

# РАЗРАБОТКА УНИВЕРСАЛЬНОЙ МОДЕЛИ КИНЕТИКИ СТАЦИОНАРНОГО ПРОЦЕССА БИООЧИСТКИ С СУБСТРАТНЫМ ИНГИБИРОВАНИЕМ

*Для питомої на одиницю біомаси швидкості окиснення шкідливої речовини отримано диференційне рівняння на макрорівні, яке описує кінетику біохімічної деструктуризації. На основі феноменологічного підходу до узагальнення результатів стаціонарних лабораторних експериментів запропонована універсальна макрокінетична математична модель при субстратному інгібуванні. Отримана модель пропонується як базова основа для кількісного опису нестаціонарних процесів у біореакторах*

*Ключові слова: біохімічна деструктуризація, питома швидкість окиснення, феноменологічний підхід, субстратне інгібування*

*Для удельной на единицу биомассы скорости окисления вредного вещества получено дифференциальное уравнение на макроуровне, описывающее кинетику биохимической деструктуризации. На основании феноменологического подхода к обобщению результатов стационарных лабораторных экспериментов предложена универсальная макрокинетическая математическая модель при субстратном ингибировании. Полученная модель предлагается в качестве базовой основы для количественного описания нестационарных процессов в установках биоочистки*

*Ключевые слова: биохимическая деструктуризация, удельная скорость окисления, феноменологический подход, субстратное ингибирование*

**А. Ю. Бахарева**

Кандидат технических наук, доцент\*  
E-mail: baharevaann@gmail.com

**А. В. Шестопалов**

Кандидат технических наук, доцент\*\*  
E-mail: shestopalov.it@khpi.edu.ua

**О. Н. Филенко**

Кандидат технических наук, доцент\*\*  
E-mail: olesyafilenko200@mail.ru

**Б. Б. Кобылянский**

Кандидат технических наук, доцент

Кафедра охраны труда и экологической безопасности  
Учебно-научный профессионально-педагогический институт  
Украинской инженерно-педагогической академии  
ул. Носакова, 9а, г. Бахмут, Украина, 84500  
E-mail: b.kobiliansky@yandex.ua

\*Кафедра охраны труда и окружающей среды\*\*\*

\*\*Кафедра химической техники и  
промышленной экологии\*\*\*

\*\*\*Национальный технический университет

«Харьковский политехнический институт»

ул. Кирпичева, 21, г. Харьков, Украина, 61002

## 1. Введение

Проблемой для многих коммунальных предприятий (мусорные свалки, мусороперерабатывающие заводы, канализационные сети, площадки активного ила) является загрязнение окружающей среды дурнопахнущими продуктами разложения органических веществ, которыми является метан, сероводород и аммиак [1]. Низкая концентрация этих загрязняющих веществ от коммунального сектора делает традиционные физико-химические методы очистки (газофазное окисление, термические методы, абсорбция и т. д.) выбросов экономически не целесообразными. Высокая экологичность, экономичность и универсальность биотехнологических способов очистки промышленных загрязнений определяет их перспективность в сфере защиты окружающей среды. Проектирование процессов биохимической деструкции

вредных веществ требует разработки научно обоснованных методов расчета.

Процессы биохимической детоксикации, реализующиеся в биореакторах и установках периодического действия, являются нестационарными в силу внешнего воздействия. Внешнее воздействие на зону реакции выражается в виде поступления и удаления вредного вещества, а также в виде изменения ее объема. Таким образом, адекватное математическое описание нестационарного процесса будет представлять собой суперпозицию математической модели стационарного процесса и комбинации внешних воздействий, характерных для данной конкретной установки. Очевидно, что научно обоснованная методика расчета и проектирования процесса биоочистки в качестве основной составляющей должна содержать общую, универсальную для данного загрязнителя часть – математическое описание стационарного процесса.

Перспективность биотехнологических способов очистки промышленных загрязнений определяет актуальность разработки адекватных научно обоснованных методов проектных расчетов. Данное исследование посвящено разработке универсальной математической модели стационарного процесса, как базовой основы алгоритма расчета и проектирования установок биоочистки.

## 2. Анализ литературы и постановка проблемы

Сегодня именно биологические методы очистки газов во многих странах считаются наиболее рациональными и экономически обоснованными, так как процессы биохимического окисления и детоксикации загрязняющих веществ не требуют реагентов и протекают при температуре и давлении окружающей среды. Поэтому вопросам защиты окружающей среды с помощью биологических методов уделяется большое внимание во всем мире.

Сегодня нашли распространение следующие виды очистки газовых выбросов: биофильтры, биоскрубберы и реакторы с орошаемым слоем [2], которые показали достаточно высокую эффективность. Так, например, в публикации [3] показана возможность очистки от выбросов метана в присутствии неметановых органических веществ в орошаемом биофильтре и исследовано влияние толуола на макрокинетические и микрокинетические параметры процесса окисления метана. В статье [4] показана эффективность очистки выбросов метана от полигона захоронения ТБО, подтверждающая применимость биофильтрации для очистки выбросов от этого загрязнителя. В то же время данные статьи [5] показывают, что применение биологического метода очистки выбросов рентабельно лишь при низких концентрациях и небольшой производительности, так как при высоких концентрациях загрязнителя в воздухе требуются существенные затраты на обеспечение большей площади фильтрования и соответственно увеличение затрат на создание биофильтров.

