_3(NO_3 - N)k_{T2} + k_4(NH_4 - N)k_T \quad (39b)$$

Potrebno je napomenuti da nakon redukcije nitrata u nitrite dio nitrata prelazi u plinoviti dušik N_2 (pretpostavljeno 2/3), dok se preostali dio nitrata (pretpostavljeno 1/3) reducira u amonijak. Shodno tome, očekuje se da koeficijent k_2 i k_3 stoje u približnom odnosu $k_2 \approx 1/3 k_3$. Nadalje, ovisno o pH ukupni amonijak sadržan je u formi ionskog amonija NH_4^+ i amonijaka NH_3 . Obzirom da je dekompozicija NH_3 u N_2 intenzivnija od dekompozicije NH_4^+ u N_2 , može se pretpostaviti da će od ukupno raspoloživog amonijaka 1/3 biti u formi ionskog amonija NH_4^+ (pri $pH \approx 9$), te da

se 1/3 - 1/4 tog amonija hipoklornom kiselinom prevodi u nitrate (jednadžba 18), a preostali dio u plinoviti dušik N_2 (jednadžba 17). Prema tome koeficijent k_1 i k_4 stoje u približnom odnosu $k_4 \approx 1/10 k_1$.

Procesi izraženi jednadžbama 16 i 17 ovisni su o temperaturi vode T , što je uključeno uvođenjem koeficijenta k_T . Prolaskom vode kroz elektrode dolazi do zagrijavanja vode, što se odražava i na povećanje brzine reakcija opisanih jednadžbama 16 i 17 kroz povećanje vrijednosti koeficijenta k_T . U sklopu modelskih simulacija utjecaj zagrijavanja vode u reaktoru modeliran je na način da se temperatura vode na izlazu iz elektrode uveća za odgovarajući stupanj u odnosu na ulaznu temperaturu.

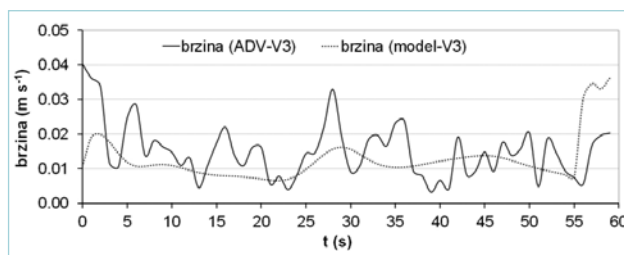
Za određivanje optimalnih vrijednosti modelskih konstanti k_1 , k_2 , k_3 , k_4 i k_T (modelska parametrizacija), te odgovarajućeg povećanja temperature vode pri prolasku vode kroz elektrode, korišteni su rezultati mjerenja na EK uređaju.

Potrebno je napomenuti da autori Li i Liu (2009.), Van Hege et al. (2005.), Vanlangendonck et al. (2005.) sugeriraju kinetiku nultog reda za praćenje procesa dinamike amonija, dok rezultati istraživanja prezentirani u radu Szpyrkowicz et al. (1995.) upućuju na kinetiku prvog reda.

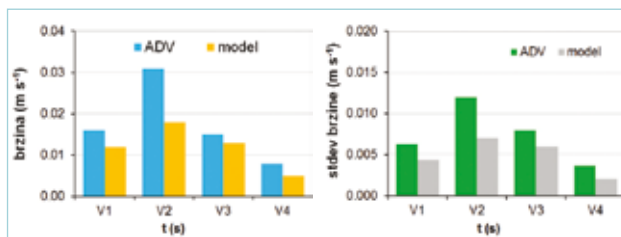
4. REZULTATI MJERENJA I MODELIRANJA

Na slici 3 prikazana je usporedba vremenskih serija za komponente i brzinu strujanja na poziciji mjerne točke 3 tijekom prolaska vode kroz reaktor s protokom $Q = 0.1 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$. Na slici 4 prikazana je usporedba usrednjenih izmjerenih i modeliranih brzina strujanja za sve 4 pozicije mjerenja brzina strujanja. Na slici 5 prikazana su modelska horizontalna polja brzina strujanja u površinskom i pridnenom sloju za vrijeme rada Al reaktora s protokom $0.1 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$.

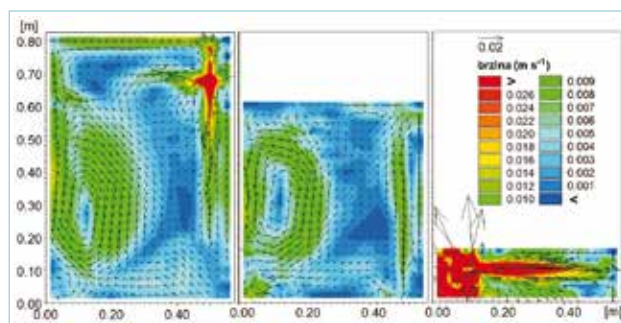
Potrebno je napomenuti da su vrijednosti konstanti u numeričkom modelu kinetike za koncentraciju onečišćujuće tvari (NH_4-N i NO_3-N) pri prolasku kroz Al ili Fe reaktor primjerene samo za slučaj korištene gustoće struje (150 A m^{-2}). Na pilot uređaju provedeno je 7 eksperimenata (tablica 1). Izmjerene vrijednosti praćenih parametara kvalitete vode koriste se za usvajanje