В работе [6] исследуется возможность применения орошаемого биофильтра для деградации дисульфида углерода и доказана эффективность очистки от  $CS_2$  в газовом потоке со скоростью до  $16,6 \text{ г на м}^3/\text{час}$ . Исследование [7] научно обосновывает применение орошаемых биофильтров для очистки выбросов подземных автомобильных парков от соединений толуола, этилбензина и оксидов азота. Изучено также влияние накопления биомассы и пыли на гидравлическое сопротивление, влияющее на возрастание эксплуатационных затрат противорочных орошаемых биофильтров [8]. Известны и другие работы, описывающие кинетику и механизмы удаления сульфатов [9] и окислительные процессы в жидкой фазе очистных сооружений [10] с помощью живых организмов.

В литературе также отмечена высокая эффективность биоочистки выбросов от различных органических соединений (ацетон, толуол и бутанол), для которых при начальной концентрации загрязняющего агента  $100 \text{ мг/м}^3$ , эффективность биофильтра достигает 95 % [11]. Также достаточно хорошо рассмотрены

кинетические характеристики процесса очистки в био-пленке сооружений очистки газов [12].

Ряд работ посвящен определению кинетики удаления сероводорода по результатам производственных данных [13] и разработке математических описаний процессов орошаемого биофильтра, основанной на статистическом методе оценки экспериментальных данных [14] или представлении о массопередаче в биофильтре [15].

Научной основой описания процессов биочистки служат закономерности биологической кинетики, являющиеся важнейшей частью исследований в биофизике [16]. Вместе с тем, применение на практике математических моделей биофизики не лишено определенных трудностей и недостатков.

Модели биологической кинетики математически описывают ферментативные реакции различных типов. На сегодняшний день рассмотрены десятки механизмов реакций, наиболее известная и простейшая из которых – модель Михаэлиса-Ментен, применимая для биологической очистки газов в орошаемых биофильтрах [17].

Математические модели представляют собой системы дифференциальных уравнений, упрощаемых в результате допущения про стационарность ферментативного акта, до систем обычных линейных уравнений. Решение данных систем всегда представляет собой дробную функцию, для практического использования которой необходимо определить кинетические коэффициенты, сопоставив расчетную формулу с лабораторными экспериментальными данными. Таким образом, математические модели ферментативной кинетики базируются не только на аналитическом представлении механизма реакции, но и на стационарных лабораторных исследованиях. При этом число экспериментально определяемых коэффициентов возрастает по мере усложнения предполагаемого механизма ферментативной реакции, как в случае учета явления субстратного ингибирования [18].

Структура моделей (дробная функция) не позволяет непосредственно графически или статистическим методом получить достоверные значения коэффициентов. Поэтому на практике применяется переход в системы с обратными координатами. При этом в случае субстратного ингибирования вводятся существенные допущения, сводящие исходную зависимость к формуле Моно для низких и к гиперболе для высоких концентраций. Прямой статистический расчет также неизбежно приводит к искажению фактических значений коэффициентов из-за применения системы с обратными координатами. Кроме того, при заранее неизвестном максимальном порядке непродуктивного фермент-субстратного комплекса, влияние уже четвертого комплекса может не улавливаться вследствие погрешности исходных данных. Поэтому учет в исследовательских расчетах сложного механизма субстратного ингибирования может нивелироваться неточностью количественной оценки параметров формул и погрешностью лабораторных экспериментов.

Изложенное свидетельствует о легитимности использования в практических расчетах подхода, в котором намеренное огрубление математического опи-

сания механизма реакции с использованием усредненных параметров дает возможность достоверного определения эмпирических коэффициентов. Такой подход называется феноменологическим и на нем основана химическая кинетика. В химической кинетике используется средняя концентрация, а собственно механизм реакции учитывается только ее порядком. При этом удельная скорость реакции определяется произведением кинетического коэффициента и концентрации, возведенной в степень. В рамках такого подхода возможно аналитически компактно учесть субстратное ингибирование на основе усредненной количественной оценки этого явления, как релаксации скорости реакции с увеличением концентрации удаляемого вещества.

### 3. Цель и задачи исследования

Цель исследования состоит в разработке адекватной математической модели на макроуровне, адекватно описывающей кинетику биохимической деструкции загрязнений окружающей среды с учетом явления ингибирования. Универсальность модели определяется структурно общими расчетными зависимостями для газообразных и растворенных в воде вредных веществ.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- на основе феноменологического подхода к анализу и обобщению экспериментальных данных обосновать аналитическую форму макрокинетической модели биохимической деструкции и рассчитать численные параметры модели для различных видов загрязнений;
- доказать адекватность предлагаемой стационарной макрокинетической модели в широком классе биохимической деструкции с субстратным ингибированием.

### 4. Материалы и методы исследования кинетических характеристик биохимической деструкции

В колонной установке из оргстекла объемом 5 дм<sup>3</sup> отработывали технологические параметры биохимического окисления растворенных в воде H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> и SO<sub>2</sub>. Емкость заполняли водой с солями биогенных элементов и соединениями серы и азота, имитирующими продукты растворения в воде H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> и SO<sub>2</sub>.