Slika 3: Usporedba vremenskih serija za komponente i brzinu strujanja na poziciji mjerne točke 3 (koordinata $x = 6.5 \text{ cm}$, $y = 27.0 \text{ cm}$, $z = -3 \text{ cm}$) tijekom prolaska vode kroz Al reaktor s protokom $0.1 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ (sekundna rezolucija podataka)



Slika 4: Usporedba usrednjenih izmjerenih i modeliranih brzina strujanja s pripadnim standardnim devijacijama za 4 pozicije mjerenja brzina strujanja (razdoblje usrednjavanja 1 minuta)



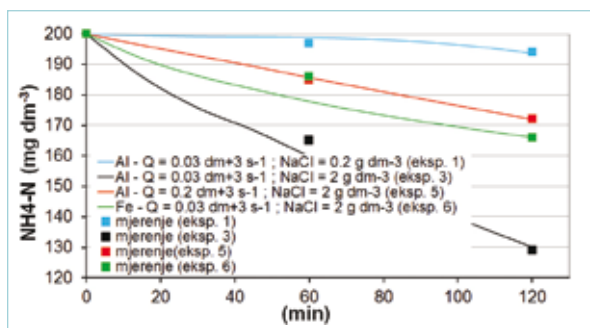
Slika 5: Modelska horizontalna polja brzina strujanja u površinskom (-1 cm, lijevo), srednjem (-13 cm, sredina) i pridnenom (-27 cm, desno) sloju za vrijeme rada Al reaktora s protokom $0.1 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$

odgovarajućih vrijednosti konstanti u modelima kinetike (parametrizacija numeričkog modela pronosa).

Na slici 6 prikazane su izmjerene vrijednosti i modelirana vremenska serija koncentracije NH_4-N na poziciji KV ($X = 8 \text{ cm}$, $Y = 0 \text{ cm}$, $Z = -3.5 \text{ cm} \rightarrow 3.5 \text{ cm}$ ispod površine vodnog lica) u uvjetima provedenih eksperimenata 1, 3, 5 i 6.

Tablica 1: Nomenklatura provedenih eksperimenata na fizikalnom modelu s rezultatima smanjenja inicijalne koncentracije amonija $NH_4-N_0 = 200 \text{ mg dm}^{-3}$ i povećanja inicijalne koncentracije nitrata $NO_3-N_0 = 3.5 \text{ mg dm}^{-3}$ nakon 120 minuta rada reaktora (Q – protok kroz reaktor, S_{NaCl} – inicijalna koncentracija $NaCl$ u komori)

Eksp.	elektroda	Q ($\text{dm}^3 \text{ s}^{-1}$)	S_{NaCl} (g dm^{-3})	smanjenje NH_4-N (%) ($C_0 \rightarrow C_{120min}$; ΔC_{120min})	povećanje NO_3-N (%) ($C_0 \rightarrow C_{120min}$; ΔC_{120min})
1	Al	0.03	0.2	3 (200→194; 6 mg dm^{-3})	3 (3.5→3.6 mg dm^{-3} ; 0.1 mg dm^{-3})
2	Al	0.1	0.2	2 (200→196; 4 mg dm^{-3})	1 (3.5→3.5; 0.0 mg dm^{-3})
3	Al	0.03	2	36 (200→129; 71 mg dm^{-3})	81 (3.5→6.3; 2.8 mg dm^{-3})
4	Al	0.1	2	20 (200→161; 39 mg dm^{-3})	56 (3.5→5.4; 1.9 mg dm^{-3})
5	Al	0.2	2	14 (200→172; 28 mg dm^{-3})	40 (3.5→4.9; 1.4 mg dm^{-3})
6	Fe	0.03	2	17 (200→166; 34 mg dm^{-3})	19 (3.5→4.2; 0.7 mg dm^{-3})
7	Fe	0.1	2	8 (200→184; 16 mg dm^{-3})	5 (3.5→3.7; 0.2 mg dm^{-3})



Slika 6: Izmjerene vrijednosti i modelirana vremenska serija koncentracije NH_4-N na poziciji KV ($X = 8 \text{ cm}$, $Y = 0 \text{ cm}$, $Z = -3.5 \text{ cm} \rightarrow 3.5 \text{ cm}$ ispod površine vodnog lica) u uvjetima provedenih eksperimenata 1, 3, 5 i 6

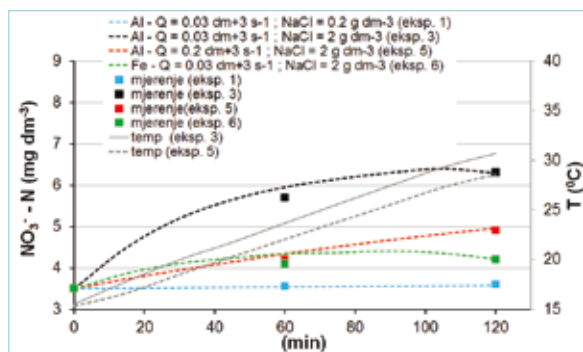
Sa slike 6 je razvidno da se najveća efikasnost uklanjanja amonija ostvaruje primjenom Al elektroda, uz inicijalnu koncentraciju $2 \text{ g dm}^{-3} \text{ NaCl}$, te uz protok kroz reaktor $Q = 0.03 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ (eksperiment 3). Prirast nitrata je u tom slučaju najveći, no proračunato i izmjereno povećanje koncentracije NO_3-N nakon 120 minuta rada Al elektrode iznosi samo 2.8 mg dm^{-3} (vidi tablicu 1, eksperiment 5). Rezultati prikazani u tablici 1 također upućuju na zaključak da primjena Al elektroda rezultira povećanjem koncentracije NO_3-N na razini 5 % u odnosu na smanjenu koncentraciju NH_4-N . Primjena Fe elektroda rezultira slabijim povećanjem koncentracije NO_3-N (eksperimenti 6 i 7), pri čemu je registrirano povećanje NO_3-N samo 1 - 2 % od uklonjene koncentracije NH_4-N .

Dodatno, utvrđeni prosječni intenzitet smanjenja koncentracije NH_4-N je za svaki od eksperimenata pokazao neovisnost o početnoj koncentraciji (NH_4-N_0) i približno konstantnu vrijednost u svakom satu. Navedeno je samo djelomično u skladu s utvrđenim linearnim zakonom prema radu Li i Liu (2009.).

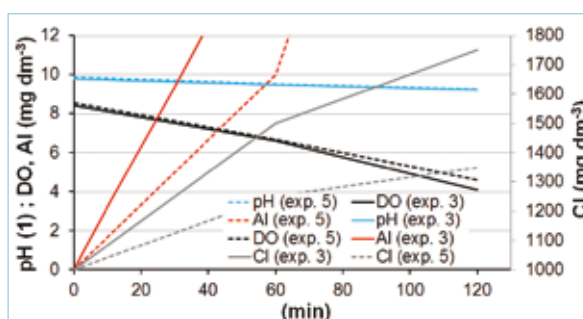
Na slici 7 prikazane su izmjerene vrijednosti i modelirana vremenska serija koncentracije NO_3-N i temperature vode na poziciji KV ($X = 8 \text{ cm}$, $Y = 0 \text{ cm}$, $Z = -3.5 \text{ cm} \rightarrow 3.5 \text{ cm}$ ispod površine vodnog lica) u uvjetima provedenih eksperimenata 1, 3, 5 i 6.

Slika 7 pokazuje da temperatura vode raste približno linearno s vremenom. Manje intenzivan prirast temperature pojavljuje se u slučaju primjene većeg protoka kroz reaktor s elektrodama (eksperiment 5, $Q = 0.2 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$). To je primarno posljedica kraćeg vremena prolaska vode kroz reaktor.

Na slici 8 prikazane su izmjerene vrijednosti koncentracija Al^{3+} , DO i Cl^- te pH na poziciji KV ($X = 8 \text{ cm}$, $Y = 0 \text{ cm}$, $Z = -3.5 \text{ cm} \rightarrow 3.5 \text{ cm}$ ispod površine vodnog lica) u uvjetima provedenih eksperimenata 3 i 5. Prikazane vrijednosti odnose se na početno stanje (0 minuta), stanje nakon 60 minuta i završno stanje nakon 120 minuta rada reaktora. Iz prikazane promjene pH vrijednosti može se zaključiti o smjeru reakcije iz jednadžbe 14, tj. o međuodnosu amonija i amonijaka, a time i dominantnog mehanizma (direktnog ili indirektnog) uklanjanja. Također, vidljivo je i smanjenje



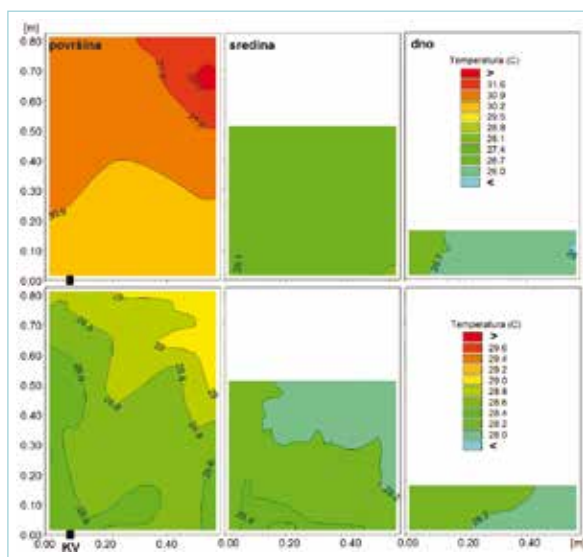
Slika 7: Izmjerene vrijednosti i modelirana vremenska serija koncentracije NO_3-N i temperature vode na poziciji KV ($X = 8 \text{ cm}$, $Y = 0 \text{ cm}$, $Z = -3.5 \text{ cm} \rightarrow 3.5 \text{ cm}$ ispod površine vodnog lica) u uvjetima provedenih eksperimenata 1, 3, 5 i 6