Установка включала систему подачи воздуха, обеспечивающую мелкопузырчатую диспергаию. В установку помещали насадку (лавсановые ерши) с плотностью заполнения 150–200 мм/дм<sup>3</sup> объема, на которой путем автоселекции формировали специализированный иммобилизованный микробиоценоз. Концентрацию S<sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в водной среде определяли по методикам, рекомендуемым в специальной литературе: S<sup>2-</sup> – по реакции образования метиленовой сини, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> – титрованием раствора йода в присутствии формальдегида, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – с реактивом Несслера.

В колонной установке из оргстекла объемом 5 дм<sup>3</sup> отработывали технологический режим окисления газообразного метана CH<sub>4</sub>. В установке реакционный объем был герметично изолирован от внешней среды. Загрузочный материал для иммобилизации метаноокисляющего микробиоценоза в установке представлял собой лавсановые ерши с плотностью 150–200 мм/дм<sup>3</sup> объема. Биомассу метанотрофных бактерий получали на элективной среде. Инокулятором служили донные отложения из лабораторной установки, в которой моделировали лотковую часть канализационного коллектора.

Весовое соотношение распыленной в биоскруббере воды к прошедшему газу варьировали в диапазоне от 1:10 до 10:1.

Концентрацию метана в пробах газовой смеси контролировали на газовом хроматографе «Цвет-250».

В установке объемом 2 дм<sup>3</sup> устанавливали показатели биохимического окисления формальдегида в аэробных и анаэробных условиях. Эксперименты по биологической очистке водной среды от формальдегида проводили со свободноплавающей микрофлорой. При исследовании аэробного окисления формальдегида в установку через диспергирующее устройство подавали воздух. Условия диссимиляционной денитрификации – анаэробного окисления формальдегида – обеспечивали за счет снижения концентрации кислорода. Для этого при анаэробной очистке воды от формальдегида использовали механическое перемешивание иловой смеси, предотвращающее образование газообразных продуктов, нарушающих процесс биохимического окисления. Концентрацию формальдегида в модельной водной среде контролировали по показателю ХПК (поскольку другие органические соединения в среду не вводили). Проведенные эксперименты моделировали окисление формальдегида на этапе регенерации воды при очистке газообразных выбросов от этого загрязнителя в биоскруббере.

Оборудование и условия проведения экспериментов описаны в [19]. Моделировались стационарные процессы биохимической деструкции без дополнительной подачи загрязнителя в течение эксперимента (биореактор периодического действия). Первичные результаты эксперимента представляли собой точки в координатах «концентрация-время». Каждая точка являлась усреднением по трем-пяти значениям.

### 5. Результаты исследования кинетических характеристик биохимического деструктурирования

Зависимость «концентрация-время» не является инвариантом по отношению к начальной концентрации в эксперименте. Простота формы кривой допускает многовариантное статистическое описание. Однако, как будет показано ниже, при всей простоте формы, эта зависимость достаточно сложна для аналитического представления. Поэтому для анализа экспериментальных данных принимается удельная скорость окисления, определяемая как количество вредного

вещества, деструктурированного единицей биомассы в единицу времени, для любых пар значений концентрации и времени:

$$\frac{\Delta\rho_i}{\Delta t_i} = -\mu_0 V_i, \quad (1)$$

где  $\mu_0$  – начальная концентрация биомассы;  $\Delta\rho_i = \rho_{i+1} - \rho_i$  – приращение концентрации;  $\Delta t_i = t_{i+1} - t_i$  – приращение времени;  $V_i$  – удельная скорость окисления.

Очевидно, что при этом значения  $V_i$  следует понимать как средние значения удельной скорости на интервале  $\Delta\rho_i$  и соотносить их со средними значениями концентрации на этом же интервале. Тогда аналитической формой описания стационарного процесса биохимической деструкции будет зависимость «удельная скорость – концентрация», инвариантная по отношению к начальной концентрации в эксперименте при постоянной концентрации биомассы.

Статистическая значимость предварительного описания кривых вида «удельная скорость-концентрация» полиномом второй степени доказала существование функциональной зависимости с максимумом [19]. Наличие максимума свидетельствует о субстратном ингибировании во всех рассматриваемых видах биохимической деструкции. Учет механизма субстратного ингибирования вызывает трудности и приводит к ошибкам при определении эмпирических коэффициентов. Феноменологические модели извлекаются из удачной параметризации экспериментальных данных, а не выводятся из теорий с объяснением механизма наблюдаемых явлений.

В нашем случае очевидны следующие явления:

1. Контакт молекулы загрязнителя с микроорганизмом, без которого невозможен биохимический процесс.

2. Угнетающее действие внешней среды на способность микроорганизма к биодеструкции, определяемое концентрацией вредного вещества.

Влияние первого феномена, как и в химической кинетике, может быть оценено степенной зависимостью от концентрации. Содержанием второго феномена является релаксация удельной скорости окисления с увеличением концентрации субстрата. Коэффициент, учитывающий его влияние, будет равен единице при нулевой концентрации загрязнителя, и стремиться к нулю при ее увеличении. В самом общем виде этому соответствует показательная кривая функция, реализующая эффект ингибирования при любой степенной зависимости от концентрации. Таким образом, добавив масштабный коэффициент, получим зависимость вида [20]:

$$V_p = a \cdot \rho^b \cdot e^{-c\rho}, \quad (2)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – эмпирические коэффициенты.