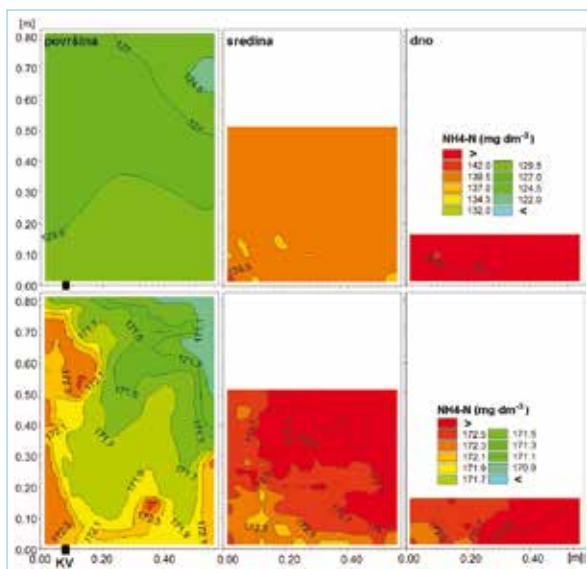
Slika 8: Izmjerene vrijednosti koncentracija Al^{3+} , DO i Cl^- te pH na poziciji KV ($X = 8 \text{ cm}$, $Y = 0 \text{ cm}$, $Z = -3.5 \text{ cm} \rightarrow 3.5 \text{ cm}$ ispod površine vodnog lica) u uvjetima provedenih eksperimenata 3 i 5 (početno stanje (0 minuta), stanje nakon 60 minuta i završno stanje nakon 120 minuta rada reaktora s Al elektrodom)

koncentracije otopljenog kisika za nešto više od 50 % na račun produkcije metalnih hidroksida.

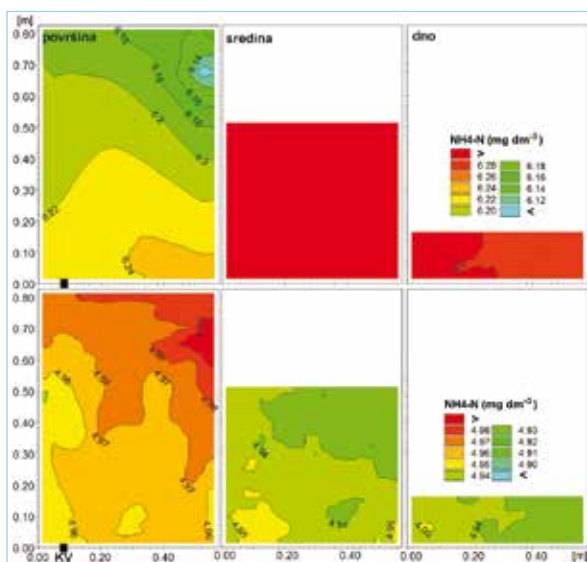
Na slici 9 prikazana su modelska horizontalna polja temperature nakon 120 minuta rada Al reaktora s protokom $0.03 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ i $0.2 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$. Na slici 10 prikazana su modelska horizontalna polja koncentracije NH_4-N nakon 120 minuta rada Al reaktora s protokom $0.03 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ i $0.2 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$. Na slici 11 prikazana su modelska horizontalna



Slika 9: Modelska horizontalna polja temperature vode u površinskom (-1 cm, lijevo), srednjem (-13 cm, sredina) i pridnom (-27 cm, desno) sloju nakon 120 minuta rada Al reaktora s protokom $0.03 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ (gore) i $0.2 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ (dole)



Slika 10. Modelska horizontalna polja koncentracije NH_4-N u površinskom (-1 cm, lijevo), srednjem (-13 cm, sredina) i pridnenom (-27 cm, desno) sloju nakon 120 minuta rada Al reaktora (gore - protok $0.03 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$; dole $0.2 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$)



Slika 11: Modelska horizontalna polja koncentracije NO_3-N u površinskom (-1 cm, lijevo), srednjem (-13 cm, sredina) i pridnenom (-27 cm, desno) sloju nakon 120 minuta rada Al reaktora (gore - protok $0.03 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$; dole $0.2 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$)

polja koncentracije NO_3-N nakon 120 minuta rada Al reaktora s protokom $0.03 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ i $0.2 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Sa slika 9, 10 i 11 mogu se uočiti približno homogene koncentracije temperature, NH_4-N i NO_3-N u horizontalnom i vertikalnom smjeru u uvjetima eksperimenta 5 ($Q = 0.2 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$). Za razliku od toga, proračunata polja T , NH_4-N i NO_3-N u uvjetima eksperimenta 3 ($Q = 0.03 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$) pokazuju slabije izraženu varijaciju, primarno kao posljedica slabijeg miješanja. Primjerice, u uvjetima eksperimenta 3 ($Q = 0.03 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$) temperatura vode je u površinskom sloju od $30 \text{ }^\circ\text{C}$ do $32 \text{ }^\circ\text{C}$, te od $25 \text{ }^\circ\text{C}$ do $32 \text{ }^\circ\text{C}$ u vertikalnom smjeru. Nadalje, koncentracija NH_4-N varira od minimalnih 122 mg dm^{-3} u površinskom sloju do maksimalnih 147 mg

dm^{-3} u pridnenom sloju. S druge strane, u uvjetima eksperimenta 5 ($Q = 0.2 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$) temperatura vode i koncentracija NH_4-N nalaze se u užem rasponu vrijednosti, od $28 \text{ }^\circ\text{C}$ do $29 \text{ }^\circ\text{C}$, te od 171 mg dm^{-3} do 173 mg dm^{-3} .

Ukoliko se nakon prekida rada reaktora s protokom $Q = 0.03 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ dodatno ne stimulira strujanje vode u komori, nehomogena polja koncentracije NH_4-N i NO_3-N mogu se zadržati kroz duže vrijeme. Tada se postignuti stupanj smanjenja NH_4-N odnosi samo na površinski sloj vode.

5. PROCJENA OPERATIVNIH TROŠKOVA ZA RAD ELEKTROKOAGULACIJSKOG UREĐAJA

Poznato je da učinak bilo kakvog električnog procesa kao što je EK, ovisi o potrošnji električne energije, što direktno utječe na operativne troškove procesa. Operativni troškovi EK procesa obuhvaćaju materijal (većinom elektrode), troškove električne energije, kao i rad, održavanje te zbrinjavanje mulja. Stoga je izrađena preliminarna analiza operativnih troškova (kn m^{-3}) reaktora za uklanjanje otopine NH_3 eksperimenta koji se pokazao najefikasnijim (eksperiment 3), pri čemu su kao trošak obuhvaćeni jedino troškovi energije i materijala elektroda prema izrazu:

$$\text{Operativni troškovi} = a C_{\text{energija}} + b C_{\text{elektroda}} \quad (40)$$

gdje su: C_{energija} (kWh m^{-3}) troškovi električne energije izraženi po 1 m^3 volumena reaktora i $C_{\text{elektroda}}$ (kg Al m^{-3}) troškovi potrošenog materijala elektroda izraženi po 1 m^3 volumena reaktora. a je pretpostavljen prosječan iznos cijene električne energije od 0.95 kn kWh^{-1} prema važećim HEP tarifnim modelima za poduzetništvo, dok je b prosječna tržišna cijena aluminija u iznosu 11.6 kn kg^{-1} . Trošak električne energije (kWh m^{-3}) računa se prema sljedećem izrazu:

$$C_{\text{energija}} = \frac{U \times I \times t_{EC}}{V} \quad (41)$$

gdje je: U napon izvora struje, I jaskot struje, t_{EC} trajanje RK procesa, V efektivni volumen reaktora, Utrošak materijala elektrode (kg Al m^{-3}) računa se prema Faradayevom zakonu:

$$C_{\text{elektroda}} = \frac{I \times t \times M_w}{z \times F \times v} \quad (42)$$

gdje je: M_w molekularna masa aluminija (26.98 g mol^{-1}), z broj prenesenih elektrona ($z = 3$), F Faradayjeva konstanta (96487 C mol^{-1}) (Ahmadian et al., 2012.).

S obzirom na korištene vrijednosti operativnih parametara ($U = 60$ V, $I = 10$ A, $t_{EK} = 7200$ s, $V = 0.09$ m³ potrošnja električne energije iznosi $C_{energije} = 13.3$ kWh m⁻³, dok njen trošak iznosi 12.7 kn m⁻³. Potrošnja materijala aluminijskih elektroda iznosi $C_{elektroda} = 0.15$ kg m⁻³, što daje trošak materijala od 1.74 kn m⁻³. S obzirom na izračunate jedinične vrijednosti ukupan operativni trošak za provedeni eksperiment iznosi 14.44 kn m⁻³.

6. ZAKLJUČAK

U radu je ispitan utjecaj protoka, materijala elektroda i početne koncentracije NaCl na učinkovitost uklanjanja amonijaka iz otpadnih voda. Sva ispitivanja provedena su na fizikalnom modelu EK uređaja, pri čemu je utvrđeno da se najveća učinkovitost postiže primjenom Al elektroda, uz inicijalnu koncentraciju 2 g dm⁻³ NaCl te uz protok od $Q = 0.03$ dm³ s⁻¹. Dobiveni rezultati sukladni su rezultatima nekih od autora, pri čemu se veća učinkovitost Al elektroda najčešće pripisuje mehanizmu direktne oksidacije uslijed povećane pH vrijednosti. Dodatno, pad koncentracija NH₄-N primijećen je i nakon prestanka rada Fe elektrode, a što nije bio slučaj s primjenom Al elektrode. Naime, u istaloženim flokulama iz Al elektrode nije utvrđeno postojanje dušika, dok za flokule Fe elektrode to nije izvjesno.

Manji protok kroz reaktor direktno utječe na dulje vrijeme zadržavanja vode pri prolasku kroz elektrode, pri čemu se producira veći broj metalnih hidroksida. Naravno, za njihovo stvaranje potrebno je osigurati i dostatna elektrolitska svojstva pa je učinkovitost uklanjanja očekivano veća za veću početnu koncentraciju NaCl.

Prirast nitrata je u tom slučaju najveći, no proračunato i izmjereno povećanje koncentracije NO₃-N nakon 120 minuta rada Al elektrode iznosi samo 2.8 mg dm⁻³ (vidi tablicu 1, eksperiment 5). Navedeno je posljedica samog mehanizma razlaganja, prikazanog reakcijama 19 – 23, pri čemu se amonij preko nitrata te nitrita u konačnici transformira u amonijak i dušik. Dakle, nakon 120 minuta rada je još uvijek postojala određena rezidualna koncentracija nitrata koja se nije transformirala u oblik pogodan za direktnu oksidaciju. Stoga, koncentracija nitrata bi, po svemu sudeći, nakon određenog vremena po prestanku rada EK reaktora trebala opadati. Napominje se da navedeno u provedenim eksperimentima nije potkrijepljeno uslijed izostanka uzimanja i ispitivanja uzorka vode nakon određenog vremena taloženja po prestanku rada EK reaktora.