При этом нахождение эмпирических коэффициентов не вызывает затруднений. Прологарифмировав выражение (2) и произведя замену переменных получим линейное уравнение множественной регрессии, определение коэффициентов которого возможно с помощью LINEST в EXCEL.

## 6. Обсуждение результатов исследования и математическое моделирование биохимического деструктурирования

Полученная в предыдущем разделе зависимость (2) является необходимой, но не достаточной для практических расчетов стационарного процесса биохимической деструкции.

В предельном переходе из (1), при  $\Delta t \rightarrow 0$ , получим уравнение, описывающее процесс биохимической очистки в дифференциальной форме:

$$\frac{d\rho}{dt} = -\mu_0 V. \quad (3)$$

Уравнение (3) в дифференциальной форме на макроуровне описывает кинетику процесса биоокисления и его решением, при известной удельной скорости, будет недостающая до полного описания процесса зависимость концентрации загрязнения от времени. Таким образом, макрокинетическая математическая модель биохимической очистки представляет собой систему двух функций, количественно отражающих взаимозависимость концентрации удаляемого вещества, времени протекания процесса очистки, удельной скорости деструктурирования вредного вещества и начальной концентрации биомассы, полученных на основе взаимосвязи этих же параметров в дифференциальной форме:

$$\rho = f_p(t); \quad V = f_v(\rho). \quad (4)$$

Результаты статистической обработки, представленные на рис. 1–4 и в табл. 1, свидетельствуют о том, что предложенный вид зависимости для  $V$  адекватно описывает экспериментальные данные. Полученные регрессионные формулы для всех исследованных процессов биохимической очистки статистически достоверны по  $F$  – критерию и коэффициенту детерминации. Таким образом, предложенная зависимость (2) является универсальной макрокинетической моделью биохимической деструкции.

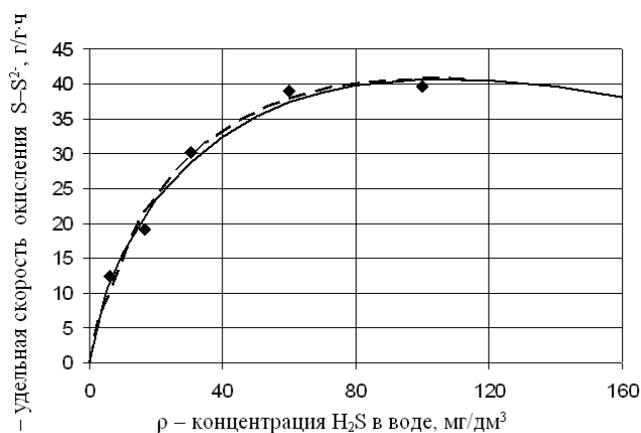


Рис. 1. Влияние концентрации  $H_2S$  в воде на скорость биосорбционного окисления: сплошная линия – уравнение регрессии вида  $V_p = a\rho^b e^{-c\rho}$ ; пунктирная линия – численное дифференцирование зависимости  $t_p$ , полученной приближенным интегрированием уравнения регрессии вида  $V_p = a\rho^b e^{-c\rho}$ ; точки – экспериментальные данные

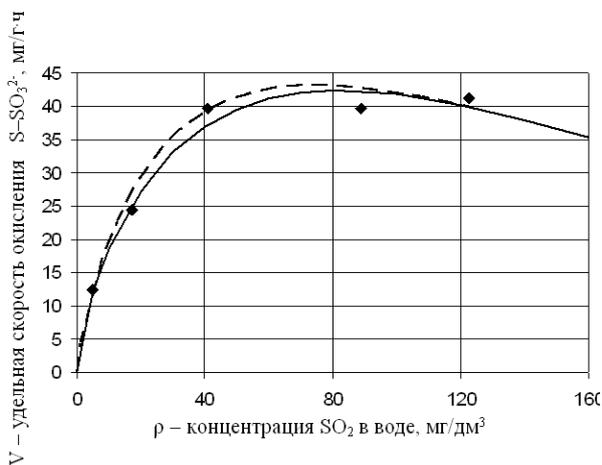


Рис. 2. Влияние концентрации  $\text{SO}_2$  в воде на скорость биосорбционного окисления: сплошная линия – уравнение регрессии вида  $V_r = ar^{be-cp}$ ; пунктирная линия – численное дифференцирование зависимости  $t_p$ , полученной приближенным интегрированием уравнения регрессии вида  $V_r = ar^{be-cp}$ ; точки – экспериментальные данные

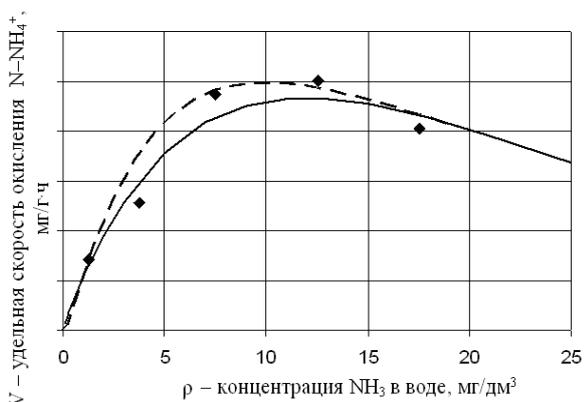


Рис. 3. Влияние концентрации  $\text{NH}_3$  в воде на скорость биосорбционного окисления: сплошная линия – уравнение регрессии вида  $V_r = ar^{be-cp}$ ; пунктирная линия – численное дифференцирование зависимости  $t_p$ , полученной приближенным интегрированием уравнения регрессии вида  $V_r = ar^{be-cp}$ ; точки – экспериментальные данные

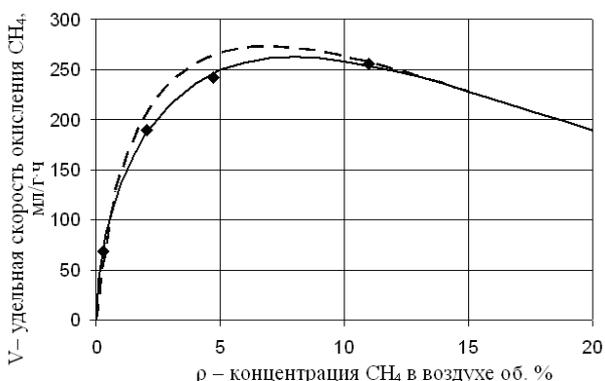


Рис. 4. Влияние концентрации  $\text{CH}_4$  в воздухе на скорость биосорбционного окисления: сплошная линия – уравнение регрессии вида  $V_r = ar^{be-cp}$ ; пунктирная линия – численное дифференцирование зависимости  $t_p$ , полученной приближенным интегрированием уравнения регрессии вида  $V_r = ar^{be-cp}$ ; точки – экспериментальные данные

Необходимо подчеркнуть, что понятие макрокинетической модели с необходимостью вытекает из определения важнейшего параметра – удельной скорости удаления загрязнения.

Решение уравнения (3) с использованием выражения (2) в замкнутой форме невозможно. Поэтому, для определенного интеграла

$$t = t_i - \frac{1}{\mu_0} \int_{\rho_i}^{\rho} \frac{d\rho}{V} \quad (5)$$

применим численное интегрирование, при котором на каждом  $i$ -ом шаге точное значение скорости заменим ее линейным приближением:

$$V = V_i + k_i \Delta\rho, \quad (6)$$

где  $k_i$  – значение производной  $V$  в  $i$ -той точке. Проведем замену переменной

$$\Delta t = t - t_i \quad (7)$$

и проинтегрировав (5), после преобразований получим формулы для расчета приращений концентрации на каждом  $i$ -ом шаге численного интегрирования:

$$\Delta\rho_i = \frac{1}{\phi_i} (e^{-\phi_i \mu_0 V_i \Delta t} - 1), \quad (8)$$

$$\phi_i = \frac{b}{\rho_i} - c. \quad (9)$$

Точность и сходимость предложенного алгоритма оценивали по изменению величины концентрации в точке, близкой к концу расчета процесса очистки, так как ошибка может накапливаться по мере увеличения числа шагов интегрирования. На рис. 5 показано изменение величины концентрации в зависимости от шага интегрирования. Полученные данные свидетельствуют о том, что использованный метод является быстро сходящимся. Таким образом, при малых  $\Delta t$  мы имеем практически точное в математическом смысле решение, отлично описывающее экспериментальные данные (рис. 6–9).

Изложенное позволяет считать доказанным, что предлагаемую эмпирическую зависимость  $V$  на статистически достоверном и достаточном для инженерных расчетов уровне точности можно использовать в качестве составной части макрокинетической математической модели биохимической очистки. В целом, найденные зависимости для удельных скоростей окисления в совокупности с методом численного интегрирования по сути представляют собой макрокинетические математические модели соответствующих биотехнологических процессов. В силу структурной общности зависимостей можно говорить об универсальной модели для различных видов загрязнителей.

Определенным неудобством данных моделей является отсутствие аналитических формул, позволяющих рассчитывать изменение концентрации в зависимости от продолжительности обработки.

Таблица 1

Результаты статистической обработки экспериментальных данных для зависимостей вида «удельная скорость – концентрация»

V – функция ρ – аргумент	Коэффициенты уравнения регрессии вида $V_p = ar^b e^{-cr}$			Доверительный интервал отклонений уравнения регрессии от эксперимента, δV	Коэффициент детерминации, R <sup>2</sup>	Отношение расчетного значения F-критерия к табличному
	a	b	c			
V – удельная скорость окисления S-S <sup>2-</sup> , мг/г·ч ρ – концентрация H <sub>2</sub> S в воде, мг/дм <sup>3</sup>	3,7689	0,6508	0,006172	1,94	0,9833	9,2
V – удельная скорость окисления S-SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , мг/г·ч ρ – концентрация SO <sub>2</sub> в воде, мг/дм <sup>3</sup>	4,3363	0,6685	0,008102	2,45	0,9757	6,3
V – удельная скорость окисления N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , мг/г·ч ρ – концентрация NH <sub>3</sub> в воде, мг/дм <sup>3</sup>	1,1752	0,9318	0,07794	0,49	0,9329	2,2
V – удельная скорость окисления S-содержащих субстратов, мг/г·ч ρ – концентрация S содержащих субстратов в воде, мг/ дм <sup>3</sup>	10,884	0,4899	0,003260	3,29	0,9853	10,5
V – удельная скорость окисления CH <sub>4</sub> , мл/г·ч ρ – концентрация CH <sub>4</sub> в воздухе, об. %	145,79	0,5485	0,06908	5,15	0,9986	74,3
V – удельная скорость аэробного окисления формальдегида в воде, мг/г·ч ρ – концентрация формальдегида в воде, мг/ дм <sup>3</sup>	0,02087	1,3850	0,001993	2,01	0,9457	1,9
V – удельная скорость анаэробного окисления формальдегида в воде, мг/г·ч ρ – концентрация формальдегида в воде, мг/ дм <sup>3</sup>	2,2563	0,8460	0,001027	0,08	0,99999	>100