Većina korištenih operativnih postavki EK procesa (volumen vode, početna koncentracija, gustoća struje, razmak elektroda i sl.) konstantne su u svim provedenim eksperimentima kako bi se sa što više kontrole analizirao utjecaj, prvenstveno hidrauličkih veličina (protoka) te trajanja EK procesa i početne koncentracije NaCl na učinkovitost uklanjanja NH₄-N, a u svrhu parametrizacije formiranog numeričkog modela. U sljedeće planiranim istraživanjima izvršit će se analiza učinkovitosti u ovisnosti drugih procesnih parametara, naročito pri većim volumenima otpadne vode, tj. dubinama u komori, te utjecaju dodatne aeracije i/ili miješanja. Planirana istraživanja provest će se u svrhu dodatne nadogradnje formiranog numeričkog modela, a kako bi se u konačnici EK operativni parametri mogli ispitivati i na samom modelu. ■

LITERATURA

- Abbott, M.B.; Basco, D.R. (1989.): *Computational Fluid Dynamics, an Introduction for Engineers*, Longman Scientific & Technical, 425 str.
- Ahmadian, M.; Yousefi, N.; Van Ginkel, S.; Zare M.R.; Rahimi, S. and Fatehizadeh, A. (2012.): Kinetic study of slaughterhouse wastewater treatment by electrocoagulation using Fe electrodes, *Water Science & Technology*, 66 (4), str. 754–760.
- Amosov, V.V.; Zil'berman, A.G.; Kucheryavykh, E.I.; Sorkin, E.I.; Ya., L.; Tsarik, S.A.; Eppel', S.A.; Timoshekand, V.E.; Titov, I.P. (1976.): *Experience in local treatment of wastewaters from petrochemical production*, Chem. Tech. Fuels Oil 12 (1976), pp. 850–852.
- Bukhari, A. (2008.): Investigation of the electrocoagulation treatment process for the removal of total suspended solids and turbidity from municipal wastewater, *Bioresour. Technol.*, 99, str. 914–921.
- Casulli, V. (1999.): A Semi-Implicit Finite Difference Method for Non-Hydrostatic, Free-Surface Flows, *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, 30, str. 425–440.
- Chen, G.H. (2004.): Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Sep. Purif. Technol.*, 38, pp. 11–41.
- Chorin, A.J. (1967.): A Numerical Method for Solving Incompressible Viscous Flow Problems, *J. Comp. Physics*, 2, str. 12–26.
- Desai Raj N.; Mehta Helly H.; Dr. D S. Vyas, & Sejal Patel. (2016.): Removal of Ammonical Nitrogen by Electrocoagulation Method. *International Journal Of Advance Research And Innovative Ideas In Education*, 2(3), str. 505–509.
- Do, J.S.; Chen, M.L. (1994.): Decolourization of dyecontaining solutions by electrocoagulation, *J. Applied Electrochem.*, 24, str. 785–790.
- Emamjomeh, M.; Sivakumar, M. (2005.): Electrocoagulation (EC) technology for nitrate removal, *In N. Khanna (Eds.), Environmental Postgrad Conference, Environmental change: Making it Happen*,

- Australia: School Civil & Chemical Engineering, RMIT, str. 1-8.
- Emamjomeh, M.M.; Sivakumar, M. (2009.a): Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/ flotation processes., *J. Environ. Management.*, 90, str. 1663–1679.
- Emamjomeh, M.M.; Sivakumar, M. (2009.b): Denitrification using a monopolar electrocoagulation / flotation (ECF) process, *J. Environ. Management*, 91, str. 516–522.
- Feng, J.W.; Sun, Y.B.; Zheng, Z.; Zhang, J.B.; Li, S.; Tian, Y.C. (2007.): Treatment of tannery wastewater by electrocoagulation, *J. Environ. Sci.*, 19, str. 1409–1415.
- Ferziger, J.H. (1987.): Simulation of Incompressible Turbulent Flows, *J. Comp. Physics*, 69, str. 1–48.
- Gross, E.S.; Bonaventura, L.; Rosatti, G. (2002.): Consistency with Continuity in Conservative Advective Schemes for Free Surface Models, *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, 38, str. 307–327.
- Hakizimana, J.N.; Gourich, B.; Chafi, M.; Stiriba, Y.; Vial, C.; Drogui, P.; Naja, J. (2017.): Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches, *Desalination*, 404, str. 1–21.
- Ilhan, F.; Kurt, U.; Apaydin, O.; Gonullu, M. T. (2008.): Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, 154, str. 381–389.
- Kabdasli, I.; Arslan-Alaton, I.; Olmez-Hanci, T.; Tunay, O. (2012.): Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review, *Environmental Technology Reviews* 1(1), str. 2 – 45.
- Li, L.; Liu, Y. (2009.): Ammonia removal in electrochemical oxidation: Mechanism and pseudo-kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 161, str. 1010–1016.
- Li, X.; Song, J.; Guo, J.; Wang, Z. and Feng, Q. (2011.): Landfill leachate treatment using electrocoagulation, *Procedia Environmental Sciences*, 10, dio B, str. 1159–1164.
- Liu, H.; Liss, S.; Allen, D. (1997.): The influence of anoxic conditioning of sludge on enhanced AOX (adsorbable organic halogen) removal in aerobic biological treatment system, *Water Sci. Technol.*, 35, str. 77 – 84.
- Lu., H. (2007.): *One-equation Les modeling of rotating turbulence*, Dissertation, University of Wisconsin, 120 str.
- Mameri, N.; Yeddou, A.R.; Lounici, H.; Belhicine, D.; Grid, H.; Bariou, B. (1998.): Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes, *Water Res.*, 32 (5), str. 1604–1612.
- Matteson, M.J.; Dobson, R.L.; Glenn, R.W.; Kukunoor, N.S.; Waits, W.H.; Clayfield, E.J. (1995.): Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles, *Colloids Surfaces – A*, 104, str. 101–109.
- Min, K.S.; Yu, J.J.; Kim, Y.J.; Yun, Z. (2004.): Removal of ammonium from tannery wastewater by electrochemical treatment, *J. Environ. Sci. Health Part A – Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.*, A39, str. 1867–1879.
- Mollah, M.Y.A.; Schennach, R.; Parga, J.R.; Cocke, D.L. (2001.): Electrocoagulation (EC) –science and application, *J. Hazard. Mater. B*, 84, 29 – 41.
- Murphy, A.P. (1991.): Chemical removal of nitrate from water, *Nature*, 350, str. 223–225.
- Nikolaev, N.V.; Kozlovskii, A.S.; Utkin, I.I. (1982.): Treating natural waters in small water systems by filtration with electrocoagulation, *Sov. J. Water Chem. Technol.*, 4, str. 244–247.
- Oreščanin, V.; Kollar, R.; Nađ, K. (2011.): The application of the ozonation / electrocoagulation treatment process of the boat pressure washing wastewater, *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/ hazardous substances & environmental engineering*, 46(12), str. 1338–1345.
- Oreščanin V.; Kollar, R. (2012.a): A combined CaO/ electrochemical treatment of the acid mine drainage from the "Robule" Lake. *Journal of Environmental Science and Health, Part A. Toxic / Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 47(8), 1186–1191.
- Oreščanin, V.; Kollar, R.; Ruk, D.; Nađ, K. (2012.b): Characterization and electrochemical treatment of landfill leachate, *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering*, 47(3), str. 462–469.
- Oreščanin, V.; Kollar, R.; Nađ, K.; Mikelić Lovrenčić, I.; Findri Guštek, S. (2013.): Treatment of winery wastewater by electrochemical methods and advanced oxidation processes, *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 48 (12), str. 1543–1547.
- Osipenko, V.D.; Pogorelyi, P.I. (1977.): Electrocoagulation neutralization of chromium containing effluent, *Metallurgist*, 21, str. 44–45.
- Plate, E.J.; Fedorovich, E.E; Viegas, D.X.; Wyngaard, J.C. (1997.): *Bouyant Convection in Geophysical Flows*, NATO ASI series, Series C: Mathematical and Physical Sciences – vol 513, Springer-Science + Bussines Media, 490 str.
- Pouet, M.F.; Grasmick, A. (1995.): Urban wastewater treatment by electrocoagulation and flotation, *Water Sci. Technol.*, 31, str. 275–283.
- Rasmussen, E. B. (1993): Three Dimensional Hydrodynamic models, In: Abbott, M.B. and Price, N.A. (eds), *Coastal, Estuarial and Harbour Engineer's Reference Book*, Chapman and Hall, London, str. 109–116.
- Richtmeyer, R.D., Morton, K.W. (1994.): *Difference Methods for Initial Value Problems*, Kieger publishing company, 420 str.

- Rebhun, M.; Lurie, M. (1993.): *Control of organic-matter by coagulation and floc separation*, Water Sci. Technol., 27, str. 1–20.
- Rodi, W. (1993.): *Turbulence Models and Their Application in Hydraulics - A State of the Art Review*, IAHR Monographs, CRC Press, 124 str.
- Sagaut, P. (2006.): *Large Eddy Simulation for Incompressible Flows*, Springer Science & Business Media, 556 str.
- Smagorinsky, J. (1993): Some historical remarks on the use of nonlinear viscosities, In: *Large eddy simulations of complex engineering and geophysical flows* (B. Galperin and S. Orszag Eds.), Cambridge Univ. Press, 1993, str. 1–34.
- Szpyrkowicz, L.; Naumczyk, F.; Zilio-Grandi, F. (1995.): Electrochemical treatment of tannery wastewater using Ti/Pt and Ti/Pt/Ir electrodes, *Water Res.*, 29, str. 517–524.
- Szpyrkowicz, L.; Kaul, S.N.; Neti, R.N. (2005.): Tannery wastewater treatment by electro-oxidation coupled with a biological process, *J. Appl. Electrochem.*, 35, str. 381–390.
- Tunay, O.; Kabdsha, I.; Arslan-Alaton, I.; Olmez-Hanci, T. (2010.): *Chemical Oxidation Applications for Industrial Wastewaters*, IWA Publishing, London.
- UNESCO (1981.): Tenth report of the joint panel on oceanographic tables and standards, *Unesco technical papers in marine science*, 36, 25 str.
- Van Hege, K.; Verhaege, M.; Verstraete, W. (2004.): Electro-oxidative abatement of low-salinity reverse osmosis membrane concentrates, *Water Res.*, 38, str. 1550–1558.
- Vanlangendonck, Y.; Cornisier, D.; Van Lierde, A. (2005.): Influence of operating conditions on the ammonia electro-oxidation rate in wastewaters from power plants, *Water Res.*, 39, str. 3028–3034.
- Vested, H.J.; Justesen, P.; Ekebjærg, L. (1992.): Advection-Dispersion Modelling in Three Dimensions, *Appl. Math. Modelling*, 16, str. 506–519.
- Vik, E.A.; Carlson, D.A.; Eikun, A.S.; Gjessing, E.T. (1984.): Electrocoagulation of potable water, *Water Res.*, 18, str. 1355–1360.
- Wang, Y.; Guo, X.; Li, J.; Yang, Y.; Lei, Z.; Zhang, Z. (2011.): Efficient Electrochemical Removal of Ammonia with Various Cathodes and Ti/RuO₂-Pt Anode, *Open Journal of Applied Sciences*, 2, str. 241–247.
- Yang, L.; Shen, Z.; Zhang, Y. (2016.): Influence of operating parameters on ammonia nitrogen removal from micro-polluted water by electro-coagulation-flotation with aluminum electrodes, *13th IWA Specialized Conference on Small Water and Wastewater Systems*, Andreadakis A.; Mamais D.; Malamis S. (Ed.), Athens, Greece, str. 14 – 17.
- Zidane, F.; Drogui, P.; Lekhlif, B.; Bensaid, J.; Blais, J.F.; Belcadi, S.; El Kacemi, K. (2008.): Decolourization of dye-containing effluent using mineral coagulants produced by electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.*, 155, str. 153–163.