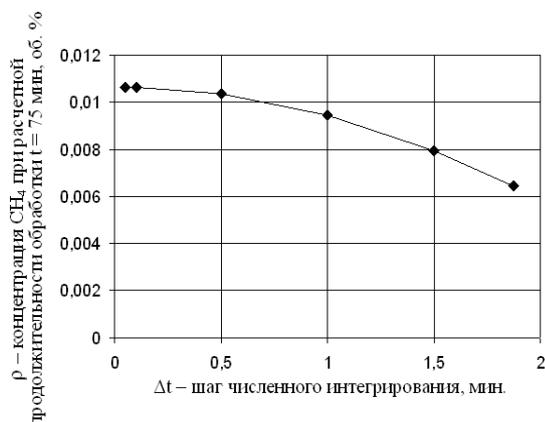


Рис. 5. Зависимость точности решения от дробности пошагового разбиения продолжительности обработки при численном интегрировании зависимости вида  $V_p = ar^b e^{-cr}$

Существует возможность получения приближенного аналитического решения путем замены интегрального неравенства [23] на равенство. В нашем случае – для начального условия  $\rho = \rho_0$  можно записать:

$$\frac{\int_{\rho_0}^{\rho} \rho^{-b} (\ln e^{cp}) d\rho}{e^{\rho_0}} \leq \frac{\int_{\rho_0}^{\rho} \rho^{-b} e^{cp} d\rho}{\int_{\rho_0}^{\rho} \rho^{-b} d\rho} \quad (10)$$

Нетрудно увидеть, что для искомого интеграла, находящегося в числителе правой части интегрального неравенства, есть решение. После интегрирования и преобразований получили:

$$t = m(\rho_0^n - \rho^n) e^{\frac{\rho(\rho_0^{n+1} - \rho^{n+1})}{\rho_0^n - \rho^n}}, \quad (11)$$

$$m = \frac{1}{\mu_0 a(1-b)}; \quad n = 1 - b; \quad p = c \frac{1-b}{2-b} \quad (12)$$

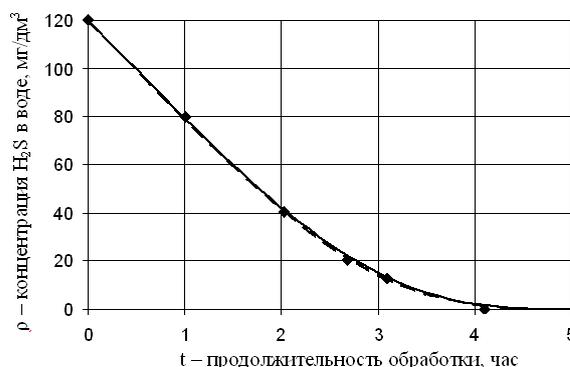


Рис. 6. Влияние продолжительности обработки на концентрацию H<sub>2</sub>S в воде: сплошная линия – численное интегрирование уравнения регрессии вида  $V_p = ar^b e^{-cr}$ ; пунктирная линия – зависимость  $t_p$ , полученная приближенным интегрированием уравнения регрессии вида  $V_p = ar^b e^{-cr}$ ; точки – экспериментальные данные

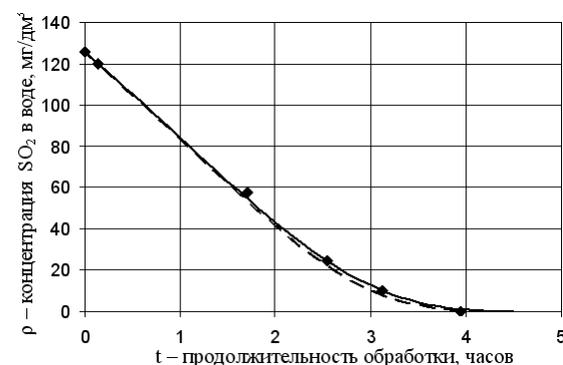


Рис. 7. Влияние продолжительности обработки на концентрацию SO<sub>2</sub> в воде: сплошная линия – численное интегрирование уравнения регрессии вида  $V_p = ar^b e^{-cr}$ ; пунктирная линия – зависимость  $t_p$ , полученная приближенным интегрированием уравнения регрессии вида  $V_p = ar^b e^{-cr}$ ; точки – экспериментальные данные

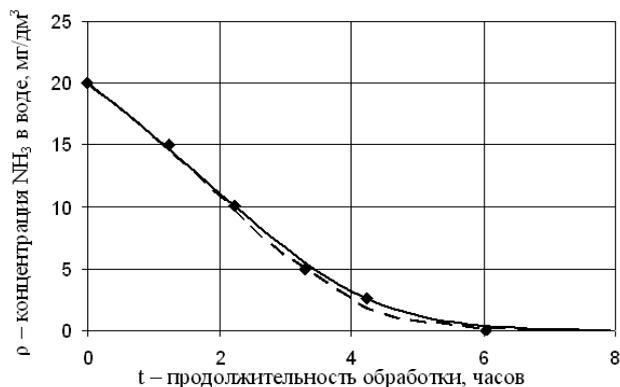


Рис. 8. Влияние продолжительности обработки на концентрацию  $\text{NH}_3$  в воде: сплошная линия – численное интегрирование уравнения регрессии вида  $V\rho = ar^be^{-cr}$ ; пунктирная линия – зависимость  $t_p$ , полученная приближенным интегрированием уравнения регрессии вида  $V\rho = ar^be^{-cr}$ ; точки – экспериментальные данные

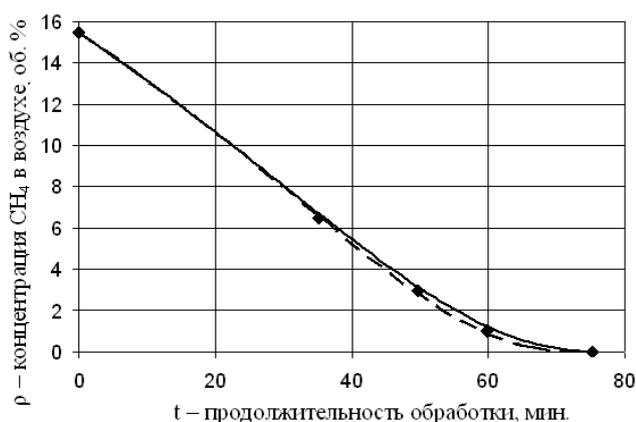


Рис. 9. Влияние продолжительности обработки на концентрацию  $\text{CH}_4$  в воздухе: сплошная линия – численное интегрирование уравнения регрессии вида  $V\rho = ar^be^{-cr}$ ; пунктирная линия – зависимость  $t_p$ , полученная приближенным интегрированием уравнения регрессии вида  $V\rho = ar^be^{-cr}$ ; точки – экспериментальные данные

Результаты расчетов по формуле (11) показали (рис. 6–9) высокую статистическую значимость, как по отношению к экспериментальным данным, так и по

соответствию результатам численного интегрирования. Минимальный коэффициент детерминации составлял  $R^2=0,9918$ . Методом численного дифференцирования была выполнена не обязательная для оценки практической применимости проверка соответствия формулы (11) дифференциальному уравнению (3). Даже в этом случае можно констатировать статистически достоверное соответствие (рис. 1–4).

Таким образом, показано, что уравнение регрессии вида (2) и взаимосвязанная с ним формула (11) в совокупности являются макрокинетической математической моделью процесса биохимической очистки, так как они адекватно описывают экспериментальные данные и получены на основе дифференциального соотношения (3). Полученная модель является универсальной базовой основой для разработки методик расчета конкретных нестационарных процессов в био-реакторах.

## 7. Выводы

В результате проведенных исследований:

1. Экспериментально доказано наличие субстратного ингибирования для рассмотренных газообразных и растворенных в воде загрязнений окружающей среды. Исследовалась биохимическая деструкция газообразного метана, растворенных в воде сероводорода, аммиака, диоксида серы, а также аэробное и анаэробное биоокисление формальдегида.

2. На основе феноменологического подхода определена структура и рассчитаны численные параметры зависимости удельной (на единицу биомассы) скорости окисления от концентрации вредных веществ. Структура данной зависимости представляет собой произведение масштабного коэффициента, степенной и показательной зависимостей от концентрации.

3. Сформулировано понятие и получены расчетные формулы макрокинетической модели биохимической деструкции с субстратным ингибированием. Доказана адекватность модели для газообразного метана, растворенных в воде сероводорода, аммиака, диоксида серы, а также аэробного и анаэробного биоокисления формальдегида. Для данного класса процессов биоокисления разработанная модель является универсальной.

## Литература

- Shareefdeen, Z. Hydrogen Sulphide ( $\text{H}_2\text{S}$ ) Removal in Synthetic Media Biofilters [Text] / Z. Shareefdeen, B. Herner, D. Webb and S. Wilson // Environmental Progress. – 2003. – Vol. 22, Issue 3. – P. 207–213. doi: 10.1002/ep.670220319
- Shareefdeen, Z. Biotechnology for Odor and Air Pollution Control [Text] / Z. Shareefdeen, A. Singh. – Springer, Berlin, 2005. doi: 10.1007/b138434
- Ménard, C. Kinetics of simultaneous methane and toluene biofiltration in an inert packed bed [Text] / C. Ménard, A. A. Ramirez, M. Heitz // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2014. – Vol. 89, Issue 4. – P. 597–602. doi: 10.1002/jctb.4162
- Park, S. Y. The Use of Biofilters to Reduce Atmospheric Methane Emissions from Landfills: Part 1, Biofilter Design [Text] / S. Y. Park, K. W. Brown and J. C. Thomas // Water, Soil and Air Pollution. – 2004. – Vol. 155, Issue 1-4. – P. 63–85. doi: 10.1023/b:wate.0000026522.36984.42
- Nelson, M. Soil-Based Biofiltration for Air Purification: Potentials for Environmental and Space Life Support Application [Text] / M. Nelson, H. Bohn // Journal of Environmental Protection. – 2011. – Vol. 2, Issue 8. – P. 1084–1094. doi: 10.4236/jep.2011.28125
- Rojo, N. Carbon disulfide biofiltration: Influence of the accumulation of biodegradation products on biomass development [Text] / N. Rojo, R. Muñoz, G. Gallastegui, A. Barona, L. Gurtubay, F. X. Prenafeta-Boldú, A. Elias // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2012. – Vol. 87, Issue 6. – P. 764–771. doi: 10.1002/jctb.3743