Application of electrocoagulation devices for reducing ammonium concentrations

Abstract. The efficiency of an electrocoagulation (EC) device in the treatment procedure of wastewater in treating wastewater loaded with increased ammonium concentrations was analysed. The EC treatment optimisation procedure was carried out using measurements on the pilot device and a 3D numerical model of flow and transport. During the analyses, the flow through the reactors with iron (Fe) and aluminium (Al) electrodes was varied, including initial *NaCl* concentrations. Aside from the ammonium concentration (measured via NH_4-N), the changes in the concentrations of nitrates (NO_3-N), dissolved oxygen (*DO*), aluminium (Al^{3+}) and chlorides (Cl^-) as well as the changes in water temperature and *pH* in the chamber of the EC device were also monitored. Additionally, flow velocities were measured in a suitable number of positions.

By using a 3D numerical model, the flow fields and concentrations of primary process variables (NH_4-N and NO_3-N) in the process of their transport were determined. The model parameterization relies on the measurement results.

The results of the conducted research showed that the treatment efficiency primarily depends on the initial *NaCl* concentration, followed by the flow through the reactors while the selection of the electrodes' material (Fe or Al) plays a less significant role. At the flow through the reactor's electrodes of 0.03 dm s^{-1} , applied current density of 150 A m^{-2} and initial *NaCl* concentration of 2 g dm^{-3} , a reduction of ammonium concentration NH_4-N of 36 % (Al electrode) i.e. 17 % (Fe electrode) was achieved after 120 minutes of the electrode operation. The increase in the nitrate concentration (NO_3-N) in the stated conditions equalled 81 % (Al electrode) i.e. 19 % (Fe electrode).

Key words: electrocoagulation, pilot device, numerical model, ammonium

Die Anwendung einer Elektrokoagulationsvorrichtung für die Reduzierung des Ammoniakgehaltes

Zusammenfassung. Die Leistungsfähigkeit einer Elektrokoagulationsvorrichtung im Verfahren der Aufbereitung des durch erhöhten Ammoniakgehalt belasteten Wassers wird analysiert. Die Optimierung des Elektrokoagulationsprozesses wurde anhand von Messungen auf der Pilotvorrichtung sowie mit der Anwendung eines 3D numerischen Strömungs- und Transportmodells durchgeführt. In der Durchführung von Analysen auf der Vorrichtung wurden die Strömung in Reaktoren mit Opfereisenelektroden und Opferaluminiumelektroden sowie die Anfangskonzentration von *NaCl* variiert. Neben dem Ammoniakgehalt (gemessen über NH_4-N) wurden in der Kammer der Elektrokoagulationsvorrichtung auch die Änderungen der Konzentration von Nitraten (NO_3-N), gelöstem Sauerstoff (*DO*), Aluminium (Al^{3+}) und Chlorid (Cl^-) sowie die Änderungen der Wassertemperatur und der *pH*-Werten gemessen. Die Strömungsgeschwindigkeiten auf einer entsprechenden Zahl von Stellen wurden auch gemessen.

Durch die Anwendung eines 3D numerischen Modells wurden die Strömungsfelder und die Konzentrationen von primären Verfahrensvariablen (NH_4-N und NO_3-N) im Transportverfahren definiert. Die Modellparametrisierung beruht auf den Messungsergebnissen.

Die Untersuchungsergebnisse haben gezeigt, dass die Aufbereitungswirksamkeit vor allem von der Anfangskonzentration von *NaCl* und erst dann von der Strömung in den Reaktoren abhängt. Die Wahl des Elektrodenmaterials (Eisen oder Aluminium) spielt hier weniger eine Rolle. Während der Strömung im Elektroden-Reaktor von 0.03 dm s^{-1} unter Anwendung der Stromdichte von 150 A m^{-2} und mit der Anfangskonzentration von *NaCl* von 2 g dm^{-3} wurde nach 120 Minuten des Elektrodenbetriebes eine Reduzierung der Ammoniakkonzentration NH_4-N von 36 Prozent (Aluminiumelektrode) bzw. 17 Prozent (Eisenelektrode) erreicht. Die Erhöhung der Nitratkonzentration (NO_3-N) in diesen Bedingungen betrug 81 Prozent (Aluminiumelektrode), bzw. 19 Prozent (Eisenelektrode).

Schlüsselwörter: Elektrokoagulation, Pilotvorrichtung, numerisches Modell, Ammoniak