7. Rondeau, A. Biopurification of air containing a low concentration of TEX: comparison of removal efficiency using planted and non-planted biofilters [Text] / A. Rondeau, A. Mandon, L. Malhautier, F. Poly, A. Richaume // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. – 2012. – Vol. 87, Issue 6. – P. 746–750. doi: 10.1002/jctb.3730
8. Andreasen, R. R. Pressure drop in biofilters as related to dust and biomass accumulation [Text] / R. R. Andreasen, R. E. Nicolai, T. G. Poulsen // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 2012. – Vol. 87, Issue 6. – P. 806–816. doi: 10.1002/jctb.4049
9. Papirio, S. Acid Mine Drainage Treatment in Fluidized-Bed Bioreactors by Sulfate-Reducing Bacteria: A Critical Review [Text] / S. Papirio, D. K. Villa-Gomez, G. Esposito, F. Pirozzi, P. N. L. Lens // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2013. – Vol. 43, Issue 23. – P. 2545–2580. doi: 10.1080/10643389.2012.694328
10. Oturan, M. A. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review [Text] / M. A. Oturan, J.-J. Aaron // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2014. – Vol. 44, Issue 23. – P. 2577–2641. doi: 10.1080/10643389.2013.829765
11. Zagorskis, A. An Investigation on the Efficiency of Air Purification Using a Biofilter with Activated Bed of Different Origin [Text] / A. Zagorskis, R. Vaiškūnaitė // *Chemical and Process Engineering*. – 2014. – Vol. 35, Issue 4. – P. 435–445. doi: 10.2478/cpe-2014-0033
12. González-Sánchez, A. Kinetic Characterization by Respirometry of Volatile Organic Compound-Degrading Biofilms from Gas-Phase Biological Filters [Text] / A. González-Sánchez, L. Arellano-García, W. Bonilla-Blancas, G. Baquerizo, S. Hernández, D. Gabriel, S. Revah // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2014. – Vol. 53, Issue 50. – P. 19405–19415. doi: 10.1021/ie503327f
13. Shareefdeen, Z. Hydrogen Sulphide Removal Using a Novel Biofilter Media [Text] / Z. Shareefdeen, A. Aidan, W. Ahmed, M. B. Khatri, M. Islam, R. Lecheheb, F. Shams // *World Academy of Science, Engineering and Technology*. – 2010. – Vol. 62. – P. 13–16.
14. Shareefdeen, Z. Kinetics and Modeling of H<sub>2</sub>S Removal in a Novel Biofilter [Text] / Z. Shareefdeen, A. Aidan, W. Ahmed // *Advances in Chemical Engineering and Science*. – 2011. – Vol. 1, Issue 2. – P. 72–76. doi: 10.4236/aces.2011.12012
15. Bonilla-Blancas, W. Application of a novel respirometric methodology to characterize mass transfer and activity of H<sub>2</sub>S-oxidizing biofilms in biotrickling filter beds [Text] / W. Bonilla-Blancas, M. Mora, S. Revah, J. A. Baeza, J. Lafuente, X. Gamisans et. al. // *Biochemical Engineering Journal*. – 2015. – Vol. 99. – P. 24–34 doi: 10.1016/j.bej.2015.02.030
16. Романовский, Ю. М. Математическое моделирование в биофизике [Текст] / Ю.М. Романовский, Н. В. Степанова, Д. С. Чернавский. – Москва Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. – 402 с.
17. Veillette, M. Biofiltration of air polluted with methane at concentration levels similar to swine slurry emissions: influence of ammonium concentration [Text] / M. Veillette, A. A. Ramirez, M. Heitz // *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. – 2012. – Vol. 47, Issue 7. – P. 1053–1064. doi: 10.1080/10934529.2012.667327
18. Surerus, V. Activated sludge inhibition capacity index [Text] / V. Surerus, G. Giordano, L. A. C. Teixeira // *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. – 2014. – Vol. 31, Issue 2. – P. 385–392. doi: 10.1590/0104-6632.20140312s00002516
19. Кричковська, Л. В. Проектні рішення у розробці апаратів біологічної очистки газоподібних викидів [Текст]: монографія / Л. В. Кричковська, Л. А. Васьюковець, І. В. Гуренко та ін.; за ред. Л. В. Кричковської. – Харків: НТУ «ХПІ», 2014. – 208 с.
20. Бахарева, Г. Ю. Розробка макрокінетичної моделі процесу біологічної очистки газоповітряних сумішей [Текст] / Г. Ю. Бахарева, О. В. Шестопалов, Є. О. Семенов, Н. О. Букатенко // *ScienceRise*. – 2015. – Т. 2, № 2 (7) – С. 12–15. doi: 10.15587/2313-8416.2015.37057